

# МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА

---

А. К. КИКОИН, И. К. КИКОИН



# ОБЩИЙ КУРС ФИЗИКИ

А. К. КИКОИН, И. К. КИКОИН

---

## МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА

Издание второе, переработанное

*Допущено Министерством  
высшего и среднего специального образования СССР  
в качестве учебного пособия  
для студентов физических специальностей  
высших учебных заведений*



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»  
ГЛАВНАЯ РЕДАКЦИЯ  
ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ  
МОСКВА 1976

530.1

К 38

УДК 530.1 (075.8)

*Абрам Константинович Кикоин,  
Исаак Константинович Кикоин*

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА

М., 1976 г., 480 стр. с илл.

Редактор В. А. Григорова

Техн. редактор И. Ш. Аксельрод

Корректор М. Л. Медведская

Сдано в набор 5/1 1976 г. Подписано к печати 23/IV 1976 г. Бумага 60×90<sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Физ. печ. л. 30. Условн. печ. л. 30. Уч.-изд. л. 29,98. Тираж 50 000 экз. Цена книги 1 р. 21 к. Заказ № 380.

Издательство «Наука»

Главная редакция физико-математической литературы  
117071, Москва, В-71, Ленинский проспект, 15

Ордена Трудового Красного Знамени Ленинградское производственно-техническое объединение «Печатный Двор» имени А. М. Горького Союзполиграфпрома при Государственном комитете Совета Министров СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 197136, Ленинград, П-136, Гатчинская ул., 26

К 20408—065  
053(02)-76 99.75

© Главная редакция  
физико-математической литературы  
издательства «Наука» 1976 г. с изменениями

# ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	7
Введение	9
<b>Глава I. Кинетическая теория идеальных газов</b>	<b>18</b>
§ 1. Идеальный газ	18
§ 2. Давление газа	19
§ 3. Температура	24
§ 4. Уравнение состояния идеального газа	32
§ 5. Законы идеального газа	35
§ 6. Скорости газовых молекул	39
§ 7. Броуновское движение	42
§ 8. Барометрическая формула	48
§ 9. Закон Больцмана	55
§ 10. Понятие о вероятности	55
§ 11. Понятие о распределении. Функция распределения	60
§ 12. Распределение молекул по компонентам скорости	63
§ 13. Распределение молекул по скоростям	67
§ 14. Средние скорости молекул	73
§ 15. Наивероятнейшая скорость молекул	76
§ 16. Формула Максвелла для относительных скоростей	77
§ 17. Закон распределения молекул по скоростям и атмосферы планет	80
§ 18. Экспериментальная проверка закона распределения	81
§ 19. Измерение параметров состояния	83
<b>Глава II. Кинетическая теория теплоты. Закон сохранения энергии</b>	<b>95</b>
§ 20. Внутренняя энергия идеального газа	95
§ 21. Количество теплоты	96
§ 22. Механический эквивалент теплоты	97
§ 23. Первое начало термодинамики	98
§ 24. Теплоемкость идеальных газов	103
§ 25. Теплоемкость одноатомных газов	105
§ 26. Теплоемкость газов и число степеней свободы молекул	107
§ 27. Теплоемкость двухатомных и многоатомных газов	109
§ 28. Изменение состояния при изменении объема газа	116
§ 29. Работа при изотермическом изменении объема идеального газа	117
§ 30. Адиабатное изменение объема идеального газа	118
§ 31. Работа при адиабатном изменении объема газа	121
§ 32. Политропический процесс	123
§ 33. Расширение газа в пустоту	125
§ 34. Измерение количества теплоты и теплоемкости	127



<b>Глава III. Столкновения молекул и явления переноса</b>	<b>131</b>
§ 35. Молекулярные движения и явления переноса	131
§ 36. Среднее число столкновений в единицу времени и средняя длина свободного пробега молекул	135
§ 37. Эффективное поперечное сечение частицы и вероятность	139
§ 38. Рассеяние молекулярного пучка в газе	142
§ 39. Экспериментальное определение длины свободного пробега	143
§ 40. Диффузия в газах	145
§ 41. Нестационарная диффузия	147
§ 42. Стационарная диффузия. Вычисление коэффициента диффузии	150
§ 43. Коэффициент взаимной диффузии	153
§ 44. Термическая диффузия	156
§ 45. Теплопроводность газов	160
§ 46. Нестационарная теплопроводность	162
§ 47. Стационарная теплопроводность. Вычисление коэффициента теплопроводности	165
§ 48. Вязкость газов (внутреннее трение)	171
§ 49. Измерение коэффициента вязкости (вискозиметрия)	177
§ 50. Соотношения между коэффициентами переноса	179
<b>Глава IV. Физические явления в разреженных газах (вакууме)</b>	<b>181</b>
§ 51. Теплопередача в газах при малых давлениях	182
§ 52. Течение газов при малых давлениях (молекулярное течение)	184
§ 53. Молекулярное течение газа в цилиндрической трубе	187
§ 54. Молекулярное течение смеси газов. Разделение газовых смесей	189
§ 55. Диффузия газов в вакууме	193
§ 56. Разность давлений между различно нагретыми частями газа (тепловая транспирация)	195
§ 57. Элементы вакуумной техники	197
§ 58. Измерение малых давлений	202
§ 59. Вакуумная установка	207
<b>Глава V. Неидеальные (реальные) газы. Уравнение Ван-дер-Ваальса</b>	<b>208</b>
§ 60. Отклонения свойств газов от идеальности	208
§ 61. Сжижение газов (конденсация)	211
§ 62. Фазовый переход	216
§ 63. Фазовые диаграммы	218
§ 64. Методы определения критических параметров	219
§ 65. Уравнение Ван-дер-Ваальса	221
§ 66. Изотермы Ван-дер-Ваальса	225
§ 67. Критическая температура и критическое состояние	229
§ 68. Экспериментальное определение констант уравнения Ван-дер-Ваальса	233
§ 69. Сравнение уравнения Ван-дер-Ваальса с данными опыта	234
§ 70. Приведенное уравнение Ван-дер-Ваальса. Закон соответственных состояний	236
§ 71. Межмолекулярные силы взаимодействия в реальном газе	237
§ 72. Теплоемкость неидеальных газов	238

<b>Глава VI. Элементы термодинамики</b> . . . . .	<b>241</b>
§ 73. Равновесные состояния . . . . .	241
§ 74. Обратимые и необратимые процессы . . . . .	244
§ 75. Квазистатические процессы . . . . .	247
§ 76. Необратимость и вероятность . . . . .	248
§ 77. Взаимные превращения механической и тепловой энергии . . . . .	251
§ 78. Первое начало термодинамики . . . . .	252
§ 79. Преобразование теплоты в механическую работу . . . . .	254
§ 80. Цикл Карно . . . . .	257
§ 81. Холодильная машина . . . . .	263
§ 82. Доказательство теорем Карно . . . . .	264
§ 83. Свободная энергия . . . . .	268
§ 84. Энтропия . . . . .	271
§ 85. Некоторые термодинамические соотношения . . . . .	276
§ 86. Энтропия при обратимых процессах в замкнутой системе . . . . .	280
§ 87. Энтропия при необратимых процессах в замкнутой системе. Закон возрастания энтропии . . . . .	282
§ 88. Второе начало термодинамики и превращение теплоты в работу . . . . .	286
§ 89. Физический смысл энтропии. Энтропия и вероятность . . . . .	290
§ 90. Энтропия и беспорядок . . . . .	295
§ 91. «Демон» Максвелла . . . . .	297
§ 92. Термодинамическая шкала температур . . . . .	298
§ 93. Третье начало термодинамики . . . . .	301
§ 94. Отрицательные температуры . . . . .	302
<b>Глава VII. Свойства жидкостей</b> . . . . .	<b>307</b>
§ 95. Объемные свойства жидкостей . . . . .	308
§ 96. Теплоемкость жидкостей . . . . .	316
§ 97. Явления переноса в жидкостях . . . . .	317
§ 98. Явления на границе жидкости . . . . .	321
§ 99. Условия равновесия на границе двух сред. Краевой угол . . . . .	329
§ 100. Силы, возникающие на кривой поверхности жидкости . . . . .	333
§ 101. Капиллярные явления . . . . .	336
§ 102. Некоторые методы измерения коэффициента поверхностного натяжения . . . . .	340
§ 103. Зависимость коэффициента поверхностного натяжения от температуры . . . . .	343
§ 104. Испарение и кипение жидкостей . . . . .	344
§ 105. Температурная зависимость упругости насыщенных паров . . . . .	347
§ 106. Упругость насыщенного пара над кривой поверхностью жидкости . . . . .	351
§ 107. Кипение жидкостей . . . . .	356
§ 108. Жидкие растворы . . . . .	361
§ 109. Осмотическое давление . . . . .	366
<b>Глава VIII. Низкие температуры</b> . . . . .	<b>369</b>
§ 110. Сжижение газов . . . . .	369
§ 111. Эффект Джоуля — Томсона . . . . .	370
§ 112. Адиабатное расширение газа с совершением внешней работы . . . . .	375

§ 113. Сжижение газов с использованием эффекта Джоуля — Томсона (метод Линде) . . . . .	378
§ 114. Сжижение газов методом адиабатного расширения в детандерах (метод Клода) . . . . .	381
§ 115. Некоторые свойства сжиженных газов . . . . .	383
§ 116. Сверхнизкие температуры . . . . .	384
§ 117. Свойства вещества при низких температурах . . . . .	386
§ 118. Жидкий гелий . . . . .	389
<b>Глава 1X. Твердое тело . . . . .</b>	<b>399</b>
§ 119. Введение . . . . .	399
§ 120. Кристаллическая решетка . . . . .	402
§ 121. Дефекты в кристаллах . . . . .	413
§ 122. Механические свойства твердых тел. Деформации . . . . .	416
§ 123. Деформация растяжения и сжатия. Сдвиг . . . . .	418
§ 124. Связь между модулями упругости . . . . .	422
§ 125. Упругая деформация и тепловое расширение . . . . .	425
§ 126. Зависимость деформации от напряжения . . . . .	425
§ 127. Механизм пластической деформации . . . . .	429
§ 128. Дислокации в кристаллах . . . . .	432
§ 129. Переход в твердое состояние . . . . .	436
§ 130. Диаграмма состояния. Тройная точка . . . . .	440
§ 131. Фазовые переходы первого и второго рода . . . . .	444
§ 132. Твердый гелий . . . . .	448
§ 133. Растворение и кристаллизация из раствора . . . . .	450
§ 134. Сплавы. Диаграммы плавкости . . . . .	451
§ 135. Зонная очистка металлов . . . . .	455
§ 136. Опытное определение температуры плавления . . . . .	458
§ 137. Тепловые свойства твердых тел . . . . .	459
§ 138. Измерение теплоемкости . . . . .	465
§ 139. Тепловое расширение твердых тел . . . . .	467
§ 140. Теплопроводность . . . . .	469
§ 141. Диффузия в твердых телах . . . . .	473
<b>Приложение. Переводные множители, связывающие единицы системы СИ с единицами других систем и внесистемными единицами . . . . .</b>	<b>477</b>
<b>Предметный указатель . . . . .</b>	<b>479</b>

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Со времени выхода в свет первого издания этой книги прошло более десяти лет. Несмотря на то, что почти одновременно появилось несколько хороших книг, посвященных тому же разделу курса общей физики, наша книга нашла своих читателей. Об этом свидетельствует быстрое исчезновение книги с полок книжных магазинов, не исключая и букинистических.

За истекшее время мнение авторов о том, каким должен быть курс молекулярной физики в высшей школе, не претерпел существенных изменений, однако в настоящем издании книга частично переработана: некоторые параграфы написаны заново, изменен порядок расположения некоторых других, введены новые параграфы. Эти изменения отчасти вызваны опытом «эксплоатации» книги, отчасти — изменениями, происходящими с течением времени в самой физике.

Общий характер книги, однако, не изменился. Авторы надеются, что переработка книги привела к ее улучшению.

Молекулярная физика, излагаемая в рамках общего курса физики, не должна, разумеется, быть ни курсом термодинамики, ни курсом статистической физики. Но без элементов той и другой обойтись нельзя. Именно элементы этих фундаментальных теорий и введены в книгу.

Еще менее уместны, по нашему мнению, в книге, предназначенной для студентов первого курса, элементы квантовой теории. Мы ограничились поэтому лишь немногими примерами, показывающими ограниченность классических представлений.

В новом издании по-прежнему уделено большое внимание экспериментальным методам, используемым в физике. Мы считаем, что весь курс общей физики должен быть по преимуществу курсом экспериментальным.

Во втором издании, в отличие от первого, используется почти исключительно система единиц СИ. «Почти» — потому, что едва ли физика в ближайшее время полностью откажется от системы единиц СГС, как не откажется она и от некоторых внесистемных единиц, таких, например, как тор, электрон-вольт и др. По этой причине с единицами, не входящими в систему СИ, книга все-таки знакомит. Для полного отказа от них, по-видимому, еще не настало время.

*Авторы*

Ноябрь 1975 г.

## ВВЕДЕНИЕ

Изучая в курсе механики законы, управляющие движением тел, мы не интересовались, каким образом устроены эти тела, какими свойствами они обладают.

Тела обладают массой и имеют определенные размеры — вот все, что мы о них знали, и для изучения движения этого было вполне достаточно, так как только от этих свойств зависит результат действия сил на тело. Между тем очевидно, что размеры и масса тел не исчерпывают всех их свойств. Окружающие нас тела отличаются друг от друга не только размерами и массой, но и целым рядом других свойств. И если все эти другие свойства не существенны при рассмотрении механического движения, то остальные явления природы тесно связаны с ними. Свойства же тел зависят от того, как они устроены, из каких частей состоят, какие силы действуют между этими частями и т. д. Понятно поэтому, что вопрос о строении вещества является основным вопросом физики.

В настоящей, второй, части курса физики мы и сделаем первый шаг в изучении строения вещества, с тем чтобы в следующих частях еще более детально изучить этот важнейший вопрос естествознания, занимающий центральное место в современной науке.

### Молекулярно-кинетические представления о веществе

Тела, с которыми мы встречаемся в обыденной жизни (в особенности твердые и жидкие тела), всегда кажутся нам сплошными, т. е. полностью заполненными составляющим их веществом. Наши органы чувств, на которые непосредственно действует окружающий нас внешний мир, устроены так, что сплошность, непрерывность вещества кажется нам основным и несомненным его свойством. Между тем ряд явлений, уже очень давно известных, свидетельствует о том, что наши органы чувств, воспринимающие тела как сплошные, непрерывные, несомненно вводят нас в заблуждение относительно их истинных свойств.

Хорошо известно, например, что под внешним воздействием или под влиянием нагрева и охлаждения тела могут изменять свой объем — расширяться и сжиматься. В той или иной степени это

относится ко всем без исключения телам. Такое изменение объема тел трудно понять, если считать тела сплошными, если считать, что вещество, из которого состоит тело, заполняет весь его объем. Но его легко объяснить, по крайней мере качественно, если предположить, что тела на самом деле не таковы, какими они нам кажутся, т. е. не являются сплошными, а состоят из огромного числа очень маленьких частиц, настолько маленьких, что их нельзя увидеть не только невооруженным глазом, но и с помощью наилучшего микроскопа. Расположены эти частицы не вплотную друг к другу, а на некотором расстоянии. Если принять это предположение, то изменение объема тел можно объяснить тем, что изменяются расстояния между частицами. Называются эти мельчайшие частицы вещества *молекулами* (уменьшительное от латинского слова, означающего массу).

Представление о прерывном, молекулярном строении вещества зародилось еще в глубокой древности. Но долгое время оно было лишь догадкой выдающихся умов, некоторым гипотетическим предположением. В наше время оно стало стройной теорией, хорошо проверенной тысячами экспериментов. Множество прямых и косвенных доказательств реальности молекул позволяют считать молекулярные представления о строении вещества установленными с достоверностью, которая может конкурировать со степенью достоверности коперниковой системы.

Множество фактов заставляет нас считать, что между молекулами в веществе действуют силы отталкивания и притяжения, зависящие от расстояния между частицами. Это следует хотя бы из того, что, например, при сколько-нибудь заметном изменении объема твердого тела в нем возникают весьма значительные силы. Ясно, что растяжению тела препятствуют силы притяжения, а сжатию — силы отталкивания между его молекулами. Само существование трех агрегатных состояний вещества — твердого, жидкого и газообразного — указывает на существование межмолекулярных сил. В твердом и жидком состоянии молекулы притягиваются друг к другу настолько, что тела сохраняют свой объем, а в случае твердого тела — еще и форму. В газообразном же состоянии силы взаимодействия значительно меньше, так что газ заполняет весь предоставленный ему объем, как бы велик он ни был.

Этот последний факт (равно как и многие другие) указывает еще на одну важную особенность частиц вещества. Способность газа распространяться по всему объему сосуда, в котором он заключен, показывает, что молекулы газа находятся в постоянном движении. Ряд свойств газа показывает также, что эти движения молекул отличаются полной беспорядочностью, хаотичностью. Это значит, что не существует какого-либо направления для движения частиц, которое было бы преимущественным сравнительно с другими (более точное определение хаотичности молекулярных движе-

ний будет дано ниже). Это хаотическое движение молекул носит название *теплового движения*. Свойство молекул вещества находиться в тепловом движении не является, конечно, особенностью именно газообразного состояния. Состояние вечного непрерывного движения в равной мере свойственно также молекулам жидкостей и твердых тел, в которых, однако, молекулярные движения имеют несколько иной характер, чем в газах.

Таким образом, вещество состоит из мельчайших частиц — молекул, которые взаимодействуют друг с другом и находятся в непрерывном, беспорядочном движении (тепловом движении).

В некоторых состояниях вещества (например, в плазме, в некоторых кристаллах) от молекул отрываются отрицательно заряженные частицы — электроны. При этом молекулы превращаются в положительно заряженные частицы — ионы. В этом случае в тепловом движении участвуют как ионы, так и электроны.

Что же собой представляют те частицы, из которых составлены все вещества?

*Молекула* — это наименьшая частица вещества, сохраняющая все его химические свойства. Не имеет, например, смысла говорить о половине молекулы воды, и не потому, что молекула неделима, а потому, что если ее дробить, то получившиеся при этом частицы уже не будут частицами воды.

Сами молекулы могут состоять из более простых частиц — *атомов*. Молекула углекислого газа, например, состоит из трех атомов: одного атома углерода и двух — кислорода. Если различных видов молекул известно огромное число (миллионы), то различных атомов совсем немного. В настоящее время известно 105 различных видов атомов, причем в природе их встречается всего 88, а 17 получены в последние годы искусственным путем. Это атомы так называемых *химических элементов*. Немногие по числу атомы химических элементов, различным образом комбинируясь друг с другом, и образуют молекулы всего огромного разнообразия веществ в окружающем нас мире.

В некоторых случаях молекулы оказываются составленными из небольшого числа одинаковых атомов. Так устроены, например, в обычных условиях молекулы некоторых газов — кислорода ( $O_2$ ), водорода ( $H_2$ ), азота ( $N_2$ ) и др., состоящие из двух атомов соответствующего химического элемента.

Мы упомянули здесь об «обычных условиях» потому, что молекулы можно расщепить на составляющие их атомы. Такой процесс расщепления молекул называется *диссоциацией*. Молекулы могут диссоциировать под действием высокой температуры и некоторых других внешних факторов.

Размеры молекул и атомов чрезвычайно малы. Если представить себе эти частицы в виде малых шариков, то, как это будет показано ниже, их радиус имеет численное значение порядка  $10^{-8}$  см.



Зато число частиц необычайно велико. В одном грамме воды, например, содержится  $3,3 \cdot 10^{22}$  молекул. Способы экспериментального определения размеров и числа молекул будут описаны в соответствующем месте курса.

Таковы в общих чертах основные представления молекулярно-кинетической теории строения вещества, лежащие в основе молекулярной физики, которой посвящена эта книга. Предметом молекулярной физики является изучение тех свойств вещества, которые обусловлены именно тем, что оно является совокупностью огромного числа движущихся молекул.

### Как устроены атомы

В этой книге будут рассматриваться главным образом такие физические явления и процессы, для описания и объяснения которых достаточно знать о частицах вещества только то, что они малы и что их много. Эти явления можно объяснить и качественно, и количественно, если считать атомы (а из них составлены и молекулы) маленькими твердыми упругими шариками, отличающимися, например, от бильярдных шаров только своими размерами. На самом деле это, конечно, не соответствует действительности, но для рассматриваемых явлений это не существенно, так же как при изучении механических движений не играет роли тот факт, что тела состоят из отдельных частиц, а не являются сплошными.

Но в некоторых случаях мы все же не сможем обойтись такими простыми представлениями об атомах и должны будем учесть, что атом не является пределом деления вещества, чем-то, ни из чего не состоящим, как думали древние атомисты (слово «атом» и означает неделимый). Поэтому мы здесь кратко изложим современные представления о строении атомов, не приводя, однако, те экспериментальные и теоретические данные, которые приводят к этим представлениям. О них читатель узнает в других частях курса.

Существует множество фактов, указывающих на то, что в атомах содержатся электрически заряженные частицы. Прежде всего это следует из самого существования электрических и магнитных явлений. Как известно, электрические явления связаны с особым свойством тел — электрическим зарядом, а магнитные — с движущимися зарядами (электрическими токами). Так как носителями электрических и магнитных свойств всегда являются тела, а все тела в конечном счете состоят из атомов, то атомы непременно должны содержать движущиеся электрические заряды.

В настоящее время надежно установлен не только самый факт существования в атомах движущихся заряженных частиц, но столь же надежно выяснена и «архитектура» атома. Однако, прежде чем представить современную картину строения атомов, необходимо рассказать кое-что о тех законах, которые управляют внут-

риатомными процессами. При изучении таких процессов выяснилось, что они не могут быть полностью описаны с помощью обычной, так называемой классической, механики. Более того, к ним, как оказалось, вообще неприменимы обычные наглядные представления о движении. В этом нет ничего удивительного, так как классическая механика родилась из наблюдений над движениями тел больших масштабов, которые мы можем видеть и ощущать. Частицы, из которых составлены атомы, малы даже по сравнению с самими атомами. Их размеры имеют порядок  $10^{-13}$  см, т. е. в сто миллионов раз меньше частицы, различимой в оптическом микроскопе. Массы же этих частиц лежат в пределах от  $10^{-22}$  до  $10^{-27}$  г. Для сравнения укажем, что на лучших современных весах можно взвесить частицы, масса которых в  $10^{16}$ — $10^{21}$  раз больше.

Вся совокупность опытных данных показывает, что по характеру своего движения и по другим свойствам атомные частицы качественно отличаются от обычных тел, рассматриваемых в механике.

Частицы, образующие атомы, обладают особыми, так называемыми квантовыми, свойствами и подчиняются законам *квантовой механики*. Законы эти таковы, что нельзя дать точное и в то же время наглядное описание атомной системы и ее движений, такое описание, которое позволило бы нам представить себе ее геометрический и механический образы, с которыми и связано то, что называется наглядностью. Поэтому мы вынуждены здесь пренебречь строгой точностью ради наглядности и дать грубую, заведомо неверную, но зато похожую на механическую, картину строения атома.

Согласно этой «механизированной» модели атом представляет собой миниатюрное подобие планетной системы. В центре ее расположено «солнце» — *атомное ядро*, которое заряжено положительно, а вокруг него вращаются «планеты» — отрицательно заряженные частицы — *электроны*. Заметим, что электрический заряд, равный (по абсолютной величине) заряду электрона, является своеобразным «атомом» электрического заряда: в природе не существует электрических зарядов, меньших заряда электрона, и все без исключения элементарные частицы, каковы бы ни были их свойства и природа (а таких частиц сейчас известно несколько десятков), либо вовсе не имеют заряда, либо обладают зарядом, численно равным или кратным заряду электрона ( $1,6 \cdot 10^{-19}$  кулона). Понятно, что любой электрический заряд — положительный или отрицательный — непременно кратен заряду электрона, так что заряд электрона может служить своеобразной единицей электрического заряда.

Электрические силы притяжения, действующие между ядром и электронами, удерживают электроны вокруг ядра и играют в атоме ту же роль, какую в «настоящих» планетных системах играют силы всемирного тяготения.

Атомы различных химических элементов содержат в себе различное число электронов. Этим они и отличаются друг от друга. Но не только этим. Так как в нормальных условиях атомы электрически нейтральны, то это значит, что сколько бы электронов ни содержалось в атоме того или иного элемента, их общий отрицательный заряд должен быть численно равен положительному заряду ядра атома. Значит, не только числом электронов, окружающих ядро, но и величиной заряда ядра отличаются атомы различных элементов друг от друга. Как мы увидим, это различие более важно, чем разница в числе электронов.

В периодической системе Д. И. Менделеева элементы расположены в порядке возрастания заряда атомных ядер. Порядковый номер  $Z$  элемента в этой таблице представляет собой число, показывающее, во сколько раз положительный заряд ядра атома больше заряда электрона. Заряд ядра по абсолютной величине равен  $Ze_0$ , где  $e_0$  — заряд электрона. Значит, порядковый номер элемента в таблице Менделеева непосредственно дает нам число электронов в атоме, когда он электрически нейтрален.

Это последнее замечание очень существенно, так как атом может содержать и больше и меньше электронов, чем это требуется для компенсации заряда ядра. Дело в том, что от атома можно оторвать один или несколько электронов, что обычно не требует особенно больших усилий потому, что внешние, наиболее удаленные от ядра электроны сравнительно слабо связаны с ядром. Ядро при таком отрыве электронов не претерпевает никаких изменений, но заряд его уже не компенсируется зарядом оставшихся электронов и атом перестает быть нейтральным, а превращается в положительно заряженный *ион*. С другой стороны, к нейтральному атому может и присоединиться «лишний» электрон, в результате чего атом станет отрицательно заряженным ионом, так как и в этом случае заряд ядра остается неизменным.

Ионизация атомов может быть осуществлена различными способами: трением, нагреванием, освещением тел, ударами быстрых частиц, в результате химической реакции и т. д. От атома можно оторвать и все его электроны, но в случае многоэлектронных атомов для такой полной ионизации требуется значительно более сильное воздействие, чем для отрыва только внешних электронов.

Частицы, образующие атомы, — электроны и ядра, — имеют примерно одинаковые размеры — около  $10^{-13}$  см, в то время как атом в целом имеет размеры около  $10^{-8}$  см. Значит, частицы, из которых состоит атом, много меньше, чем он сам, так же как размеры планет солнечной системы и самого Солнца малы по сравнению с радиусами планетных орбит.

Что касается масс атомных частиц, то ядра и электроны сильно отличаются друг от друга. Почти вся масса атома сконцентрирована в его ядре, так что на долю электронов остаются лишь тысяч-

ные доли от массы атома. Так, например, масса ядра атома железа равна приблизительно  $9 \cdot 10^{-23}$  г, а масса всех 26 электронов атома железа равна  $2,3 \cdot 10^{-26}$  г, так что масса ядра железа более чем в 4000 раз превосходит массу электронов атома.

Атомное ядро, несмотря на его крайне малые размеры, тоже имеет сложное строение. Оно состоит из частиц двух видов: положительно заряженных *протонов*, заряд которых численно равен заряду электрона, и незаряженных *нейтронов*; обе эти ядерные частицы часто объединяют одним именем — *нуклоны*. Масса этих частиц почти одинакова и равна примерно  $1,7 \cdot 10^{-24}$  г. Очевидно, что число протонов в ядре равно числу электронов в электронной оболочке атома (когда он нейтрален).

Число протонов в ядре равно, следовательно, порядковому номеру элемента в таблице Менделеева, и именно оно определяет химическую индивидуальность атома, а не число электронов (последнее, как мы видели, можно легко изменить). Если, например, от атома железа оторвать один из его 26 электронов, то получится ион, но не ион железа. Но если вырвать из ядра атома железа один протон (это тоже можно сделать, но совсем другими средствами), то это приведет к коренному изменению свойств атома — атом железа превратится в атом марганца.

Когда мы указывали выше, что в настоящее время известно 105 различных атомов, то мы имели в виду, что существует 105 атомов с различным числом протонов, 105 различных химических элементов.

Что касается нейтронов, то в ядрах атомов одного и того же элемента их может быть и различное число. Так, например, в ядре атома железа помимо 26 протонов содержится 30 нейтронов (это наиболее распространенное ядро железа, число таких ядер в обычном железе составляет 91,7%). Но есть и такие ядра железа, в которых число нейтронов (при тех же 26 протонах) равно 28, 31 и 32. И всё это — ядра железа, и химические свойства атомов с такими различными ядрами совершенно одинаковы. Неодинаковы только их массы. Такие атомы, ядра которых отличаются друг от друга только числом нейтронов в них, называются *изотопами*. Если считать, что атомы-изотопы — это разные атомы, то их число значительно больше и в настоящее время достигает 1200. Следует заметить, что хотя атомы изотопов по своим химическим свойствам неотличимы друг от друга, некоторые свойства их ядер могут кардинальным образом различаться.

Ядерные частицы (протоны и нейтроны) связаны друг с другом в ядре особыми силами притяжения — ядерными силами, которые не являются ни электрическими, ни гравитационными. По своей величине они в миллионы раз превосходят те электрические силы, которые связывают между собой электроны и ядра. Именно ядерные силы и являются источником так называемой атомной энергии.

Важной особенностью этих сил является то, что они действуют только тогда, когда расстояние между нуклонами очень мало — порядка размеров ядра. С увеличением расстояния они резко уменьшаются. Поэтому ядерные силы часто называют короткодействующими силами.

### Некоторые особенности квантовых систем

Как уже упоминалось, атомные частицы подчиняются особым законам — законам квантовой механики.

Главная особенность этих законов, отличающая их от законов классической физики, заключается в том, что величины, характеризующие движение частицы в атоме (например, энергия и импульс), могут принимать не любые, а только вполне определенные значения. Все же другие мыслимые значения запрещены. Так, например, если мы будем пользоваться описанной выше картиной строения атома (которая, правда, уже значительно устарела), то мы должны будем сказать, что радиусы орбит, на которых электроны обращаются вокруг ядра, могут иметь только определенные избранные значения, а на других орбитах электрон ни при каких условиях находиться не может.

Например, в простейшем из атомов, в атоме водорода, его единственный электрон в нормальных условиях вращается вокруг ядра на орбите радиусом  $r_0 = 5,3 \cdot 10^{-9}$  см и ни при каких обстоятельствах не может находиться еще ближе к ядру. Это — самое малое из дозволенных природой расстояний, на которое электрон в атоме водорода может отстоять от ядра. Вторая, более удаленная от ядра «разрешенная» орбита имеет радиус в 4 раза больший, чем первая, третья — в 9 раз, четвертая — в 16 раз и т. д. Но находиться где-нибудь между этими дозволенными орбитами электрону «запрещено».

Правда, электрон может переходить с одной из дозволенных орбит на другую, но такой переход должен происходить весьма странным с точки зрения обычной логики образом: при переходе с одной орбиты на другую электрон не может находиться ни в одном из промежуточных положений. Переход должен происходить скачком. Электрон как бы исчезает на одной орбите и появляется на другой. Разумеется, частица, следующая законам обычной механики, таким образом «скакать» не может.

Впрочем, как указывалось выше, картина атома как некоторой планетоподобной системы на самом деле не отражает истинного строения атома, и от этой картины лучше вообще отказаться, заменив ее иной, не столь наглядной.

Орбитам нашей механической модели атома можно сопоставить определенные значения энергии электрона, так как, двигаясь под действием сил притяжения к ядру, электрон обладает кинетиче-

ской и потенциальной энергией, различной на разных орбитах. Поэтому вместо того, чтобы говорить об орбитах, на которых вращается электрон, часто говорят об *энергетических уровнях*, на которых он находится. То, что мы раньше называли переходом электрона с одной орбиты на другую, есть на самом деле не пространственный переход, а переход энергетический: переход из состояния с одним значением энергии в состояние с другой энергией. Разумеется, такие переходы тоже происходят скачком: энергия электрона изменяется сразу на определенную величину (квант), минуя все промежуточные значения. В классической механике такие скачки, конечно, немыслимы. В тех случаях, когда нам придется использовать представления о строении атома, мы будем пользоваться концепцией энергетических уровней, а не электронных орбит.

На рис. 1 представлена схема энергетических уровней электрона в атоме водорода. Каждая из горизонтальных линий условно представляет определенное значение энергии электрона. Нижний уровень соответствует наинизшей возможной энергии электрона, в атоме водорода она равна  $2,2 \cdot 10^{-11}$  эрг, или 13,5 электрон-вольт ( $1 \text{ эВ} = 1,6 \cdot 10^{-12}$  эрг). На этом уровне электрон и находится в нормальных условиях (этот уровень соответствует ближайшей к ядру орбите в «планетарной» модели). Более высокие уровни — это тоже «дозволенные» уровни, но электрон может попасть на них, только поглотив энергию извне. Но и поглотив энергию и перейдя на более

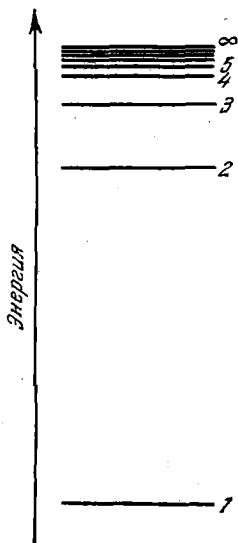


Рис. 1.

высокий уровень, который в этом случае называется возбужденным, электрон недолго на нем остается. Через очень короткое время он вернется на нижний уровень. При этом испускается порция (квант) света, энергия которой равна энергии возбуждения. Число «дозволенных» уровней бесконечно велико, но чем выше уровни, тем ближе (в энергетическом смысле) они друг к другу, как бы сливаясь в энергетическую полосу.

Теперь становится понятной природа сил, действующих между молекулами или атомами. Поскольку атомы состоят из электрически заряженных частиц с зарядами обоих знаков, то между ними должны действовать как силы притяжения, так и силы отталкивания. Но силы эти имеют очень сложный характер, так как в каждом атоме содержится много заряженных частиц.

## Глава I

# КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

### § 1. Идеальный газ

В большей части явлений, которым посвящена эта книга, нет нужды не только считаться с квантовым характером внутриатомных процессов, но даже учитывать самый факт существования какой-то структуры атомов. В нашу задачу входит изучение систем, состоящих из большого числа молекул, рассматриваемых как тела малых размеров и масс.

Понятно, что теоретическое изучение таких молекулярных систем связано с большими трудностями, так как для этого требуется учесть все те силы, которые действуют на каждую молекулу со стороны всех других. Если предположить, что движения молекул являются чисто механическими и подчиняются законам механики, то для полного описания всякой молекулярной системы нужно, как будто бы, решить механическую задачу о движении всех молекул под действием заданных сил. Это значит, что должны быть написаны и решены уравнения движения, число которых равно числу молекул в данной системе (точнее говоря, число уравнений должно быть втрое больше, поскольку положение молекулы определяется тремя координатами, т. е. каждая молекула имеет три степени свободы). Если учесть, что, например, в  $1 \text{ см}^3$  газа при обычных условиях содержится  $2,7 \cdot 10^{19}$  молекул, то станет ясно, что не только решить, но даже написать такое чудовищное число уравнений невозможно.

Но именно грандиозность числа молекул делает ненужным рассмотрение движения каждой из них в отдельности. При таком большом числе частиц оказывается возможным ограничиться знанием лишь средних значений величин, характеризующих их движение: их средней скорости, средней энергии и т. д. Этим приемом мы и будем пользоваться при изучении молекулярных систем.

Из трех агрегатных состояний, в которых может находиться всякое вещество, наиболее простым является газообразное, так как в этом случае силы, действующие между молекулами, очень

малы и ими при определенных условиях можно пренебречь. Поэтому мы начнем изложение молекулярной физики с рассмотрения свойств газов. При этом будем сначала полагать, что межмолекулярные силы в них даже не малы, а полностью отсутствуют. Для простоты пренебрежем также размерами молекул, т. е. будем считать их материальными точками. При таких допущениях молекулы газа должны считаться совершенно свободными. Это значит, что движутся они прямолинейно и равномерно, как всегда движутся тела, не подверженные действию каких-либо сил. Каждая молекула ведет себя, следовательно, так, как будто других молекул в сосуде нет.

В дальнейшем, при рассмотрении реальных газов, мы снимем эти произвольные допущения, оправданные, впрочем, тем, что при определенных условиях такая идеализация не уводит нас слишком далеко от действительности.

Газ, обладающий такими же свойствами, как и совокупность невзаимодействующих материальных точек, называется *идеальным газом*. Изложение кинетической теории идеальных газов будет нашей первой задачей.

## § 2. Давление газа

Картина движений молекул в газе будет неполной, если не рассмотреть еще вопросы о столкновениях молекул с поверхностью любого тела, находящегося в газе, в частности со стенками сосуда, содержащего газ, и друг с другом.

Действительно, совершая беспорядочные движения, молекулы время от времени приближаются к стенкам сосуда или к поверхности других тел на достаточно малые расстояния. Точно так же молекулы могут подойти друг к другу достаточно близко. В этом случае между молекулами газа или между молекулой газа и молекулами вещества стенки возникают силы взаимодействия, которые очень быстро убывают с расстоянием. Под действием этих сил молекулы газа изменяют направление своего движения. Этот процесс (изменения направления), как известно, называется *столкновением*.

Столкновения молекул между собой играют очень большую роль в поведении газа. И мы их позже детально изучим. Сейчас важно учесть столкновения молекул со стенками сосуда или с любой другой поверхностью, соприкасающейся с газом. Именно взаимодействием молекул газа и стенок определяется сила, испытываемая стенками со стороны газа, и, конечно, равная ей противоположно направленная сила, испытываемая газом со стороны стенок. Ясно, что сила, испытываемая стенкой со стороны газа, тем больше, чем больше площадь ее поверхности. Чтобы не пользоваться величиной, зависящей от такого случайного фактора, как размеры стенки, принято характеризовать действие газа на стенку не силой, а



давлением  $p$ , т. е. силой  $F$ , отнесенной к единице площади  $S$  поверхности стенки, нормальной к этой силе:

$$p = F/S.$$

Свойство газа оказывать давление на стенки содержащего его сосуда — одно из основных свойств газа. Именно своим давлением газ чаще всего и обнаруживает свое присутствие. Поэтому величина давления является одной из главных характеристик газа.

Давление газа на стенки сосуда, как это предположил еще в XVIII в. Даниил Бернулли, есть следствие бесчисленных столкновений газовых молекул со стенками. Эти удары молекул о стенки приводят к некоторым смещениям частиц материала стенки и, значит, к ее деформации. Деформированная же стенка действует на газ упругой силой, направленной в каждой точке перпендикулярно к стенке. Сила эта равна по абсолютному значению и противоположна по направлению силе, с которой газ действует на стенку.

Хотя силы взаимодействия каждой отдельной молекулы с молекулами стенки при столкновении неизвестны, тем не менее за-

коны механики позволяют найти среднюю силу, возникающую от совокупного действия всех молекул газа, т. е. найти давление газа.

Допустим, что газ заключен в сосуд, имеющий форму параллелепипеда (рис. 2), и что газ находится в состоянии равновесия. В данном случае это означает, что газ как целое покоится относительно стенок сосуда: число

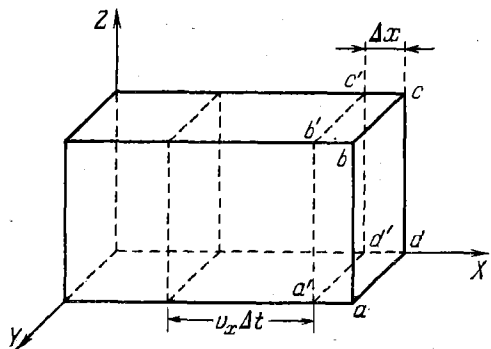


Рис. 2.

молекул, движущихся в каком-нибудь произвольном направлении, в среднем равно числу молекул, скорости которых направлены в противоположную сторону.

Вычислим давление газа на одну из стенок сосуда, например на правую боковую стенку  $abcd$ . Направим координатную ось  $X$  вдоль ребра параллелепипеда перпендикулярно к стенке  $abcd$ , как это показано на рис. 2. Как бы ни были направлены скорости  $v$  молекул, нас будут интересовать только проекции  $v_x$  скоростей молекул на ось  $X$ : по направлению к стенке  $abcd$  молекулы движутся именно со скоростью  $v_x$ .

Выделим мысленно слой газа толщиной  $\Delta x$ , прилегающий к выбранной стенке. На него со стороны деформированной стенки действует упругая сила  $F$ . С такой же по абсолютному значению

силой и газ действует на стенку. По второму закону Ньютона импульс силы  $F \Delta t$  (где  $\Delta t$  — некоторый произвольный промежуток времени) равен изменению импульса газа в нашем слое. Но газ находится в состоянии равновесия, так что слой никакого приращения импульса в направлении импульса силы (против положительного направления оси  $X$ ) не получает. Происходит это потому, что из-за молекулярных движений выделенный слой получает импульс противоположного направления и, конечно, такой же по абсолютному значению. Его нетрудно вычислить.

При беспорядочных движениях газовых молекул за время  $\Delta t$  в наш слой слева направо входит некоторое число молекул и столько же молекул выходят из него в обратном направлении — справа налево. Входящие молекулы несут с собой определенный импульс. Выходящие несут такой же импульс противоположного знака, так что общий импульс, получаемый слоем, равен алгебраической сумме импульсов входящих в слой и выходящих из него молекул.

Найдем число молекул, входящих в наш слой слева за время  $\Delta t$ .

За это время к границе  $a'b'c'd'$  слева могут подойти те молекулы, которые находятся от нее на расстоянии, не превышающем  $v_x \Delta t$ . Все они находятся в объеме параллелепипеда с площадью основания  $S$  (это площадь рассматриваемой стенки) и длиной  $v_x \Delta t$ , т. е. в объеме  $Sv_x \Delta t$ . Если в единице объема сосуда содержится  $n$  молекул, то в указанном объеме находится  $nSv_x \Delta t$  молекул. Но из них лишь половина движется слева направо и попадает в слой. Другая половина движется *от* него и в слой не попадает. Следовательно, за время  $\Delta t$  в слой *слева направо* входит  $\frac{1}{2} nSv_x \Delta t$  молекул.

Каждая из них обладает импульсом  $mv_x$  ( $m$  — масса молекулы), и общий импульс, вносимый ими в слой, равен

$$\frac{1}{2} nmv_x^2 S \Delta t.$$

За это же время слой покидает, двигаясь *справа налево*, такое же число молекул с таким же общим импульсом, но обратного знака. Таким образом, из-за прихода в слой молекул с положительным импульсом и ухода из него молекул с отрицательным импульсом общее изменение импульса слоя равно

$$\frac{1}{2} nmv_x^2 S \Delta t - \left( - \frac{1}{2} nmv_x^2 S \Delta t \right) = nmv_x^2 S \Delta t.$$

Это-то изменение импульса слоя и компенсирует то изменение, которое должно было бы произойти под действием импульса силы  $F \Delta t$ . Поэтому мы можем написать:

$$F \Delta t = nmv_x^2 S \Delta t,$$

Разделив обе части этого равенства на  $S \Delta t$ , получаем:

$$\frac{F}{S} = p = nm\overline{v_x^2}. \quad (2.1)$$

До сих пор мы молча предполагали, что у всех молекул газа одинаковые проекции скорости  $v_x$ . В действительности это, конечно, не так. И скорости молекул  $\mathbf{v}$ , и их проекции  $v_x$  на ось  $X$  у разных молекул, разумеется, различны. Вопрос о различии скоростей газовых молекул в условиях равновесия мы подробно рассмотрим в § 12. Пока же учтем различие скоростей молекул и их проекций на оси координат тем, что заменим величину  $v_x^2$ , входящую в формулу (2.1), ее *средним* значением  $\overline{v_x^2}$ , так что формуле для давления газа (2.1) мы придадим вид:

$$p = nm\overline{v_x^2}. \quad (2.2)$$

Для скорости  $v$  каждой молекулы можно написать:

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2,$$

поэтому

$$\overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2} \quad (2.3)$$

(последнее равенство означает, что порядок проведения операций усреднения и сложения можно изменять). Из-за полной беспорядочности молекулярных движений можно полагать, что средние значения квадратов проекций скоростей на три оси координат равны друг другу, т. е.

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2}.$$

А это значит, принимая во внимание (2.3), что

$$\overline{v_x^2} = \frac{\overline{v^2}}{3}.$$

Подставив это выражение в формулу (2.2), получаем:

$$p = \frac{1}{3} nm\overline{v^2},$$

или, умножив и разделив правую часть этого равенства на двойку,

$$p = \frac{2}{3} n \frac{m\overline{v^2}}{2}. \quad (2.4)$$

Приведенные простые рассуждения справедливы для любой стенки сосуда и для любой площадки, которую мысленно можно поместить в газ. Во всех случаях мы получим для давления газа результат, выраженный формулой (2.4). Величина  $m\overline{v^2}/2$  в формуле (2.4) представляет собой среднюю кинетическую энергию одной молекулы газа. Следовательно, *давление газа равно двум третям*

средней кинетической энергии молекул, содержащихся в единице объема газа.

Это — один из важнейших выводов кинетической теории идеального газа. Формула (2.4) устанавливает связь между молекулярными величинами, т. е. величинами, относящимися к отдельной молекуле, и величиной давления, характеризующей газ как целое, — величиной макроскопической, непосредственно измеряемой на опыте. Уравнение (2.4) иногда называют основным уравнением кинетической теории идеальных газов.

Важно подчеркнуть, что давление газа определяется *средней* кинетической энергией его молекул. Это значит, что давление газа — величина, органически связанная с тем, что газ состоит из большого числа молекул. Не имеет поэтому смысла говорить, например, о давлении, создаваемом одной или немногими молекулами. О таких понятиях, которые имеют смысл только для систем, содержащих очень много частиц, говорят, что они имеют *статистический* характер.

Заметим здесь же, что входящую в формулу (2.4) величину *среднего значения квадрата скорости*  $\bar{v}^2$  следует отличать от *квадрата среднего значения скорости*  $\bar{v}^2$ . Если корень квадратный из  $\bar{v}^2$  равен средней скорости  $\bar{v}$ , то  $\sqrt{\bar{v}^2}$  не равен  $\bar{v}$ .

Величина  $\sqrt{\bar{v}^2} = \bar{v}$  (а не  $\bar{v}$ ) называется *средней квадратичной скоростью* молекул. Если движение молекул вполне хаотично, то их средняя квадратичная скорость приблизительно на 9% больше средней скорости.

**Единицы давления.** В системе СИ за единицу давления принимается давление, при котором на 1 м<sup>2</sup> поверхности нормально к ней действует сила в 1 ньютон. Такая единица называется паскаль (сокращенно Па);

$$1 \text{ Па} = 1 \text{ Н/м}^2.$$

Ввиду малости этой единицы рекомендуется для пользования единица в 10<sup>5</sup> раз бóльшая, которой присвоено название бар:

$$1 \text{ бар} = 10^5 \text{ Па}.$$

В системе СГС давление измеряется в единицах дин/см<sup>2</sup>:

$$1 \text{ дин/см}^2 = 0,1 \text{ Па}.$$

В технике широко применяется единица давления, называемая технической атмосферой (сокращенно ат), равная 1 кгс/см<sup>2</sup>. Эта единица лишь на 2% отличается от бара;

$$1 \text{ ат} = 1 \text{ кгс/см}^2 = 98066,5 \text{ Па} \approx 0,98 \text{ бар}.$$

Иногда используется единица — физическая атмосфера (сокращенно атм), равная давлению столба ртути высотой 76 см. Считая

плотность ртути равной  $13,5951 \text{ г/см}^3$  ( $13595,1 \text{ кг/м}^3$ ) и ускорение свободного падения равным  $9,80665 \text{ м/с}^2$ , получаем:

$$1 \text{ атм} = 1,01325 \cdot 10^6 \text{ дин/см}^2 = 101325 \text{ Па} (\approx 1,01 \text{ бар}).$$

В области низких давлений применяется единица давления тор (миллиметр ртутного столба):

$$1 \text{ тор} = \frac{1}{760} \text{ атм} = 133,322 \text{ Па} \approx 1,33 \cdot 10^3 \text{ дин/см}^2.$$

При решении задач необходимо помнить, что из приведенных здесь единиц давления системными являются только Па (система СИ) и дин/см<sup>2</sup> (система СГС).

### § 3. Температура

Из уравнения (2.4)

$$p = \frac{2}{3} n \frac{m\overline{v^2}}{2}$$

следует, что давление идеального газа пропорционально его плотности (плотность газа определяется числом молекул  $n$  в единице объема) и средней кинетической энергии поступательного движения молекул. При неизменном  $n$ , а значит, при неизменном объеме  $V$  газа ( $n = N/V$ , где  $N$  — число молекул в сосуде) давление газа зависит только от средней кинетической энергии молекул.

Между тем из опыта известно, что при постоянном объеме давление газа можно изменять только одним способом: его нагреванием или охлаждением; при нагревании газа его давление растет, при охлаждении уменьшается. Нагретый же и охлажденный газ, как и всякое тело, характеризуется своей *температурой* — особой величиной, которой издавна пользуются в науке, технике и в быту. Следовательно, между температурой и средней кинетической энергией молекул должна существовать связь.

Прежде чем мы выясним эту связь, посмотрим, что представляет собой температура как физическая величина.

В повседневной жизни температура для нас — величина, которая отличает «горячее» от «холодного». И первые представления о температуре возникли из ощущений тепла и холода. Мы можем использовать эти знакомые нам ощущения, чтобы выяснить главную особенность температуры как физической величины.

Возьмем три сосуда. В один из них нальем горячую воду, в другой — холодную, а в третий — смесь горячей и холодной воды. Опустим одну руку, например правую, в сосуд с горячей водой, а левую — в сосуд с холодной. Подержав руки некоторое время в этих сосудах, перенесем их в третий сосуд. Что скажут нам наши ощущения о воде в этом сосуде? Правой руке покажется, что вода

в нем холодная, а левой — что она теплая. Но это «разноречие» исчезнет, если поддержать обе руки в третьем сосуде подольше. Через некоторое время обе руки станут испытывать совершенно одинаковые ощущения, соответствующие температуре воды в третьем сосуде.

Все дело в том, что руки, побывавшие сначала в сосудах с горячей и холодной водой, имели различные температуры, отличные и одна от другой, и от температуры в третьем сосуде. И требуется некоторое время, чтобы температура каждой из рук стала равной температуре воды, в которую они погружены. Тогда и температуры рук станут одинаковы. Одинаковы будут и ощущения. Необходимо, как говорят, чтобы в системе тел «правая рука — левая рука — вода» установилось *тепловое равновесие*.

Этот простой опыт показывает, что температура — это величина, характеризующая состояние теплового равновесия: у тел, находящихся в состоянии теплового равновесия, температуры одинаковы. И наоборот, тела с одинаковой температурой находятся в тепловом равновесии друг с другом. *А если два тела находятся в тепловом равновесии с каким-нибудь третьим телом, то оба тела находятся в тепловом равновесии и между собой.* Это важное утверждение является одним из основных законов природы. И на нем основана сама возможность измерения температуры. В описанном опыте, например, шла речь о тепловом равновесии обеих рук, после того как каждая из них оказалась в тепловом равновесии с водой.

Если тело или система тел не находится в состоянии теплового равновесия и если система изолирована (не взаимодействует с другими телами), то через некоторое время состояние теплового равновесия устанавливается само собой. Состояние теплового равновесия — это и есть состояние, в которое переходит любая изолированная система. После того как такое состояние достигнуто, оно уже больше не изменяется и никакие макроскопические изменения в системе не происходят. Одним из признаков состояния теплового равновесия и является равенство температур всех частей тела или всех тел системы. Известно, что в процессе установления теплового равновесия, т. е. при выравнивании температуры двух тел, происходит передача теплоты от одного тела другому. Следовательно, с экспериментальной точки зрения температура тела — это величина, которая определяет, будет ли оно другому телу с иной температурой передавать теплоту или получать от него теплоту.

Температура занимает несколько особое место в ряду физических величин. Это и не удивительно, если учесть, что в ту эпоху, когда эта величина появилась в науке, не было известно, какие именно внутренние процессы в веществе вызывают ощущение тепла и холода.

Своеобразие температуры как физической величины состоит прежде всего в том, что она, в отличие от многих других величин,

не аддитивна. Это значит, что если мысленно разделить тело на части, то температура всего тела не равна сумме температур его частей. Этим температура отличается от таких, например, величин, как длина, объем, масса, значения которых для всего тела складываются из значений соответствующих величин для его частей.

Вследствие этого температуру тела нельзя измерять непосредственно, как измеряют длину или массу, т. е. методом сравнения с эталоном. Если об одном стержне можно сказать, что его длина во столько-то раз больше длины другого стержня, то вопрос о том, сколько раз одна температура содержится в другой, не имеет смысла.

Для измерения температуры издавна пользуются тем, что при изменении температуры тела изменяются и его свойства. Изменяются, следовательно, величины, характеризующие эти свойства. Поэтому для создания прибора, измеряющего температуру, т. е. *термометра*, выбирают какое-либо вещество (*термометрическое вещество*) и определенную величину, характеризующую свойство вещества (*термометрическую величину*). Выбор того и другого совершенно произволен. В бытовых термометрах, например, термометрическим веществом является ртуть, а термометрической величиной — длина ртутного столбика.

Для того чтобы величине температуры можно было сопоставить определенные числовые значения, нужно еще задаться той или иной зависимостью термометрической величины от температуры. Выбор этой зависимости тоже произволен: ведь пока нет термометра, нельзя опытным путем установить эту зависимость! В случае ртутного термометра, например, избирается линейная зависимость длины ртутного столбика (объема ртути) от температуры.

Остается еще установить единицу температуры — градус (хотя в принципе ее можно было бы выражать в тех же единицах, в которых измеряется термометрическая величина, например по ртутному термометру — в сантиметрах!). Величина градуса избирается тоже произвольно (как и термометрическое вещество, термометрическая величина и вид функции, связывающей термометрическую величину с температурой). Размер градуса устанавливается следующим образом. Выбирают, опять-таки произвольно, две температуры (их называют *реперными точками*) — обычно это температуры таяния льда и кипения воды при атмосферном давлении — и делят этот температурный интервал на некоторое (тоже произвольное) число равных частей — градусов, а одной из этих двух температур приписывают определенное числовое значение. Тем самым определяется значение второй температуры и любой промежуточной. Таким образом получают *температурную шкалу*. Понятно, что с помощью описанной процедуры можно получить бесчисленное множество различных термометров и температурных шкал,

Современная термометрия основана на *шкале идеального газа*, устанавливаемой с помощью *газового термометра*. В принципе газовый термометр — это закрытый сосуд, наполненный идеальным газом и снабженный манометром для измерения давления газа. Значит термометрическим веществом в таком термометре служит идеальный газ, а термометрической величиной — давление газа при постоянном объеме. Зависимость давления от температуры принимается (именно принимается!) линейной. Такое допущение приводит к тому, что отношение давлений при температурах кипения воды ( $p_k$ ) и таяния льда ( $p_0$ ) равно отношению самих этих температур:

$$\frac{p_k}{p_0} = \frac{T_k}{T_0}.$$

Отношение  $p_k/p_0$  легко определить из опыта. Многочисленные измерения показали, что

$$p_k/p_0 = 1,3661.$$

Таково, следовательно, и значение отношения температур:

$$T_k/T_0 = 1,3661.$$

Размер градуса выбирается делением разности  $T_k - T_0$  на сто частей:

$$T_k - T_0 = 100.$$

Из последних двух равенств следует, что температура таяния льда  $T_0$  по выбранной нами шкале равна 273,15 градусов, а температура кипения воды  $T_k$  равна 373,15 градусов. Для того чтобы при помощи газового термометра измерить температуру какого-нибудь тела, надо привести тело в контакт с газовым термометром и, дождавшись равновесия, измерить давление  $p$  газа в термометре. Тогда температура тела  $T$  определяется по формуле

$$T = \frac{273,15}{p_0} p,$$

где  $p_0$  — давление газа в термометре, помещенном в тающий лед.

В практике газовым термометром пользуются крайне редко. На него возложена более ответственная роль — по нему градуируются все употребляемые термометры.

Температура, равная нулю в нашей шкале, — это, очевидно, температура, при которой давление идеального газа было бы равно нулю. (Это не значит, что идеальный газ в самом деле можно настолько охладить, что его давление станет равным нулю.) Если при нуле температурной шкалы термометрическая величина обращается в нуль, то такая шкала называется *абсолютной шкалой*, а температура, отсчитанная по такой шкале, называется *абсолютной температурой*. Описанная здесь шкала газового термометра является абсолютной. Ее часто называют также *шкалой Кельвина*,



а единицу температуры в этой шкале — градусом Кельвина или просто *кельвином* (обозначение: К).

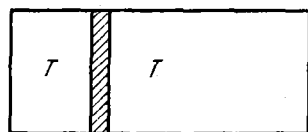
В технике и быту часто используется температурная шкала, отличающаяся от описанной тем, что температуре таяния льда приписывается значение нуль (при том же размере градуса). Эта шкала называется *шкалой Цельсия*. Температура  $t$ , отсчитываемая по этой шкале, связана с абсолютной температурой  $T$  очевидным соотношением:

$$t = T - 273,15.$$

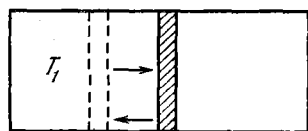
Мы в дальнейшем будем пользоваться шкалой Кельвина.

Из того, что здесь было сказано, следует, что температура характеризует тепловое равновесие тел: при переходе к состоянию равновесия температуры тел выравниваются, а в состоянии равновесия температура всех частей тела или системы тел одна и та же. С этим связана сама процедура измерения температуры. Ведь для того, чтобы измерить значение термометрической величины при температурах таяния льда и кипения воды, термометр необходимо привести в состояние равновесия с тающим льдом и с кипящей водой, а чтобы измерить температуру какого-нибудь тела, необходимо обеспечить возможность установления теплового равновесия между термометром и телом. И только тогда, когда такое равновесие достигнуто, можно считать, что температура тела равна температуре, отсчитанной по термометру.

Итак, температура — это то, что выравнивается в процессе установления равновесия в системе. Но само понятие выравнивания означает, что от одной части системы что-то передается к другой. Полученное нами уравнение (2.4) для давления идеального газа позволит нам понять, что представляет собой это «что-то».



а)



б)

Рис. 3.

Представим себе изолированный цилиндр с идеальным газом, в котором уже установилось тепловое равновесие, так что температура во всех частях объема газа одинакова. Допустим, что, без нарушения равновесия, в цилиндр помещен подвижный поршень, разделяющий объем газа на две части (рис. 3, а). В условиях равновесия поршень будет находиться в покое. Это значит, что при

равновесии не только температуры, но и давления по обе стороны поршня одинаковы. Согласно уравнению (2.4) одинаковы и величины  $n(m\bar{v}^2/2)$ :

$$\left(n \frac{m\bar{v}^2}{2}\right)_{\text{слева}} = \left(n \frac{m\bar{v}^2}{2}\right)_{\text{справа}}.$$

Нарушим теперь временно изоляцию нашего цилиндра с газом и нагреем одну из его частей, например ту, что по левую сторону от поршня, после чего снова восстановим изоляцию. Теперь газ в цилиндре не находится в равновесии — температура  $T_1$  в левом отделении выше, чем в правом (рис. 3, б). Но газ изолирован, и сам собой начнется переход к состоянию равновесия. При этом мы увидим, что поршень начнет двигаться слева направо. А это значит, что совершается *работа* и, следовательно, от газа в левом отделении газу в правом через поршень передается *энергия*. Значит, то, что передается в процессе установления теплового равновесия, — это *энергия*. Через некоторое время движение поршня прекратится. Но остановится поршень после ряда колебаний. И остановится он в том же самом месте, где он находился до того, как левое отделение цилиндра подверглось нагреванию. В цилиндре с газом вновь установилось состояние равновесия. Но теперь температура газа и его давление, конечно, выше, чем до нагревания.

Так как поршень остановился на прежнем месте, то концентрация  $n$  молекул (т. е. число молекул в единице объема) осталась прежней. Это значит, что в результате нагревания газа изменилась только средняя кинетическая энергия его молекул. Выравнивание температуры, следовательно, означает выравнивание значений средней кинетической энергии молекул по обе стороны поршня. При переходе к равновесию от одной части газа к другой передается энергия, но выравнивается не энергия всего газа как целого, а средняя кинетическая энергия, отнесенная к одной молекуле. Именно средняя кинетическая энергия молекулы ведет себя как температура.

Эти две величины сходны еще и тем, что средняя кинетическая энергия, как и температура, — величина не аддитивная, она одинакова для всего газа и для любой его части (содержащей достаточно большое число молекул). Энергия же всего газа — величина, конечно, аддитивная, — она складывается из энергий его частей.

Не следует думать, что наши рассуждения относятся только к случаю, когда газ в цилиндре разделен на две части поршнем. И без поршня молекулы при столкновениях между собой обменивались бы энергией и она передавалась бы от более нагретой части к менее нагретой, в результате чего выравнивались бы средние кинетические энергии молекул. Поршень лишь делает передачу энергии как бы видимой, так как его движение связано с совершением работы.

Приведенные простые, хотя и не очень строгие рассуждения показывают, что величина, давно известная под названием температуры, в действительности представляет собой среднюю кинетическую энергию поступательного движения молекул. То, что мы получили этот результат для случая идеального газа, не меняет

дела. Нет оснований считать, что это не относится также к жидким и твердым телам.

В применении к идеальному газу удобнее считать, что температура равна двум третям средней кинетической энергии молекул, так как это упростит вид формулы (2.4) для давления газа. Обозначив определенную таким образом температуру буквой  $\Theta$ , мы можем написать:

$$\frac{2}{3} \frac{m\bar{v}^2}{2} = \Theta.$$

Тогда уравнение (2.4) примет простой вид:

$$p = n\Theta.$$

При таком определении температуры она, очевидно, должна измеряться в единицах энергии (в системе СИ — в джоулях, в системе единиц СГС — в эргах). Однако практически пользоваться такой единицей температуры неудобно. Даже такая малая единица энергии, как эрг, слишком велика, чтобы служить единицей измерения температуры. При пользовании ею обычно встречающиеся температуры выражались бы ничтожно малыми числами. Например, температура таяния льда равнялась бы  $5,65 \cdot 10^{-14}$  эрг. К тому же и измерение температуры, выражаемой в эргах, было бы очень затруднительно.

По этой причине, а также потому, что величиной температуры пользовались еще задолго до того, как были развиты молекулярно-кинетические представления, разъяснившие истинный смысл температуры, ее все-таки измеряют в старых единицах — градусах, несмотря на условность этой единицы.

Но если измерять температуру в градусах, то необходимо ввести соответствующий коэффициент, переводящий единицы энергии в градусы. Его принято обозначать буквой  $k$ . Тогда связь между температурой  $T$ , измеряемой в градусах, и средней кинетической энергией выражается равенством:

$$\frac{2}{3} \frac{m\bar{v}^2}{2} = kT;$$

отсюда

$$\frac{m\bar{v}^2}{2} = \frac{3}{2} kT. \quad (3.1)$$

Напомним, что формула (3.1) относится к молекуле, которую мы условились считать подобной точке. Ее кинетическая энергия — это кинетическая энергия поступательного движения, скорость которого может быть разложена на три составляющие. Вследствие хаотичности молекулярных движений можно принять, что энергия

молекулы равномерно распределяется по всем трем составляющим скорости, так что на каждую из них приходится энергия  $\frac{1}{2} kT$ .

Множитель  $k$ , выражающий соотношение между единицей энергии и единицей температуры — кельвином, называется *постоянной Больцмана*. Понятно, что его числовое значение должно быть установлено экспериментально. Ввиду особой важности этой постоянной она была определена многими методами. Приводим наиболее точное к настоящему времени значение этой постоянной. В системе единиц СИ

$$k = 1,380662 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К.}$$

В системе единиц СГС

$$k = 1,380662 \cdot 10^{-16} \text{ эрг/К.}$$

Из формулы (3.1) следует, что нулем температуры является температура, при которой средняя кинетическая энергия беспорядочных движений молекул равна нулю, т. е. температура, при которой хаотические движения молекул прекращаются. Это и есть тот абсолютный нуль, начало отсчета абсолютной температуры, о котором упоминалось выше.

Из формулы (3.1) вытекает также, что отрицательных температур быть не может, так как кинетическая энергия — существенно положительная величина. Впрочем, ниже, в гл. VI, будет показано, что для определенных систем можно формально ввести понятие об отрицательных температурах. О них, правда, нельзя будет сказать, что это температуры ниже абсолютного нуля и что они относятся к равновесному состоянию системы.

Так как температура определяется *средней* энергией движения молекул, то она, как и давление, является статистической величиной. Нельзя говорить о «температуре» одной или немногих молекул, о «горячих» или «холодных» молекулах. Не имеет смысла, например, говорить о температуре газа в космическом пространстве, где число молекул в единице объема настолько мало, что они не образуют газа в обычном смысле слова и нельзя говорить о средней энергии движения молекул.

Энергии, связанные с хаотическими движениями частиц газа, очень малы. Из формулы (3.1) и из приведенного значения постоянной Больцмана видно, что температуре в 1 К соответствует энергия, равная  $1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж. При наинизшей достигнутой к настоящему времени температуре (порядка  $10^{-6}$  К) средняя энергия молекул равна приблизительно  $10^{-29}$  джоуля. Даже наивысшей искусственно полученной температуре — около 100 миллионов градусов, развивающейся при взрыве ядерной бомбы, — соответствует ничтожная энергия частиц  $\sim 10^{-15}$  джоуля.

Ввиду того, что температура играет очень важную роль в физике и технике, она входит наряду с длиной, массой и временем в число основных величин системы единиц СИ, а единица температуры, кельвин, входит в число основных единиц этой системы (размерность температуры обозначается буквой  $\Theta$ ).

В СИ единица температуры (кельвин) устанавливается не на основе температурного интервала «температура тающего льда — температура кипящей воды», а на основе интервала «абсолютный нуль — температура тройной точки воды». Тройная точка воды — это температура, при которой вода, водяной пар и лед находятся в равновесии (см. § 130). Температуре тройной точки воды приписывается значение 273,16 К (точно).

Таким образом, 1 кельвин равен  $1/273,16$  части температурного интервала от абсолютного нуля температуры до температуры тройной точки воды.

Так как температура тройной точки воды равна  $0,01^\circ\text{C}$ , то размеры градуса в шкалах Цельсия и Кельвина одинаковы и любая температура может выражаться либо в градусах Цельсия ( $^\circ\text{C}$ ), либо в кельвинах (К).

#### § 4. Уравнение состояния идеального газа

Развитые выше молекулярно-кинетические представления и полученные на их основе уравнения позволяют найти те соотношения, которые связывают между собой величины, определяющие состояние газа. Этими величинами являются: давление  $p$ , под которым находится газ, его температура  $T$  и объем  $V$ , занимаемый определенной массой газа. Их называют *параметрами состояния*.

Перечисленные три величины не являются независимыми. Каждая из них является функцией двух других. Уравнение, связывающее все три величины — давление, объем и температуру газа для данной его массы, называется *уравнением состояния* и может быть в общем виде записано так:

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

Это значит, что состояние газа определяется только двумя параметрами (например, давлением и объемом, давлением и температурой или, наконец, объемом и температурой), третий параметр однозначно определяется двумя другими. Если уравнение состояния известно в явном виде, то любой параметр можно вычислить, зная два других.

Для изучения различных процессов в газах (и не только в газах) удобно пользоваться графическим представлением уравнения состояния в виде кривых зависимости одного из параметров от другого при заданном постоянном третьем. Например, при заданной постоянной температуре зависимость давления газа от его объема

имеет вид, изображенный на рис. 4, где разные кривые соответствуют разным значениям температуры: чем выше температура, тем выше на графике лежит кривая. Состояние газа на такой диаграмме изображается точкой. Кривая же зависимости одного параметра от другого показывает изменение состояния, называемое процессом в газе. Так, например, кривые рис. 4 изображают процесс расширения или сжатия газа при данной постоянной температуре.

В дальнейшем мы будем широко пользоваться подобными графиками при изучении различных процессов в молекулярных системах.

Для идеальных газов уравнение состояния легко получить из основных уравнений кинетической теории (2.4) и (3.1).

В самом деле, подставив в уравнение (2.4) вместо средней кинетической энергии молекул ее выражение из уравнения (3.1), получаем:

$$p = nkT. \quad (4.1)$$

Если в объеме  $V$  содержится  $N$  частиц, то  $n = N/V$ ; подставив это выражение в (4.1), имеем:

$$pV = NkT. \quad (4.2)$$

Это уравнение, в которое входят все три параметра состояния, и является уравнением состояния идеальных газов.

Его, однако, полезно преобразовать так, чтобы в него вместо недоступного прямому измерению числа частиц  $N$  входила легко измеряемая масса газа  $M$ . Для такого преобразования воспользуемся понятием о *грамм-молекуле*, или *моле*. Напомним, что моле вещества называется такое его количество, масса которого, выраженная в граммах, равна относительной молекулярной массе вещества (иногда говорят: молекулярному весу). Эта своеобразная единица количества вещества замечательна, как известно, тем, что моль любого вещества содержит одно и то же число молекул. В самом деле, если обозначить относительные массы двух каких-либо веществ через  $\mu_1$  и  $\mu_2$ , а массы молекул этих веществ — через  $m_1$  и  $m_2$ , то можно написать такие очевидные равенства:

$$\mu_1 = m_1 N_1, \quad \mu_2 = m_2 N_2, \quad (4.3)$$

где  $N_1$  и  $N_2$  — числа частиц в моле этих веществ. Так как из самого определения относительной массы вытекает, что  $\frac{\mu_1}{\mu_2} = \frac{m_1}{m_2}$ , то,

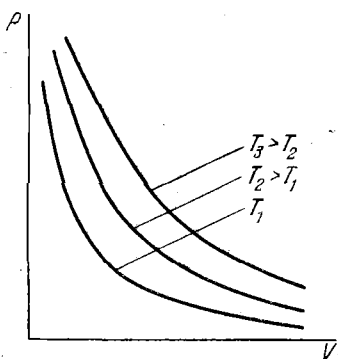


Рис. 4.

разделив первое из равенств (4.3) на второе, получим, что  $N_1 = N_2$ , т. е. что моль любого вещества содержит одинаковое число молекул.

Число частиц в моле, одинаковое для всех веществ, называется *числом Авогадро*. Мы будем его обозначать через  $N_0$ . Мы можем, таким образом, определить моль как единицу особой величины — *количества вещества*:

1 моль — это количество вещества, содержащее число молекул или других частиц (например, атомов, если вещество состоит из атомов), равное числу Авогадро.

Если разделить число молекул  $N$  в данной массе газа на число Авогадро  $N_0$ , то мы получим число молей в этой массе газа. Но эту же величину можно получить, разделив массу  $M$  газа на его относительную массу  $\mu$ , так что

$$\frac{M}{\mu} = \frac{N}{N_0}; \text{ отсюда } N = \frac{M}{\mu} N_0.$$

Подставим это выражение для  $N$  в формулу (4.2). Тогда уравнение состояния примет вид:

$$pV = \frac{M}{\mu} N_0 k T. \quad (4.4)$$

В это уравнение входят две универсальные константы: число Авогадро  $N_0$  и постоянная Больцмана  $k$ . Зная одну из них, например постоянную Больцмана, можно другую (число Авогадро) определить простыми опытами, пользуясь самим уравнением (4.4). Для этого следует взять какой-нибудь газ с известным значением относительной массы  $\mu$ , заполнить им сосуд известного объема  $V$ , измерить давление  $p$  этого газа и его температуру  $T$  и определить его массу  $M$ , взвесив пустой (откачанный) сосуд и сосуд, наполненный газом. Число Авогадро  $N_0$  оказалось равным  $6,02 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup>.

Наиболее точное к настоящему времени значение числа Авогадро:

$$N_0 = 6,0220943 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}.$$

Произведение универсальных констант  $N_0 k$ , очевидно, тоже является универсальной константой. Она получила название *универсальной газовой постоянной* и обычно обозначается через  $R$ ;

$$R = N_0 k \approx 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} = 8,31 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К} = 8,31 \cdot 10^7 \text{ эрг/моль} \cdot \text{К}.$$

(Точное значение:  $R = 8,31441 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}.$ )

Заменив в уравнении (4.4)  $N_0 k$  универсальной газовой постоянной  $R$ , получим:

$$pV = \frac{M}{\mu} RT. \quad (4.5)$$

Представленное в таком виде уравнение состояния идеального газа часто называют *уравнением Клапейрона — Менделеева*. Величина  $M/\mu$ , входящая в это уравнение, представляет собой число молей в данной массе газа. Для одного моля газа, т. е. для случая, когда  $M = \mu$ , уравнение (4.5) имеет вид:

$$pV = RT. \quad (4.6)$$

### § 5. Законы идеального газа

Известные уже давно законы, управляющие поведением газов, были в свое время открыты опытным путем (закон Бойля — Мариотта установлен еще в XVII в.). Нетрудно убедиться, что все эти законы могут быть получены из приведенных выше уравнений кинетической теории газов.

**Закон Бойля — Мариотта.** Рассмотрим газ в условиях, когда его температура поддерживается постоянной (такие условия называются *изотермическими*). Если в уравнении состояния (4.5) положить  $T = \text{const}$ , то ясно, что вся правая часть уравнения оказывается величиной постоянной, так что

$$pV = \text{const}. \quad (5.1)$$

Эта формула, которую называют *уравнением изотермы*, и выражает закон Бойля — Мариотта, согласно которому при постоянной температуре сжатие и расширение газа, т. е. изменение его объема, сопровождается таким изменением давления, что произведение давления на объем остается величиной постоянной. Графически зависимость  $p$  от  $V$  для различных температур изображена на рис. 4. Из формулы (5.1) видно, что эти кривые, называемые *изотермами*, представляют собой гиперболы.

Закон Бойля — Мариотта показывает, как изменяется давление газа с изменением его объема при постоянной температуре и, конечно, при неизменной массе.

**Сжимаемость идеального газа.** Изотермический коэффициент сжимаемости. Свойство газа, как и всякого другого тела, изменять давление при изменении объема называется *сжимаемостью*. Если изменение объема происходит так, что температура газа при этом не меняется, то сжимаемость характеризуется *изотермическим коэффициентом сжимаемости*  $\chi$ , который определяется как *относительное* изменение объема, вызывающее изменение давления на единицу. Очевидно, что

$$\chi = \frac{1}{V} \left( \frac{dV}{dp} \right)_T. \quad (5.2)$$

Здесь  $dV$  — изменение объема газа, вызывающее изменение давления на величину  $dp$ ;  $V$  — первоначальный объем (относительным



изменением какой-либо величины и называется отношение изменения этой величины к ее первоначальному значению). Индекс  $T$  у производной показывает, что она берется при  $T = \text{const}$ .

Для идеального газа легко вычислить значение  $\chi$ : Из уравнения состояния (4.5) получаем:

$$d(pV) = V dp + p dV = 0 \quad \left( \frac{M}{\mu} RT = \text{const} \right).$$

Отсюда

$$\chi = \frac{1}{V} \left( \frac{dV}{dp} \right)_T = - \frac{1}{p}. \quad (5.3)$$

Знак минус указывает на то, что *увеличение* объема приводит к *уменьшению* давления.

Изотермический коэффициент сжимаемости идеального газа равен, таким образом, обратной величине его давления и измеряется в системе СИ в единицах  $\text{м}^2/\text{Н}$ , а в системе СГС — в единицах  $\text{см}^2/\text{дин}$ .

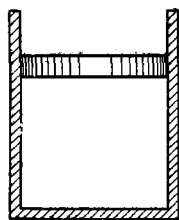


Рис. 5.

С ростом давления величина  $\chi$ , конечно, уменьшается, так как чем больше давление, тем меньше у газа возможностей для того, чтобы еще больше сжиматься.

**Закон Гей-Люссака.** Пусть теперь газ находится в условиях, когда постоянным сохраняется его давление  $p$ , но изменяется температура. Такие условия можно осуществить, если поместить газ в цилиндр, закрытый подвижным поршнем (рис. 5).

В таком цилиндре изменение температуры вызывает перемещение поршня и изменение объема. Давление же остается постоянным.

Из уравнения состояния (4.5) видно, что в этом случае постоянным будет отношение объема газа к его температуре:

$$\frac{V}{T} = \frac{M}{\mu} \cdot \frac{R}{p} = \text{const}. \quad (5.4)$$

Это уравнение, называемое *уравнением изобары* (процесс, происходящий при постоянном давлении, называется *изобарическим*), выражает известный закон Гей-Люссака (иногда его называют, без достаточных, впрочем, оснований, законом Шарля).

График изобары  $V = f(T)$ , как это видно из (5.4), имеет вид прямой, исходящей из начала координат.

**Коэффициент объемного расширения газа при постоянном давлении.** Коэффициент объемного расширения  $\alpha$  может быть представлен в виде, аналогичном коэффициенту сжимаемости:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{dV}{dT} \right)_p. \quad (5.5)$$

Из уравнения состояния (4.5) следует, что  $\left(\frac{dV}{dT}\right)_p = \frac{M}{\mu} \frac{R}{p}$ , откуда

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dT}\right)_p = \frac{1}{T},$$

т. е. коэффициент объемного расширения идеального газа равен обратной величине абсолютной температуры. При  $0^\circ\text{C}$ , например, он равен  $1/273 \text{ K}^{-1}$ .

**Изохорический процесс.** Когда газ находится в таких условиях, что постоянным остается его объем (происходящие в таких условиях процессы называются *изохорическими*), то, как это видно из уравнения состояния газа (4.5), изменение давления газа при изменении его температуры происходит так, что отношение  $p/T$  остается постоянным:

$$\frac{p}{T} = \frac{M}{\mu} \frac{R}{V} = \text{const.} \quad (5.6)$$

Это утверждение, однако, нельзя считать законом природы. Температурная шкала идеального газа строится именно на основе предположения, что  $p/T = \text{const}$  (см. § 3). Поэтому экспериментальная проверка этого «закона» не может дать иного результата.

**Закон Авогадро.** Из уравнения состояния идеального газа непосредственно следует и закон Авогадро, согласно которому *при одинаковых давлениях и температурах в равных объемах любого газа содержится одинаковое число молекул*. Действительно, пусть мы имеем два одинаковых объема двух различных газов при одинаковых давлениях и температурах. Для каждого из них можно написать уравнение состояния в форме (4.2):

$$pV = N_1 kT, \quad pV = N_2 kT,$$

где  $N_1$  и  $N_2$  — число молекул в каждом из объемов. Из этих двух равенств непосредственно следует, что

$$N_1 = N_2.$$

Это и есть закон Авогадро.

Из этого закона с очевидностью следует, что и, наоборот, различные газы, но содержащие одинаковое число молекул, будут при одинаковых давлениях и температурах занимать одинаковые объемы. Поэтому моль любого газа при данных давлении и температуре занимает одинаковый объем. В частности, при температуре  $0^\circ\text{C}$  ( $273,15 \text{ K}$ ) и давлении  $1 \text{ атм}$  ( $1,01 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$ ) моль любого газа занимает объем

$$V_0 = \frac{RT}{p} \approx \frac{8,31 \cdot 273}{1,01 \cdot 10^5} \approx 2,24 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3/\text{моль}.$$

Точное значение:  $V_0 = 2,2241383 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3/\text{моль}$ ,

Легко вычислить и число  $n_0$  молекул в  $1 \text{ м}^3$  при этих (так называемых нормальных) условиях:

$$n_0 = \frac{N_0}{V_0} = \frac{6,02 \cdot 10^{23}}{2,24 \cdot 10^{-2}} = 2,7 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}.$$

Это число называется *числом Лошмидта*.

**Закон Дальтона.** Пусть в сосуде объемом  $V$  имеется находящаяся в состоянии теплового равновесия смесь различных газов, не реагирующих химически друг с другом. Для такой смеси уравнение состояния имеет вид

$$pV = (N_1 + N_2 + N_3 + \dots) kT,$$

где  $N_1, N_2, N_3, \dots$  — числа молекул соответствующих компонентов смеси. Очевидно, что

$$N_1 + N_2 + N_3 + \dots = N,$$

где  $N$  — общее число молекул в сосуде.

Давление газа

$$p = \frac{N_1}{V} kT + \frac{N_2}{V} kT + \frac{N_3}{V} kT + \dots$$

Это выражение показывает, что каждая группа молекул оказывает давление, не зависящее от того, какое давление оказывают другие молекулы. Это обусловлено тем, что в идеальном газе между молекулами нет взаимодействия, молекулы «не знают» о существовании других молекул. Выражения

$$\frac{N_1}{V} kT = p_1, \quad \frac{N_2}{V} kT = p_2, \quad \frac{N_3}{V} kT = p_3, \dots$$

представляют собою давление каждого из компонентов смеси, занимающей объем  $V$ , т. е.  $p_1, p_2, p_3, \dots$  являются *парциальными* давлениями компонентов смеси. Напомним, что парциальным давлением какого-либо газа — компонента газовой смеси — называется давление, которое оказывал бы этот газ, если бы он один занимал весь объем, занимаемый смесью.

Таким образом,

$$p = p_1 + p_2 + p_3 + \dots,$$

т. е. давление смеси газов равно сумме парциальных давлений ее компонентов. Это и есть содержание закона Дальтона, который, очевидно, справедлив только для идеальных газов.

Опыт показывает, что при достаточно высоких давлениях (порядка десятков атмосфер), когда газы уже нельзя считать идеальными, наблюдаются отклонения (в ту и другую сторону) от закона Дальтона.

Пользуясь основными результатами кинетической теории газов, мы, таким образом, получили законы, управляющие поведением газов, установленные экспериментально задолго до того, как была развита теория. Это в какой-то мере подтверждает правильность теории, позволяет считать ее проверенной опытом. Это указывает также на то, что газовые законы, рассмотренные выше, относятся только к идеальным газам, что, вообще говоря, не было известно до появления кинетической теории газов. Опыт в самом деле показывает, что когда условия идеальности не выполнены, то наблюдаются отклонения от газовых законов. Можно поэтому считать, что строгое следование приведенным выше газовым законам является признаком идеальности газа. Именно поэтому идеальным иногда называют газ, следующий, например, законам Бойля — Мариотта или Гей-Люссака.

## § 6. Скорости газовых молекул

Основное уравнение кинетической теории газов устанавливает связь между средней кинетической энергией поступательного движения молекул и абсолютной температурой:

$$\frac{mv^2}{2} = \frac{3}{2} kT.$$

Тем самым определяется и средняя квадратичная скорость молекул

$$\sqrt{\overline{v^2}} = \overline{v} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}, \quad (6.1)$$

которая для данного газа (при данном значении массы молекулы  $m$ ) зависит только от температуры. Если числитель и знаменатель дроби в подкоренном выражении правой части равенства (6.1) умножить на число Авогадро, то

$$\overline{v} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}}, \quad (6.2)$$

так как  $N_0 k = R$  и  $N_0 m = \mu$ . Поскольку по уравнению состояния (4.6)  $pV = RT$ , где  $V$  — объем, занимаемый молем газа, равенство (6.2) можно представить в виде:

$$\overline{v} = \sqrt{\frac{3p}{\rho}}, \quad (6.3)$$

где  $\rho$  — плотность газа, равная, очевидно,  $\mu/V$ , т. е. массе моля, деленной на его объем.

Формула (6.3) показывает, что средняя квадратичная скорость молекул может быть вычислена из данных измерений чисто макроскопических величин — давления газа и его плотности. Так, например, плотность азота при атмосферном давлении и температуре  $0^\circ\text{C}$

равна  $1,25 \text{ кг/м}^3$ . Средняя квадратичная скорость молекул азота в этом случае равна

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{3 \cdot 1,013 \cdot 10^5}{1,25}} \approx 500 \text{ м/с.}$$

Плотность водорода при тех же условиях примерно в 15 раз меньше, чем у азота. Поэтому средняя квадратичная скорость молекул водорода почти в 4 раза больше и равна примерно 2000 м/с.

Интересно отметить, что скорости молекул газа близки к скорости звука в том же газе. Это объясняется тем, что звуковые волны в газе переносятся движущимися молекулами. Неудивительно поэтому, что скорость звука  $c$  в газе приближенно определяется формулой:

$$c = \sqrt{p/\rho}.$$

Большой интерес представляет экспериментальное определение скорости газовых молекул, так как это дает возможность определить опытным путем значение постоянной Больцмана  $k$ , важность которой в кинетической теории очевидна. Первое непосредственное опытное определение скорости газовых молекул было проведено Штерном (1920 г.).

**Опыт Штерна.** Схема опыта (в плане) представлена на рис. 6. Источником частиц (в данном случае атомов), скорость которых

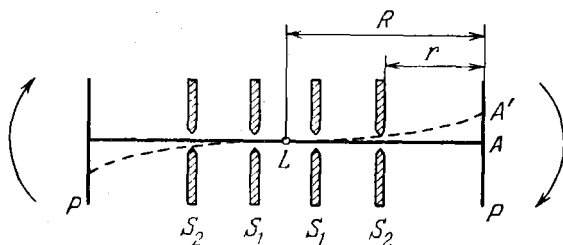


Рис. 6.

исследуется, в опыте служила платиновая проволока  $L$ , покрытая слоем серебра. Она окружена двумя цилиндрическими диафрагмами, в которых прорезаны узкие щели  $S_1$  и  $S_2$  так, что проволока и щели лежат в одной вертикальной плоскости. Это устройство помещено внутрь цилиндра  $P$ , на внутренней поверхности которого против щели  $S_2$  имеется мишень — съемная латунная пластинка. Вся эта система помещена под колокол насоса, создающего высокий вакуум ( $\sim 10^{-6}$  тора), и может вращаться с большой скоростью около оси, вдоль которой натянута проволока  $L$ .

Пропусканием электрического тока через проволоку  $L$  Штерн нагревал ее до температуры, при которой серебро заметно испарялось (1235 К). При этом атомы серебра, скорости которых соответ-

ствуют температуре проволоки, вылетают по всем направлениям. Часть атомов проходит через щели  $S_1$  и  $S_2$ , которые вырезают из потока атомов узкий, резко очерченный пучок, состоящий из движущихся в одном направлении и не сталкивающихся между собой частиц (такие направленные потоки молекул носят общее название *молекулярных пучков*).

Когда вся система неподвижна, атомы серебра, образующие пучок, конденсируются на мишени в месте, обозначенном на рис. 6 буквой  $A$ , образуя на мишени полосу, являющуюся как бы изображением щели  $S_2$ . Но если привести прибор во вращение, атомы пучка попадут уже не в  $A$ , а окажутся смещенными относительно  $A$  на некоторое расстояние  $\delta$  (на рисунке  $\delta = AA'$ ). Ведь расстояние  $r$  от щели  $S_2$  до мишени атомы, движущиеся со скоростью  $v$ , проходят за время  $t = r/v$ . Но за это время каждая точка вращающегося цилиндра сместится на расстояние  $\delta$ , равное  $2\pi n R t$ , где  $n$  — число оборотов цилиндра  $P$  в секунду и  $R$  — радиус этого цилиндра:

$$\delta = 2\pi n R t.$$

Подставив сюда вместо  $t$  его значение  $r/v$ , получаем:

$$\delta = \frac{2\pi n R r}{v}. \quad (6.4)$$

При вращении прибора в обратном направлении полоска сместится на такое же расстояние по другую сторону от  $A$ . Таким образом на мишени получаются две полоски, разделенные расстоянием  $2\delta$ . Это повышает точность измерения  $\delta$ .

Измерив расстояние между полосками и зная  $n$ ,  $r$  и  $R$ , вычисляя по формуле (6.4) скорость атомов  $v$  при температуре проволоки.

Измеренные таким образом значения скорости атомов оказались близкими к значениям, вычисленным по формуле (6.1).

Метод молекулярных пучков, разработанный Штерном, до сих пор широко используется для исследования различных свойств частиц.

Важно отметить, что смещенные полоски на мишени в опытах Штерна получались довольно широкими, размытыми и вовсе не были изображением щели, в отличие от резкой, узкой несмещенной полоски. Этого следовало ожидать, имея в виду, что атомы серебра вылетают из источника с различными скоростями. Ясно, что более быстрые атомы попадают на мишень с меньшим смещением относительно места попадания атомов при неподвижном приборе, чем атомы более медленные. Расстояние  $2\delta$  между полосками — это расстояние между теми их частями, где наблюдалась наибольшая плотность серебра и куда, следовательно, попадало наибольшее число молекул.

Можно показать, что с максимальной плотностью на мишень попадут молекулы, скорость которых примерно в 1,3 раза больше средней квадратичной скорости. Поэтому скорость  $v$ , вычисленная из формулы (6.4), в которой  $\delta$  есть половина расстояния между наиболее плотными частями осадков серебра, равна

$$v \approx 1,3\bar{v}.$$

Получив значение средней квадратичной скорости из описанных опытов Штерна, можно, пользуясь (6.1), определить значение постоянной Больцмана. Опыты Штерна позволяют не только измерить среднюю квадратичную скорость, но и по размытию осадка грубо определить распределение молекул по скоростям.

### § 7. Броуновское движение

Одним из наиболее убедительных доказательств реальности движения молекул служит явление так называемого *броуновского движения*, открытого в 1827 г. английским ботаником Броуном при изучении взвешенных в воде мельчайших спор. Он обнаружил, при рассмотрении под микроскопом с большим увеличением, что эти споры находятся в непрерывном беспорядочном движении, как бы исполняя дикий фантастический танец.

Дальнейшие опыты показали, что эти движения не связаны с биологическим происхождением частиц или с какими-либо движениями жидкости. Подобные движения совершают любые малые частицы, взвешенные в жидкости или газе. Такого рода беспорядочные движения совершают, например, частицы дыма в неподвижном воздухе. Такое беспорядочное движение частиц, взвешенных в жидкости или газе, и получило название броуновского движения.

Специальные исследования показали, что характер броуновского движения зависит от свойств жидкости или газа, в которых взвешены частицы, но не зависит от свойств вещества самих частиц. Скорость движения броуновских частиц возрастает с повышением температуры и с уменьшением размеров частиц.

Все эти закономерности легко объяснить, если мы примем, что движения взвешенных частиц возникают вследствие ударов, испытываемых ими со стороны движущихся молекул жидкости или газа, в которых они находятся.

Конечно, каждая броуновская частица подвергается таким ударам со всех сторон. При полной беспорядочности молекулярных движений можно, казалось бы, ожидать, что число ударов, обрушивающихся на частицу с какого-нибудь направления, должно быть в точности равно числу ударов с противоположного направления,

так что все эти толчки должны полностью компенсировать друг друга и частицы должны оставаться неподвижными.

Так именно и происходит, если частицы не слишком малы. Но когда мы имеем дело с микроскопическими частицами ( $10^{-4}$ — $10^{-5}$  см), дело обстоит иначе. Ведь из того факта, что молекулярные движения хаотичны, следует лишь, что *в среднем* число ударов разных направлений одинаково. Но в такой статистической системе, как жидкость или газ, неизбежны и отклонения от средних значений. Такие отклонения от средних значений тех или иных величин, которые происходят в малом объеме или в течение малых промежутков времени, называются *флуктуациями*. Если в жидкости или газе находится тело обычных размеров, то число толчков, которое оно испытывает со стороны молекул, так велико, что нельзя заметить ни отдельных толчков, ни случайного преобладания толчков одного направления над толчками других направлений. Для малых же частиц общее число испытываемых ими толчков сравнительно невелико, так что преобладание числа ударов то одного, то другого направления становится заметным, и именно благодаря таким флуктуациям числа ударов и возникают те характерные, как бы судорожные движения взвешенных частиц, которые и называются броуновским движением.

Ясно, что движения броуновских частиц — это не молекулярные движения: мы видим не результат удара одной молекулы, а результат преобладания числа ударов одного направления над числом ударов в противоположном направлении. Броуновское движение лишь очень ясно обнаруживает само существование беспорядочных молекулярных движений.

Таким образом, броуновское движение объясняется тем, что благодаря случайной неодинаковости чисел ударов молекул о частицу с разных направлений возникает некоторая равнодействующая сила определенного направления. Так как флуктуации обычно бывают кратковременными, то через короткий промежуток времени направление равнодействующей изменится, а вместе с ней изменится и направление перемещения частицы. Отсюда наблюдающаяся хаотичность броуновских движений, отражающая хаотичность молекулярного движения.

Приведенное качественное объяснение броуновского движения мы теперь дополним количественным рассмотрением этого явления. Количественная теория его была впервые дана Эйнштейном и, независимо, Смолуховским (1905 г.). Мы приведем здесь более простой, чем у этих авторов, вывод основного соотношения этой теории.

Вследствие неполной компенсации ударов молекул на броуновскую частицу действует, как мы видели, некоторая результирующая сила  $F$ , под действием которой частица и движется. Кроме этой силы на частицу действует сила трения  $f$ , вызванная вязкостью среды и направленная против силы  $F$ .



Для простоты предположим, что частица имеет форму сферы радиуса  $a$ . Тогда сила трения  $f$  может быть выражена формулой Стокса:

$$f = 6\pi\eta av,$$

где  $\eta$  — коэффициент внутреннего трения жидкости (или газа), а  $v$  — скорость движения частицы. Уравнение движения частицы (второй закон Ньютона) имеет поэтому вид:

$$m\ddot{\mathbf{r}} = \mathbf{F} - 6\pi\eta a\dot{\mathbf{r}}. \quad (7.1)$$

Здесь  $m$  — масса частицы,  $\mathbf{r}$  — ее радиус-вектор относительно произвольной системы координат,  $\dot{\mathbf{r}} = \mathbf{v}$  — скорость частицы и  $\mathbf{F}$  — равнодействующая сил, вызванных ударами молекул.

Рассмотрим проекцию радиуса-вектора  $\mathbf{r}$  на одну из координатных осей, например на ось  $X$ . Для этой составляющей уравнение (7.1) переписывается в виде:

$$m\ddot{x} = F_x - 6\pi\eta a\dot{x}, \quad (7.2)$$

где  $F_x$  — составляющая результирующей силы  $\mathbf{F}$  по оси  $X$ .

Наша задача состоит в том, чтобы найти смещение  $x$  броуновской частицы, которое она получает под действием ударов молекул. Каждая из частиц все время подвергается соударениям с молекулами, после чего она меняет направление своего движения. Различные частицы получают смещения, отличающиеся как по величине, так и по направлению. Вероятное значение суммы смещений всех частиц равно нулю, так как смещения с равной вероятностью могут иметь и положительный, и отрицательный знак. Среднее значение проекции смещения частиц  $\bar{x}$  будет поэтому равно нулю. Не будет, однако, равно нулю среднее значение *квадрата* смещения, т. е. величина  $\overline{x^2}$ , так как  $x^2$  не изменяет своего знака при изменении знака  $x$ . Преобразуем поэтому уравнение (7.2) так, чтобы в него входила величина  $\overline{x^2}$ . Для этого умножим обе части этого уравнения на  $x$ :

$$mx\ddot{x} = xF_x - 6\pi\eta ax\dot{x}. \quad (7.3)$$

Используем очевидные тождества:

$$x\ddot{x} = \frac{1}{2} \frac{d^2(x^2)}{dt^2} - \left(\frac{dx}{dt}\right)^2, \quad x\dot{x} = \frac{1}{2} \frac{d(x^2)}{dt}.$$

Подставив эти выражения в (7.3), получим:

$$\frac{m}{2} \frac{d^2(x^2)}{dt^2} - m \left(\frac{dx}{dt}\right)^2 = -3\pi\eta a \frac{d(x^2)}{dt} + xF_x.$$

Это равенство справедливо для любой частицы и поэтому оно справедливо также и для средних значений входящих в него величин,

если усреднение вести по достаточно большому числу частиц. Поэтому можно написать:

$$\frac{m}{2} \frac{d^2(\overline{x^2})}{dt^2} - m \overline{\left(\frac{dx}{dt}\right)^2} = -3\pi\eta a \frac{d(\overline{x^2})}{dt} + \overline{x F_x},$$

где  $\overline{x^2}$  — среднее значение квадрата перемещения частицы, а  $\overline{\left(\frac{dx}{dt}\right)^2}$  — среднее значение квадрата ее скорости. Что касается среднего значения величины  $\overline{x F_x}$ , входящей в равенство, то оно равно нулю, так как для большого числа частиц  $x$  и  $F_x$  одинаково часто принимают как положительные, так и отрицательные значения.

Уравнение (7.2) принимает поэтому вид:

$$\frac{m}{2} \frac{d^2(\overline{x^2})}{dt^2} - m \overline{\left(\frac{dx}{dt}\right)^2} = -3\pi\eta a \frac{d(\overline{x^2})}{dt}. \quad (7.4)$$

Величина  $\overline{\left(\frac{dx}{dt}\right)^2}$  в этом уравнении представляет собой среднее значение квадрата проекций скорости на ось  $X$ . Так как движения частиц вполне хаотичны, то средние значения квадратов проекций скорости по всем трем координатным осям должны быть равны друг другу, т. е.

$$\overline{\left(\frac{dx}{dt}\right)^2} = \overline{\left(\frac{dy}{dt}\right)^2} = \overline{\left(\frac{dz}{dt}\right)^2}.$$

Очевидно также, что сумма этих величин должна быть равна среднему значению квадрата скорости частиц  $\overline{v^2}$ :

$$\overline{\left(\frac{dx}{dt}\right)^2} + \overline{\left(\frac{dy}{dt}\right)^2} + \overline{\left(\frac{dz}{dt}\right)^2} = \overline{v^2}.$$

Следовательно,

$$\overline{\left(\frac{dx}{dt}\right)^2} = \frac{1}{3} \overline{v^2}.$$

Таким образом, интересующее нас выражение, входящее в (7.4), равно:

$$m \overline{\left(\frac{dx}{dt}\right)^2} = \frac{1}{3} m \overline{v^2} = \frac{2}{3} \frac{m \overline{v^2}}{2}.$$

Величина  $m \overline{v^2}/2$  есть средняя кинетическая энергия броуновской частицы. Сталкиваясь с молекулами жидкости или газа, броуновские частицы обмениваются с ними энергией и находятся в тепловом равновесии со средой, в которой они движутся. Поэтому средняя кинетическая энергия поступательного движения броуновской частицы должна быть равна средней кинетической энергии молекул

жидкости (или газа), которая, как мы знаем, равна  $\frac{3}{2} kT$ :

$$\frac{mv^2}{2} = \frac{3}{2} kT,$$

и следовательно

$$m \left( \frac{dx}{dt} \right)^2 = \frac{2}{3} \frac{mv^2}{2} = kT. \quad (7.5)$$

То обстоятельство, что средняя кинетическая энергия броуновской частицы равна  $\frac{3}{2} kT$  (как и для газовой молекулы!), имеет принципиальное значение. Действительно, выведенное нами ранее основное уравнение (3.1) справедливо для любых не взаимодействующих друг с другом частиц, совершающих хаотические движения. Будут ли это невидимые глазом молекулы или значительно более крупные броуновские частицы, содержащие миллиарды молекул, — безразлично. С молекулярно-кинетической точки зрения броуновскую частицу можно трактовать как гигантскую молекулу. Поэтому выражение для средней кинетической энергии такой частицы должно быть таким же, как и для молекулы. Скорости же броуновских частиц, конечно, несравненно меньше, соответственно их большей массе.

Вернемся теперь к уравнению (7.4) и, учтя (7.5), перепишем его в виде:

$$\frac{m}{2} \frac{d^2(\bar{x}^2)}{dt^2} - kT = -3\pi\eta a \frac{d(\bar{x}^2)}{dt}.$$

Это уравнение легко интегрируется. Обозначив  $\frac{d(\bar{x}^2)}{dt} = Z$ , получаем:

$$\frac{m}{2} \frac{dZ}{dt} - kT = -3\pi\eta a Z,$$

и после разделения переменных наше уравнение преобразуется в виде:

$$\frac{dZ}{Z - \frac{kT}{3\pi\eta a}} = -\frac{6\pi\eta a}{m} dt.$$

Интегрируя левую часть этого уравнения в пределах от 0 до  $Z$ , а правую от 0 до  $t$ , получаем:

$$\int_0^Z \frac{dZ}{Z - \frac{kT}{3\pi\eta a}} = - \int_0^t \frac{6\pi\eta a}{m} dt,$$

или

$$\ln \left( Z - \frac{kT}{3\pi\eta a} \right) - \ln \left( -\frac{kT}{3\pi\eta a} \right) = -\frac{6\pi\eta a}{m} t.$$

Отсюда

$$Z = \frac{kT}{3\pi\eta a} \left( 1 - e^{-\frac{6\pi\eta a}{m}t} \right) = \frac{d(\overline{x^2})}{dt}.$$

Величина  $e^{-\frac{6\pi\eta a}{m}t}$ , как легко убедиться, в обычных условиях опыта ничтожно мала. Действительно, размеры броуновских частиц не превышают  $10^{-4}$  см, вязкость жидкости обычно близка к вязкости воды, т. е. приблизительно равна  $10^{-2}$  (в системе единиц СГС), плотность вещества частиц порядка единицы. Имея в виду, что масса частицы  $m$  равна  $\frac{4}{3}\pi a^3\rho$ , мы получим, что показатель степени  $\frac{6\pi\eta a}{m}t$ ,

при  $t > 10^{-5}$  с, таков, что величиной  $e^{-\frac{6\pi\eta a}{m}t}$  можно пренебречь. Следовательно, если отрезок времени между последовательными наблюдениями за броуновской частицей превышает  $10^{-5}$  с, что, конечно, всегда имеет место, то

$$\frac{d}{dt}(\overline{x^2}) = \frac{kT}{3\pi\eta a}. \quad (7.6)$$

Для конечных промежутков времени  $\Delta t$  и соответствующих перемещений  $\Delta\overline{x^2}$  уравнение (7.6) можно переписать в виде:

$$\frac{\Delta\overline{x^2}}{\Delta t} = \frac{kT}{3\pi\eta a}, \quad (7.6a)$$

отсюда

$$\Delta\overline{x^2} = \frac{kT}{3\pi\eta a} \Delta t. \quad (7.7)$$

*Среднее значение квадрата смещения броуновской частицы за промежуток времени  $\Delta t$  вдоль оси X, или любой другой оси, пропорционально этому промежутку времени.*

Формула (7.7) позволяет вычислять среднее значение квадрата перемещений, причем среднее берется по всем частицам, участвующим в явлении. Но эта формула справедлива и для среднего значения квадрата многих последовательных перемещений одной-единственной частицы за равные промежутки времени. С экспериментальной точки зрения удобнее наблюдать именно перемещения одной частицы. Такие наблюдения и были проведены Перреном в 1909 г.

Движение частиц Перрен наблюдал через микроскоп, окуляр которого был снабжен сеткой взаимно перпендикулярных линий, служивших координатной системой. Пользуясь этой сеткой, Перрен отмечал на ней последовательные положения одной облюбованной им частицы через определенные промежутки времени  $\Delta t$  (например, 30 с). Соединив затем точки, отмечающие положения частицы на сетке, он получил картину, подобную той, которая изображена на рис. 7. На этом рисунке показаны как смещения частицы, так и их проекции на ось X.

Следует иметь в виду, что движения частицы значительно сложнее, чем об этом можно судить по рис. 7, так как здесь отмечены положения через не слишком малые промежутки времени (порядка 30 с). Если уменьшить эти промежутки, то окажется, что каждый прямолинейный отрезок на рисунке развернется в такую же сложную зигзагообразную траекторию, как и весь рис. 7.

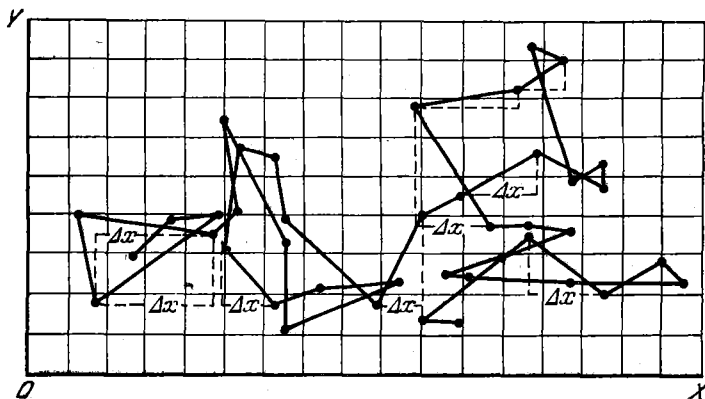


Рис. 7.

Из своих наблюдений Перрен мог измерить смещения  $\Delta x$  и вычислить среднее значение их квадратов. Данные этих измерений находились в хорошем согласии с формулой (7.7); тем самым была подтверждена правильность молекулярно-кинетического объяснения явления броуновского движения и самой молекулярно-кинетической теории.

Формула (7.7) может быть использована для определения постоянной Больцмана  $k$ , если известны значения вязкости  $\eta$  жидкости, ее температура  $T$  и радиус частицы  $a$ . Значения этой постоянной, полученные Перреном и другими исследователями из подобных измерений, близки к приведенному выше значению  $k = 1,380 \cdot 10^{-16}$  эрг/град. Отметим здесь, что сам Перрен использовал полученные им данные для определения числа Авогадро по формуле  $N_0 = R/k$ , так как постоянная  $R$  может быть определена из уравнения состояния.

Опыты Перрена имели большое значение для окончательного обоснования молекулярно-кинетической теории.

## § 8. Барометрическая формула

Хаотические молекулярные движения приводят к тому, что частицы газа равномерно распределяются по объему сосуда, так что в каждой единице объема содержится в среднем одинаковое число частиц. В равновесном состоянии давление и температура газа также

одинаковы во всем объеме. Но так обстоит дело только в том случае, когда на молекулы не действуют внешние силы. При наличии же таких сил молекулярные движения приводят к своеобразному поведению газов.

Рассмотрим, например, газ (воздух), находящийся под действием силы тяжести. Если бы отсутствовало тепловое движение молекул, то все они под действием силы тяжести «упали» бы на Землю, и весь воздух собрался бы тончайшим слоем у поверхности Земли. Если бы отсутствовала сила тяжести, но существовали бы молекулярные движения, молекулы разлетелись бы по всему мировому пространству. Атмосфера, воздушная оболочка Земли, обязана своим существованием в ее теперешнем виде наличию одновременно и теплового движения молекул, и силы притяжения к Земле. При этом в атмосфере устанавливается вполне определенное распределение молекул по высоте. Соответственно этому распределению молекул устанавливается и определенный закон изменения давления газа с высотой, который нетрудно найти.

Рассмотрим вертикальный столб воздуха (рис. 8). Пусть у поверхности Земли, где  $x = 0$ , давление равно  $p_0$ , а на высоте  $x$  равно  $p$ . При изменении высоты на  $dx$  давление изменяется на  $dp$ . Давление воздуха на некоторой высоте равно, как известно, весу вертикального столба воздуха, находящегося на этой высоте над площадью, равной единице. Поэтому  $dp$  равно разности весов столбов воздуха над площадью, равной единице, на высотах  $x$  и  $x + dx$ , т. е. равно весу столба воздуха высотой  $dx$  с площадью основания в одну единицу:

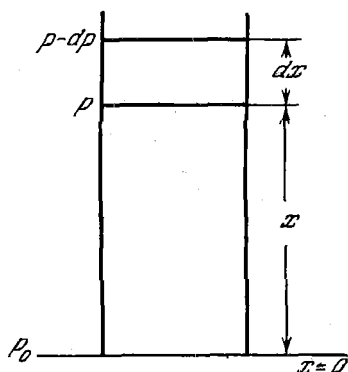


Рис. 8.

$$dp = -\rho g dx,$$

где  $\rho$  — плотность воздуха (масса единицы объема) и  $g$  — ускорение силы тяжести. Плотность  $\rho$  газа равна, очевидно, произведению массы  $m$  молекулы на их число  $n$  в единице объема:

$$\rho = mn.$$

Из кинетической теории известно [формула (4.1)], что  $n = p/kT$ . Следовательно,  $\rho = mp/kT$  и

$$dp = -\frac{mg}{kT} p dx.$$

Это уравнение можно (для разделения переменных) переписать в виде:

$$\frac{dp}{p} = - \frac{mg}{kT} dx. \quad (8.1)$$

Если считать, что температура на всех высотах одна и та же (что, вообще говоря, неверно), то, интегрируя это уравнение, получим:

$$\ln p = - \frac{mg}{kT} x + \ln C, \quad (8.1a)$$

где  $C$  — постоянная интегрирования. Отсюда

$$p = C e^{-\frac{mg}{kT} x}. \quad (8.1b)$$

Постоянная  $C$  определяется из условия, что при  $x = 0$  давление  $p = p_0$ . Подставив в уравнение (8.1b) эти значения  $x$  и  $p$ , получим:

$$C = p_0.$$

Следовательно, интересующая нас зависимость давления воздуха от высоты над поверхностью Земли имеет вид:

$$p = p_0 e^{-\frac{mg}{kT} x}, \quad (8.2)$$

или, учитывая, что  $m = \mu/N_0$  (где  $\mu$  — молекулярная масса, т. е. масса моля,  $N_0$  — число Авогадро), получаем:

$$p = p_0 e^{-\frac{\mu g}{RT} x}. \quad (8.2a)$$

Уравнение (8.2), устанавливающее закон убывания давления с высотой, называется *барометрической формулой*. Из этого уравнения видно, что давление газа убывает с высотой по экспоненциальному закону. Этим законом пользуются для определения высоты над Землей путем измерения давления на данной высоте и на уровне моря (конечно, последнее достаточно измерить один раз).

Приборы, служащие для измерения высоты горных вершин, полета самолета и т. д., представляют собой специальные барометры, шкала которых проградуирована непосредственно в метрах. Для этих целей, однако, необходимо в уравнении (8.2) внести поправку на температуру, которая, как известно, понижается с ростом высоты, тогда как барометрическая формула получена нами в предположении постоянства температуры на всех высотах.

Пользуясь барометрической формулой (8.2), также можно определить постоянную Больцмана  $k$ , но точность в этом случае невелика именно из-за температурной поправки.

Так как давление газа, как мы видели раньше, пропорционально числу молекул  $n$  в единице объема ( $p = nkT$ ), то формула (8.2) выражает также закон убывания плотности молекул с высотой:

$$n = n_0 e^{-\frac{mg}{kT}x}, \quad (8.3)$$

где  $n$  и  $n_0$  — число молекул в единице объема в точках, между которыми разность высот равна  $x$ . Эта формула, так же как и формула (8.2а), показывает, что атмосфера Земли должна простирается до бесконечности.

При выводе барометрической формулы (8.2) или (8.3) мы предполагали, что ускорение силы тяжести  $g$  постоянно, т. е. не зависит от высоты  $x$ . На этом основании мы при интегрировании уравнения (8.1) вынесли  $g$  за знак интеграла. Такое упрощение приемлемо для сравнительно небольших значений  $x$  (порядка десятков километров). При больших высотах необходимо принять во внимание, что ускорение силы тяжести убывает по мере удаления от поверхности Земли. Действительно, из закона всемирного тяготения следует, что на расстоянии  $r$  от центра Земли ускорение силы тяжести

$$g(r) = \gamma \frac{M}{r^2} = \gamma \frac{M}{(r_0 + x)^2},$$

где  $\gamma$  — постоянная гравитации (в системе СИ она имеет значение  $\gamma = 6,67 \cdot 10^{-11}$  Н·м<sup>2</sup>/кг<sup>2</sup>, а в СГС  $\gamma = 6,67 \cdot 10^{-8}$  дин·см<sup>2</sup>/г<sup>2</sup>);  $M$  — масса Земли и  $r_0$  — радиус Земли. Поэтому уравнение (8.1) должно быть переписано в виде:

$$\frac{dp}{p} = -\gamma \frac{Mm}{kT} \frac{dx}{(r_0 + x)^2}.$$

После интегрирования получаем:

$$\ln p = \gamma \frac{Mm}{kT} \frac{1}{r_0 + x} + \ln C$$

или

$$\begin{aligned} p &= C \exp\left(\gamma \frac{Mm}{kT} \frac{1}{r_0 + x}\right) = C \exp\left(\gamma \frac{M}{r_0^2} \frac{m}{kT} \frac{r_0^2}{r_0 + x}\right) = \\ &= C \exp\left(\frac{mg}{kT} \frac{r_0^2}{r_0 + x}\right)^{1)}. \end{aligned} \quad (8.4)$$

Постоянная интегрирования  $C$  определяется из условия, что при  $x = 0$  давление  $p = p_0$ . Подставив эти значения  $x$  и  $p$  в (8.4), получаем:

$$C = p_0 e^{-\frac{mgr_0}{kT}},$$

<sup>1)</sup> Здесь применена форма записи экспоненциальной функции  $e^A$ , обычная в случаях, когда показатель степени  $A$  представляет собой громоздкое выражение.



и окончательно зависимость давления от высоты имеет вид:

$$p = p_0 \exp \left[ -\frac{mgr_0}{kT} \left( 1 - \frac{r_0}{r_0 + x} \right) \right]. \quad (8.5)$$

Из этой формулы следует парадоксальный, на первый взгляд, результат, что даже на бесконечном удалении от Земли, т. е. при  $x \rightarrow \infty$ , давление не равно нулю:

$$p_\infty = p_0 e^{-\frac{mgr_0}{kT}}.$$

Это значит, что атмосфера Земли (как и других планет) должна была бы простирается до бесконечности и нигде плотность газа не должна быть равна нулю. Так как это физически невозможно (число молекул конечное, а объем Вселенной бесконечен), то необходимо предположить, что атмосфера Земли не находится в равновесном состоянии. Неравновесность состояния заключается в том, что атмосферный газ непрерывно рассеивается в мировое пространство. Это, однако, не привело (и в течение многих миллиардов лет не приведет) к потере Землей своей атмосферы, так как лишь ничтожная доля частиц воздуха покидает атмосферную оболочку Земли. Но такое состояние могло привести, например, к потере атмосферы Луной, если она когда-либо в прошлом обладала (об этом более подробно см. ниже).

**Опыт Перрена.** Формула (8.3) была использована Перреном для опытной проверки барометрической формулы и для определения постоянной Больцмана (или, что то же, числа Авогадро).

Перрен использовал тот факт, что, как показали его опыты с броуновским движением, небольшие взвешенные частицы можно трактовать как невзаимодействующие молекулы очень больших размеров. Поэтому можно ожидать, что частицы типа броуновских, взвешенные в жидкости и подверженные действию силы тяжести, будут распределяться по высоте так же, как молекулы газа, т. е. по закону (8.3).

Перрен приготовил эмульсии (эмульсия состоит из двух несмешивающихся жидкостей, из которых одна образует мелкие капельки, взвешенные в другой), содержавшие частицы почти одинакового размера и приблизительно шарообразной формы. С помощью микроскопа с очень малой глубиной резкости, установленного вертикально (рис. 9), наблюдалось распределение взвешенных частиц по высоте.

Для этого микроскоп фокусировался на слои эмульсии на разных высотах (глубинах). В поле зрения микроскопа оказывались частицы в слое глубиной не более 0,001 мм и совсем не были видны частицы, лежащие выше и ниже. Число частиц в поле зрения было невелико,

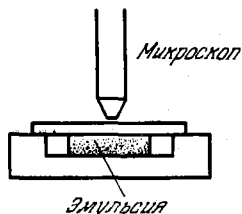


Рис. 9.

так что их можно было сосчитать. Число это, очевидно, пропорционально числу частиц  $n$  в единице объема. Измерения производились многократно и определялось среднее из многих измерений. Общее число сосчитанных частиц в некоторых сериях опытов достигало многих тысяч. Эти измерения показали, что концентрация частиц действительно убывает с высотой по экспоненциальному закону, выраженному формулой (8.3), в которой, однако, учтена потеря веса частицы по закону Архимеда.

Если масса частицы равна  $m$ , то вес ее с учетом подъемной силы Архимеда равен:

$$mg \left( 1 - \frac{\rho}{\rho_0} \right),$$

где  $\rho_0$  — плотность вещества частицы, а  $\rho$  — плотность жидкости, в которой она взвешена. Формула (8.3) примет поэтому вид:

$$n = n_0 \exp \left[ - \frac{mg \left( 1 - \frac{\rho}{\rho_0} \right)}{kT} x \right]. \quad (8.6)$$

Из (8.6) следует, что если сосчитать число частиц  $n_1$  и  $n_2$  в поле зрения микроскопа в двух слоях эмульсии  $x_1$  и  $x_2$ , то из отношения

$$\frac{n_1}{n_2} = \exp \left[ - \frac{mg \left( 1 - \frac{\rho}{\rho_0} \right)}{kT} (x_1 - x_2) \right] \quad (8.7)$$

нетрудно определить постоянную Больцмана  $k$ , если измерить массу частиц  $m$ , их плотность  $\rho_0$ , плотность жидкости  $\rho$  и температуру  $T$ . Последние две величины измеряются общеизвестными методами. Трудно было измерить массу и плотность частиц эмульсии вследствие их малых (микроскопических!) размеров.

Плотность вещества частиц Перрен определил, измерив массу и объем эмульсии. Для этого сначала взвешиванием определялась масса воды  $M_0$ , заполняющей определенный сосуд (пикнометр). Отсюда определялся объем пикнометра  $M_0/\rho_1$  (здесь  $\rho_1$  — плотность воды). Затем определялась масса  $M$  эмульсии (в воде), заполняющей тот же пикнометр. После этого пикнометр с эмульсией помещался в печь, где жидкость полностью испарялась; пикнометр снова взвешивался, в результате чего определялась масса  $M_2$  частиц в эмульсии. Из этих измерений определяется объем воды в эмульсии.

$$V_{\text{воды}} = (M_1 - M_2)/\rho_1,$$

объем частиц эмульсии

$$V_{\text{эм}} = \frac{M_0}{\rho_1} - \frac{M_1 - M_2}{\rho_1}$$

и, следовательно, плотность  $\rho_0$  вещества частиц:

$$\rho_0 = \frac{M_2}{V_{\text{эм}}} = \frac{M_2 \rho_1}{M_0 - M_1 + M_2}.$$

Радиус частиц эмульсии, которые были почти правильными шариками, Перрен определял, измеряя скорость  $v$  их падения в эмульсии, заполняющей капиллярную трубку. На шарик радиусом  $a$ , падающий со скоростью  $v$  в жидкости, вязкость которой  $\eta$ , действует сила трения, направленная вертикально вверх, равная

$$F = 6\pi\eta av.$$

Кроме того, на падающий шарик действует направленная вверх архимедова сила, равная

$$\frac{4}{3} \pi a^3 \rho g,$$

где  $\rho$  — плотность жидкости, и, конечно, сила тяжести

$$mg = \frac{4}{3} \pi a^3 \rho_0 g;$$

$\rho_0$  — плотность вещества шарика. Результирующая двух последних сил

$$F_1 = \frac{4}{3} \pi a^3 (\rho_0 - \rho) g$$

вызывает движение шарика с ускорением  $g$ , направленным вниз ( $\rho_0 > \rho$ ). Но по мере увеличения скорости шарика растет сила трения  $F$ , которая тормозит его. В результате установится такая постоянная скорость движения шарика, при которой

$$6\pi\eta av = \frac{4}{3} \pi a^3 (\rho_0 - \rho) g. \quad (8.8)$$

Именно эту скорость измерял Перрен. Из формулы (8.8) определяют радиус частицы и соответственно ее масса:

$$a = \sqrt{\frac{9\eta v}{2g(\rho_0 - \rho)}}, \quad m = \frac{4}{3} \pi a^3 \rho_0.$$

Таким образом, все величины, входящие в (8.7), поддаются измерению.

После логарифмирования (8.7) формула для вычисления постоянной Больцмана  $k$  имеет вид:

$$k = \frac{m \left(1 - \frac{\rho}{\rho_0}\right) g (x_2 - x_1)}{T \ln(n_1/n_2)}.$$

Полученное из опытов Перрена значение  $k$  несколько меньше принятого теперь значения. Позже, другими исследователями, этим же методом было получено более точное значение.

### § 9. Закон Больцмана

Полученная выше барометрическая формула относится к случаю, когда газ находится под действием силы тяжести. Величина  $mgx$  в формуле (8.3)

$$n = n_0 e^{-\frac{mg}{kT} x}$$

представляет собой потенциальную энергию молекулы на высоте  $x$ . Можно поэтому сказать, что формула (8.3) дает нам число частиц  $n$ , энергия которых  $U = mgx$ , если число частиц с энергией, равной нулю, равно  $n_0$  (высота  $x$  отсчитывается от нуля). Нет никаких оснований считать, что поведение газа существенно изменится, если вместо силы тяжести на него будет действовать какая-либо другая сила, а выражение для энергии будет иметь другой вид. Если газ находится в каком-нибудь силовом поле, так что его частицы обладают некоторой потенциальной энергией, то число частиц, обладающих заданной энергией  $U$ , определяется формулой

$$n = n_0 e^{-\frac{U}{kT}}. \quad (9.1)$$

Формула (9.1) называется *формулой Больцмана*. Она позволяет определить долю частиц, которые в условиях теплового равновесия обладают энергией  $U$ :

$$\frac{n}{n_0} = e^{-\frac{U}{kT}}. \quad (9.2)$$

Из формулы (9.2) видно, что доля  $n/n_0$  частиц с данной энергией  $U$ , кроме величины этой энергии, зависит только от температуры. Это позволяет трактовать и самую температуру несколько иначе, а именно как величину, от которой зависит, как распределяются частицы по энергиям.

При данной температуре доля молекул, обладающих той или иной энергией  $U$ , зависит от значения  $U$  и быстро уменьшается с ростом  $U$ . Это значит, что доля молекул с очень большой энергией всегда очень мала. И чем ниже температура, тем быстрее  $n/n_0$  убывает с ростом  $U$ .

### § 10. Понятие о вероятности

Закон Больцмана, как и барометрическую формулу, удобно трактовать с несколько иной точки зрения, пользуясь понятием *вероятности*.

К этому термину, в отличие от «достоверности», «определенности», мы прибегаем в тех случаях, когда идет речь о случайных событиях, т. е. таких, условия наступления которых по тем или иным причинам

неизвестны и которые поэтому нельзя заранее с уверенностью предсказать.

Приобретая, например, билет в трамвае, мы обычно заранее не знаем, будет ли его номер четным или нечетным. Поэтому такое «событие», как приобретение билета именно с четным номером, можно считать событием случайным. Если мы, например, приобретем (разумеется, не в одну покупку) 10 билетов, то в их числе могут оказаться и три, и шесть, и восемь билетов с четными номерами. Но может случиться и так, что среди них не окажется ни одного четного, или, наоборот, четными окажутся все 10 билетов.

Однако в этой кажущейся полнейшей произвольности есть и определенная закономерность. Она заключается в том, что, если повторять опыт (покупки билетов) достаточно большое число раз, то приблизительно в половине случаев билет будет иметь четный номер. И чем больше будет число таких «опытов», тем ближе к половине будет доля билетов с четными номерами. В таком случае и говорят, что *вероятность* приобретения билета с четным номером равна  $1/2$ .

Точно так же, бросая много раз монету, мы можем быть уверены, что приблизительно в половине случаев она упадет обращенной вверх стороной с гербом. И это будет тем вероятнее, чем больше будет число бросаний.

Эти и другие подобные им опыты позволяют нам дать следующее определение вероятности: *вероятностью события называется предел, к которому стремится отношение числа опытов, приводящих к его осуществлению, к общему числу опытов при беспредельном увеличении последнего.*

Если из  $N$  опытов (или наблюдений)  $N'$  приводят к реализации интересующего нас события, то вероятность  $W$  этого события выражается формулой:

$$W = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N'}{N}.$$

В рассмотренном нами случае с номерами билетов вероятность четного номера равна  $1/2$ . Такова же, конечно, и вероятность нечетного номера. Сумма этих двух вероятностей равна единице. Она очевидно дает нам вероятность «события», заключающегося в том, что билет будет иметь или четный, или нечетный номер. Но такое событие неизбежно, так что вероятность, равная единице, означает достоверность. Наоборот, если какое-то событие невозможно (например, полное отсутствие номера), то его вероятность равна нулю.

В примере с билетами (так же как и с бросанием монет) «опыт» (покупка билета) может привести к одному из двух исходов: номер билета может быть четным или нечетным, и оба эти исхода являются равновероятными. Но так бывает не всегда. Например, из того факта, что при выстреле в цель возможно лишь два исхода — попадание или промах, не следует, что вероятность попадания равна

$\frac{1}{2}$ , так как попадание и промах не являются равновероятными результатами выстрела. И если будет произведено очень много выстрелов, то отношение числа попаданий к числу выстрелов едва ли будет равно половине: у искусного стрелка, снабженного хорошо пристрелянным оружием, оно будет близким к единице, у плохого оно может мало отличаться от нуля. Однако, хотя вероятности каждого из двух возможных исходов выстрела и не равны  $\frac{1}{2}$ , их сумма (для данного стрелка) и в этом случае равна единице: о том, что выстрел приведет к какому-то исходу — попаданию или промаху, можно утверждать с полной определенностью!

**Теорема сложения вероятностей.** Рассмотрим теперь еще один пример, который позволит нам сформулировать одно из важных положений теории вероятностей и, кроме того, дать еще одно определение самой величины вероятности. Оно будет нам полезно в дальнейшем.

Пусть в ящике лежат 20 вполне одинаковых по своим размерам и весу гладких шаров и пусть 5 из них покрашены в белый цвет, а остальные — в черный. Если мы теперь извлечем из ящика один шар, то ясно, что, поскольку во всем, кроме цвета, шары друг от друга не отличаются, вероятность вынуть один какой-нибудь шар равна вероятности вынуть любой другой. Для каждого шара, который мы пожелали бы как-нибудь отметить, вероятность быть вынутым равна, очевидно,  $\frac{1}{20}$ .

Посмотрим теперь, какова вероятность того, что будет вынут белый шар? Так как для каждого шара (все равно, белого или черного) вероятность быть вынутым равна  $\frac{1}{20}$ , а всего белых шаров пять (и нам все равно, какой из них будет вынут), то искомая вероятность равна сумме вероятностей для всех белых шаров:

$$W = \frac{1}{20} + \frac{1}{20} + \frac{1}{20} + \frac{1}{20} + \frac{1}{20} = \frac{5}{20}.$$

Этот результат выражает одно из важных положений теории вероятностей — теорему сложения вероятностей, которая гласит: *если  $W_1$ ,  $W_2$ ,  $W_3$  и т. д. — вероятности нескольких исключających друг друга событий, то вероятность того, что осуществится какое-нибудь одно из них, равна сумме вероятностей всех этих событий.*

Значит, сумма вероятностей нескольких событий дает нам вероятность того, что наступит или одно событие, или другое, или третье и т. д. При этом предполагается, что эти события, или хотя бы два из них, не могут произойти одновременно. Так, в нашем примере  $\frac{5}{20}$  — это вероятность того, что будет вынут один из белых шаров, а так как операция извлечения шара производится только один раз, то если вынут один какой-нибудь белый шар, то не может быть вынут никакой другой.

Приведенный пример позволяет дать новое определение вероятности, несколько отличающееся от прежнего. Мы нашли, что

вероятность того, что будет вынут белый шар, равна  $\frac{5}{20}$ . Но число 20 — это число всех возможных исходов операции извлечения шара, а число 5 — это число случаев (из возможных 20), благоприятствующих наступлению данного события — появлению белого шара. Это и позволяет определить вероятность данного события как *отношение числа случаев, благоприятствующих его наступлению, к общему числу возможных случаев, если все случаи равновозможны*.

Это определение вероятности принадлежит Лапласу. Оно, как легко видеть, не противоречит прежнему определению. Для приведенного только что определения вероятности существенно, чтобы все случаи были равновозможны, равновероятны. Именно так обстоит дело в нашем примере с шарами.

При физических применениях теории вероятностей обычно тоже приходится иметь дело с равновероятными событиями.

Вернемся теперь к формуле закона Больцмана (9.2). Из того, что здесь было сказано о вероятности, ясно, что величина  $n/n_0$  в этой формуле как раз и имеет смысл вероятности. Ведь любая из  $n_0$  молекул может обладать потенциальной энергией  $U$ . Значит,  $n_0$  — это общее число возможных случаев. В действительности же энергией  $U$  обладают  $n$  молекул. Следовательно,  $n$  — это число, которое мы раньше называли числом «благоприятствующих» случаев. Поэтому отношение  $n/n_0$ , которое мы называли (и с полным основанием) долей молекул, обладающих энергией  $U$ , есть в то же время и вероятность того, что любая из  $n_0$  молекул обладает такой энергией.

**Теорема умножения вероятностей.** Нам остается изложить еще одно важное положение теории вероятностей — теорему умножения вероятностей. Она относится к случаю, когда определяется вероятность *сложного* события, состоящего в совмещении двух или больше независимых событий. События называются независимыми, если вероятность любого из них не зависит от того, наступит или не наступит любое другое.

Обращаясь к прежним примерам с билетами и стрелком, мы можем, например, поставить такую задачу: какова вероятность того, что стрелок, отправляясь к стрельбищу на трамвае, приобретет билет с четным номером, а вслед затем его первый выстрел увенчается попаданием? Ясно, что эти два события являются независимыми.

Допустим, что для нашего стрелка вероятность  $W_1$  попадания равна 0,8. Это значит, что в среднем из 10 посещений стрельбища он в восьми случаях первым выстрелом попадает в цель. Но при этом только в половине из них он приобретет в то же время билет с четным номером, так как вероятность  $W_2$  получить четный билет равна  $\frac{1}{2}$ . Значит, искомая вероятность  $W_{12}$  сложного события — совпадения четного номера и успешного выстрела — равна произведению вероятностей каждого из них:

$$W_{12} = W_1 W_2 = 0,8 \cdot 0,5 = 0,4.$$

*Вероятность совмещения двух или нескольких независимых событий равна произведению вероятностей каждого из них в отдельности.*

**Вероятность и средние значения величин.** В предыдущих параграфах мы уже неоднократно пользовались средними значениями различных физических величин, характеризующих движение молекул: средней скоростью, средней энергией и т. д. Мы прибегали к этому приему описания молекулярных систем потому, что при большом числе частиц, из которых они состоят, нет ни возможности, ни необходимости рассматривать величины, относящиеся к каждой из них в отдельности. Как мы видели, использование средних значений величин не помешало нам получить вполне точные законы, как, например, уравнение состояния идеального газа.

Нетрудно видеть, что средние значения физических величин тоже тесно связаны с понятием вероятности.

В силу непрерывных беспорядочных движений частиц всякая молекулярная система в течение достаточно большого промежутка времени должна пройти через бесчисленный ряд состояний, сменяющих друг друга очень сложным образом из-за многочисленных молекулярных взаимодействий. В каждом из состояний наша система за длительное время побывает не один, а много раз.

Пусть требуется определить некоторую величину  $a$ , относящуюся к системе или к любой ее части. Для этого мы должны проделать (конечно, мысленно) множество наблюдений над системой в различных ее состояниях. Обозначим число таких наблюдений через  $N$ . Тогда окажется, что при  $N_1$  наблюдениях (из  $N$ ) мы найдем, что интересующая нас величина имеет значение  $a_1$ ;  $N_2$  наблюдений дадут для  $a$  значение  $a_2$ , и т. д. Среднее значение  $a$ , по определению, равно:

$$\bar{a} = \frac{N_1 a_1 + N_2 a_2 + N_3 a_3 + \dots}{N_1 + N_2 + N_3 + \dots} = \frac{\sum N_i a_i}{\sum N_i}.$$

Так как сумма  $\sum N_i = N_1 + N_2 + \dots$  равна общему числу наблюдений  $N$ , то

$$\bar{a} = \frac{N_1}{N} a_1 + \frac{N_2}{N} a_2 + \dots = \sum \frac{N_i}{N} a_i.$$

Но  $N_i/N$ , т. е. отношение числа наблюдений, при которых величина  $a$  имеет значение  $a_i$ , к общему числу наблюдений  $N$ , есть вероятность этого значения. Точно так же  $N_2/N$  — это вероятность того, что значение  $a$  равно  $a_2$ , и т. д. Следовательно, *среднее значение величины  $a$  равно сумме произведений отдельных ее значений на соответствующие вероятности:*

$$\bar{a} = W_1 a_1 + W_2 a_2 + W_3 a_3 + \dots = \sum W_i a_i.$$



Мы уже отмечали, что законы молекулярной физики имеют всегда вероятностный характер, но из-за этого они ничего не теряют в своей точности и определенности. Происходит это потому, что для всякой системы, находящейся в неизменных внешних условиях, физические величины, описывающие ее, как оказывается, тоже практически постоянны и равны их средним значениям. В таких случаях говорят, что система находится в состоянии равновесия. Более подробно этот вопрос будет рассмотрен ниже.

### § 11. Понятие о распределении. Функция распределения

В основные уравнения кинетической теории идеальных газов входит, как мы знаем, средняя кинетическая энергия молекул, которая в свою очередь определяется их средней квадратичной скоростью. Смысл средней квадратичной скорости заключается в том, что это — та скорость, которой должны были бы обладать все молекулы (если бы величины их скоростей были одинаковы, а направления равновероятны), чтобы давление газа было тем, каким оно в действительности является. На самом деле, однако, скорости молекул не одинаковы, и мы это даже принимали во внимание при выводе основного уравнения. На это указывают и опытные факты.

Так, например, в опытах Штерна, в которых измерялась скорость молекул, смещенная полоска оказывалась не резкой, а размытой из-за того, что молекулы с разными скоростями попадали в разные места мишени. Об этом свидетельствует и рассмотренный в § 8 закон распределения молекул по высоте в поле тяжести (барометрическая формула). Если бы все молекулы имели одинаковые скорости, распределение было бы совсем иным. В самом деле, представим себе, что все молекулы, находящиеся у поверхности Земли, имеют одинаковые скорости, вертикальная составляющая которых равна  $u$ . Эти молекулы поднялись бы до высоты  $x$ , определяемой условием

$$\frac{mu^2}{2} = mgx,$$

т. е. до высоты

$$x = u^2/2g,$$

после чего они вернулись бы к Земле с первоначальной кинетической энергией, т. е. они вели бы себя так же, как ведет себя любое брошенное вверх тело. При таких условиях атмосфера имела бы на высоте  $x$  резкую границу, за пределами которой ее не было бы. Опыт же показывает, что атмосфера резкой границы не имеет, ее плотность убывает с высотой в соответствии с барометрической формулой. Предположение о равенстве скоростей всех молекул противоречит, таким образом, опыту.

Благодаря беспорядочным движениям молекул и их взаимным столкновениям молекулы газа каким-то образом распределяются

по скоростям, так что среди них имеются как очень быстрые, так и очень медленные. Несмотря на полную хаотичность молекулярных движений, несмотря на случайный характер столкновений и вызываемых ими изменений скорости молекул, их распределение по скоростям, как показывают теория и опыт, оказывается не случайным, не произвольным, а вполне определенным. На его характер не влияют ни столкновения между молекулами, ни даже внешние поля. Оно оказывается однозначным и единственно возможным. И это не только не противоречит представлению о хаотичности молекулярных движений, но именно ею и обусловлено.

Прежде чем приступить к выводу закона распределения молекул по скоростям, выясним сущность задачи о распределении. Определить распределение молекул по скоростям означает, как будто бы, определить число молекул, обладающих той или иной заданной скоростью. Однако в такой постановке вопрос не имеет смысла, так как вероятное число молекул, имеющих точно (математически точно!) заданную скорость, равно нулю. Ведь число различных значений скорости бесконечно большое. Число же молекул конечное. Поэтому число молекул, приходящихся на долю каждого произвольно заданного значения скорости, равно нулю. Вследствие этого вопрос должен быть сформулирован иначе: сколько молекул (или какая часть молекул) обладает скоростями, лежащими в некотором интервале вблизи заданной скорости?

Именно так всегда и ставятся статистические задачи. Если, например, требуется найти распределение населения страны по возрасту, то это не значит, что нужно определить вероятное число людей, имеющих тот или иной точно (математически точно) заданный возраст. Такой вопрос не имеет смысла, так как число различных значений возраста бесконечно большое, а число людей конечное. Можно лишь определить вероятное число людей, возраст которых лежит в определенном интервале значений. Когда в повседневной речи мы говорим, что такому-то человеку 18 лет, то мы не хотим этим сказать, что ему ровно 18 лет, 0 дней, 0 минут, 0 секунд. Наше утверждение означает лишь, что его возраст лежит в интервале между 18 и 19 годами. Точно так же, когда, например, Министерство просвещения, планируя работу школ в учебном году, интересуется числом детей семилетнего возраста, поступающих в школу, то оно интересуется не детьми, которым 1 сентября в 8 часов утра исполнится ровно 7 лет. Его на самом деле интересует число детей, чей возраст лежит между семью и восемью годами.

**Функция распределения.** Изучая распределение частиц по скоростям, мы тоже будем искать число частиц, скорости которых (или компоненты скорости) лежат в определенном интервале значений скорости (или компонент скорости).

Очевидно, что число  $\Delta n$  частиц в единице объема, скорости которых лежат в некотором интервале от  $v$  до  $v + \Delta v$ , тем больше, чем

больше интервал, т. е.  $\Delta n \sim \Delta v$ , или

$$\Delta n = a \Delta v, \quad (11.1)$$

где  $a$  — коэффициент пропорциональности.

Ясно также, что  $\Delta n$  зависит и от самой скорости, так как в одинаковых по величине интервалах, но при различных абсолютных значениях скорости, число частиц будет различным, как не одинаково, например, число людей в интервале возрастов от 99 до 100 лет и от 30 до 31 года, хотя размеры интервалов в обоих случаях одинаковы. Это значит, что в формуле (11.1) коэффициент пропорциональности должен быть функцией скорости:

$$a = f(v).$$

Наконец, величина  $\Delta n$  должна быть также пропорциональна числу частиц  $n$  в единице объема. Поэтому формула для  $\Delta n$  должна иметь вид:

$$\Delta n = n f(v) \Delta v.$$

Ее обычно записывают в таком виде:

$$\frac{\Delta n}{n} = f(v) \Delta v. \quad (11.2)$$

Величина  $\frac{\Delta n}{n}$  в этой формуле представляет собой долю частиц в единице объема газа, скорости которых лежат в интервале от  $v$  до  $v + \Delta v$ .

Функция  $f(v)$  называется *функцией распределения*. Нашей задачей и является найти вид этой функции. Смысл ее ясен из формулы (11.2). В самом деле,

$$f(v) = \frac{\Delta n}{n} \quad \text{при} \quad \Delta v = 1.$$

Это значит, что  $f(v)$  равна доле частиц, скорости которых заключены в *единичном* интервале скоростей вблизи скорости  $v$ .

Переходя к пределу, можно формулу (11.2) переписать в виде:

$$\frac{dn}{n} = f(v) dv. \quad (11.3)$$

Из того, что говорилось выше о вероятности, следует, что величина  $\frac{dn}{n}$  в формуле (11.3) имеет смысл вероятности: это вероятность того, что любая из молекул газа, содержащихся в единице его объема, обладает скоростью, лежащей в интервале  $dv$  вблизи скорости  $v$ . Величине же функции распределения  $f(v)$  можно приписать смысл вероятности любой молекуле газа в единице его объема иметь

скорость, заключенную в *единичном* интервале вблизи скорости  $v$ . Ее называют поэтому *плотностью вероятности*.

Полученная ранее барометрическая формула обязана своим видом тому, что скорости молекул не одинаковы, а определенным образом распределены по скоростям. Характер этого распределения как раз и зависит от вида функции  $f(v)$ . Пользуясь уже известной барометрической формулой, мы и определим вид функции распределения, приводящей к зависимости (8.3) плотности молекул от высоты:

$$n = n_0 e^{-\frac{mg}{kT} x}.$$

Заметим, что функция распределения может быть найдена и другими путями. Максвелл получил ее (1859 г.) из соображений, основанных на теории вероятностей. Больцман (1877 г.) вывел эту функцию из рассмотрения столкновений газовых молекул, благодаря которым и устанавливается распределение. Как следствие этой формулы может быть получена и барометрическая формула. Мы же для простоты расчета воспользуемся уже выведенной барометрической формулой, чтобы найти закон распределения.

## § 12. Распределение молекул по компонентам скорости

Представим себе сосуд с газом, помещенный в пустое пространство в поле тяжести. Газ внутри сосуда находится в равновесии и его молекулы каким-то образом распределены по скоростям. Это распределение нам и требуется найти. Если в какой-то момент времени сосуд разбить, то молекулы газа станут двигаться по всем направлениям, в частности и вверх — против направления силы тяжести. Наличие силы тяжести и поможет нам найти то распределение, которое существовало в газе до того, как сосуд был разбит.

Направим одну из координатных осей, например ось  $Z$ , по вертикали с началом отсчета в том месте, где находится сосуд. Ясно, что сила тяжести влияет только на  $z$ -компоненту скорости молекул, так что будем искать распределение молекул не по скоростям, а по значениям составляющей скорости  $v_z$ .

Движение молекул вверх вдоль оси  $Z$  сопровождается уменьшением  $z$ -компоненты их скорости. Если, например, у некоторой молекулы на некоторой начальной высоте  $z_0$  эта компонента была  $v_{z0}$ , то на высоте  $z$  справедливо соотношение закона сохранения энергии:

$$\frac{mv_{z0}^2}{2} = \frac{mv_z^2}{2} + mgz, \quad (12.1)$$

где  $v_z$  — значение  $z$ -компоненты скорости на высоте  $z$ . Ясно, что те молекулы, у которых кинетическая энергия  $\frac{mv_{z0}^2}{2} \leq mgz$ , не могут

подняться до высоты, большей чем  $z$ . Для них наивысшая точка подъема  $z$  определяется равенством  $z = v_z^2/2g$ . На этой высоте у таких молекул  $v_z$  становится равной нулю, после чего они падают, ускоряясь, как всякое тело, брошенное вертикально вверх.

Выделим на некоторой произвольной высоте  $z$  слой газа высотой  $dz$  с площадью основания, равной единице (рис. 10). Газ в этом слое

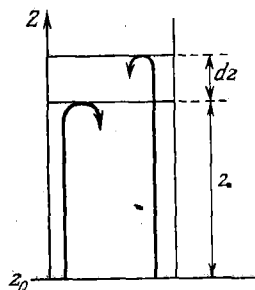


Рис. 10.

состоит из движущихся молекул. Это молекулы, проходящие через него снизу вверх и сверху вниз (напомним, что нас интересуют только составляющие скоростей молекул по оси  $Z$ ). Разница между молекулами, приходящими снизу и сверху, в том, что молекулы, приходящие снизу, имеют  $z$ -компоненты скоростей, которые по модулю непременно превышают значение  $\sqrt{2gz}$ , в то время как молекулы, приходящие сверху, могут иметь  $z$ -компоненты скорости любых значений, от 0 до  $\infty$ .

В условиях равновесия, когда число молекул в слое должно быть постоянным, число молекул, проходящих сверху вниз, должно быть равно числу молекул, проходящих снизу вверх.

На высоте  $z_0$  число молекул в единице объема с  $z$ -компонентами скорости, лежащими в интервале от  $v_{z_0}$  до  $v_{z_0} + dv_{z_0}$ , определяется равенством

$$dn_{z_0} = n_{z_0} f(v_{z_0}) dv_{z_0}.$$

В единицу времени наш слой на высоте  $z$  пересекают  $n_{z_0} v_{z_0} f(v_{z_0}) dv_{z_0}$  таких молекул (см. стр. 21). Общее же число молекул, пересекающих слой снизу вверх (обозначим это число через  $N_{\uparrow}$ ), равно

$$N_{\uparrow} = \int_{\sqrt{2gz}}^{\infty} n_{z_0} v_{z_0} f(v_{z_0}) dv_{z_0} = n_{z_0} \int_{\sqrt{2gz}}^{\infty} v_{z_0} f(v_{z_0}) dv_{z_0}.$$

Таким же образом мы получим, что число молекул, пересекающих слой сверху вниз ( $N_{\downarrow}$ ), равно

$$N_{\downarrow} = \int_0^{\infty} n_z v_z f(v_z) dv_z = n_z \int_0^{\infty} v_z f(v_z) dv_z.$$

При равновесии, как указывалось,  $N_{\uparrow}$  и  $N_{\downarrow}$  должны быть равны друг другу,

$$n_{z_0} \int_{\sqrt{2gz}}^{\infty} f(v_{z_0}) v_{z_0} dv_{z_0} = n_z \int_0^{\infty} f(v_z) v_z dv_z.$$

Разделив обе части этого равенства на  $n_{z_0}$  и имея в виду, что согласно барометрической формуле  $\frac{n_z}{n_{z_0}} = e^{-\frac{mgz}{kT}}$ , получаем:

$$\int_{\sqrt{2gz}}^{\infty} f(v_{z_0}) v_{z_0} dv_{z_0} = e^{-\frac{mgz}{kT}} \int_0^{\infty} f(v_z) v_z dv_z. \quad (12.2)$$

Из закона сохранения энергии (12.1) дифференцированием получаем (имея в виду, что значение  $z$  фиксировано):

$$v_{z_0} dv_{z_0} = v_z dv_z.$$

Заменим под интегралом в левой части равенства (12.2) значение  $v_{z_0} dv_{z_0}$  на равное ему значение  $v_z dv_z$ . При этом нижний предел интегрирования нужно заменить нулем, так что

$$\int_0^{\infty} f(v_{z_0}) v_z dv_z = e^{-\frac{mgz}{kT}} \int_0^{\infty} f(v_z) v_z dv_z.$$

Отсюда следует, что  $f(v_{z_0}) = f(v_z) e^{-\frac{mgz}{kT}}$ , или

$$f(v_z) = f(v_{z_0}) e^{\frac{mgz}{kT}}. \quad (12.3)$$

Имея в виду формулу закона сохранения энергии (12.1), нетрудно видеть, что равенство (12.3) может быть справедливым, если только

$$f(v_z) = A e^{-\frac{mv_z^2}{2kT}} \quad \text{и} \quad f(v_{z_0}) = A e^{-\frac{mv_{z_0}^2}{2kT}},$$

где  $A$  — некоторая постоянная. Чтобы в этом убедиться, достаточно подставить эти функции в формулу (12.3), принимая во внимание (12.1). При любом другом виде функции распределения уравнение (12.3) не будет совместимо с законом сохранения энергии.

Итак, функция распределения молекул по составляющим скорости по оси  $Z$  имеет вид

$$f(v_z) = A e^{-\frac{mv_z^2}{2kT}}. \quad (12.4)$$

Число молекул в единице объема,  $z$ -компоненты которых лежат в интервале от  $v_z$  до  $v_z + dv_z$ , выражается теперь формулой

$$dn = n A e^{-\frac{mv_z^2}{2kT}} dv_z, \quad \text{или} \quad \frac{dn}{n} = A e^{-\frac{mv_z^2}{2kT}} dv_z.$$

Как уже указывалось,  $\frac{dn}{n}$  представляет собой вероятность того, что  $z$ -компонента скорости любой молекулы газа равна  $v_z$  с точностью до  $dv_z$ .

Нам остается еще определить постоянную  $A$ , входящую в функцию распределения. Для этого достаточно проинтегрировать  $\frac{dn}{n}$  по всем возможным значениям  $v_z$  от  $-\infty$  до  $+\infty$ <sup>1)</sup>. Тогда мы получим вероятность того, что молекула газа обладает скоростью с каким-то значением  $z$ -компоненты. А такая вероятность равна единице, так как о любой молекуле можно с достоверностью утверждать, что она обладает какой-то  $z$ -компонентой скорости (значение  $v_z = 0$  ничем не хуже всякого другого!). Таким образом,

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{dn}{n} = A \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{mv_z^2}{2kT}} dv_z = 1,$$

откуда

$$A = \left( \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{mv_z^2}{2kT}} dv_z \right)^{-1}.$$

Для вычисления этого интеграла введем новую переменную  $x^2 = mv_z^2/2kT$ . Тогда

$$v_z = \sqrt{\frac{2kT}{m}} x \quad \text{и} \quad dv_z = \sqrt{\frac{2kT}{m}} dx.$$

Поэтому

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{mv_z^2}{2kT}} dv_z = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx.$$

Известно, что  $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi}$ . Следовательно,

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{mv_z^2}{2kT}} dv_z = \sqrt{\frac{2\pi kT}{m}}.$$

А интересующая нас постоянная  $A$  в уравнении (12.4) равна

$$A = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2}.$$

<sup>1)</sup> Возможные скорости молекул не простираются, конечно, от  $-\infty$  до  $+\infty$ . Естественным пределом значений скоростей молекул является, во всяком случае, скорость света ( $3 \cdot 10^8$  м/с). Поэтому может показаться, что интегрирование функции  $\exp(-mv_z^2/2kT)$  в пределах от  $-\infty$  до  $+\infty$  ошибочно.

В действительности принятие именно этих пределов интегрирования к ошибке не приводит. Это объясняется тем, что функция  $\exp(-mv_z^2/2kT)$  очень быстро убывает с увеличением значения  $v_z$ . Так, уже при сравнительно малых значениях  $v_z$ , при которых  $mv_z^2/2kT \approx 5$ , значение этой функции составляет около 1% от ее значения при  $v_z = 0$ , при котором оно равно единице.

Выражение же для функции распределения принимает вид:

$$f(v_z) = \frac{dn}{n dv_z} = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} e^{-\frac{mv_z^2}{2kT}} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT}\right)^{1/2} e^{-\frac{mv_z^2}{2kT}}. \quad (12.5)$$

Графически эта функция имеет вид, изображенный на рис. 11. Из графика видно, что функция  $f(v_z)$  стремится к нулю при  $v_z \rightarrow \infty$ . Но доля молекул с  $z$ -компонентой скорости, равной нулю, не равна нулю. Как видно из формулы (12.5) и из кривой рис. 11, доля молекул,  $z$ -компоненты скоростей которых близки к нулю, равна  $A$  (в этом и состоит физический смысл этой постоянной). С повышением температуры доля таких молекул уменьшается.

Функцию распределения молекул по составляющим скорости мы получили, рассматривая газ в поле силы тяжести. Напомним, что это не значит, что вид распределения молекул по составляющим скорости как-то связан с действием силы тяжести или что именно сила тяжести и создает это распределение. Как уже указывалось, барометрическая формула, которой мы воспользовались при выводе, сама является следствием распределения молекул по скоростям. Роль силы тяжести в нашем выводе состояла только в том, что она «проявила» существовавшее в газе распределение. То, что сила тяжести не играет роли в установлении распределения, видно уже из того, что в функцию распределения не входит величина  $g$ , характеризующая силу тяжести.

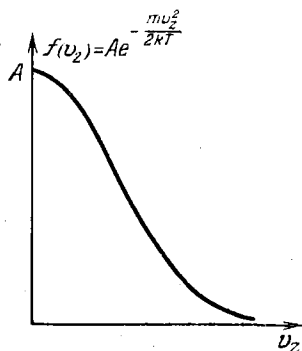


Рис. 11.

### § 13. Распределение молекул по скоростям

Полученное только что выражение для функции распределения молекул газа по  $z$ -компонентам скоростей

$$\frac{dn_z}{n dv_z} = A e^{-\frac{mv_z^2}{2kT}}$$

не может быть «привилегией» именно  $z$ -компоненты скорости. Очевидно, что совершенно такие же выражения должны определять и распределения молекул по другим компонентам скоростей, так что

$$\frac{dn_x}{n dv_x} = A e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}}, \quad \frac{dn_y}{n dv_y} = A e^{-\frac{mv_y^2}{2kT}}.$$



Теперь мы можем найти и вероятность того, что скорость молекулы удовлетворяет одновременно трем условиям:

- 1) ее составляющая по оси  $X$  лежит в пределах от  $v_x$  до  $v_x + dv_x$ ;
- 2) составляющая по оси  $Y$  лежит в пределах от  $v_y$  до  $v_y + dv_y$ ;
- 3) составляющая по оси  $Z$  лежит в пределах от  $v_z$  до  $v_z + dv_z$ .

Значения составляющих скорости по каждой из осей координат не зависят от значений составляющих по другим осям. Поэтому вероятность того, что скорость молекулы одновременно удовлетворяет трем указанным условиям, есть вероятность сложного «события». А она, как мы знаем, равна произведению вероятностей каждого из событий в отдельности. Если мы обозначим через  $dn_{xyz}$  число молекул в единице объема газа, составляющие которых по осям координат лежат в пределах, указанных выше, то мы можем написать:

$$\frac{dn_{xyz}}{n} = A^3 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv_x dv_y dv_z,$$

где  $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$ . Отсюда

$$dn_{xyz} = nA^3 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv_x dv_y dv_z$$

или

$$dn_{xyz} = n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv_x dv_y dv_z. \quad (13.1)$$

Эта формула показывает, сколько молекул из числа находящихся в единице объема газа обладают скоростями, составляющие которых по осям координат лежат в интервалах между  $v_x$  и  $v_x + dv_x$ ,  $v_y$  и  $v_y + dv_y$ ,  $v_z$  и  $v_z + dv_z$ , т. е. обладают скоростью, лежащей в интервале, заданном и по величине, и по направлению. Этой формуле можно дать наглядное геометрическое толкование.

Представим себе, что мы собрали все молекулы единицы объема газа, компоненты скорости  $v$  которых заключены в указанных выше интервалах, и выпустили их. Через 1 секунду все они окажутся на расстоянии  $v$  от начального положения в параллелепипеде со сторонами  $dv_x$ ,  $dv_y$  и  $dv_z$ , т. е. в объеме  $d\omega = dv_x dv_y dv_z$ .

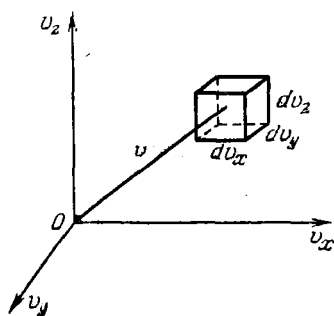


Рис. 12.

Это показано на рис. 12, на котором наш мысленный опыт представлен в своеобразной системе координат, по осям которой отложены составляющие  $v_x$ ,  $v_y$  и  $v_z$ . Число молекул, отнесенное к единице объема этого параллелепипеда (не путать с числом молекул

в единице объема-газа; здесь идет речь о единице объема в «пространстве» скоростей), согласно (13.1) равно

$$\frac{dn_{xyz}}{d\omega} = n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}}.$$

Величина эта не может, конечно, зависеть от направления вектора скорости  $\mathbf{v}$ . Поэтому нетрудно теперь найти и функцию распределения молекул по скоростям независимо от их направления. Действительно, если собрать вместе все молекулы единицы объема газа, скорости которых заключены в интервале от  $v$  до  $v + dv$  по всем направлениям, и выпустить их, то они, разлетаясь по всем направлениям, через 1 секунду окажутся равномерно распределенными в шаровом слое толщиной  $dv$  и радиусом  $v$  (рис. 13). Этот шаровой слой складывается из тех «параллелепипедов», о которых говорилось выше. Число молекул в единице объема этого слоя (его, опять-таки, нельзя путать с числом молекул в единице объема газа) такое же, как и в каждом параллелепипеде, т. е. определяется формулой (13.1). Число же молекул во всем слое — это и есть число молекул в единице объема газа, скорости которых лежат в интервале от  $v$  до  $v + dv$ .

Число это, очевидно, равно

$$dn = n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} d\Omega,$$

где  $d\Omega$  — объем шарового слоя, равный  $4\pi v^2 dv$ . Таким образом,

$$dn = 4\pi n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv = \frac{4}{\sqrt{\pi}} n \left( \frac{m}{2kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv,$$

или

$$\frac{dn}{n} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{m}{2kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv. \quad (13.2)$$

Эта формула выражает закон *Максвелла распределения молекул по скоростям*.

Величина  $\frac{dn}{n}$  — это вероятность того, что у произвольно выбранной молекулы газа скорость окажется лежащей в интервале между  $v$  и  $v + dv$ . Иными словами,  $\frac{dn}{n}$  — это доля всех молекул единицы объема, скорости которых лежат в интервале от  $v$  до  $v + dv$ .

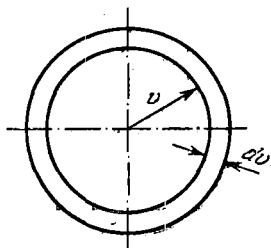


Рис. 13.

Величина

$$f(v) = \frac{dn}{n dv} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{m}{2kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \quad (13.3)$$

представляет собой *функцию распределения* молекул по скоростям. Она определяет долю молекул единицы объема газа, скорости которых заключены в интервале скоростей, равном единице, включающем данную скорость.

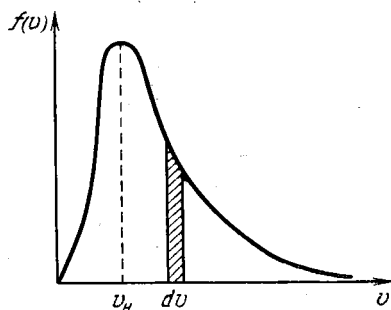


Рис. 14.

Графически вид функции распределения Максвелла представлен на рис. 14. Как и следовало ожидать, она обращается в нуль при  $v = 0$  и при  $v \rightarrow \infty$ : в газе нет неподвижных молекул и нет молекул с бесконечно большими скоростями. Как видно из кривой рис. 14, функция распределения имеет максимум при некотором значении скорости  $v_n$ . Это значит, что наи-

большая доля всех молекул газа движется со скоростями, значения которых близки к  $v_n$ . Можно также сказать, что скорости, близкие к  $v_n$ , встречаются у молекул газа чаще других, что вероятность того, что скорость молекулы близка к  $v_n$ , — наибольшая. Поэтому скорость  $v_n$ , которой соответствует максимум кривой распределения Максвелла, называется *наивероятнейшей* скоростью.

Чтобы лучше понять различие между распределением по *скоростям* и распределением по *компонентам* скоростей, рассмотрим аналогию с другим процессом, в котором, так же как в случае с установлением распределения молекул, главную роль играют законы случайности.

Представим себе, что производится стрельба в мишень, на которой целью служит точка в ее центре. Как бы ни был искусен стрелок и совершенно оружие, пули отнюдь не будут попадать точно в цель, а будут ложиться вблизи от нее на различных расстояниях от цели (рис. 15). Это объясняется различными факторами, которые нельзя учесть: не вполне одинаковые заряды в патроне, влияние ветра и др.

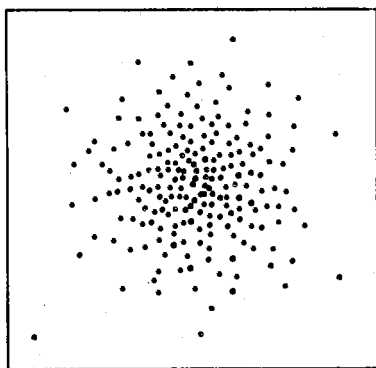


Рис. 15.

(в случае газа роль таких случайных факторов играют столкновения между молекулами, о которых речь будет ниже). При достаточно большом числе выстрелов распределение пуль вокруг цели, т. е. распределение по расстояниям от нее, подчиняется, как оказывается, вполне определенному закону. Нетрудно выяснить характер этого закона. На рис. 15 изображено распределение попаданий вокруг цели. Можно оценить это распределение двояким образом.

Можно разделить всю площадь мишени на кольцевые полосы (рис. 16), как это делается при соревнованиях по стрельбе, проведя

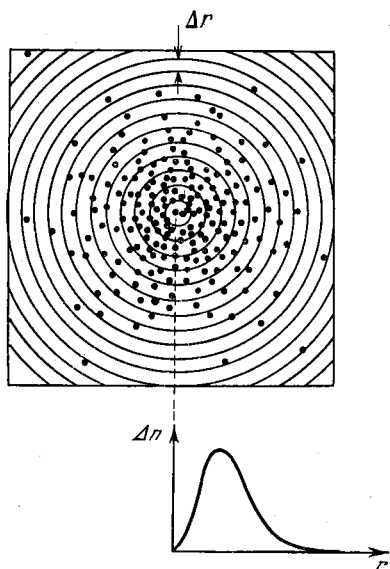


Рис. 16.

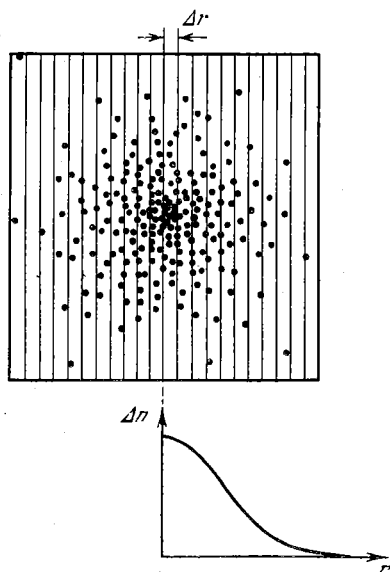


Рис. 17.

ряд окружностей на равных расстояниях  $\Delta r$  друг от друга, и определять число попаданий  $\Delta n$  в каждой полосе, т. е. число попаданий, приходящихся на данное расстояние  $r$  от цели в интервале от  $r$  до  $r + \Delta r$ . В этом случае в центральном кружке, если он достаточно мал, число попаданий будет близко к нулю, потому что в достаточно малый кружок нельзя попасть. С увеличением расстояния кольцевой полосы от центра число попаданий в нее будет сначала расти, достигнет некоторого максимума, после чего оно будет убывать и на достаточном удалении от цели станет равным нулю (см. кривую на рис. 16).

Можно поступить и другим путем. Разобьем площадь мишени на полосы, проведя ряд параллельных прямых, отстоящих друг от друга на таком же расстоянии  $\Delta r$  (рис. 17). Если теперь определять число попаданий  $\Delta n$ , приходящихся на каждую полосу, то окажется,

как это легко видеть из рисунка, что оно монотонно убывает по мере удаления от центральной полосы, стремясь к нулю на достаточно большом расстоянии от цели; это видно на кривой рис. 17, аналогичной кривой на рис. 11.

Первый из изложенных способов описания распределения соответствует определению функции  $f(v)$ , второй — определению распределения  $f(v_x)$  по компонентам скоростей.

Пользуясь кривой распределения молекул по скоростям, можно графически найти долю молекул  $\frac{dn}{n}$  в единице объема газа, ско-

рости которых лежат в заданном интервале скоростей  $dv$ . Она равна площади заштрихованной полосы на рис. 14 с основанием  $dv$  и высотой  $f(v)$ . Ясно, что вся площадь, ограниченная кривой распределения и осью скоростей, дает нам общее число молекул в единице объема.

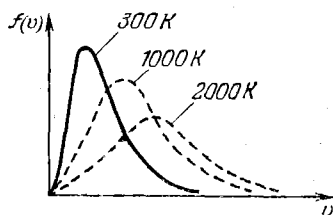


Рис. 18.

Как видно из формулы (13.3), вид кривой распределения зависит от природы газа (в формулу входит масса молекулы  $m$ ) и от температуры. На рис. 18 приведены кривые распределения молекул азота по скоростям при различных температурах. Из них

видно, что при повышении температуры скорости молекул возрастают, так что вся кривая смещается в сторону больших скоростей. Но площади, ограниченные кривыми и осью скоростей, остаются, конечно, неизменными. Вследствие этого максимум кривой при повышении температуры уменьшается.

При выводе уравнения Максвелла распределения молекул по скоростям мы совершенно не принимали во внимание столкновения между молекулами, хотя столкновения не могут не влиять на скорости молекул, а значит и на распределение их по скоростям. В действительности именно благодаря столкновениям и устанавливается максвелловское распределение по скоростям. В самом деле, представим себе, что газ находится в таком состоянии, что все молекулы имеют одинаковые (по модулю) скорости. Такое состояние не может быть устойчивым (равновесным), потому что столкновения между молекулами непременно приведут к тому, что скорости молекул перестанут быть одинаковыми. При каждом столкновении двух молекул скорость одной из них увеличивается, а скорость другой уменьшается. И Максвелл впервые обратил внимание на то, что должно существовать такое состояние, при котором число молекул, скорость которых при столкновениях увеличивается, равно числу молекул, у которых скорость в результате столкновений уменьшается. Такое состояние и является равновесным. Именно такому состоянию и соответствует максвелловское распределение по скоростям. Позже

Больцман показал, что если газ находится в состоянии, в котором его молекулы распределены по скоростям не по Максвеллу, то такой газ, благодаря столкновениям молекул, сам собой переходит в состояние с максвелловским распределением.

Распределение Максвелла (иногда говорят: распределение Максвелла — Больцмана) — это *равновесное* распределение. Мы с этого и начали наше рассмотрение. Поэтому, например, при выводе формулы (12.4) нам не нужно было учитывать столкновения. Ведь если какие-то молекулы, покинувшие слой  $\Delta z_0$ , из-за столкновений не дошли до слоя  $\Delta z$ , то зато какие-то другие молекулы, которые не должны были в него попасть, дошли до него в результате столкновений.

Молекулярные движения, происходящие в газе, мы все время называли хаотическими. Теперь мы можем дать точное определение понятию хаотичности тепловых движений: *движение молекул полностью беспорядочно (хаотично), если скорости молекул распределены по закону Максвелла.*

Такие вполне хаотические движения молекулы совершают, когда газ находится в состоянии равновесия. Как мы видели в § 3, это состояние характеризуется величиной температуры, которая в свою очередь определяется средней кинетической энергией движения молекул. Отсюда следует, что температура определяется средней кинетической энергией именно *хаотических* движений. Всякое же направленное движение молекул, каковы бы ни были их скорости в таком движении, никакого отношения к температуре не имеет. Как бы велика ни была скорость воздуха, образующего сильный ветер, она не сделает его горячим. Ветры, даже самые сильные, могут быть и теплыми и холодными, потому что температура газа определяется не направленной скоростью ветра, а теми хаотическими движениями, которые молекулы совершают наряду с направленным движением газа как целого и независимо от него.

## § 14. Средние скорости молекул

Пользуясь функцией распределения Максвелла, можно вычислить ряд величин, важных для молекулярной физики. Здесь в качестве примеров мы приведем вычисления средней арифметической скорости  $\bar{v}$ , средней квадратичной скорости  $\bar{v} = \sqrt{\bar{v}^2}$ , уже вычисленной нами ранее (см. стр. 39), и, наконец, наивероятнейшей скорости  $v_n$ . Начнем со средней арифметической скорости молекул.

*Средняя арифметическая скорость  $\bar{v}$*  по определению равна отношению суммы всех скоростей всех молекул в единице объема к числу молекул в единице объема.

Число молекул в единице объема, скорости которых заключены в интервале от  $v$  до  $v + dv$ , равно, очевидно,  $n f(v) dv$ . Сумма скоростей всех таких молекул равна  $vn f(v) dv$ . Чтобы найти сумму

скоростей всех молекул, обладающих любыми скоростями, нужно эту функцию проинтегрировать по всем возможным скоростям от нуля до бесконечности. Следовательно, сумма всех скоростей равна

$$\int_0^{\infty} n f(v) dv,$$

а средняя арифметическая скорость  $\bar{v}$  равна

$$\bar{v} = \frac{1}{n} \int_0^{\infty} n f(v) dv = \int_0^{\infty} v f(v) dv. \quad (14.1)$$

Подставив сюда полученное раньше выражение (13.3) для  $f(v)$ , получим:

$$\bar{v} = \frac{4}{V\pi} \left( \frac{m}{2kT} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} v^3 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv. \quad (14.2)$$

Чтобы вычислить входящий в это выражение интеграл, преобразуем подынтегральное выражение:

$$v^3 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv = v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v dv.$$

Так как  $v dv = \frac{1}{2} d(v^2)$ , то

$$v^3 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv = \frac{1}{2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} d(v^2)$$

и

$$\bar{v} = \frac{4}{V\pi} \left( \frac{m}{2kT} \right)^{3/2} \cdot \frac{1}{2} \int_0^{\infty} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} d(v^2).$$

Введя новую переменную  $z = mv^2/2kT$ , получим:

$$\frac{1}{2} \int_0^{\infty} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} d(v^2) = \frac{1}{2} \left( \frac{2kT}{m} \right)^2 \int_0^{\infty} z e^{-z} dz.$$

Интегрирование по частям дает:

$$\int_0^{\infty} z e^{-z} dz = 1.$$

Таким образом, для интеграла в формуле (14.2) получаем выражение:

$$\int_0^{\infty} v^3 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv = 2 \left( \frac{kT}{m} \right)^2.$$

Подставляя его в (14.2), находим для  $\bar{v}$  выражение:

$$\bar{v} = \frac{4}{V\pi} \left( \frac{m}{2kT} \right)^{3/2} \cdot 2 \left( \frac{kT}{m} \right)^2 = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}. \quad (14.3)$$

Подобным же образом можно вычислить и среднее арифметическое значение *составляющей скорости* по какой-либо координатной оси.

Собственно говоря, среднее значение любой компоненты скорости равно нулю, так как она с равной вероятностью может быть и положительной, и отрицательной. Но этого нельзя сказать о среднем значении *модуля* такой компоненты. Найдем, например, среднее арифметическое значение модуля  $x$ -компоненты скорости, т. е. величину  $|\overline{v_x}|$ . Для него можно написать уравнение, аналогичное (14.1):

$$|\overline{v_x}| = \int_{-\infty}^{\infty} v_x f(v_x) dv_x. \quad (14.4)$$

Здесь  $f(v_x)$  — это функция распределения молекул по составляющей  $v_x$ , найденная нами раньше:

$$f(v_x) = \frac{1}{V\pi} \left( \frac{m}{2kT} \right)^{1/2} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}}.$$

Подставив это выражение в (14.4), получим:

$$|\overline{v_x}| = \frac{1}{V\pi} \left( \frac{m}{2kT} \right)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} v_x e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x.$$

Интеграл, входящий в эту формулу, берется с помощью замены переменной  $mv_x^2/2kT \equiv z^2$ . Тогда для  $|\overline{v_x}|$  получается выражение:

$$|\overline{v_x}| = \sqrt{\frac{2kT}{\pi m}}. \quad (14.5)$$

Сравнивая выражения (14.3) и (14.5), мы видим, что среднее значение модуля  $x$ -компоненты  $|\overline{v_x}|$  вдвое меньше среднего значения скорости  $\bar{v}$ :

$$|\overline{v_x}| = \bar{v}/2.$$

Это выражение позволяет решить интересную задачу о среднем числе ударов молекул о единицу площади стенки сосуда в единицу времени.

В § 2 (стр. 21) мы видели, что число молекул, пересекающих за время  $\Delta t$  площадку площадью  $S$ , равно  $\frac{1}{2} n v_x S \Delta t$ . Отсюда следует, что на *единицу* площади в *единицу* времени падает  $\frac{1}{2} n v_x$



молекул. Заменяя здесь  $v_x$  ее средним значением  $|\overline{v_x}|$ , мы получим, что среднее число ударов  $\bar{\nu}$  молекул о единицу площади в единицу времени равно:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2} n |\overline{v_x}| = \frac{n\bar{v}}{4}.$$

*Средняя квадратичная скорость молекул.* Чтобы найти среднюю квадратичную скорость молекул  $V\sqrt{\bar{v}^2}$ , нужно вычислить отношение суммы квадратов скоростей молекул единицы объема к числу молекул в этом объеме. Повторяя предыдущие рассуждения, получаем:

$$\bar{v}^2 = \int_0^{\infty} v^2 f(v) dv.$$

Поставив сюда выражение (13.3) для  $f(v)$ , получим:

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

Интеграл, входящий сюда, находим интегрированием по частям и получаем:

$$\int_0^{\infty} v^4 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv = \frac{3}{8} \left(\frac{2kT}{m}\right)^{5/2} \sqrt{\pi}.$$

Отсюда

$$\bar{v}^2 = \frac{3kT}{m} \quad \text{и} \quad \bar{v} = V\sqrt{\bar{v}^2} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}. \quad (14.6)$$

Такое выражение мы получили и раньше.

### § 15. Наивероятнейшая скорость молекул

Вычислим теперь наивероятнейшую скорость  $v_n$  молекул — скорость, около которой группируются скорости наибольшего числа молекул газа. Этой скорости соответствует максимум кривой распределения Максвелла (см. рис. 14). Поэтому, чтобы найти скорость  $v_n$ , нужно приравнять нулю производную от функции распределения (13.3):

$$\frac{d}{dv} f(v) = \frac{d}{dv} \left[ \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT}\right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \right].$$

Это равенство будет выполнено, если

$$\frac{d}{dv} \left( v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \right) = 0.$$

Проведя дифференцирование, получим:

$$2v e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \left(1 - \frac{mv^2}{2kT}\right) = 0.$$

Это равенство выполняется либо при  $v = 0$ , либо при  $v = \infty$ , либо при условии, что  $1 - \frac{mv^2}{2kT} = 0$ . Ясно, что первые два условия не соответствуют максимуму кривой распределения. Следовательно, значение  $v_n$  определяется из условия

$$1 - \frac{mv_n^2}{2kT} = 0.$$

Отсюда

$$v_n = \sqrt{\frac{2kT}{m}}. \quad (15.1)$$

Сравнивая выражения (14.3), (14.6) и (15.1), находим соотношения между тремя вычисленными значениями скоростей:

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{3\pi}{8}} \bar{v} = 1,09 \bar{v} = \sqrt{\frac{3}{2}} v_n = 1,22 v_n.$$

Как видно, различие между этими тремя значениями не очень велико: и средняя арифметическая, и средняя квадратичная скорости близки к наивероятнейшей скорости.

## § 16. Формула Максвелла для относительных скоростей

Для решения многих задач удобно пользоваться формулой Максвелла в форме, которая получается, если выразить скорости молекул не в обычных единицах, а в относительных, приняв за единицу скорости наивероятнейшую скорость молекул  $v_n$ . Относительная скорость  $u$ , следовательно, равна

$$u = v/v_n.$$

Здесь  $v$  — заданная скорость молекул, а  $v_n$  — наивероятнейшая скорость при данной температуре. Как мы только что выяснили,

$$v_n = \sqrt{2kT/m}.$$

В формулу Максвелла

$$\frac{dn}{n dv} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT}\right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$$

дважды входит выражение  $m/2kT$ . Заменяя в ней это выражение равным ему выражением  $1/v_n^2$  и обозначив  $v/v_n$  буквой  $u$ , можно уравнению Максвелла придать вид

$$\frac{dn}{n du} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} e^{-u^2} u^2. \quad (16.1)$$

Это уравнение — универсальное. В таком виде функция распределения не зависит ни от рода газа, ни от температуры.

Подобное же уравнение можно составить и для функции распределения молекул по составляющим скорости по осям координат.

Если, например, идет речь о  $x$ -компоненте скорости, то, введя и здесь относительную скорость  $u_x = v_x/v_n$ , можно представить функцию распределения (12.5) в виде

$$\frac{dn}{n du_x} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-u_x^2}. \quad (16.2)$$

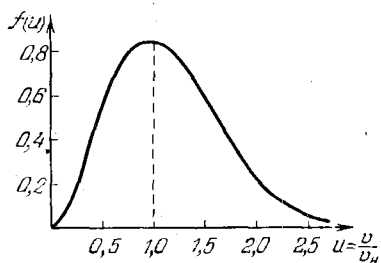


Рис. 19.

Для решения различных задач, связанных с распределением молекул по скоростям, удобно пользоваться формулами распределения

именно в форме (16.1) и (16.2). На рис. 19 представлена кривая распределения для относительных скоростей.

Функции

$$\frac{4}{\sqrt{\pi}} u^2 e^{-u^2} \quad \text{и} \quad \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-u_x^2}$$

могут быть заранее вычислены для различных значений  $u$  и  $u_x$  и представлены в виде графиков, по которым и можно определять искомые величины. В табл. 1 представлены значения этих функций, вычисленные с достаточной для решения многих задач точностью.

Таблица 1

$u, u_x$	$f(u) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} u^2 e^{-u^2}$	$f(u_x) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-u_x^2}$	$u, u_x$	$f(u) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} u^2 e^{-u^2}$	$f(u_x) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-u_x^2}$
0,1	0,022	0,558	1,2	0,770	0,133
0,2	0,087	0,542	1,3	0,703	0,104
0,3	0,185	0,515	1,4	0,623	0,079
0,4	0,308	0,480	1,5	0,535	0,059
0,5	0,439	0,439	1,6	0,447	0,044
0,6	0,567	0,393	1,7	0,362	0,031
0,7	0,677	0,345	1,8	0,286	0,022
0,8	0,761	0,297	2,0	0,165	0,010
0,9	0,813	0,251	2,2	0,086	0,004
1,0	0,830	0,208	2,4	0,041	0,002
1,1	0,814	0,168	3,0	0,003	—

Пусть, например, требуется найти долю частиц азота при комнатной температуре (300 К), скорости которых заключены между 275 и 276 м/с.

Прежде всего находим наивероятнейшую скорость:

$$v_n = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}} = \sqrt{\frac{2 \cdot 8,31 \cdot 10^3 \cdot 3 \cdot 10^3}{28}} \approx 394 \text{ м/с.}$$

Относительная скорость  $u$  равна:

$$u = \frac{v}{v_n} = \frac{275}{394} \approx 0,70.$$

Из выражения  $u = v/v_n$  следует, что  $du = dv/v_n$ . В данном случае интервал скорости, равный 1 м/с, достаточно мал и можно считать, что  $du = \frac{\Delta v}{v_n} = 0,0025$ . По графику, который каждый может построить по данным таблицы 1, находим, что относительной скорости  $u = 0,70$  соответствует значение функции

$$\frac{dn}{n du} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} u^2 e^{-u^2} = 0,677.$$

Отсюда

$$\frac{dn}{n} = 0,677 \cdot 0,0025 = 1,7 \cdot 10^{-3}.$$

Значит, только 0,17% всех молекул обладают скоростями, лежащими в указанном в задаче интервале скоростей.

Одной из интересных задач, связанных с распределением молекул по скоростям, является определение доли всех молекул, скорости которых превышают заданную. Для решения таких задач также удобно пользоваться формулой Максвелла для относительных скоростей, т. е. формулой

$$\frac{dn}{n} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} u^2 e^{-u^2} du.$$

Ясно, что если нужно найти долю молекул, скорости которых превышают некоторое заданное значение  $v$ , а значит и определенное  $u$ , то уравнение нужно проинтегрировать в пределах от заданного  $u$  до бесконечности, так что

$$\frac{n_{>u}}{n} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_u^{\infty} z^2 e^{-z^2} dz,$$

где  $n_{>u}$  — это число молекул, относительные скорости которых больше заданного  $u$ . Следовательно, решение задачи сводится к вычислению стоящего здесь интеграла. В табл. 2 приведены его значения для различных значений  $u$ . Из таблицы видно, что число молекул, чьи скорости превышают наиболее вероятную, т. е. молекул с  $v > v_n$ , составляет 57,24% всех молекул в газе — более половины.

Таблица 2

$u$	$\frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_u^{\infty} z^2 e^{-z^2} dz$	$u$	$\frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_u^{\infty} z^2 e^{-z^2} dz$	$u$	$\frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_u^{\infty} z^2 e^{-z^2} dz$
0,1	0,9992	0,8	0,7340	1,5	0,2123
0,2	0,9941	0,9	0,6550	1,6	0,1632
0,3	0,9807	1,0	0,5724	1,7	0,1230
0,4	0,9582	1,1	0,4900	1,8	0,0905
0,5	0,9190	1,2	0,4105	1,9	0,0602
0,6	0,8685	1,3	0,3370	2,0	0,0460
0,7	0,8061	1,4	0,2702		

Это значит, что кривая распределения Максвелла не симметрична относительно максимума, что ясно видно и из представленных выше графиков (см. рис. 14, 18, 19).

### § 17. Закон распределения молекул по скоростям и атмосферы планет

Мы уже имели случай обратить внимание читателей на то, что атмосфера Земли не может находиться во вполне равновесном состоянии и что должно происходить непрерывное рассеяние воздуха в мировое пространство (стр. 52). Закон распределения молекул по скоростям позволяет более подробно рассмотреть этот вопрос.

Известно, что для того, чтобы какое-либо тело могло преодолеть притяжение Земли и покинуть ее, оно должно обладать так называемой второй космической скоростью, равной  $1,12 \cdot 10^4$  м/с. При этой скорости оно обладает кинетической энергией, достаточной для совершения работы, потребной для удаления на бесконечность. Это в равной мере относится и к молекулам воздуха в атмосфере Земли.

Согласно закону распределения Максвелла, среди молекул атмосферы имеются и такие, скорости которых превосходят вторую космическую. Очевидно, что такие молекулы (и только такие) покидают атмосферу и рассеиваются в мировом пространстве.

Формула распределения молекул по скоростям позволяет найти долю таких молекул в воздухе земной атмосферы. Проще всего это сделать графически. На рис. 20 представлена кривая распределения Максвелла, причем скорости по оси абсцисс отложены в относительных единицах  $u/v_n$  (см. § 16), так что максимуму кривой (наивероятнейшей скорости) соответствует абсцисса, равная единице. Так как вторая космическая скорость в 28 раз превосходит наивероятнейшую скорость, которая при  $0^\circ\text{C}$  равна  $3,94 \cdot 10^2$  м/с,

$$\frac{1,12 \cdot 10^4}{3,94 \cdot 10^2} = 28,$$

то на рис. 20 скорости  $1,12 \cdot 10^4$  м/с соответствует абсцисса, равная 28. Из вида кривой без всяких вычислений ясно, как ничтожна доля частиц в атмосфере, обладающих скоростью, достаточной для того, чтобы ее покинуть. Для сравнения на рис. 20 заштрихована площадь, равная доле частиц, скорости которых лежат между  $2v_{II}$  и  $3v_{II}$ . Доля частиц, скорость которых больше  $28v_{II}$ , была бы равна площади справа от цифры 28 на этой диаграмме.

Для Луны, масса которой, а значит и сила тяготения, много меньше, чем у Земли, вторая космическая скорость равна  $2,4 \cdot 10^3$  м/с. На той же диаграмме этой скорости соответствует значение абсциссы,

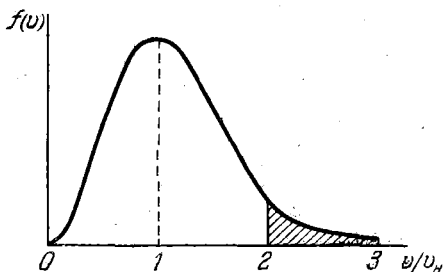


Рис. 20.

равно 6. Такой скоростью также обладает весьма малая доля частиц, но все же не настолько малая, чтобы Луна не могла уже в отдаленные от нас эпохи практически полностью утратить свою атмосферу, которой она, быть может, обладала.

## § 18. Экспериментальная проверка закона распределения

Для экспериментальной проверки закона распределения молекул по скоростям была использована методика молекулярных пучков, с которой мы познакомились выше, при описании опыта Штерна. Да и самый этот опыт при несущественном изменении деталей может не только дать значения скоростей молекул, но и служить для определения закона их распределения по скоростям. Если в качестве мишени, на которой конденсируются атомы, использовать не металл, а стекло, то по прозрачности осадка в различных частях смещенной полосы можно судить о количестве попавших туда атомов, а значит

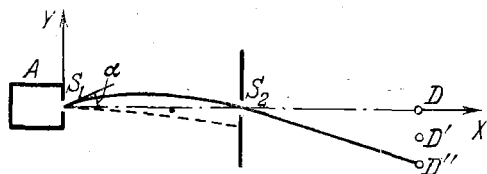


Рис. 21.

и о распределении их по скоростям. Такой опыт был в самом деле поставлен Штерном, но достигнутая точность измерений была недостаточна.

В 1947 г. Штерном же совместно с Истерманом и

Симпсоном для проверки закона распределения молекул по скоростям был поставлен несколько необычный и очень трудный опыт, в котором тоже применялся метод молекулярных пучков. В этом опыте наблюдалось свободное падение молекул пучка в поле силы тяжести. Схема опыта представлена на рис. 21.

Источником атомов был расплавленный цезий (температура плавления цезия 301,65 К, или 28,5°C), испарявшийся из небольшой печи  $A$ , в которой цезий нагревался до температуры 450 К. Из печи атомы цезия вылетают через узкую горизонтальную щель  $S_1$  шириной 0,02 мм. На расстоянии 1 м от  $S_1$  расположена вторая щель  $S_2$  такой же ширины, как и первая. Мишень  $D$  в виде тонкой вольфрамовой проволоки толщиной тоже 0,02 мм помещается на расстоянии 1 м от щели  $S_2$  (проволока перпендикулярна к плоскости рисунка). Таким образом, общая длина  $L$  пучка от источника до мишени составляла 2 м. Все устройство помещалось в цилиндр, в котором поддерживался высокий вакуум. Щели  $S_1$ ,  $S_2$  и мишень  $D$  устанавливались по одной строго горизонтальной прямой.

Счет атомов, попадающих на мишень, производился следующим образом.

Проволока-мишень пропусканием через нее электрического тока нагревалась до такой высокой температуры, при которой атомы цезия, попадающие на нее, ионизируются, превращаясь в положительно заряженные ионы. Ионы эти тут же покидают мишень и попадают на отрицательно заряженный цилиндр, окружающий проволоку, в котором, разумеется, сделаны прорезы для прохода атомов. Между проволокой и цилиндром проходит электрический ток ионов, который после усиления можно с большой точностью измерить (такой метод регистрации атомов пучка называется методом поверхностной ионизации. Он обычно применяется для легко ионизирующихся атомов, к числу которых и относятся атомы щелочных металлов). Сила тока непосредственно определяется числом ионов, а значит и числом атомов, попавших на проволоку.

Атомы цезия в пучке на двухметровом пути от источника до мишени под действием силы тяжести «падают» и двигаются, как известно, по параболе. Поэтому те атомы, которые покидают щель  $S_1$  со скоростью, направленной горизонтально, вдоль оси  $X$ , через щель  $S_2$  не пройдут и на мишень не попадут (пунктирная линия на рис. 21). Щель  $S_2$  пройдут те атомы, которые вышли из  $S_1$  под некоторым малым углом  $\alpha$ , как это показано на рисунке сплошной линией.

Для координат  $x$  и  $y$  любой точки траектории таких частиц можно написать известные равенства

$$x = v_x t, \quad y = v_y t - \frac{gt^2}{2}.$$

Исключив из этих двух уравнений время, получаем:

$$y = v_y \frac{x}{v_x} - \frac{gx^2}{2v_x^2}. \quad (18.1)$$

Это и есть уравнение параболы, вдоль которой движутся атомы.

В точке траектории атомов, проходящей через щель  $S_2$ , координата  $y$  равна нулю, а  $x = L/2$ . Уравнение (18.1) для этой точки принимает вид

$$v_y \frac{L}{2v_x} - \frac{gL^2}{8v_x^2} = 0.$$

Отсюда получаем для величины  $v_y$  выражение:

$$v_y = gL/4v_x.$$

Нас интересует величина  $y$ , т. е. смещение атомов от оси  $X$  на расстоянии  $x = L$  от источника. Подставив в формулу (18.1)  $L$  вместо  $x$  и  $gL/4v_x$  вместо  $v_y$ , получаем:

$$y = -gL^2/4v_x^2.$$

Таким образом, смещение атомов по вертикали определяется только значением  $v_x$ , которое при малых углах  $\alpha$  очень близко к значению самой скорости атомов  $v$  (ведь  $v_x = v \cos \alpha$ , а при малых углах  $\cos \alpha$  близок к единице). Перемещая проволоку-мишень по вертикали (положения  $D'$ ,  $D''$  на рисунке) и измеряя ионный ток (т. е. число атомов, падающих на мишень) на различных высотах, находят число атомов, имеющих различные скорости, а это и дает распределение атомов по скоростям. Следует иметь в виду, что, измерив число атомов, попадающих на проволоку на той или иной высоте, определяют число тех атомов, скорости которых лежат в некотором *интервале* скоростей, потому что, как ни мала толщина проволоки, она все же конечна и на нее попадают атомы с близкими, но не с одинаковыми скоростями.

О трудности проведения этого опыта можно судить по тому, что даже самые медленные атомы смещаются всего на высоту около 0,2 мм (атомы с наименьшей скоростью в опыте Штерна — Истермана — Симпсона смещались на 0,174 мм). Однако, поскольку ширина щелей  $S_1$  и  $S_2$  и толщина проволоки-мишени составляли всего 0,02 мм (такова же и толщина пучка!), то измерения все же могли быть проведены с достаточно большой точностью. И не только с атомами цезия, но и с пучком атомов натрия, для которых высота падения еще меньше.

Измерения полностью подтвердили максвелловский закон распределения молекул по скоростям.

## § 19. Измерение параметров состояния

**Измерение объема.** Объем газа — это объем сосуда, который он занимает. Поэтому определение объема газа сводится к измерению свободного объема сосуда.

Наиболее простой способ измерения объема сосуда заключается в том, что измеряемый объем наполняется какой-нибудь жидкостью,



плотность которой хорошо известна. Взвесив сосуд до и после наполнения, находим объем по очевидной формуле:

$$V = (M_1 - M_2)/\rho,$$

где  $M_1$  и  $M_2$  — массы наполненного и пустого сосуда соответственно,  $\rho$  — плотность наполняющей жидкости.

Для заполнения сосуда обычно пользуются водой или ртутью. И в том и в другом случае необходимо вносить поправки, связанные с тем, что жидкости образуют мениск. Существуют специальные таблицы для внесения таких поправок.

Необходимо помнить, что измерение только что описанным способом дает значение объема сосуда при той температуре, при которой проведено измерение. Если сосуд используется при другой температуре, должны быть внесены поправки на тепловое расширение материала сосуда.

В тех довольно частых случаях, когда взвешивание и заполнение жидкостью измеряемого объема невозможны (это, в частности, относится к сосудам очень больших

размеров), измерение объема производится с помощью волюметра. Способ этот ясен из рис. 22.

Измеряемый объем  $V_x$  через кран  $K$  присоединяется к сосуду, объем  $V$  которого хорошо известен (измерен описанным выше способом). Затем оба сосуда при открытом кране  $K$  откачиваются насосом  $P$ . После этого кран  $K$  перекрывается и в сосуд  $V$  вводится воздух до некоторого давления  $p_1$ , измеряемого манометром  $M$ . Если теперь снова открыть кран, то давления в обоих сосудах выравниваются и установится новое, пониженное, давление  $p_2$ , также отсчитываемое манометром. Для газа до и после выравнивания давлений в обоих сосудах можно написать равенство Бойля — Мариотта:

$$p_1 V = p_2 (V + V_x).$$

Отсюда для искомого объема  $V_x$  получаем формулу:

$$V_x = \frac{(p_1 - p_2) V}{p_2}.$$

**Измерение давления.** Методы измерения давления отличаются большим разнообразием как по принципу действия приборов, так и по их конструкциям.

Приборы для измерения давления называются манометрами, но манометры, предназначенные для измерения очень низких давлений, часто называют вакуумметрами. Приборы, специально предназначен-

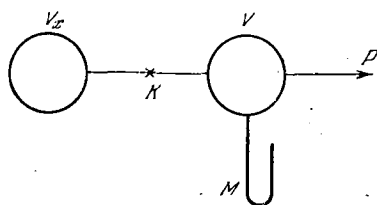


Рис. 22.

ные для измерения атмосферного давления, носят название барометров.

Среди манометров, употребляемых в практике измерения давлений, существуют приборы, которые измеряют непосредственно давление и поэтому могут быть названы приборами абсолютными, первичными. Другие манометры непосредственно измеряют не давление, а какую-либо другую величину, так или иначе связанную с давлением. Такие вторичные приборы нуждаются в предварительной градуировке, или, как иногда говорят, тарировке. Градуировка производится путем сравнения их показаний с показаниями первичных приборов.

Диапазон давлений, которые приходится измерять в практике физических исследований, чрезвычайно широк. Наинизшие давления, полученные в современных физических лабораториях, равны  $10^{-12}$  мм рт. ст., а наивысшие — около  $4 \cdot 10^5$  атм, так что отношение наивысшего к наинизшему давлению составляет приблизительно  $10^{20}$ . Разумеется, не существует приборов, которые были бы пригодны для измерения давления во всем этом огромном диапазоне. Нужно отличать приборы для измерения очень малых давлений (вакуумметры) от манометров, способных измерять высокие и сверхвысокие давления, а также от приборов, измеряющих давления, близкие к атмосферному.

Трудно, разумеется, провести резкую границу между отдельными областями, поэтому условно будем считать низкими давления меньше 1 тора (1 мм рт. ст.), высокими — давления, превышающие сотни атмосфер, и сверхвысокими — давления свыше 10 000 атм.

В этой главе мы не будем рассматривать приборы для измерения низких давлений, так как они составляют раздел вакуумной техники, о которой будет речь в одной из следующих глав.

Для измерения давлений в пределах от 1 тора до 1 атм чаще всего применяются жидкостные манометры, обычно заполняемые ртутью. Жидкостный манометр представляет собой U-образную трубку, частично заполненную ртутью или какой-нибудь другой жидкостью. Одно из колен трубки откачивается до высокого вакуума и запаивается или воздух над ртутью в этом колене удаляется при наполнении ртутью, так что над ней образуется «торричеллиева пустота» (рис. 23).

Второе, открытое, колено присоединяется к исследуемому объему. Разность уровней  $h$  в обоих коленах непосредственно дает давление в миллиметрах ртутного столба. Для большей точности отсчета нужно, чтобы трубки в обоих коленах были одного диаметра. Это избавит от необходимости вносить специальные поправки,

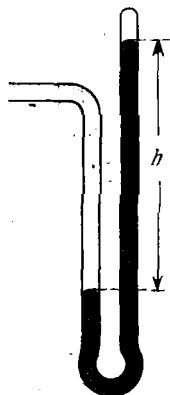


Рис. 23

связанные с мениском жидкости. При заполнении манометра ртутью необходимо следить, чтобы газовые пузырьки, обычно содержащиеся в ртути, не проникли в откачанное колено.

U-образные жидкостные манометры применяются также для измерения небольших разностей давлений (такие манометры называются дифференциальными). Схема присоединения такого манометра показана на рис. 24. В этом случае манометр измеряет разность давлений в сосудах *A* и *B*. Если в дифференциальный манометр залить не ртуть, а легкую жидкость, то с его помощью можно измерять весьма малые разности давлений — до сотых долей мм рт. ст.

Если U-образную трубку изготовить не из стекла, а из металла, то такие дифференциальные манометры можно использовать для измерения значительных по абсолютной величине давле-

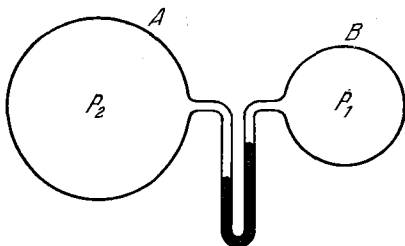


Рис. 24.



Рис. 25.

ний — порядка сотен атмосфер. Наблюдение за уровнем ртути можно в этом случае вести с помощью магнитного поплавка, помещенного на поверхности ртути внутри трубки, и магнитной стрелки-индикатора вне ее. При таком способе наблюдения материал трубки должен быть немагнитным (специальные немагнитные сорта стали).

Приборы, предназначенные для измерения атмосферного давления, как уже указывалось, называются барометрами. Барометром, в частности, является и изображенный на рис. 23 ртутный манометр, если второе (неоткачанное) колено оставить открытым. Иногда барометру придается форма, показанная на рис. 25. Здесь оба колена, выполненные из трубки одного диаметра, находятся на одной вертикали и соединены изогнутой трубкой, что позволяет более точно отсчитывать разность уровней.

Жидкостные манометры, непосредственно измеряющие давление, относятся к числу наиболее точных приборов, предназначенных для этой цели.

Для измерения высоких давлений чаще всего используется так называемый манометр Бурдона, схема которого показана на рис. 26. Исследуемый объем присоединяется к манометру посредством нипеля

А, к которому с другой стороны присоединена главная часть манометра — полая металлическая трубка В овального сечения. Под действием давления трубка стремится выпрямиться, так что ее запаянный конец несколько смещается и это смещение, как показывает опыт, простым образом связано с величиной давления. К запаянному концу этой трубки-пружины присоединен показывающий механизм со стрелкой, скользящей по круглому циферблату. Последний градуируется непосредственно в единицах давления. Такими манометрами можно измерять давления до  $\sim 10\,000$  атм.

Манометры Бурдона могут быть выполнены и для измерения низких давлений, но такими приборами в практике физических исследований пользуются редко.

Важным видом манометров являются поршневые манометры, которые, подобно ртутным, непосредственно измеряют давление. Они применяются для градуировки вторичных манометров (в частности, манометра Бурдона), а также для измерений высоких давлений.

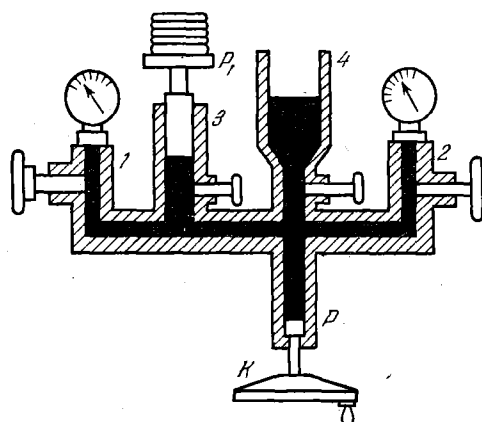


Рис. 27

винчена тарелка  $P_1$  с грузами в форме дисков. Грузы на этой тарелке уравнивают давление пресса. Цилиндр 4 служит для наполнения манометра жидкостью. Если  $G$  — вес поршня с тарелкой и уравнивающими грузами, то давление  $p$  вычисляется по формуле:

$$p = G/S,$$

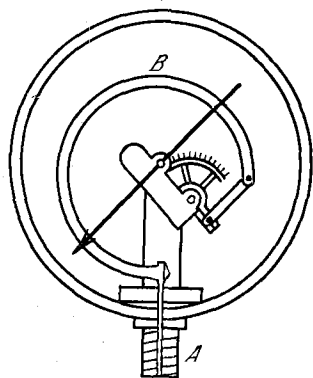


Рис. 26.

На рис. 27 показана схема поршневого манометра, изготовляемого в СССР (тип МГ-1), предназначенного для градуировки манометров. Он состоит из винтового пресса К, от которого давление передается через поршень Р, и четырех вертикальных цилиндров, снабженных вентилями (кранами). Два из этих цилиндров, 1 и 2, служат для присоединения градуируемых манометров. В цилиндре 3 перемещается поршень, к которому при-

где  $S$  — площадь поршня, причем под площадью поршня понимают площадь сечения самого поршня плюс половина площади кольцевого зазора между поршнем и цилиндром, в котором он перемещается. Обычно площадь поршня  $S$  близка к  $1 \text{ см}^2$ .

Такого рода поршневые манометры играют роль образцовых и служат для проверки и тарировки всех других приборов для измерения давления. Иногда для этих целей служат также образцовые манометры типа Бурдона, но сами они сначала тарируются по поршневому манометру.

**Измерение температуры.** В § 3 было указано, что за основу современной термометрии принимается газовый термометр, точнее — *газовый термометр постоянного объема*. Все другие термометры градуируются путем сравнения их показаний с показаниями газового термометра.

**Газовый термометр.** На рис. 28 представлена схема одной из конструкций газового термометра. Он состоит из сосуда  $A$ , содержащего газ, и ртутного манометра  $M$ . Тонкий капилляр  $K$  соединяет манометр с сосудом. От капилляра  $K$  отросток, тоже капиллярный, ведет к устройству, предназначенному для заполнения сосуда  $A$  газом. Устройство это состоит из открытого сосуда  $C$  со ртутью, соединенного гибким шлангом с трубкой, снабженной краном  $h_1$ , от которой отходит отросток с краном  $h_2$ . Через этот отросток и вводится газ при открытых кранах  $h_1$  и  $h_2$  и при

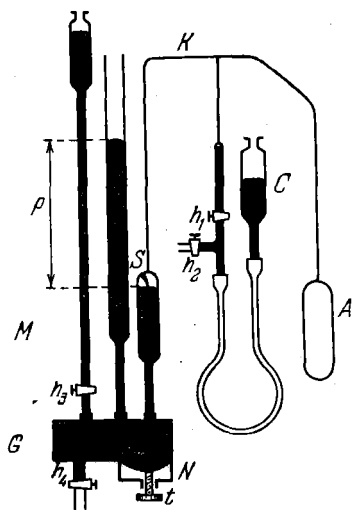


Рис. 28.

опущенном вниз сосуде  $C$ . После того как впуск нужного количества газа закончен, кран  $h_2$  перекрывается, а сосуд  $C$  поднимается так, чтобы ртуть поднялась почти до нижнего конца отростка капилляра, после чего перекрывается и кран  $h_1$ . Сосуд  $A$  с капилляром  $K$  оказывается, таким образом, отделенным от внешнего пространства ртутным запором.

Постоянство объема обеспечивается тем, что в правом колене манометра ртуть устанавливается и поддерживается на уровне конца острия  $S$ . Установка уровня производится подачей ртути из запасного сосуда  $G$  через кран  $h_3$  или спуском ее из резервуара через кран  $h_4$ . Точная установка уровня осуществляется с помощью винта  $t$ , действующего на гибкую упругую стальную мембрану  $N$ .

Так как термометрическим веществом в термометре является только тот газ, который заключен в объеме сосуда  $A$ , а в создании

давления «участвует» и газ, заполняющий объем капилляра, и часть объема правого колена манометра, до острия, то эта часть объема газа является «вредным» объемом, вносящим ошибку в измерения. Он должен быть поэтому насколько возможно малым по сравнению с объемом сосуда  $A$ .

При измерении температуры сосуд  $A$  приводится в контакт с телом, температура которого должна быть измерена, и после установления теплового равновесия отсчитывается давление  $p$  (см. рис. 28). Температура вычисляется по формуле

$$T = \frac{p}{p_0} 273,15.$$

Здесь  $p_0$  — давление газа при температуре  $0^\circ\text{C}$  (273,15 K), которое должно быть определено в специальном опыте, а  $p$  — это давление, отсчитанное по манометру, но исправленное с учетом различных погрешностей, связанных с существованием «вредного» объема, с термическим расширением сосуда и др.

В газовых термометрах используется либо гелий (при измерении низких температур), либо азот (для высоких температур, при которых гелий проникает через стенки сосуда).

С помощью газовых термометров измеряют температуры в широкой области, примерно от 4 K до температуры плавления золота (1337,58 K, или  $1064,43^\circ\text{C}$ ).

Практически, однако, газовые термометры для технических измерений не используются. Значение газовых термометров состоит в том, что они являются *первичными* инструментами для измерения температуры, по которым градуируются *вторичные* термометры, действие которых основано на использовании других термометрических веществ и величин. Вторичные термометры градуируются либо непосредственно по газовому термометру (что делается в редких случаях), либо при использовании так называемой *Международной практической температурной шкалы*. Она основана на ряде *определяющих постоянных точек* (реперных точек), т. е. температур, которым присвоены определенные числовые значения, измеренные с помощью газового термометра. Международная температурная шкала, принятая в 1968 г. (МПТШ-68), основана на определяющих постоянных точках, приведенных в табл. 3.

Из вторичных термометров наибольшее значение имеют жидкостные термометры, термометры сопротивления и термоэлементы.

**Жидкостные термометры.** Жидкостные термометры уже давно используются в технике и быту, но не обладают достаточной точностью для применения в физических исследованиях. Область их применения ограничена со стороны низких температур свойствами жидкости, а со стороны высоких — свойствами стекла: при низких температурах жидкости замерзают, а при высоких стекло размяг-

чается. Тем не менее, жидкостные термометры могут применяться в довольно широкой области температур: от  $-200$  до  $600^{\circ}\text{C}$ .

Таблица 3

Определяющие постоянные точки Международной температурной шкалы (МПТШ-68)	Присвоенные значения температуры	
	К	$^{\circ}\text{C}$
Тройная точка водорода	13,81	$-259,34$
Точка кипения водорода	20,28	$-252,87$
Точка кипения неона	27,102	$-246,048$
Точка кипения кислорода	90,188	$-182,962$
Тройная точка воды	273,16	0,01
Точка кипения воды	373,15	100
Точка затвердевания цинка	692,73	419,58
Точка затвердевания серебра	1235,08	961,93
Точка затвердевания золота	1337,58	1064,43

В жидкостных термометрах используются главным образом следующие жидкости:

пентан, область температур от  $-200$  до  $20^{\circ}\text{C}$ ;

этиловый спирт, от  $-110$  до  $50^{\circ}\text{C}$ ;

толуол, от  $-70$  до  $100^{\circ}\text{C}$ ;

ртуть, от  $-38,87$  до  $600^{\circ}\text{C}$ .

Устройство ртутных термометров общеизвестно, поэтому не будем подробно его описывать. Укажем лишь, что существуют два основных вида термометров. Первый из них состоит из резервуара со ртутью, цилиндрической или сферической формы (цилиндрическая предпочтительнее), к которому припаян тонкий и тонкостенный капилляр из стекла того же сорта. За капилляром прикрепляется шкала из металла или молочного стекла, на которой при градуировке наносятся деления — градусы и доли градуса. Такие термометры для измерения высоких температур не могут применяться, так как выше  $356^{\circ}\text{C}$  (точка кипения ртути при атмосферном давлении) капилляр должен специально наполняться газом под большим давлением, а тонкостенный капилляр не может выдержать нужного давления газа, которое доходит до 20 и даже до 70 атм. Для этой цели пригодны термометры с толстостенными капиллярами — так называемые палочные термометры. Наружный диаметр капилляра в них почти такой же, как диаметр резервуара, а шкала наносится травлением на самый капилляр.

При точных измерениях в показания ртутного термометра должны вноситься многочисленные поправки, для которых существуют соответствующие формулы.

Другие жидкости, используемые для жидкостных термометров, отличаются от ртути прежде всего тем, что они смачивают стекло.

Поэтому для предотвращения разрыва столбика жидкости капилляры термометров должны наполняться газом всегда, а не только при высоких температурах. Важной особенностью этих термометров является также неравномерность их шкал, т. е. различие размеров градусных делений в разных частях шкалы. Это связано с особенностями теплового расширения этих жидкостей.

**Термометры сопротивления.** В этих термометрах термометрическим телом является обычно проволока из какого-нибудь металла, а термометрической величиной — электрическое сопротивление этой проволоки. Как и жидкостные термометры, они нуждаются в градуировке по газовому термометру или по другому термометру, показания которого уже связаны со шкалой газового.

Сопротивление металла с повышением температуры возрастает по вполне определенному закону, который сам по себе тоже зависит от температуры, так что в разных областях температуры приходится пользоваться разными формулами зависимости сопротивления от температуры.

Наиболее употребительными металлами для термометров сопротивления являются чистые платина и медь. Платина пригодна для измерения температуры в широком интервале от  $-200$  до  $1100^{\circ}\text{C}$ , медь — в более узком интервале от  $-20$  до  $100^{\circ}\text{C}$ . Платиновый термометр, изготовленный из очень чистого металла, рекомендован Международным комитетом мер и весов для воспроизведения термодинамической шкалы температур в области от  $-190$  до  $660^{\circ}\text{C}$ .

При изменении температуры на 1 градус удельное сопротивление платины (и многих других металлов) вблизи комнатной температуры изменяется на 0,4%, что очень близко к значению  $1/273$  — температурному коэффициенту изменения объема и давления идеальных газов. Эта величина называется *температурным коэффициентом сопротивления*. Приведенное значение температурного коэффициента позволяет измерять изменения температуры в несколько тысячных долей градуса, так как измерение температуры сводится к измерению сопротивления, которое может быть произведено с большой точностью при очень большой чувствительности.

Термометры сопротивления применяются также для измерения очень низких температур, но в этом случае они изготавливаются не из платины и меди, а из других веществ, главным образом из бронзы и угля (графита).

Особым видом термометров сопротивления являются *термосопротивления*, или, как их иногда называют, термисторы. Здесь термометрическим телом является не металл, а полупроводник, отличающийся от металла тем, что с ростом температуры его сопротивление не растет, а падает. Кроме того, температурный коэффициент сопротивления полупроводников примерно в 10 раз больше, чем у металлов, а удельное сопротивление в десятки и сотни раз больше. Благодаря этим двум особенностям полупроводниковые



термометры сопротивления обладают огромной чувствительностью и могут иметь исключительно малые размеры. Обычно размеры термисторов не превышают нескольких миллиметров и ими можно надежно измерять изменения температуры в тысячные доли градуса.

Выпускаемые в Советском Союзе полупроводниковые термосопротивления предназначены для измерений температуры в области от  $-100$  до  $+120$  °С. Чувствительный к температуре элемент этих приборов имеет форму стержня, пластинки или шарика (бусинки).

Упомянутые выше низкотемпературные угольные термометры сопротивления тоже можно отнести к числу полупроводниковых, так как их температурный коэффициент сопротивления имеет такой же знак, как и у полупроводников, — сопротивление с повышением температуры падает (правда, по другим причинам).

**Термоэлементы (термопары).** Важным видом вторичных термометров являются термопары. Здесь используется явление, известное под названием явления Зеебека. Оно заключается в том, что если составить цепь из двух различных проводников  $A$  и  $B$  (рис. 29), спаянных на концах, то в такой цепи появляется электродвижущая сила, если спаи находятся при различных температурах. Величина этой так называемой термоэлектродвижущей силы (термо-э.д.с.) зависит от разности температур спаев. Если

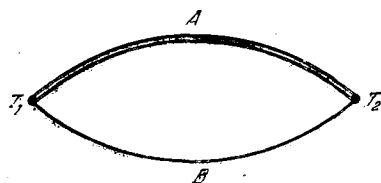


Рис. 29.

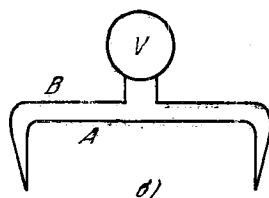
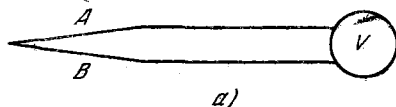


Рис. 30.

один спай поддерживать при постоянной температуре  $T_1$ , то термо-э.д.с. будет зависеть только от температуры  $T_2$  другого спаи. Поэтому устройство, показанное на рис. 29, называемое термоэлементом или термопарой, и может быть использовано для измерения температуры.

Таким образом, термометрическим телом в термопарном термометре является термоэлемент, а термометрической величиной — его термоэлектродвижущая сила.

Для измерения термо-э.д.с. в цепь термопары включается прибор, измеряющий э.д.с. (милливольтметр). Он может включаться либо по схеме, показанной на рис. 30, а, либо по схеме, показанной на рис. 30, б. В первом случае остается свободным один спай, кото-

рый и приводится в контакт с телом, температура которого должна быть измерена. Во втором случае свободны оба спая. Одному из них обеспечиваются условия строгого постоянства температуры (обычно его помещают в сосуд с тающим льдом). Другой же спай приводится в контакт с исследуемым телом. Для точных измерений предпочтительнее, конечно, вторая схема, при которой показания прибора не зависят от температуры окружающей среды.

От термопар, используемых для измерения температур, требуется возможно более высокое численное значение термо-э.д.с., сильная зависимость ее от температуры, по возможности простой вид закона, связывающего термо-э.д.с. с температурой, и стабильность материалов термопары в условиях высоких температур.

Данные о термопарах, наиболее часто применяемых в практике измерений температур, приведены в табл. 4.

Таблица 4

Термопара	Состав сплавов	Область измеряемых температур, °C
Платина — платинородий	Pt — 90%; Rh — 10%	От 0 до +1700
Железо — константан	Cu — 55%; Ni — 45%	От —200 до +600
Хромель — алюмель	Ni — 90%; Cr — 10%	
	Ni — 95%; Al — 2%	От —200 до +1350
Хромель — копель	Mn — 2%; Si — 1%	От —50 до +800
Медь — константан	Ni — 43%; Cu — 57%	От —200 до +600

Особенно важное значение имеет термопара платина — платинородий, отличающаяся своей высокой стойкостью при высоких температурах. Решением Международного комитета мер и весов именно эта термопара используется для воспроизведения термодинамической шкалы температур в области 660—1063°C.

Кроме перечисленных, применяются и другие термопары: хромель — константан, платинородий — золотопалладий, иридий — сплав иридий — рутений (эта термопара может измерять температуру до 2000 °C) и др.

**Высокие и низкие температуры.** Измерение очень высоких температур (в тысячи градусов и выше) наталкивается на ту очевидную трудность, что не существует таких тугоплавких термометров, которые можно было бы приводить в контакт со столь сильно нагретым объектом. Поэтому в этой области температур термометрическим телом становится само нагретое тело, а термометрической величиной — излучаемая им в виде света энергия. Измерение этой энергии не требует непосредственного контакта с ее источником.

Об используемых здесь физических закономерностях и о приборах (*пирометрах*), с помощью которых измеряется энергия излучения, читатель узнает в курсе оптики. Здесь мы лишь отметим, что

термодинамическая шкала температур выше  $1063^{\circ}\text{C}$  воспроизводится, согласно решению Международного комитета мер и весов, именно с помощью пирометра.

Большие трудности встречаются и при измерении очень низких температур (ниже  $1\text{ K}$ ). Прежде всего при этих температурах, как показывает опыт, простой контакт термометра с охлажденным телом длительное время не приводит к установлению равенства температур между ними. Кроме того, целый ряд термометрических величин, пригодных для использования при более высоких температурах, «отказываются» в рассматриваемой области температур: давление газов становится неизмеримо малым, сопротивление перестает зависеть от температуры и т. д. Поэтому и здесь, как и при крайне высоких температурах, термометрическим телом становится само охлажденное тело. Как будет показано в гл. VIII, самые низкие температуры получаются с помощью парамагнитных солей. Это позволяет использовать в качестве термометрической величины парамагнитную восприимчивость этой соли — основную характеристику ее магнитных свойств. Здесь, однако, возникают серьезные и еще не преодоленные трудности, связанные с согласованием измеренной таким образом температуры с термодинамической шкалой температур. Здесь нет возможности рассмотреть детали этого вопроса.

## Г л а в а II

### КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ТЕПЛОТЫ. ЗАКОН СОХРАНЕНИЯ ЭНЕРГИИ

В этой главе мы обратимся к энергетической стороне процесса изменения состояния идеального газа и, в первую очередь, рассмотрим процесс изменения состояния газа при изменении его температуры.

#### § 20. Внутренняя энергия идеального газа

Известно, что средняя энергия молекулы идеального газа, если считать его частицы точками, определяется выражением

$$\frac{m\bar{v}^2}{2} = \frac{3}{2} kT.$$

Следует еще раз заметить, что это выражение справедливо для молекул-точек, способных совершать только поступательное движение. Такое представление о газе может считаться справедливым для одноатомных газов. Если же молекула газа содержит не один, а больше атомов, то она может совершать и другие виды движения — вращательное и колебательное, с которыми тоже связана некоторая энергия.

Ограничимся, однако, пока случаем только одноатомных газов и напомним выражение для энергии всех молекул данной массы газа. Если газ содержит  $N$  молекул, то их общая энергия  $U$  равна

$$U = \frac{3}{2} NkT. \quad (20.1)$$

Для одного моля это выражение примет вид

$$U = \frac{3}{2} N_0 kT = \frac{3}{2} RT. \quad (20.2)$$

Эта энергия называется *внутренней энергией* идеального газа.

Вообще же внутренней энергией тела называется полная энергия, относящаяся к самим молекулам, т. е. их «невидимая» энергия.

Сюда входит кинетическая энергия движения самих молекул, кинетическая энергия движения атомов внутри молекулы (если молекула не одноатомная), потенциальная энергия взаимодействия между атомами внутри молекулы и даже кинетическая энергия частиц, входящих в состав атомов (ядер и электронов). Она, однако, не включает ту кинетическую энергию, которой газ может обладать, если он, как целое, движется, и ту потенциальную энергию, которой он может обладать, если находится в поле каких-нибудь сил.

Внутренняя энергия данной массы идеального газа зависит, как это видно из формул (20.1) и (20.2), только от температуры и не зависит ни от давления, ни от объема газа. (Для неидеальных газов это неверно.)

Из приведенных формул видно, что для изменения температуры газа нужно изменить его внутреннюю энергию. Изменение же энергии, как это известно из механики, связано с работой: энергия тела изменяется, если тело совершает работу или над телом совершается работа, и это изменение как раз равно совершенной работе.

Отсюда как будто бы следует, что изменение температуры газа или вообще какого-либо тела может быть достигнуто только за счет механической работы: для нагревания тела над ним надо совершить работу, а для охлаждения нужно создать такие условия, при которых оно само могло бы совершить работу. Опыт показывает, что температуру тела в самом деле можно изменить путем затраты соответствующей механической работы. Так, например, при трении тел друг о друга они нагреваются (на этом основан древнейший способ добывания огня). Как будет показано ниже, газ тоже может быть нагрет за счет совершения работы.

## § 21. Количество теплоты

Известно, однако, что газ, как и всякое другое тело, можно нагреть или охладить и другим способом, при котором работа на первый взгляд не играет никакой роли. Способ этот заключается в том, что тело приводится в контакт с другим телом, имеющим температуру, отличную от его собственной. Тот же результат может быть достигнут и без непосредственного контакта, когда два тела различной температуры разделены какой-нибудь средой или даже пустотой. В первом случае говорят, что нагрев или охлаждение осуществляются путем теплопроводности, во втором — излучением.

Но из формулы (20.1) следует, что изменение температуры газа всегда связано с изменением энергии. Когда это изменение происходит в результате затраты работы, причина изменения ясна, ведь работа — это и есть изменение энергии. Значит и при «контактном» способе каким-то образом происходит подвод (при нагреве) или отвод (при охлаждении) энергии.

Механизм передачи энергии в «контактном» способе заключается в том, что частицы соприкасающихся тел при взаимных столкновениях обмениваются энергией, так что частицы сильнее нагретого тела теряют энергию, передавая ее частицам менее нагретого партнера. Значит в этом случае вместо изменения энергии за счет затраты работы тот же результат достигается путем передачи энергии хаотически движущихся частиц одного тела частицам другого.

Однако, в силу обстоятельств, связанных с историей развития физики, в том случае, когда изменение температуры (нагрев или охлаждение) тела производится «контактным» способом или излучением, говорят, что к телу подводится или от него отводится некоторое *количество теплоты*.

Значит, количество теплоты представляет собой *энергию*, которая передается от одного тела к другому при их контакте (непосредственном или через третье тело) или путем излучения. По существу, при передаче теплоты мы тоже имеем дело с работой, но работу в этом случае совершают не макроскопические упорядоченно движущиеся тела, а беспорядочно движущиеся микрочастицы. Как мы увидим ниже, это обстоятельство играет весьма важную роль.

## § 22. Механический эквивалент теплоты

Никакой другой разницы между теплотой и работой (энергией) нет. Поэтому они должны измеряться в одних и тех же единицах. В системе СИ за единицу количества теплоты принят 1 джоуль (Дж). Но в силу исторических причин количество теплоты до последнего времени измерялось в калориях и килокалориях. Особая единица для количества теплоты была введена еще в те «докинетические» времена, когда теплота считалась особым веществом, способным, подобно некоей жидкости, перетекать из одного тела в другое. Теперь, когда ясна эквивалентность энергии и теплоты, эта единица утратила свой особый физический смысл, но по традиции сохранилась еще и в физике, и в технике.

Килокалория определяется как количество теплоты, подвод (или отвод) которого вызывает нагревание (или, соответственно, охлаждение) одного килограмма воды при атмосферном давлении на один кельвин.

Эквивалентность теплоты и энергии была особенно наглядно продемонстрирована еще в 50-х годах прошлого столетия Д. Джоулем, показавшим серией кропотливых опытов, что нагрев, вызываемый одной килокалорией теплоты, — такой же, какой дает вполне определенная и всегда одна и та же работа. Именно, оказалось, что

$$1 \text{ ккал} = 4186,8 \text{ Дж.}$$

Пользуются также единицей, в 1000 раз меньшей, чем килокалория, — это грамм-калория, или просто калория (кал):

$$1 \text{ кал} = 4,1868 \text{ Дж.}$$

Число, показывающее отношение единицы механической работы к единице теплоты, называют *механическим эквивалентом теплоты*:

$$I = 4186,8 \text{ Дж/ккал} = 4,1868 \text{ Дж/кал.}$$

Обратная ему величина называется *тепловым эквивалентом механической работы*:

$$I' = 2,39 \cdot 10^{-4} \text{ ккал/Дж} = 0,239 \text{ кал/Дж.}$$

В дальнейшем изложении мы не будем пользоваться этими эквивалентами. В тех случаях, когда в одном уравнении будут фигурировать и количество теплоты, и работа или энергия, мы будем считать, что они измеряются в одних и тех же единицах (калориях или джоулях, безразлично).

## § 23. Первое начало термодинамики

Изменение состояния любого тела или системы тел, вообще говоря, сопровождается работой, произведенной этой системой, или работой, совершаемой над ней внешними силами. Эта работа может быть выражена через параметры, определяющие состояние системы.

Если, как мы уже знаем, состояние тела определяется двумя из трех параметров  $p$ ,  $V$  и  $T$ , то в общем случае изменение любого из них должно сопровождаться внешней работой.

Так, например, изменение температуры газа, т. е. его нагревание или охлаждение, может быть осуществлено в результате затраты механической работы извне (нагревание) или за счет работы, произведенной против внешних сил (охлаждение).

Эта механическая работа совершается при сжатии газа внешней силой, когда газ нагревается, или при расширении газа, когда он сам производит работу, охлаждаясь при этом. Изменение объема газа может быть произведено и без изменения его температуры (см. ниже), тогда соответственно требуется меньшая работа.

Но, как было указано, состояние газа (или других тел) можно изменить, сообщив ему или, наоборот, отняв от него *некоторое количество теплоты*, т. е. приведя его в «контакт» с более нагретым или более холодным телом.

Какая работа будет совершена при этом способе изменения состояния? Ответ на этот вопрос дает *закон сохранения энергии*. Если газу (или другому телу) сообщено некоторое количество теплоты  $dQ$ , то при этом, вообще говоря, совершается работа  $dA$  и изменяется его *внутренняя энергия* на  $dU$ .

Закон сохранения энергии гласит: *работа, совершаемая системой, равна разности между количеством теплоты, сообщаемой системе, и изменением ее внутренней энергии*:

$$dA = dQ - dU,$$

или

$$dQ = dU + dA. \quad (23.1)$$

Это уравнение выражает важнейший закон природы, закон сохранения энергии применительно к механической и тепловой энергии. Этот закон получил название *первого начала термодинамики*.

### Работа при изменении объема газа.

Нетрудно вычислить работу, связанную с расширением или сжатием газа, т. е. с изменением его объема. Представим себе, что газ находится в цилиндре, который закрыт подвижным поршнем, имеющим площадь  $S$  (рис. 31). Пусть под действием приложенной внешней силы  $F$  поршень опустился на расстояние  $dx$ , сжав при этом газ. Газ будет сжиматься до тех пор, пока сила  $F$  не уравновесится силой, действующей на поршень со стороны газа и равной  $pS$ , где  $p$  — давление газа. Работа  $dA$ , затраченная на перемещение поршня на расстояние  $dx$ , равна, очевидно,  $pS dx$ . Но  $S dx$  есть не что иное, как изменение объема газа  $dV$  при сжатии, т. е.

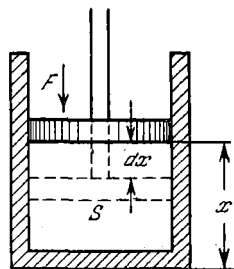


Рис. 31.

$$S dx = -dV,$$

откуда

$$dA = -p dV. \quad (23.2)$$

Наоборот, при расширении газа, т. е. при увеличении объема на  $dV$ , газ сам совершает работу против внешних сил, равную  $+p dV$ .

*Изменение объема газа сопровождается работой, равной произведению давления, под которым находится газ, на изменение его объема.*

Формула (23.2) верна не только для газа, но и для любых тел. Если при изменении состояния тела внешняя работа совершается только за счет изменения объема, то первое начало термодинамики можно написать в виде:

$$dQ = dU + p dV. \quad (23.3)$$

Возможны случаи, когда изменение состояния тел сопровождается изменением электрических, магнитных или других параметров, тогда к правой части уравнения следует добавить соот-



ветствующие, слагаемые: электрическую, магнитную и другие виды энергии. Мы ограничимся здесь рассмотрением изменения только параметров  $p$  и  $V$ .

Можно вычислить внешнюю работу и в том случае, когда изменение параметров состояния не бесконечно мало.

Если тело переходит из состояния 1 в состояние 2, то связанная с этим работа  $A$  определяется путем интегрирования уравнения (23.2):

$$A = \int_1^2 dA = \int_1^2 p dV.$$

Этот интеграл можно определить графически. Действительно, состояние тела, как было указано, характеризуется точкой на кривой  $p = f(V)$ . Поэтому, если зависимость  $p = f(V)$  построена графически, например, если эта зависимость выражается кривой I на рис. 32, то

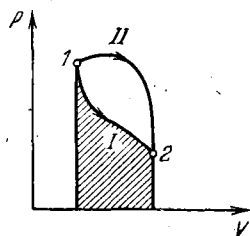


Рис. 32.

$$\int_1^2 p dV$$

равен заштрихованной площади под этой кривой.

Если переход из состояния 1 в состояние 2 происходит так, что изменение давления с объемом изображается кривой II, то связанная с этим переходом работа будет другой.

*Внешняя работа, произведенная телом (или над ним) при изменении его объема, зависит от последовательности состояний, которую проходит тело от начального к конечному состоянию.*

Что касается *внутренней* энергии  $U$ , то она зависит только от состояния тела и ее изменение не зависит от промежуточных состояний, в которых тело пребывало.

Поэтому уравнение (23.3) может быть переписано в виде:

$$\int_1^2 dQ = U_1 - U_2 + \int_1^2 p dV,$$

где  $U_1$  и  $U_2$  — значения внутренней энергии тела в состояниях 1 и 2 соответственно.

В частном случае, если тело в результате всех изменений состояния вернулось в исходное состояние, т. е.  $U_1 = U_2$ , то в этом случае говорят, что процесс изменения состояния — *круговой*, или *циклический*. Графически такой процесс изображается замкнутой кривой (рис. 33), и работа, при этом совершаемая (или затраченная), определяется заштрихованной площадью.

Очевидно, если работа

$$A = \int p \, dV$$

за цикл положительна, т. е. само тело совершило работу против внешних сил, то это означает, что оно получило *извне* равное количество теплоты  $Q$ . Если же эта работа  $A$  за цикл отрицательна, т. е. над телом была совершена работа внешними силами, то при этом *выделилось* равное ей количество теплоты  $Q$ .

Таким образом, при циклическом процессе

$$Q = A.$$

Читателя не должен смущать необычный вид кривой  $p = f(V)$  на рис. 32 и 33, когда на некоторых ее участках давление возрастает при увеличении объема. «Обычная» зависимость, при которой давление обратно пропорционально объему газа, наблюдается только при постоянной температуре, т. е. при изотермическом процессе. Рассматриваемый же нами процесс изменения объема газа относится к случаю, когда газу сообщается или от него отнимается некоторое количество теплоты и над ним совершается (или он сам совершает) работа, и на разных стадиях изменения объема температура газа *разная*.

Ничего нет удивительного в том, что одновременно с расширением (поднятием поршня) газ может за счет источника тепла настолько повысить свою температуру, что его давление, несмотря на увеличение объема, повысится (и наоборот, при сжатии газ может отдать тепло более холодному телу, и его давление понизится).

Этим объясняется и то обстоятельство, что при переходе из одного и того же начального состояния ( $p_1, V_1$ ) в одно и то же конечное состояние ( $p_2, V_2$ ), но через различные промежуточные состояния работа получается разной и, следовательно, при круговом процессе она не равна нулю. Именно на этом основана работа всех тепловых машин (двигателей).

Едва ли нужно подчеркивать, что никакая положительная работа не может быть произведена телом, если в течение всего кругового процесса температура тела неизменна (т. е. если процесс изотермический). В газе, очевидно, такой изотермический *круговой* процесс вообще невозможен, так как, если изменение давления с объемом происходит вдоль изотермы, то вернуться в исходное состояние можно только вдоль той же изотермы; но такой процесс нельзя назвать круговым в упомянутом выше смысле.

**Квазистатистические процессы.** При выводе уравнения (23.2) для работы газа, связанной с изменением его объема, молчаливо предполагалось, что в течение *всего* процесса изменения объема давление

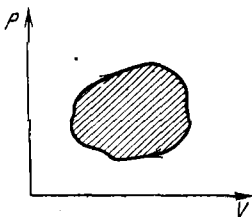


Рис. 33.

в каждый момент времени одинаково во всех точках газа. В противном случае значение давления  $p$  было бы совершенно неопределенно. Между тем обеспечить такое постоянство давления во всем объеме газа (как, впрочем, и любого тела) в процессе его расширения или сжатия вовсе не так просто.

Если расширение или сжатие газа происходит *быстро*, то давления в разных его частях не успевают выравниваться. Под действием разности давлений возникают течения газа с различными скоростями в разных точках, в частности и вихревые течения. Эти движения требуют для своего создания некоторой работы. Кроме того, разные части газа могут при этом иметь разные температуры и плотности.

Словом, при быстром изменении объема газ не находится в *состоянии равновесия*. Для того чтобы в процессе изменения своего объема (или другой величины, характеризующей состояние) газ находился в равновесии, необходимо, чтобы этот процесс протекал весьма медленно, в пределе — бесконечно медленно. В этом случае все отклонения от равновесия будут успевать исчезать, газ будет проходить через *ряд состояний равновесия*, переходящих одно в другое.

Такие процессы называются *квазистатическими*, потому что при этом в каждый данный момент состояние газа мало отличается от статического состояния, при котором параметры состояния одинаковы во всем объеме. Ясно, что только квазистатические процессы можно графически представить в виде кривых, подобных, например, приведенным на рис. 32 или рис. 4 (стр. 33). Неквазистатический процесс изобразить нельзя. Уравнением (23.2) и следствиями из него можно пользоваться только для квазистатических процессов. (Подробнее об этом см. гл. VI.)

Если процесс изменения объема, т. е. сжатие или расширение газа, происходит неквазистатически, то совершенная при сжатии или расширении работа будет меньше, чем при процессе квазистатическом. Это можно понять из следующих соображений. Представим себе, что газ в сосуде с поршнем (см. рис. 31) находится сначала в равновесии; это значит, что давление газа  $p$  внутри сосуда равно внешнему давлению. Пусть под действием тех или иных причин газ стал расширяться (неквазистатически), т. е. поршень стал перемещаться вверх. Значит, внешнее давление  $p_1$  стало меньше равновесного давления  $p$  и, следовательно, внешняя работа

$$p_1 dV < p dV.$$

Соответственно при неквазистатическом сжатии газа внешнее давление  $p_1$  больше равновесного и поэтому работа (на этот раз она отрицательная)

$$-p_1 dV < -p dV.$$

И только при квазистатическом процессе внешнее давление бесконечно мало отличается от равновесного и, следовательно, работа, произведенная в этом случае, наибольшая.

Более того, газ может расширяться, вовсе не совершив никакой внешней работы. Такой случай можно осуществить, соединив друг с другом два сосуда, из которых один наполнен газом, а другой пустой. Тогда газ перетечет из первого сосуда во второй и займет, следовательно, больший объем. Но при этом никакой работы (внешней) не будет совершено (ибо нет никаких внешних сил, против которых эта работа могла совершаться). Это так называемый процесс расширения в пустоту (см. стр. 125). И действительно, в течение всего этого процесса газ не находится в равновесии (как бы медленно он ни протекал).

## § 24. Теплоемкость идеальных газов

Определим теперь количество теплоты, которое необходимо сообщить идеальному газу для его нагревания или отнять от него для его охлаждения.

Из сказанного в предыдущем параграфе ясно, что количество теплоты, потребное для изменения температуры газа, зависит от того, совершается ли при этом работа, т. е. изменяется ли при этом объем газа.

Если нагреваемый (или охлаждаемый) газ заключен в закрытый со всех сторон сосуд, объем которого не может изменяться (тепловым расширением материала сосуда мы здесь пренебрегаем), то подводимое к нему тепло  $dQ$  затрачивается исключительно на изменение его внутренней энергии. Давление газа при нагревании будет расти по известному уже нам закону. Если же газ находится в сосуде, подобном изображенному на рис. 31, то он будет расширяться, совершая работу подъема поршня и сохраняя при этом давление постоянным. Подводимое в этом случае тепло определяется уравнением (23.3):

$$dQ = dU + p dV.$$

Ясно, что при сохранении давления газа постоянным требуется большее количество теплоты.

Количество теплоты, потребное для нагревания газа, зависит от количества нагреваемого газа и от того, на сколько градусов должна быть изменена его температура. Чем больше то и другое, тем больше потребное количество теплоты. Поэтому для характеристики тепловых свойств газа, как и всякого другого тела, пользуются особой величиной — *теплоемкостью*.

*Теплоемкостью тела называется количество тепла, которое нужно подвести к нему или отнять от него для изменения его температуры на 1 К.*

Теплоемкость, отнесенная к единице массы вещества, называется *удельной теплоемкостью*. Она характеризует уже не тело, а вещество, из которого тело состоит.

Теплоемкость, отнесенная к одному молю вещества, называется *молярной теплоемкостью*. Как и удельная теплоемкость, она является характеристикой вещества.

Из определения теплоемкости ясно, что теплоемкость тела выражается в Дж/К. Соответственно этому удельная теплоемкость измеряется в Дж/кг·К, а молярная — в Дж/моль·К.

Если количество теплоты измеряется в калориях, то удельная теплоемкость измеряется в кал/г·К, а молярная — в кал/моль·К. Очевидно, что

$$1 \text{ кал/г} \cdot \text{К} = 4186,8 \text{ Дж/кг} \cdot \text{К}, \quad 1 \text{ кал/моль} \cdot \text{К} = 4,1868 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}.$$

Между удельной теплоемкостью, которую мы будем обозначать через  $c$ , и молярной  $C$  существует очевидное соотношение:

$$c = C/\mu,$$

где  $\mu$  — молярная масса вещества (численно равная массе моля).

Если моль вещества нагревается не на 1 градус, а на  $dT$  градусов, то количество тепла, затрачиваемое на это, равно

$$dQ = C dT,$$

откуда

$$C = \frac{dQ}{dT}. \quad (24.1)$$

Пусть нагревание происходит в условиях, когда объем остается постоянным ( $V = \text{const}$ ). Соответствующая молярная теплоемкость называется *теплоемкостью при постоянном объеме*, или *изохорической теплоемкостью*, и обозначается  $C_V$ :

$$C_V = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_V. \quad (24.2)$$

Так как теплота при этом тратится только на изменение внутренней энергии  $dU$ , то  $dQ = dU$  и

$$C_V = \left( \frac{dU}{dT} \right)_V. \quad (24.3)$$

Отсюда  $dU = C_V dT$ . Уравнение закона сохранения энергии (23.3) можно теперь переписать в виде

$$dQ = C_V dT + p dV. \quad (24.4)$$

Следовательно, подводимое к телу тепло расходуется на изменение температуры  $dT$  (изменение внутренней энергии) и изменение объема  $dV$  (с этим связана внешняя механическая работа),

Если при нагревании постоянным остается давление, то теплоемкость называется *теплоемкостью при постоянном давлении*  $C_p$  (ее можно также называть *изобарической теплоемкостью*):

$$C_p = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_p.$$

Пользуясь результатами кинетической теории газов, легко вычислить молярные теплоемкости идеального газа.

### § 25. Теплоемкость одноатомных газов

Для идеального одноатомного газа, как мы видели, внутренняя энергия моля равна  $U = \frac{3}{2} RT$ ; значит,

$$C_v = \frac{3}{2} R. \quad (25.1)$$

Если разделить это значение молярной теплоемкости на число молекул в грамм-молекуле, т. е. на число Авогадро, то получим тот средний вклад, который каждая молекула вносит в теплоемкость газа:

$$\frac{3}{2} \frac{R}{N_0} = \frac{3}{2} k.$$

Следовательно, при повышении температуры на 1 кельвин энергия каждой молекулы в среднем возрастает на  $\frac{3}{2} k$  джоулей.

Теплоемкость  $C_p$  идеального газа при постоянном давлении больше теплоемкости  $C_v$  при постоянном объеме на величину работы, которую совершает моль газа, расширяясь при нагревании на 1 К. Работа эта равна  $p \frac{dV}{dT}$ . Таким образом,

$$C_p = C_v + p \left( \frac{dV}{dT} \right)_p = \frac{3}{2} R + p \left( \frac{dV}{dT} \right)_p. \quad (25.2)$$

Но для моля идеального газа  $pV = RT$ , поэтому  $p \left( \frac{dV}{dT} \right)_p = R$  и

$$C_p = \frac{3}{2} R + R = \frac{5}{2} R. \quad (25.3)$$

Из формул (25.1) и (25.3) видно, что теплоемкость при постоянном давлении превосходит теплоемкость при постоянном объеме на величину  $R$ :

$$C_p - C_v = R.$$

Значит, *универсальная газовая постоянная численно равна работе, которую 1 моль идеального газа совершает, расширяясь при нагревании на 1 кельвин.*

Так как  $R = 8,314$  Дж/моль, то для молярных теплоемкостей  $C_V$  и  $C_p$  получаем такие значения:

$$C_V = \frac{3}{2} R = \frac{3}{2} \cdot 8,314 = 12,47 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К};$$

$$C_p = \frac{5}{2} R = \frac{5}{2} \cdot 8,314 = 20,78 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}.$$

Универсальную газовую постоянную  $R$  можно выразить и в единицах кал/моль  $\cdot$  К. Так как  $1 \text{ Дж} = 0,239 \text{ кал}$ , то

$$R = 1,988 \text{ кал/моль} \cdot \text{К} \approx 2 \text{ кал/моль} \cdot \text{К}.$$

Тогда для  $C_V$  и  $C_p$  получим значения:

$$C_V \approx 3 \text{ кал/моль} \cdot \text{К}; \quad C_p \approx 5 \text{ кал/моль} \cdot \text{К}.$$

Разность этих теплоемкостей равна

$$C_p - C_V = R \approx 2 \text{ кал/моль} \cdot \text{К}, \quad (25.4)$$

а их отношение

$$\gamma = C_p/C_V = 1,66. \quad (25.5)$$

В табл. 5 приведены экспериментальные значения молярных теплоемкостей, которые хорошо согласуются с расчетными данными для одноатомных газов (а наша теория, как уже указывалось, должна быть справедлива именно для таких газов). Действительно, из (25.1) следует, что  $C_V/R = 1,5$ , а согласно (25.4) и (25.5)

$$\frac{C_p - C_V}{R} = 1 \quad \text{и} \quad \gamma = \frac{C_p}{C_V} = 1,66.$$

Как видно из табл. 5, экспериментальные данные находятся в согласии с теоретическими.

Таблица 5

Теплоемкость одноатомных газов

Газ	$\frac{C_V}{R}$	$\frac{C_p - C_V}{R}$	$\frac{C_p}{C_V}$	Газ	$\frac{C_V}{R}$	$\frac{C_p - C_V}{R}$	$\frac{C_p}{C_V}$
Гелий	1,519	1,001	1,659	Криптон	—	—	1,68
Неон	—	—	1,64	Ксенон	—	—	1,66
Аргон	1,5	1,008	1,67				

**Тепловая функция.** Если сообщить газу некоторое количество теплоты так, чтобы давление его оставалось постоянным, т. е. давая

ему возможность свободно расширяться, то уравнение, выражающее первое начало термодинамики, можно переписать в виде:

$$(dQ)_p = d(U + pV).$$

Действительно,

$$d(U + pV) = dU + p dV + V dp.$$

Но если давление остается постоянным, то  $dp = 0$  и соответственно

$$d(U + pV) = dU + p dV.$$

Это значит, что если процесс нагревания или охлаждения газа (или любого тела) совершается при постоянном давлении, то сообщенное ему или отнятое от него тепло оказывается равным изменению величины

$$I = U + pV,$$

которая получила название *тепловой функции* или *энтальпии*. (В технике эту величину часто называют *теплосодержанием*.)

Тепловая функция тоже может служить параметром, определяющим состояние газа, если изменение состояния происходит при постоянном давлении. Очевидно, что теплоемкость газа при постоянном давлении можно выразить через тепловую функцию:

$$C_p = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_p = \frac{dI}{dT}.$$

Для *идеального* одноатомного газа тепловая функция данной массы газа пропорциональна температуре и не зависит от занимаемого им объема:

$$I = U + pV = \frac{3}{2} RT + RT = \frac{5}{2} RT;$$

следовательно,

$$C_p = \frac{5}{2} R.$$

Для неидеального газа тепловая функция зависит от объема. Очевидно, что при постоянном давлении свойства тепловой функции  $I$  аналогичны свойствам внутренней энергии  $U$  при постоянном объеме.

## § 26. Теплоемкость газов и число степеней свободы молекул

Для сравнения с результатами теоретических вычислений теплоемкости мы выбирали опытные данные, касающиеся одноатомных газов, т. е. газов, молекулы которых состоят из одного-единственного атома (см. табл. 5). И это не случайно. Одно из предположений, лежащих в основе кинетической теории, из которой и



следует изложенная выше теория теплоемкости, состоит в том, что частицы идеального газа можно рассматривать как точки или, по крайней мере, как мельчайшие шарики. А такому представлению о газе ближе всего отвечают именно одноатомные газы.

Средняя энергия такой частицы полностью определяется средней кинетической энергией ее *поступательного* движения  $m\bar{v}^2/2$ . Энергию эту можно представить как сумму трех слагаемых — кинетических энергий движения молекулы по трем взаимно перпендикулярным направлениям:

$$\frac{m\bar{v}^2}{2} = \frac{m\bar{v}_x^2}{2} + \frac{m\bar{v}_y^2}{2} + \frac{m\bar{v}_z^2}{2},$$

где  $v_x$ ,  $v_y$ ,  $v_z$  — составляющие скорости молекулы по трем осям координат. Полная хаотичность молекулярных движений позволяет считать, что средние значения кинетических энергий по трем направлениям равны друг другу:

$$\frac{m\bar{v}_x^2}{2} = \frac{m\bar{v}_y^2}{2} = \frac{m\bar{v}_z^2}{2} = \frac{1}{3} \frac{m\bar{v}^2}{2}. \quad (26.1)$$

Так как согласно основному уравнению кинетической теории

$$\frac{m\bar{v}^2}{2} = \frac{3}{2} kT,$$

то каждое из трех слагаемых равенства (26.1) равно  $kT/2$ .

Разделение кинетической энергии частицы на три независимые составляющие связано с тем, что частица рассматривается как свободная материальная точка, обладающая *тремя степенями свободы*.

Напомним, что числом степеней свободы механической системы называется число независимых координат, определяющих ее положение и конфигурацию в пространстве. Значит, на каждую степень свободы одноатомной молекулы приходится энергия, равная  $kT/2$ .

Если бы, например, существовал такой гипотетический газ, молекулы которого могли бы двигаться только вдоль некоторой линии (одномерный газ), то средняя кинетическая энергия молекулы такого газа была бы равна  $kT/2$ . Молярная теплоемкость при постоянном объеме у такого газа равнялась бы не  $\frac{3}{2} R$ , а  $R/2$ . Двумерный газ, т. е. газ, молекулы которого ограничены в своем движении какой-либо плоскостью, обладал бы теплоемкостью  $C_V$ , равной  $\frac{2}{2} R = R$  <sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Свойствами двумерного газа приблизительно обладает слой газа, поглощенный (адсорбированный) на поверхности твердого тела.

## § 27. Теплоемкость двухатомных и многоатомных газов

Измерения, проведенные на неоднoатомных газах, показали, что их молярные теплоемкости превосходят теплоемкости одноатомных газов. Это видно из табл. 6, в которой для ряда многоатомных газов приведены значения тех же величин, что и в предыдущей таблице.

Таблица 6

Теплоемкость многоатомных газов

Газ	$\frac{C_V}{R}$	$\frac{C_p - C_V}{R}$	$\gamma = \frac{C_p}{C_V}$	Газ	$\frac{C_V}{R}$	$\frac{C_p - C_V}{R}$	$\gamma = \frac{C_p}{C_V}$
Водород ( $H_2$ )	2,44	0,995	1,41	Хлор ( $Cl_2$ )	3,02	1,09	1,36
Хлористый водород (HCl)	2,54	1,02	1,40	Вода (пар, $H_2O$ )	3,3	1,06	1,32
Азот ( $N_2$ )	2,45	1,005	1,404	Углекислота ( $CO_2$ )	3,4	1,02	1,3
Оксись углерода (CO)	2,48	1,005	1,404	Эгилен ( $C_2H_4$ )	4,04	1,03	1,25
Кислород ( $O_2$ )	2,50	1,004	1,401	Метан ( $CH_4$ )	3,25	1,01	1,31
Оксись азота (NO)	2,51	1,005	1,4	Аммиак ( $NH_3$ )	3,42	1,06	1,31

Из таблицы видно, что газы, молекулы которых содержат два и более атомов, отличаются от одноатомных газов значениями величин  $C_V/R$  (а значит, и  $C_V$ ) и  $C_p/C_V$ . Значение же выражения  $(C_p - C_V)/R$  у всех газов одно и то же. Это значит, что независимо от числа атомов в молекуле разность молярных теплоемкостей неизменно равна  $R$ , т. е. моль любого идеального газа, расширяясь при повышении его температуры на 1 К в условиях постоянного давления, совершает одну и ту же работу, равную  $R$ .

Из таблицы видно, что перечисленные в ней газы отчетливо разделяются на две группы: газы двухатомные, у которых  $C_V/R$  близко к 2,5, а  $C_p/C_V$  — к 1,4, и газы, молекулы которых содержат три и более атомов. У этих газов значения  $C_V/R$  близки к 3, а  $C_p/C_V$  — к 1,3.

Это значит, что для газов первой группы (двухатомных) значения молярных теплоемкостей близки друг к другу и равны

$$C_V = \frac{5}{2} R \approx 20,8 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К} \approx 5 \text{ кал/моль} \cdot \text{К};$$

$$C_p = \frac{5}{2} R + R \approx 29,1 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К} \approx 7 \text{ кал/моль} \cdot \text{К}.$$

Следовательно,

$$\frac{C_p}{C_V} = \frac{7}{5} \approx 1,4.$$

Для газов, молекулы которых состоят из трех или более атомов, теплоемкости, как это видно из табл. 6, имеют следующие численные значения:

$$C_V = 3R \approx 24,9 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К} \approx 6 \text{ кал/моль} \cdot \text{К};$$

$$C_p = 3R + R \approx 33,3 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К} \approx 8 \text{ кал/моль} \cdot \text{К},$$

отсюда

$$\frac{C_p}{C_V} = \frac{8}{6} \approx 1,33.$$

Приведенные экспериментальные данные о теплоемкости относятся к газам при сравнительно небольших давлениях (порядка атмосферы и ниже) и к температурам, близким к комнатным. В этих условиях газы мало отличаются от идеальных.

Чем же объяснить такие закономерности, относящиеся к величинам теплоемкости двух- и многоатомных газов? Ответ на этот вопрос дает так называемый закон равномерного распределения.

**Закон равномерного распределения и теплоемкость многоатомных газов.** В предыдущем параграфе, при рассмотрении теплоемкости одноатомного газа, было обращено внимание на то, что средняя кинетическая энергия молекулы, приходящаяся на одну степень свободы, равна  $kT/2$ . Естественно было предположить, что если бы молекула газа обладала еще какими-нибудь степенями свободы, то и на каждую из них пришлось бы кинетическая энергия  $kT/2$ .

Действительно, в классической статистической физике (классической — значит не квантовой) такая теорема доказывается (Больцман). Эту теорему можно сформулировать так: *если система молекул находится в тепловом равновесии при температуре  $T$ , то средняя кинетическая энергия равномерно распределена между всеми степенями свободы и для каждой степени свободы молекулы она равна  $kT/2$ .*

(Другая формулировка этого же закона гласит: если какая-либо составляющая энергии системы пропорциональна квадрату координаты или компоненты скорости, то в состоянии теплового равновесия системы при температуре  $T$  среднее значение этой части энергии равно  $kT/2$ .)

Эта теорема называется законом равномерного распределения кинетической энергии по степеням свободы, или, коротко, *законом равномерного распределения*.

Этот закон позволяет ответить на поставленный выше вопрос.

В отношении своей внутренней энергии двух- и многоатомные газы отличаются от одноатомных числом степеней свободы своих молекул. Значит, для вычисления внутренней энергии газа и, следовательно, теплоемкости надо уметь определять число степеней свободы молекул газа.

Рассмотрим сначала простейший случай — двухатомной молекулы. Ее можно себе представить в виде системы, состоящей из двух атомов, расположенных на некотором расстоянии друг от друга (рис. 34). Если расстояние между этими атомами не меняется (такие молекулы мы будем называть жесткими), то такая система, вообще говоря, имеет шесть степеней свободы.

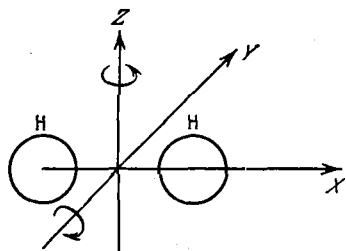


Рис. 34.

Действительно, положение и конфигурация такой молекулы определяются: тремя координатами ее центра масс, которыми определяется поступательное движение молекулы как

целого, и тремя координатами, определяющими возможные вращения молекулы около взаимно перпендикулярных осей  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$ .

Однако опыт и теория показывают, что вращение молекул около оси  $X$  (см. рис. 34), на которой лежат центры обоих атомов, может быть возбуждено лишь при очень высоких температурах. При обычных температурах вращение около оси  $X$  не происходит, так же как не вращается отдельный атом. Поэтому для описания возможных вращений нашей молекулы достаточно двух координат.

Следовательно, число степеней свободы жесткой двухатомной молекулы равно 5, из них три поступательные (как принято говорить) и две вращательные степени свободы.

Но атомы в молекуле не всегда жестко связаны друг с другом; они могут совершать колебания друг относительно друга. Тогда, очевидно, требуется еще одна координата для определения конфигурации молекулы, это — расстояние между атомами.

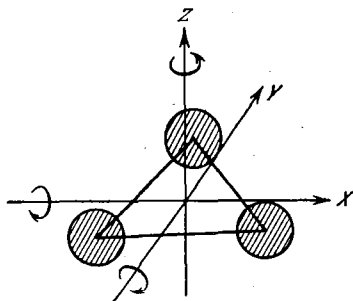


Рис. 35.

Следовательно, в общем случае двухатомная молекула обладает *шестью* степенями свободы: тремя поступательными, двумя вращательными и одной колебательной.

Если молекула состоит из  $n$  атомов, нежестко связанных, то она имеет  $3n$  степеней свободы (каждый атом имеет три степени свободы). Из этого числа три степени свободы поступательные и три вращательные, за исключением случая, когда атомы расположены на одной прямой, — тогда вращательных степеней свободы только две (как у двухатомной молекулы).

Для примера на рис. 35 приведена модель трехатомной молекулы и показаны оси  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$ , вдоль которых может быть разложен

Для примера на рис. 35 приведена модель трехатомной молекулы и показаны оси  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$ , вдоль которых может быть разложен

вектор угловой скорости молекулы. Таким образом, нелинейная  $n$ -атомная молекула в общем случае может иметь  $3n - 6$  колебательных степеней свободы, а линейная  $3n - 5$ .

Во многих случаях колебательное движение атомов вовсе не возбуждается. Но если колебания атомов в молекуле совершаются и если их амплитуды достаточно малы (по сравнению с расстоянием между ними), то такие колебания можно считать гармоническими; атомы в этом случае являются гармоническими осцилляторами.

Но осциллятор обладает не только кинетической, но и потенциальной энергией (последняя обусловлена силами, возвращающими атом в положение равновесия). Для гармонического осциллятора, как известно из механики, средние значения кинетической и потенциальной энергии равны между собой. Следовательно, если в молекуле возбуждены гармонические колебания атомов, то по закону равнораспределения на каждую колебательную степень свободы приходится  $kT/2$  в виде кинетической энергии и  $kT/2$  в виде потенциальной. Для ангармоничных (не гармонических) колебаний это неверно.

Другими словами: энергия, приходящаяся на каждую колебательную степень свободы, равна не  $\frac{1}{2} kT$ , а  $2 \cdot \frac{1}{2} kT = kT$ .

После этого нетрудно вычислить теплоемкость многоатомных газов.

Если число степеней свободы молекулы газа равно  $i$ , то ее средняя энергия равна

$$i \frac{kT}{2},$$

а внутренняя энергия одного моля такого газа

$$U = \frac{i}{2} RT. \quad (27.1)$$

Соответственно этому молярные теплоемкости газа

$$C_V = \frac{dU}{dT} = \frac{i}{2} R \quad (27.2)$$

и

$$C_p = C_V + R = \left(\frac{i}{2} + 1\right) R. \quad (27.3)$$

При подсчете числа степеней свободы  $i$  надо число колебательных степеней свободы удвоить. Этого можно не делать, если дать несколько другое определение числу степеней свободы  $i$ ; именно, если это число определить как число независимых квадратичных переменных, которым и определяется энергия системы.

В самом деле, кинетическая энергия поступательного и вращательного движений молекулы пропорциональна сумме квадратов соответствующих (независимых) компонент скоростей (линейных и угловых).

Что касается энергии колебаний атомов внутри молекулы, совершаемых, например, вдоль оси  $X$ , то она равна сумме кинетической энергии, пропорциональной *квадрату* скорости  $\left(\frac{dx}{dt}\right)^2$ , и потенциальной, которая, как известно, пропорциональна  $x^2$ , *квадрату* смещения  $x$  относительно положения равновесия. Таким образом, согласно новому определению числа степеней свободы, колебательному движению атома вдоль данной оси следует приписать две степени свободы, и формула (27.1) применима без оговорок (сравните вторую формулировку закона равнораспределения).

Изложенные только что соображения о возможном числе степеней свободы молекул позволяют истолковать приведенные выше экспериментальные данные о теплоемкости многоатомных газов.

Так, например, из того факта, что теплоемкость водорода, азота, кислорода и некоторых других двухатомных газов довольно точно

равна  $\frac{5}{2}R$ , следует, что число степеней свободы молекул этих газов

равно 5. Это значит, что молекулы этих газов можно считать жесткими (колебательные степени свободы не возбуждены). То же относится и к некоторым трехатомным газам. Но здесь экспериментальные результаты обнаруживают существенные отклонения от теоретически ожидаемых. Из формулы (27.2) следует, что теплоемкость

$C_V$  для «жестких» трехатомных молекул должна равняться  $\frac{6}{2}R = 3R$ .

Между тем теплоемкости всех трехатомных газов, перечисленных в табл. 6, оказываются несколько больше этого значения (на величину, которую нельзя объяснить погрешностями измерения).

На трудности наталкивается и попытка объяснить с точки зрения изложенной теории найденные значения теплоемкости хлора. Приведенное в табл. 6 значение теплоемкости хлора  $C_V = 3,02R$  соответствует шести степеням свободы для молекулы хлора. Но молекула хлора, как двухатомная, может иметь либо пять степеней свободы, если два его атома жестко связаны между собой (тогда  $C_V = \frac{5}{2}R$ ), либо семь степеней свободы (согласно второму определению числа  $i$ ), если атомы внутри молекулы могут совершать колебания (тогда  $C_V = \frac{7}{2}R$ ).

Как видно, и в этом случае теория теплоемкости не может считаться удовлетворительной. Это объясняется тем, что наша теория не в состоянии должным образом учесть энергию, связанную с внутренними движениями в молекуле, к которым закон равнораспределения не всегда применим.

Особенно важным отклонением от результатов теории является тот факт, что теплоемкость оказывается зависящей от температуры, в то время как, согласно уравнению (27.2), она должна быть для данного газа с данным значением  $i$  величиной постоянной. Опыт

показывает, что теплоемкость с понижением температуры уменьшается.

Эту зависимость можно было бы объяснить тем, что с изменением температуры изменяется число «действующих» степеней свободы молекул, т. е. какие-то движения молекул, происходящие в одной области температур, прекращаются в другой. Однако такое предположение требует, чтобы теплоемкость изменялась с температурой скачками. Ведь то или иное движение может или происходить, или не происходить; в первом случае ему соответствует энергия  $kT/2$ , во втором эта энергия и связанный с ней вклад в теплоемкость отсутствуют. Возможно, конечно, не внезапное прекращение или возникновение того или иного вида движения молекулы, а постепенное изменение его интенсивности. Но закон равнораспределения не различает этого; с любой степенью свободы связана одна и та же энергия<sup>1)</sup>. Между тем температурная зависимость теплоемкости, как показывает опыт, имеет плавный ход — теплоемкость изменяется постепенно. Это свидетельствует о том, что закон равномерного распределения энергии по степеням свободы не может считаться вполне верным и имеет ограниченную применимость.

**Теплоемкость водорода.** Водород обладает той особенностью, что температурная зависимость теплоемкости у него особенно резко выражена. Если при комнатной температуре теплоемкость водорода при постоянном объеме равна 5 кал/моль·К, то при температуре около 50 К ( $-223^{\circ}\text{C}$ ) она становится равной 3 кал/моль·К, т. е. водород ведет себя как одноатомный газ, обладающий тремя степенями свободы.

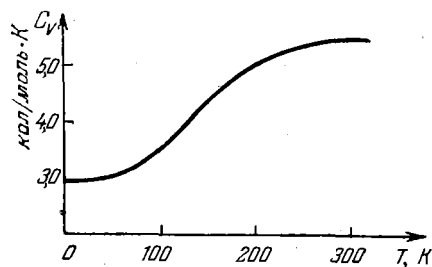


Рис. 36.

Кривая зависимости теплоемкости водорода от температуры представлена на рис. 36, из которого видно, что теплоемкость с понижением температуры падает постепенно, что, вообще говоря, необъяснимо

с точки зрения классической теории теплоемкости. Можно, правда, предположить, что с понижением температуры постепенно уменьшается число молекул, совершающих вращательное движение, но и в этом случае остается неясным, почему именно одна часть молекул совершает такие движения, в то время как у другой эти степени свободы «выключены».

Здесь мы встречаемся с одним из многих случаев, когда классическая физика оказывается не в состоянии объяснить опытные

<sup>1)</sup> По удачному выражению Зоммерфельда, «степени свободы подсчитываются, а не оцениваются».

факты. В нашем случае расхождение теории и опыта свидетельствует, очевидно, о том, что представление о молекулах как о твердых шариках, движения которых происходят по законам механики, не вполне соответствует действительности. Теперь хорошо известно, что молекулы состоят из взаимодействующих между собой атомов, а атомы имеют сложное строение и состоят из многих еще меньших частиц, которые также движутся сложным образом. Движение же атомных частиц не подчиняется классической механике, а управляется особым «сводом законов» — квантовой механикой. Поэтому, пока идет речь о теплоемкости одноатомных газов, на которую не влияют внутриатомные движения и связанная с ними энергия, изложенная выше теория теплоемкости оказывается в превосходном согласии с опытом. Но во многоатомных молекулах существенную роль играют уже внутренние процессы в молекулах и атомах, с которыми несомненно связаны, например, колебательные степени свободы. Естественно, что наша теория, не учитывающая особых квантовых свойств атомных систем, в этом случае дает лишь приблизительно верные результаты. Квантовая же теория дает полное объяснение всем опытным данным о теплоемкости.

В частности, в случае атома водорода квантовая теория показывает, что молекулы водорода могут находиться в двух разных состояниях — в состоянии *параводорода* и *ортоводорода*, теплоемкости которых должны отличаться друг от друга. Различие между этими состояниями состоит в следующем.

Из квантовой теории следует, что атомы (точнее, атомные ядра) обладают некоторым моментом количества движения (моментом импульса). Когда из двух атомов водорода образуется молекула, эти моменты ядер (они, как и всякие другие моменты, являются векторными величинами) могут расположиться либо параллельно ( $\parallel$ ), либо антипараллельно ( $\nparallel$ ) друг другу. Как само существование ядерных моментов, так и их возможные ориентации являются следствием квантовой механики и из обычной механики не могут быть получены. Водород, молекулы которого состоят из атомов с параллельно ориентированными моментами ядер, называется ортоводородом, в отличие от водорода с антипараллельными моментами ядер атомов в молекуле, который называется параводородом.

В обычном водороде содержатся оба вида молекул, причем их относительное содержание зависит от температуры. При комнатной температуре в нормальном водороде содержится около 25% параводорода, а с понижением температуры содержание параводорода возрастает, так что при 20 К водород почти целиком состоит из параводорода (99,8%)<sup>1)</sup>.

---

<sup>1)</sup> При обычных температурах переход молекул из орто- в парасостояние происходит очень медленно. Он ускоряется при контакте водорода с некоторыми металлами.



Орто- и парасостоянию водорода соответствуют разные значения энергии вращательного движения, чем и объясняется различное значение теплоемкости водорода в этих двух состояниях. Но при низких температурах (около 50 К) теплоемкость, зависящая от вращательного движения молекул, в обоих состояниях становится равной нулю. Этим и объясняется то, что теплоемкость водорода становится такой же, как у одноатомного газа.

Теплоемкость других многоатомных газов, так же как у водорода, падает с понижением температуры, стремясь к значению теплоемкости одноатомных газов  $\left(\frac{3}{2}R\right)$ , но происходит это в области очень низких температур, когда непосредственное измерение теплоемкости газов встречает большие трудности.

Измерения теплоемкости позволяют, таким образом, сделать важные заключения о строении молекул. Поэтому такие измерения, особенно при низких температурах, имеют большое значение. Кроме того, знание величины теплоемкости и ее температурной зависимости необходимо при решении многих технических проблем.

## § 28. Изменение состояния при изменении объема газа

Из уравнения закона сохранения энергии (24.4)

$$dQ = C_V dT + p dV$$

видно, что подводимая к газу теплота может вызывать изменения температуры газа ( $dT$ ) и изменение его объема ( $dV$ ). В предыдущих параграфах мы рассмотрели с энергетической точки зрения процесс изменения температуры газа. Теперь обратимся к вопросу о расширении и сжатии идеального газа, т. е. к вопросу об изменении его состояния при изменении объема.

Было показано, что количество теплоты, необходимое для изменения температуры газа, зависит от условий, в которых это изменение происходит, от того, сохраняется ли при нагревании газа неизменным его объем или давление, т. е. является ли изменение температуры изохорическим или изобарическим.

Сжатие и расширение газа тоже может происходить в различных условиях, и от условий опыта зависит энергетический результат процесса, т. е. *совершаемая при этом работа* (ведь изменение объема газа связано именно с работой).

Сжатие и расширение газа можно произвести так, чтобы его температура оставалась постоянной. Такой процесс называется *изотермическим*. Его можно осуществить, поместив газ в сосуд, снабженный поршнем, причем температура сосуда поддерживается постоянной. Для этого его помещают в термостат — аппарат, снабженный каким-нибудь источником энергии (электрической печью, горелкой и т. д.). При хорошем контакте газа со средой термо-

стата можно добиться того, чтобы при выделении энергии газом количество тепла, подводимого от источника, уменьшалось, а при поглощении газом энергии оно увеличивалось и тем самым обеспечивалось постоянство температуры. Специальное устройство — терморегулятор — автоматически поддерживает температуру в термостате постоянной.

Если в этих условиях перемещать с помощью внешней силы поршень вниз (см. рис. 31), газ будет сжиматься, а внешняя сила — совершать работу. Наоборот, при расширении положительная работа совершается силой, с которой газ давит на поршень.

Изменение объема можно также произвести в условиях, когда к газу не подводится и от него не отводится теплота. Такой процесс называется *адиабатным*. В отличие от изотермического процесса, требующего хорошего контакта со средой термостата, адиабатный процесс, напротив, требует тщательной тепловой изоляции газа от окружающей среды.

### § 29. Работа при изотермическом изменении объема идеального газа

Чтобы определить работу при изотермическом изменении объема газа, необходимо, согласно уравнению (23.2), вычислить интеграл

$$\int dA = \int p dV$$

вдоль изотермы. Мы не можем вынести  $p$  за знак интеграла, так как давление во время расширения непрерывно изменяется. А изменяется оно с изменением объема по закону Бойля — Мариотта, т. е.

$$pV = RT = \text{const}, \quad \text{откуда} \quad p = \frac{RT}{V}.$$

Подставив это выражение для  $p$  под знак интеграла, получим для работы  $A$  при изменении объема от  $V_1$  до  $V_2$ :

$$A = \int_{V_1}^{V_2} RT \frac{dV}{V} = RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = RT \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (29.1)$$

Это и есть выражение для работы изотермического расширения (или сжатия) 1 моля идеального газа. Если масса газа равна не 1 молю, то формула (29.1) принимает вид:

$$A = \frac{M}{\mu} RT \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad (29.2)$$

где  $M/\mu$  — число молей,

Из формул (29.1) и (29.2) видно, что работа изотермического расширения зависит не от разности объемов, между которыми происходит расширение, а от их отношения. То же относится, конечно, и к сжатию.

Так как по закону Бойля — Мариотта  $p_1 V_1 = p_2 V_2$ , то

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{p_1}{p_2}.$$

Поэтому в формулах (29.1) и (29.2) вместо отношения объемов можно подставить обратное отношение давлений. Тогда

$$A = \frac{M}{\mu} RT \ln \frac{p_1}{p_2}.$$

Как уже указывалось, при изотермическом расширении подводя к газу теплота тратится только на совершение внешней работы. Наоборот, при изотермическом сжатии работа внешних сил идет на увеличение внутренней энергии (нагревание) окружающих тел. Формально это соответствует тому, что теплоемкость газа  $\frac{dQ}{dT}$  равна  $\infty$  (так как  $dT = 0$ ).

### § 30. Адиабатное изменение объема идеального газа

При адиабатном процессе газ не отдает окружающим телам теплоту, так же как и не получает ее извне ( $dQ = 0$ ). Закон сохранения энергии принимает в этом случае вид:

$$-p dV = C_V dT. \quad (30.1)$$

Это значит, что работа, связанная с изменением объема газа, должна сопровождаться изменением внутренней энергии, а значит, и температуры. Знак минус в выражении (30.1) означает, что увеличение объема газа (расширение) сопровождается понижением его температуры, а сжатие — повышением температуры. В первом случае работа совершается газом за счет его собственной внутренней энергии, поэтому его температура и понижается. Во втором случае работа совершается внешней силой и за счет этой работы растет внутренняя энергия, а значит, и температура газа.

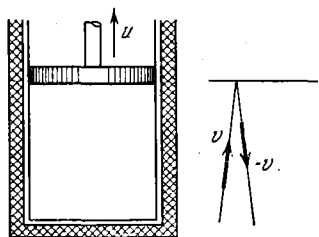


Рис. 37.

Легко представить себе «кинетическую» картину этого изменения температуры. Представим себе сосуд с газом в виде цилиндра с поршнем (рис. 37). Пусть поршень поднимается вверх со скоростью  $u$  (газ расширяется). Рассмотрим некоторую молекулу, движущуюся со скоростью  $v$  в том же направлении, что и поршень. Если скорость

этой «догоняющей» поршень молекулы относительно стенок сосуда равна  $v$ , то относительно поршня ее скорость равна  $v - u$ . После того как наша молекула «догонит» поршень и произойдет упругий удар, ее скорость относительно поршня должна остаться по-прежнему  $v - u$ , хотя теперь она уже движется не вслед за поршнем, а от него. Это значит, что скорость ее относительно стенок сосуда должна быть меньше, чем прежняя, на величину  $v - 2u$ . Таким образом, все молекулы, сталкивающиеся с движущимся поршнем, отражаются от него с меньшей, чем до удара, скоростью. Это и приводит к уменьшению средней скорости молекул, а значит, и к понижению температуры.

Таким же образом при обратном движении поршня должно произойти повышение температуры.

**Уравнение Пуассона.** Прежде чем вычислить работу адиабатного изменения объема газа, необходимо найти соотношение между объемом газа и его давлением, так как при адиабатном процессе оно уже не будет определяться законом Бойля — Мариотта. Для этого следует из уравнения

$$C_V dT + p dV = 0 \quad (30.2)$$

исключить  $T$ . Это можно сделать, воспользовавшись уравнением состояния

$$pV = RT,$$

дифференцирование которого дает:

$$p dV + V dp = R dT, \quad \text{откуда} \quad dT = \frac{p dV + V dp}{R}.$$

Подставив это значение  $dT$  в (30.2), получаем:

$$C_V \frac{p dV + V dp}{R} + p dV = 0,$$

или после замены  $R$  равным ему значением  $C_p - C_V = R$  имеем:

$$C_V V dp + C_p p dV = 0.$$

Обозначим отношение теплоемкостей  $C_p/C_V = \gamma$ , тогда последнее уравнение принимает вид:

$$\frac{dp}{p} + \gamma \frac{dV}{V} = 0. \quad (30.3)$$

В предположении, что  $\gamma$  постоянно, можно написать:

$$\int \frac{dp}{p} + \gamma \int \frac{dV}{V} = 0,$$

После интегрирования получаем:  $\ln p + \gamma \ln V = \text{const}$ , или

$$pV^\gamma = \text{const}. \quad (30.4)$$

Это и есть искомое соотношение между давлением и объемом идеального газа при адиабатном процессе изменения объема.

Уравнение (30.4) называется *уравнением Пуассона* или *уравнением адиабаты*, а величина  $\gamma = C_p/C_v$  — *показателем адиабаты*.

При интегрировании (30.3) мы приняли величину  $\gamma$  постоянной. Строго говоря, это не совсем точно. Теплоемкость  $C_v$ , а следовательно,  $C_p$  и  $\gamma$  могут меняться с изменением объема, давления и температуры. Поэтому уравнение Пуассона (30.4) строго справедливо для ограниченного интервала значений давлений и объемов. Дифференциальное же уравнение (30.3) является точным.

Из уравнения Пуассона видно, что, в отличие от изотермического процесса, при адиабатном изменении объема газа его давление

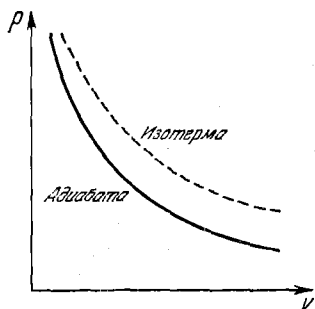


Рис. 38.

меняется обратно пропорционально не первой степени объема, а  $V^\gamma$ , причем  $\gamma$  больше единицы, так как  $C_p > C_v$ . Понятно, что график зависимости давления от объема теперь уже не будет гиперболой.

Так как  $\gamma > 1$ , то кривая  $p = f(V)$  при адиабатном процессе, называемая *адиабатой*, круче изотермы, как это видно из рис. 38, на котором изображена адиабата и, для сравнения, изотерма идеального газа. Более крутое падение давления с увеличением объема при адиабатном процессе объясняется тем,

что при адиабатном расширении идеального газа его давление уменьшается не только за счет увеличения объема, но и вследствие происходящего при этом понижения температуры газа.

Нетрудно найти соотношения между другими параметрами газа при адиабатном процессе.

Так, например, исключив из уравнения (30.4) и уравнения состояния  $pV = RT$  давление  $p$ , получим соотношение между температурой и объемом газа при его адиабатном изменении. Подставив в уравнение (30.4) значение  $p = RT/V$ , получаем:

$$\frac{RT}{V} V^\gamma = \text{const},$$

или

$$TV^{\gamma-1} = \text{const} \quad (30.5)$$

(поскольку  $R$  — постоянная).

Точно так же, подставив в уравнение (30.4) значение  $V$  из уравнения состояния,  $V = RT/p$ , получим соотношение между давлением и температурой при адиабатном процессе:

$$p \left( \frac{RT}{p} \right)^\gamma = \text{const}$$

и

$$T^\gamma p^{1-\gamma} = \text{const}. \quad (30.6)$$

Возведя обе части равенства (30.6) в степень  $1/\gamma$ , получаем:

$$Tp^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = \text{const}. \quad (30.7)$$

Ясно, что к формулам (30.5) и (30.7) также относится замечание, сделанное о пределах применимости уравнения Пуассона.

### § 31. Работа при адиабатном изменении объема газа

Пользуясь только что полученным уравнением адиабаты, мы теперь можем вычислить работу, совершаемую газом при его адиабатном расширении (или работу, производимую внешними силами при сжатии газа).

Вычислим работу расширения газа (1 моля) от некоторого начального значения объема  $V_1$  до  $V_2$ . По-прежнему элементарная работа при изменении объема на  $dV$  равна

$$dA = p dV.$$

Связь между давлением газа  $p$  и его объемом  $V$  определяется уравнением адиабаты (чтобы быть равновесным, процесс расширения должен вестись вдоль адиабаты):

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

которое мы можем написать и в таком виде:

$$pV^\gamma = p_1 V_1^\gamma,$$

где  $p_1$  — начальное давление газа,  $V_1$  — начальный объем его. Отсюда

$$p = \frac{p_1 V_1^\gamma}{V^\gamma}.$$

Подставив это значение  $p$  в формулу для работы, получим:

$$dA = \frac{p_1 V_1^\gamma}{V^\gamma} dV.$$

Чтобы получить работу расширения от  $V_1$  до  $V_2$ , надо проинтегрировать выражение для  $dA$  в этих пределах:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p_1 V_1^\gamma \frac{dV}{V^\gamma} = p_1 V_1^\gamma \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^\gamma}.$$

После интегрирования получаем для интеграла в правой части равенства выражение:

$$\int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^\gamma} = \frac{1}{\gamma-1} \left( \frac{1}{V_1^{\gamma-1}} - \frac{1}{V_2^{\gamma-1}} \right).$$

Поэтому выражение для работы  $A$  принимает вид:

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

Из уравнения состояния следует, что  $p_1 = RT_1/V_1$ , откуда получаем окончательное выражение:

$$A = \frac{RT_1}{\gamma-1} \left[ 1 - \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right]. \quad (31.1)$$

Если масса газа равна  $M$ , формула эта принимает вид:

$$A = \frac{M}{\mu} \frac{RT_1}{\gamma-1} \left[ 1 - \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right]. \quad (31.2)$$

Так как  $T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$ , то  $\left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} = \frac{T_2}{T_1}$ . Поэтому формулу для работы при адиабатном изменении объема можно представить в виде:

$$A = \frac{RT_1}{\gamma-1} \left( 1 - \frac{T_2}{T_1} \right) = \frac{R}{\gamma-1} (T_1 - T_2) = C_V (T_1 - T_2),$$

так как  $\frac{R}{\gamma-1} = C_V$ .

Сравнение выражений (31.1) и (29.2) показывает, что при адиабатном расширении совершается меньшая работа, чем при изотермическом (при одном и том же изменении объема). Это, очевидно, связано с большей крутизной адиабаты по сравнению с изотермой, так как из-за этого при одинаковых начальных условиях в любой стадии процесса расширения давление при адиабатном процессе будет меньше, чем при изотермическом.

Работа при адиабатном расширении газа существенно зависит от значения показателя адиабаты  $\gamma = C_p/C_V$ . Легко видеть, что если  $\gamma \rightarrow 1$ , работа адиабатного расширения стремится к значению работы при изотермическом процессе. В этом можно убедиться, найдя предельное значение правой части уравнения (31.1) при  $\gamma \rightarrow 1$  (применив теорему Лопиталя).

У многоатомных газов, для которых значение  $\gamma$  ближе всего к единице, разница в значениях работ изотермического и адиабатного процессов наименьшая.

Сравнение двух рассмотренных процессов удобнее всего провести, если прибегнуть к графическому изображению процесса изменения объема газа. На графике зависимости давления газа от его объема (рис. 39) элементарная работа  $dA$  изменения объема газа на  $dV$

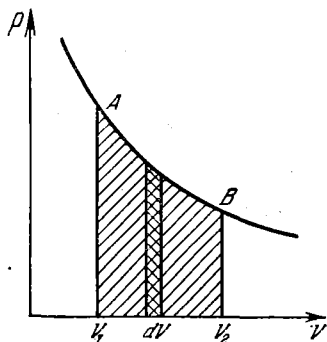


Рис. 39.

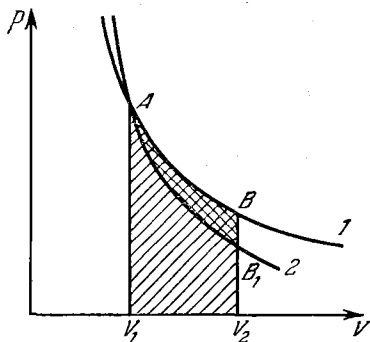


Рис. 40.

изобразится площадью, ограниченной частью кривой  $AB$  и отрезком на оси абсцисс  $dV$  (штриховка «в клеточку»). Работа же изменения объема газа от значения  $V_1$  до значения  $V_2$ , равная  $\int_{V_1}^{V_2} p dV$ ,

изобразится всей заштрихованной площадью, ограниченной соответствующим участком кривой  $AB$  и отрезком оси абсцисс.

На рис. 40 приведены для сравнения кривые 1 и 2, представляющие собой изотерму и адиабату для одного и того же газа и для одинаковых начальных условий. Работа изотермического изменения объема газа от  $V_1$  до  $V_2$  равна площади  $ABV_2V_1A$ , а соответствующая работа адиабатного расширения равна площади  $AB_1V_2V_1A$ , которая, очевидно, меньше (см. рис. 40).

Чем меньше постоянная адиабаты  $\gamma$ , тем адиабата ближе к изотерме и тем меньше разница в площадях под обеими кривыми. В пределе, когда  $\gamma \rightarrow 1$ , адиабата переходит в изотерму.

## § 32. Политропический процесс

Рассмотренные выше изотермический и адиабатный процессы изменения состояния газа являются идеализированными процессами: первый из них требует идеального контакта с окружающей средой или с термостатом, второй — столь же идеальной изоляции. Оба эти процесса можно рассматривать как частные крайние слу-



чаи более общего процесса, называемого *политропическим*. Так называется всякий процесс изменения состояния, при котором теплоемкость  $C$  остается постоянной и равной  $\frac{dQ}{dT}$ :

$$C = \frac{dQ}{dT}, \quad \text{или} \quad dQ = C dT.$$

Найдем общее уравнение политропического процесса (уравнение политропы).

Согласно первому началу термодинамики

$$dQ = C dT = C_V dT + p dV,$$

или

$$(C - C_V) dT = p dV. \quad (32.1)$$

Из уравнения состояния дифференцированием найдем выражение для  $dT$ , как это было сделано на стр. 119:

$$dT = \frac{p dV + V dp}{R}.$$

Подставив это выражение в (32.1) и заменив  $R$  равным ему выражением  $C_p - C_V$ , получим:

$$\frac{C - C_V}{C_p - C_V} (p dV + V dp) = p dV.$$

Отсюда легко получаем:

$$\left( \frac{C - C_V}{C_p - C_V} - 1 \right) p dV = - \frac{C - C_V}{C_p - C_V} V dp.$$

Разделив переменные и произведя простые преобразования, найдем:

$$\frac{C - C_p}{C_p - C_V} \frac{dV}{V} = - \frac{C - C_V}{C_p - C_V} \frac{dp}{p}.$$

Отсюда, интегрируя это уравнение, находим:

$$\ln p + \frac{C - C_p}{C - C_V} \ln V = \text{const.}$$

Обозначим

$$\frac{C - C_p}{C - C_V} = n;$$

тогда

$$pV^n = \text{const.} \quad (32.2)$$

Показатель  $n$  в этом уравнении, равный  $\frac{C - C_p}{C - C_V}$ , где  $C$  — тепло-

емкость газа в данном процессе, называется *показателем политропы*. Ясно, что для адиабатного процесса, при котором теплоемкость  $C$  равна нулю (потому что  $dQ = 0$ ), показатель  $n = C_p/C_v = \gamma$ . Для изотермического процесса, при котором теплоемкость равна бесконечности (потому что  $dT = 0$ ), показатель  $n$  равен единице.

Если в выражении для  $n$  положить теплоемкость  $C$  равной  $C_p$ , то из уравнения (32.2) получим, как это и должно быть,  $p = \text{const}$ . Точно так же, если положить  $C = C_v$ , так что  $n$  станет равным  $\infty$ , то мы получим  $V = \text{const}$ , в чем легко убедиться, если возвести уравнение (32.2) в степень  $1/n$ .

**Адиабатная сжимаемость идеального газа.** В § 4 было показано, что изотермический коэффициент сжимаемости идеального газа  $\chi$  равен  $-1/p$ . Если изменять давление газа в адиабатных условиях, то сжимаемость его окажется иной. Это связано с тем, что при адиабатном изменении давления меняется не только объем, но и температура газа, которая сама по себе влияет на объем. Так, если увеличивать давление, т. е. сжимать газ, то он нагревается. А нагревание газа вызовет увеличение его объема, которое частично компенсирует уменьшение объема, вызываемое сжатием.

Поэтому из качественных соображений очевидно, что сжимаемость газа при адиабатном изменении давления должна быть меньше, чем при изотермическом.

Количественно значение адиабатного коэффициента сжимаемости, который по определению равен

$$\chi = \frac{1}{V} \frac{dV}{dp},$$

получается непосредственно из уравнения (30.3):

$$\chi = -\frac{1}{\gamma p}.$$

Адиабатная сжимаемость газа оказывается, таким образом, в  $\gamma$  раз меньше изотермической.

### § 33. Расширение газа в пустоту

В основу приведенных выше рассуждений о тепловых процессах в газах был положен закон сохранения энергии, выраженный уравнением (23.3):

$$dQ = dU + p dV.$$

Действительно, газ, находящийся, например, в сосуде с подвижным поршнем, производит на него давление и при расширении совершает работу. При изотермическом процессе работа совершается за счет подводимой извне теплоты, при адиабатном — за счет внут-

ренной энергии. В этом последнем случае газ при расширении охлаждается. Взамен энергии, которую теряют молекулы, получается кинетическая энергия поршня, если ему сообщается заметная скорость, или потенциальная энергия, если, например, вместе с поршнем поднимается некоторый груз или сжимается пружина. Этой энергией можно воспользоваться для приведения в движение машины, если ее должным образом соединить с поршнем.

При адиабатном сжатии, наоборот, внутренняя энергия газа увеличивается за счет работы внешних сил. Энергия же тела, совершающего эту работу, уменьшается.

Следует, однако, заметить, что само по себе расширение газа не может привести к его охлаждению, если при расширении газ не производит работу. Это значит, что если идеальный газ расширяется таким образом, что к сосуду, в котором он находится, присоединяется другой, пустой сосуд, то температура газа не изменяется. При таком *расширении в пустоту* идеальный газ не совершает работы.

Неизменность температуры газа при этом следует из того, что внутренняя энергия идеального газа не зависит от занимаемого объема. Это было показано экспериментально еще в прошлом столетии (1845 г.) Джоулем.

Опыт Джоуля состоял в следующем. Два баллона, один — наполненный воздухом до сравнительно высокого давления (около 20 атмосфер), другой — пустой (откачанный), могут быть соединены друг с другом при помощи крана. Оба баллона помещались в водяной калориметр, тщательно теплоизолированный от окружающего пространства. Через некоторое время после открытия соединительного крана измерялось изменение температуры воды в калориметре. Опыт показал, что температура калориметра не изменялась. Это доказывает, что и газ сохранил свою начальную температуру.

Опыт Джоуля вместе с тем может служить экспериментальным доказательством того, что внутренняя энергия газа (идеального) при постоянной температуре не зависит от объема.

Более поздние точные опыты показали, что при расширении сильно сжатого газа в пустоту температура газа изменяется. Но это изменение температуры, как будет показано в гл. VIII, связано с неидеальностью газа.

В прошлом столетии, когда кинетическая теория не получила еще достаточного развития, было потрачено немало усилий для опытного доказательства справедливости соотношения (23.1). После того как оно было твердо установлено, оно получило название первого начала термодинамики.

С точки зрения кинетической теории, согласно которой тепловая энергия есть энергия хаотических движений молекул, первое начало термодинамики попросту является выражением закона сохранения энергии.

### § 34. Измерение количества теплоты и теплоемкости

**О единицах количества теплоты.** Единицу количества теплоты — «малую» калорию — мы определили выше как количество теплоты, которое требуется для повышения температуры 1 г воды на 1 К при атмосферном давлении. Но так как теплоемкость воды при разных температурах различна, необходимо условиться о той температуре, при которой выбирается этот одноградусный интервал.

В СССР принята так называемая двадцатиградусная калория, для которой принят интервал от 19,5 до 20,5°C. В некоторых странах применяется пятнадцатиградусная калория (интервал 14,5—15,5°C). Первая из них равна 4,181 Дж, вторая — 4,184 Дж. Иногда применяется средняя калория, равная одной сотой количества тепла, необходимого для нагревания 1 г воды от 0 до 100°C.

**Измерение количества теплоты.** Для непосредственного измерения количества теплоты, отданного или полученного телом, служат специальные приборы — *калориметры*.

В наиболее простой своей форме калориметр представляет собой сосуд, заполненный веществом, теплоемкость которого хорошо известна, например водой (удельная теплоемкость 1 кал/г · К).

Измеряемое количество теплоты тем или иным путем передается калориметру, в результате чего изменяется его температура. Измерив это изменение температуры  $\Delta T$ , мы получим теплоту  $Q$ :

$$Q = cm \Delta T,$$

где  $c$  — удельная теплоемкость вещества, заполняющего калориметр,  $m$  — его масса.

Необходимо учитывать, что теплота передается не только веществу калориметра, но и сосуду и различным устройствам, которые могут в нем помещаться. Поэтому перед измерением нужно определить так называемый тепловой эквивалент калориметра — количество теплоты, нагревающее «пустой» калориметр на один градус. Иногда эту поправку вводят добавлением к массе воды  $m_1$  добавочной массы  $m^*$ , теплоемкость которой равна теплоемкости сосуда и других частей калориметра. Тогда можно считать, что тепло передается массе воды, равной  $M = m_1 + m^*$ . Величина  $M$  называется водяным эквивалентом калориметра.

**Измерение теплоемкости.** Калориметр служит также для измерения теплоемкости. В этом случае необходимо точно знать количество подведенного (или отведенного) тепла  $Q$ . Если  $Q$  известно, то удельная теплоемкость вычисляется из равенства

$$c = \frac{Q}{m \Delta T},$$

где  $m$  — масса исследуемого тела, а  $\Delta T$  — изменение его температуры, вызванное теплотой  $Q$ .

Тепло к телу подводится в калориметре, который должен быть устроен так, чтобы подводимое тепло передавалось только исследуемому телу (и, конечно, калориметру), но не терялось в окружающем пространстве. Между тем такие потери тепла в какой-то мере всегда происходят, и их учет является главной заботой при калориметрических измерениях.

Измерение теплоемкости газов затруднено тем, что из-за малой их плотности теплоемкость той массы газа, которая может быть помещена в калориметр, мала. При обычных температурах она может оказаться сравнимой с теплоемкостью пустого калориметра, что неизбежно понижает точность измерений. Это особенно относится к измерению теплоемкости при постоянном объеме  $C_V$ . При определении  $C_p$  эту трудность можно обойти, если исследуемый газ заставить протекать (при постоянном давлении) через калориметр (см. ниже).

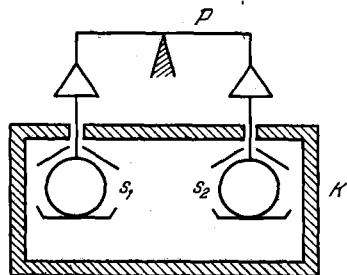


Рис. 41.

**Измерение  $C_V$ .** Едва ли не единственным методом непосредственного измерения теплоемкости газа при постоянном объеме является метод, предложенный Жюли (1889 г.). Схема этого метода представлена на рис. 41.

Калориметр состоит из камеры  $K$ , в которой на концах коромысла точных весов  $P$  подвешены два одинаковых полых медных шара  $S_1$  и  $S_2$ , снабженных тарелками снизу и отражателями сверху. Один из шаров откачивается, другой наполняется исследуемым газом. Для того чтобы газ имел заметную теплоемкость, его вводят под значительным давлением (до 20 атм). Массу  $M$  введенного газа определяют с помощью весов, восстанавливая гири нарушенное введение газа равновесие.

После того как между шарами и камерой установится тепловое равновесие, в камеру впускают водяной пар (трубки для входа и выхода пара расположены на передней и задней стенках камеры и на рис. 41 не показаны). Пар конденсируется на обоих шарах, нагревая их, и стекает в тарелки. Но на сфере, заполненной газом, конденсируется больше жидкости, так как ее теплоемкость больше. Из-за избытка конденсата на одном из шаров равновесие шаров снова нарушится. Уравновесив весы, мы узнаем ту избыточную массу жидкости, которая сконденсировалась благодаря присутствию газа в шаре. Если эта избыточная масса воды равна  $m$ , то, умножив ее на теплоту конденсации воды  $r$ , найдем количество теплоты, которое пошло на нагревание газа от начальной температуры  $T_1$  до температуры водяного пара  $T_2$ . Измерив эту разность термометром, получим:

$$mr = Mc_V(T_2 - T_1),$$

где  $c_V$  — удельная теплоемкость газа. Зная удельную теплоемкость  $c_V$ , мы найдем, что молярная теплоемкость  $C_V = \mu c_V$ .

**Измерение  $C_p$ .** Мы уже упоминали, что для измерения теплоемкости при постоянном давлении исследуемый газ заставляют протекать через калориметр. Только таким путем можно обеспечить постоянство давления газа, несмотря на подвод тепла и нагревание, без которого нельзя измерять теплоемкость. В качестве примера такого метода приведем здесь описание классического опыта Реньо (1862 г.). Схема аппарата представлена на рис. 42.

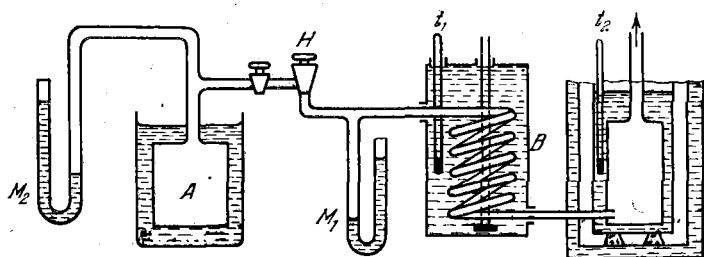


Рис. 42.

Исследуемый газ из резервуара  $A$  через кран  $H$  пропускают через змеевик, помещенный в сосуде с маслом  $B$ , нагреваемым каким-нибудь источником тепла. Давление газа регулируется краном  $H$ , а его постоянство контролируется манометром  $M_1$ . Проходя длинный путь в змеевике, газ принимает температуру масла, которая измеряется термометром  $t_1$ .

Нагретый в змеевике газ проходит затем через водяной калориметр, охлаждаясь в нем до некоторой температуры  $T_2$ , измеряемой термометром  $t_2$ , и выходит наружу. Измерив давление газа в резервуаре  $A$  в начале и в конце опыта (для этого служит манометр  $M_2$ ), мы узнаем массу  $M$  прошедшего через аппарат газа.

Количество теплоты  $Q$ , отданное газом калориметру, равно произведению водяного эквивалента  $m$  калориметра на изменение его температуры  $T_2 - T_1$ , где  $T_1$  — начальная температура калориметра:

$$Q = m(T_2 - T_1).$$

С другой стороны, тепло, отданное газом, равно произведению его массы на удельную теплоемкость и на изменение температуры газа от начального значения  $T$  до той температуры, которую он принимает в калориметре. Но температура калориметра изменяется от  $T_1$  до  $T_2$ . Поэтому средняя температура газа в калориметре равна

$(T_1 + T_2)/2$ . Следовательно, изменение температуры газа равно  $T - \frac{T_1 + T_2}{2}$ , а отданное им тепло

$$Q = Mc_p \left( T - \frac{T_1 + T_2}{2} \right).$$

Таким образом,

$$m(T_2 - T_1) = Mc_p \left( T - \frac{T_1 + T_2}{2} \right),$$

откуда для удельной теплоемкости получается равенство

$$c_p = \frac{m(T_2 - T_1)}{M \left( T - \frac{T_1 + T_2}{2} \right)},$$

а молярная теплоемкость  $C_p = \mu c_p$ .

**Измерение отношения  $C_p/C_v$ .** Выше было показано, что отношение теплоемкостей газов  $\gamma = C_p/C_v$  играет важную роль в теории идеальных газов, так как оно определяет число степеней свободы молекул. Кроме того, эта величина входит в уравнение адиабаты. Роль этой величины заключается еще и в том, что, зная ее, можно не прибегать к измерениям  $C_v$ , которые всегда трудны. Значение  $C_v$  можно получить из измеренных значений  $C_p$  и  $\gamma$ . Часто именно так и поступают.

Существует несколько способов измерения  $C_p/C_v$ . Наиболее удобным и точным из них следует считать метод, основанный на измерении скорости звука. Дело в том, что скорость звука  $u$  в газе определяется формулой

$$u = \sqrt{\gamma \frac{p}{\rho}},$$

где  $p$  — давление газа,  $\rho$  — его плотность. Если  $p$  и  $\rho$  известны, то, измерив скорость звука, мы получаем и значение величины  $\gamma = C_p/C_v$ . Метод этот удобен тем, что, используя его, нет необходимости измерять ни количество теплоты, ни температуру. Со способами измерения скорости звука читатель познакомится в других курсах.

## Глава III

### СТОЛКНОВЕНИЯ МОЛЕКУЛ И ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА

Как уже отмечалось, столкновения между молекулами играют очень важную роль во всех процессах, происходящих в газах. В частности, столкновения «ответственные» за установление равновесного максвелловского распределения молекул по скоростям. Столкновения вообще играют решающую роль в механизме установления равновесия в газах. Можно даже сказать, что столкновения это и есть механизм, обеспечивающий переход газа к равновесному состоянию и поддержание равновесного состояния.

В этой главе мы более подробно рассмотрим вопрос о столкновениях и об их роли в установлении равновесия.

#### § 35. Молекулярные движения и явления переноса

Вычисление скоростей газовых молекул из основного уравнения кинетической теории

$$\frac{mv^2}{2} = \frac{3}{2} kT$$

приводит к весьма высокому численному значению для скорости молекул. При комнатной температуре она оказывается равной (и это подтверждается прямым опытом) приблизительно 500 м/с для молекул воздуха и 1800 м/с для молекул водорода. Эти значения кажутся неожиданно большими, потому что на первый взгляд противоречат некоторым хорошо известным фактам.

Поясним это примерами. В равновесном состоянии температура газа во всех частях занимаемого им объема одинакова. Это значит, что средняя кинетическая энергия частиц повсюду в газе одна и та же. Если каким-нибудь образом одну часть газа нагреть, то тем самым равновесие будет нарушено. Но если после этого предоставить газ самому себе, то через некоторое время равновесие восстановится — температура снова станет одинаковой во всех частях газа. Очевидно, что это выравнивание температуры происходит благодаря непрерывным движениям молекул. В нагретой части



газа быстрых молекул больше, чем в других его частях, но из-за молекулярных движений эти быстрые молекулы устремляются туда, где их меньше, и таким образом их число становится в среднем равным повсюду.

Конечно, одновременно происходит перемещение молекул и в нагретую область, так что число частиц в единице объема (а значит и давление) не изменяется ни в нагретой, ни в других частях газа. Происходит только перенос энергии из той части газа, где она больше, туда, где она меньше. Этот процесс называется *теплопроводностью*.

Из того факта, что скорости молекул очень велики, следует, как будто бы, что температура должна выравниваться очень быстро. Между тем опыт показывает, что теплопроводность газов мала; проходит значительное время, прежде чем температура газа выравнивается, если одна его часть нагрета больше другой.

Другой пример. Если к газу, заполняющему некоторый объем, добавить примесь другого газа, так, чтобы при одинаковых во всем объеме давлении и температуре концентрация примеси в одной части была выше, чем во всех других, то, как показывает опыт, через некоторое время примесь распределится по всему объему и смесь станет однородной. Такое выравнивание концентраций вызывается, очевидно, перемещением молекул примеси в направлении меньшей концентрации этих молекул и называется *диффузией*. На место переместившихся молекул примеси приходят другие молекулы, так что давление газа и здесь остается неизменным. Происходит лишь *перенос массы* примешанного газа.

Так как и этот перенос обеспечивается движением молекул, а скорости этих движений велики, то диффузия, казалось бы, должна происходить быстро — концентрации должны выравниваться почти мгновенно. Опыт, однако, показывает, что при атмосферном давлении диффузия — весьма медленный процесс и перемешивание при отсутствии движения газа, как целого, может длиться сутками.

Наконец, равновесие газа может быть нарушено тем, что одной из его частей сообщена скорость течения, отличная от скорости течения соседних частей. И в этом случае благодаря *переносу импульса* (количества движения) от быстро движущихся к медленнее движущимся частям газа скорость течения всего газа станет через некоторое время одинаковой во всех его частях. Это явление называется *внутренним трением* или *вязкостью*. И в этом случае причиной выравнивания скорости течения газа являются тепловые движения его частиц. Опыт показывает, что восстановление равновесия происходит и в этом случае медленнее, чем можно было бы ожидать, исходя из больших скоростей молекулярных движений.

Чем же объяснить, что во всех трех приведенных примерах явления переноса протекают медленно, хотя все они происходят благодаря быстрым движениям молекул?

Причина этого несоответствия состоит в том, что в этих явлениях установления равновесия важную роль играют не только скорости движения молекул, но и *столкновения* между ними, которые, очевидно, препятствуют свободным движениям молекул.

При огромном числе молекул, которое характерно для газа при обычных давлениях, нельзя себе представить, чтобы они могли весь свой путь в газе проходить без взаимодействия друг с другом, приводящего к изменению направления движения, т. е. не сталкиваясь между собою. Столкновение молекул и есть результат их взаимодействия.

Вообще говоря, взаимодействие молекул может приводить к самым различным результатам. Молекулы могут отклоняться от своего прямолинейного пути (рассеиваться), они могут распадаться на более простые части (диссоциировать), например на атомы, и т. д.

В этой главе нас будет интересовать только процесс изменения направления движения молекулы в результате столкновения. Такой процесс часто называют *рассеянием* молекул.

Изменение направления движения молекул вызывается силами их взаимодействия, которые становятся заметными лишь при малых расстояниях между ними. Поэтому отклонение молекул от начального направления происходит только при достаточном их сближении. Изменение направления движения молекулы на *заметный* угол под действием другой молекулы будем называть *столкновением* молекул.

Именно с таким понятием столкновения связана величина, которой характеризуют геометрические размеры молекул. При этом используется понятие о размерах макроскопических тел, взятое из обычной повседневной практики. Представим себе, например, столкновение двух бильiardных шаров. Столкновение всегда приводит к изменению начального направления движения шаров. Ясно, что радиус каждого из шаров равен половине расстояния между их центрами при взаимном соприкосновении: именно в таком положении находятся шары в момент столкновения (рис. 43). Подобно этому мы можем определить радиус молекулы как половину расстояния между ее центром и центром другой такой же молекулы, вызвавшей отклонение нашей молекулы от начального направления ее движения.

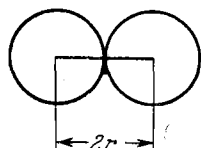


Рис. 43.

Другими словами, при рассмотрении столкновений между молекулами мы их будем уподоблять твердым упругим шарикам. Такое грубое (и заведомо неверное) приближение оправдано тем, что во многих отношениях молекулы действительно ведут себя подобно твердым упругим шарикам.

В действительности эти «шарики» являются сложными системами заряженных частиц, ядер и электронов, между которыми

действуют силы притяжения и отталкивания, сложным образом зависящие от расстояния между молекулами-«шариками». Хотя в этом случае и нельзя говорить о соприкосновении «поверхностей» молекул, тем не менее размеры молекул можно определить как расстояние между их центрами при столкновении.

Вопрос о столкновениях частиц имеет в физике значительно более широкое значение, чем рассматриваемый нами случай столкновений молекул. Во многих областях физики приходится рассматривать взаимодействие частиц друг с другом или световых квантов с частицами вещества, в частности с ядрами атомов. Такое взаимодействие может привести к самым различным последствиям, процессам. В результате взаимодействия может, например, последовать упругое или неупругое рассеяние частицы (или кванта света — фотона), захват ее (так, нейтрон при некоторых условиях может быть захвачен ядром, с которым он столкнулся, образуя новое, искусственное ядро), ионизация атома и т. д.

Во всех этих случаях для количественной характеристики процесса вводят понятие *эффективной площади сечения*, или, для краткости, *сечения* данного процесса. Оно вполне аналогично введенному нами понятию о размерах молекул.

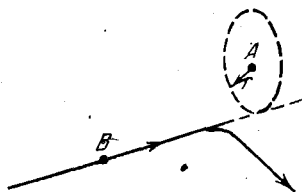


Рис. 44.

Представим себе частицу  $B$ , летящую прямолинейно (рис. 44). Положим далее, что для того, чтобы произошел тот или иной из интересующих нас процессов при взаимодействии этой частицы с другой частицей  $A$ , необходимо, чтобы частица  $B$  пролетала достаточно близко от части-

цы  $A$ , например, на расстоянии не больше некоторого значения  $r$ . Если провести вокруг частицы  $A$  круг радиусом  $r$ , плоскость которого перпендикулярна к направлению движения частицы  $B$ , то можно утверждать, что только в том случае взаимодействие частиц  $A$  и  $B$  приведет к интересующему нас процессу, если прицельное направление частицы  $B$ , т. е. прямая, совпадающая с направлением движения ее центра, пройдет внутри кружка радиусом  $r$ .

Площадь этого кружка  $\sigma = \pi r^2$  и носит название сечения данного процесса. В частности, на рис. 44 представлен случай, когда в результате столкновения произошло отклонение (рассеяние) частицы  $B$  от своего начального направления движения.

Если представлять столкновение молекул как столкновения твердых шариков, то радиус этих молекул равен  $r/2$ , поскольку при столкновении двух шаров расстояние между их центрами равно удвоенному радиусу шаров (если шары одинаковые). Площадь поперечного сечения такого шара, т. е. площадь его большого круга, равна  $\pi r^2/4$ . Это значит, что эффективный поперечник молекул  $\sigma$  в 4 раза больше площади поперечного сечения молекулы.

### § 36. Среднее число столкновений в единицу времени и средняя длина свободного пробега молекул

По-прежнему будем считать газ идеальным, т. е. будем считать, что, за исключением момента столкновения, молекулы не взаимодействуют, не подвергаются действию каких-либо сил и движутся поэтому прямолинейно. В момент столкновения направление скорости молекулы изменяется, после чего она снова движется прямолинейно. Путь молекулы в газе представляет собой, таким образом, ломаную линию, подобную, например, изображенной на рис. 45. Каждый излом траектории отмечает место столкновения. Расстояние, которое молекула проходит между двумя последовательными столкновениями, называется *длиной свободного пробега*.

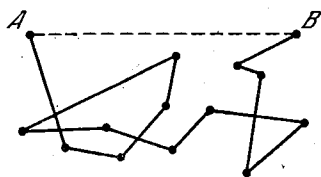


Рис. 45.

Так как молекул в газе чрезвычайно много, то не может быть речи о какой-либо регулярности в процессе столкновений, и длины прямолинейных участков на зигзагообразном пути молекулы могут быть различными. Поэтому нас будет интересовать *средняя* длина свободного пробега. Точно так же различным может быть и *число столкновений*, испытываемых молекулой в единицу времени, и следует говорить только о *среднем* значении этой величины.

Эти две связанные между собой величины — средняя длина свободного пробега и среднее число столкновений в единицу времени — являются главными характеристиками процесса столкновений газовых молекул. В частности, те «помехи» явлениям переноса, о которых упоминалось выше, зависят от числа столкновений. Именно от этого зависит длина пути, который молекула проходит между двумя данными точками в объеме газа. Как это видно из рис. 45, истинный путь молекулы между точками *A* и *B* много больше, чем расстояние *AB* по соединяющей их прямой. Ясно, что, например, процесс диффузии, т. е. проникновение одного газа в другой, не может происходить быстро, несмотря на большую скорость молекул: столкновения в значительной степени компенсируют влияние скорости.

Среднее число столкновений, испытываемых молекулой газа в единицу времени, можно вычислить из весьма простых соображений. Молекулы будем считать твердыми упругими шариками радиуса  $r$ . Пусть одна из молекул движется по прямой в газе, в котором частицы равномерно распределены по объему, так что в каждом кубическом сантиметре находится  $n$  молекул. Предположим сначала, что все молекулы, кроме одной, находятся в покое. Тогда наша единственная движущаяся молекула, пройдя за 1 с расстояние, равное ее средней скорости  $\bar{v}$ , столкнется со всеми молекулами,

которые окажутся на ее пути. Это будут те молекулы, центры которых расположены в объеме цилиндра длиной  $\bar{v}$  и с площадью основания, равной эффективному поперечнику столкновения (рис. 46). Объем этого цилиндра равен  $\sigma\bar{v}$ , а число молекул в нем  $\sigma\bar{v}n$ . Таким же будет и число столкновений  $Z$ , которые испытывает наша молекула:

$$Z = \sigma\bar{v}n. \quad (36.1)$$

Конечно, молекула не может двигаться прямолинейно, раз она сталкивается с другими молекулами. На самом деле путь, проходимый молекулой, зигзагообразный, как это показано, скажем,

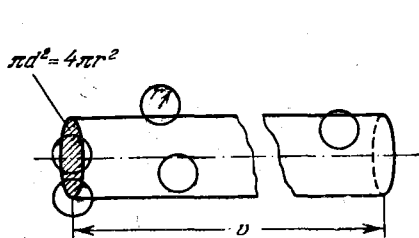


Рис. 46.

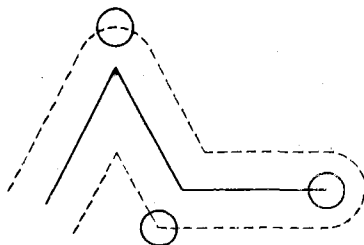


Рис. 47.

на рис. 47. Это, однако, не изменяет результаты расчета; полагая, что молекула движется по прямой, мы только мысленно «выпрямили» ломаный цилиндр, изображенный на рис. 47.

Следует учесть, что движется не одна, а все молекулы газа. Это значит, что в выражение для  $Z$  должна входить не абсолютная (относительно стенок сосуда) скорость молекулы, а скорость ее  $v_{\text{отн}}$  относительно тех молекул, с которыми она сталкивается. Можно показать, приняв во внимание максвелловское распределение молекул по скоростям, что относительная скорость  $v_{\text{отн}}$  связана с абсолютной скоростью  $\bar{v}$  соотношением

$$v_{\text{отн}} = \sqrt{2} \bar{v}.$$

Тогда для среднего числа столкновений молекулы в единицу времени получим формулу

$$Z = \sqrt{2} \sigma \bar{v} n, \quad (36.2)$$

или, поскольку мы условились считать молекулы шариками,

$$Z = 4 \sqrt{2} \pi r^2 \bar{v} n. \quad (36.3)$$

Чтобы найти среднее число столкновений, происходящих в единицу времени в газе, т. е. столкновений, испытываемых всеми молекулами, нужно умножить  $Z$  на число молекул  $N$  в газе. Но так как в каждом столкновении участвуют две молекулы (встреча одновре-

менно трех и более молекул крайне маловероятна), то это число нужно еще разделить на 2, чтобы не считать каждое столкновение два раза. Следовательно, полное число столкновений в газе, содержащем  $N$  частиц, равно

$$Z' = \frac{NZ}{2} = 2\sqrt{2}\pi r^2 \bar{v} n N.$$

Таким образом, в единице объема газа число столкновений, происходящих каждую секунду, равно

$$Z'' = \frac{nZ}{2} = 2\sqrt{2}\pi r^2 \bar{v} n^2,$$

где  $n$  — число молекул в единице объема.

Зная число столкновений, испытываемых одной молекулой в единицу времени, легко вычислить и среднюю длину свободного пробега.

За время  $t$  молекула проходит некоторый зигзагообразный путь, равный  $\bar{v}t$ . Изломов на этом пути столько, сколько произошло столкновений, так как каждый излом и вызван столкновением. Средняя длина свободного пробега, т. е. средняя длина прямолинейного отрезка  $\lambda$  между столкновениями, равна отношению длины пути, пройденного молекулой, к числу испытанных ею на этом пути столкновений:

$$\lambda = \frac{\bar{v}t}{Zt} = \frac{\bar{v}}{Z},$$

или, подставив вместо  $Z$  его значение из (36.3), получим:

$$\lambda = \frac{1}{4\sqrt{2}\pi r^2 n} = \frac{0,057}{r^2 n}. \quad (36.4)$$

Пользуясь этой формулой, можно найти численные значения для  $Z$  и  $\lambda$ . Проведем такой расчет, например, для воздуха (азота) при нормальных условиях (давление 1 атм, температура 273 К). Радиус  $r$  молекулы азота можно считать равным  $1,9 \cdot 10^{-10}$  м, число частиц в единице объема  $n = 2,7 \cdot 10^{25}$  м<sup>-3</sup>, средняя скорость  $\bar{v} \approx 5 \cdot 10^2$  м/с. Отсюда

$$Z = 4\sqrt{2} \cdot 3,14 \cdot (1,9 \cdot 10^{-10})^2 \cdot 5 \cdot 10^2 \cdot 2,7 \cdot 10^{25} \approx 8,6 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}.$$

Средняя длина свободного пробега молекулы в рассматриваемых условиях равна

$$\lambda = \frac{\bar{v}}{Z} \approx 0,6 \cdot 10^{-7} \text{ м}.$$

Естественно возникает вопрос, можно ли считать идеальным такой газ, в котором частицы каждую секунду сталкиваются миллиарды раз, а между столкновениями, т. е. «свободно», они

проходят ничтожные отрезки пути, не превосходящие нескольких сотысячных долей сантиметра? Можно ли считать молекулы такого газа невзаимодействующими? Ведь столкновение — это *взаимодействие*, приводящее к изменению направления скорости молекул, а столь частые столкновения означают, как будто бы, весьма сильное взаимодействие. Легко, однако, видеть, что это не так. Действительно, молекулы, как уже было указано, взаимодействуют друг с другом только в течение того времени, пока они находятся друг от друга на расстоянии порядка их диаметра  $d$ , т. е.  $10^{-10}$  м. Остальное время между столкновениями молекулы движутся свободно. Так как при атмосферном давлении длина свободного пробега молекул  $\lambda \sim 10^{-7}$  м, что примерно в 1000 раз больше размеров молекул, то время пребывания молекул под взаимным воздействием во столько же раз  $(\lambda/d)$  меньше времени их свободного движения.

Другими словами, время столкновения молекул примерно в 1000 раз меньше времени между столкновениями. Следовательно, подавляющую часть времени молекулы движутся свободно, а столкновения, даже при атмосферном давлении, можно считать редким событием в их жизни.

**Зависимость длины свободного пробега от давления.** Как видно из формулы (36.4), длина свободного пробега молекул обратно пропорциональна их числу в единице объема, а следовательно, его давлению  $p$ , так что можно написать:

$$\lambda \sim 1/p.$$

С уменьшением давления длина свободного пробега молекул возрастает в такой же мере, в какой падает давление. При определенном значении давления она станет равной размерам сосуда, в котором газ заключен, а при дальнейшем понижении давления превзойдет их. Например, в сосуде размером около 25 см (размеры, обычные в лабораторной практике) длина свободного пробега молекул сравняется с размерами сосуда уже при давлении около  $10^{-7}$  атм ( $7 \cdot 10^{-5}$  мм рт. ст.). Такое давление сравнительно легко создать, так как современные средства откачки позволяют получить давления до  $10^{-11}$  —  $10^{-12}$  мм рт. ст.

Когда длина свободного пробега становится равной или большей размеров сосуда, столкновения молекул в газе практически уже не происходят, и весь путь от стенки до стенки молекулы проходят, двигаясь прямолинейно.

Естественно, что газ, в котором молекулы не сталкиваются между собой, отличается по своим свойствам от обычного газа. Ниже, в гл. IV, мы познакомимся со своеобразными свойствами такого газа.

**Зависимость длины свободного пробега от температуры.** Из формулы (36.4) следует, что длина свободного пробега молекул не должна зависеть от температуры. Опыт, между тем, показывает, что такая зависимость, хотя и слабая, существует: с повышением

температуры длина свободного пробега возрастает. Это объясняется тем, что согласно формуле (36.4)  $\lambda$  обратно пропорциональна поперечному сечению молекулы. А оно, как мы уже знаем, определяется расстоянием, на которое сближаются молекулы при столкновении, т. е. расстоянием, при котором сила взаимодействия между молекулами вызывает уже заметное изменение направления их движения.

Легко видеть, что поперечное сечение молекул должно зависеть от их скорости (энергии), так как при одной и той же силе взаимодействия быстрые молекулы испытывают меньшее отклонение от своего пути, чем более медленные молекулы. Поэтому, чем больше скорость молекул, тем больше должна быть сила, вызывающая их отклонение, следовательно, тем меньше должно быть расстояние между ними при столкновении. Это и значит, что с увеличением скорости молекул, т. е. с повышением температуры газа, поперечное сечение молекул уменьшается. Длина же свободного пробега молекул с повышением температуры растет. Эта слабая зависимость  $\lambda$  от температуры объясняет некоторые явления, которые будут рассмотрены ниже.

Факт зависимости длины свободного пробега от температуры может служить подтверждением изложенных выше соображений о смысле понятия «размер молекулы». Если бы молекулы действительно были твердыми шариками, то не могло бы быть и речи об изменении их размеров при изменении скорости. На самом деле размеры частиц (не только молекул газа!) определяются расстоянием между ними при максимальном сближении, а оно не может не зависеть от скорости частиц, а значит (в случае газовых молекул) и от температуры. Это, однако, не мешает тому, что в целом ряде случаев взаимодействие между молекулами можно с достаточной степенью точности рассматривать как взаимодействие между твердыми шариками.

### § 37. Эффективное поперечное сечение частицы и вероятность

Эффективному поперечному сечению молекулы (как и любой другой частицы) легко придать несколько иной, не геометрический смысл.

Представим себе слой газа толщиной  $\Delta x$  с площадью сечения в  $1 \text{ см}^2$ . Пусть газ состоит из молекул, имеющих сечение  $\sigma$ , а плотность молекул (их число в единице объема) равна  $n$ . Положим, как мы это уже делали раньше, что все молекулы слоя покоятся, а к нему приближается одна молекула, которая при прохождении через слой может испытать в нем столкновение. Разумеется, эта молекула не «нацелена» на какую-либо из молекул слоя, так что столкновение ее с той или иной из молекул есть дело случая. Общая площадь сечений всех молекул слоя равна, очевидно,

$$\Delta S = n\sigma \Delta x \times 1 \text{ см}^2.$$



Если газ настолько разрежен, что проекции сечений молекул не перекрывают друг друга, то летящая к слою молекула «видит» перед собой площадку в  $1 \text{ см}^2$ , часть которой, равная  $n\sigma\Delta x$ , занята молекулами. Если бы эта площадь была равна  $1 \text{ см}^2$ , т. е. покрывала бы всю площадь слоя, то наша молекула не могла бы избежать столкновения с какой-нибудь из молекул слоя. Можно сказать, что в этом случае *вероятность столкновения* была бы равна 1. Вообще же у молекулы тем больше шансов испытать столкновение, чем большую долю площади слоя составляет общая площадь сечений всех его молекул.

Следующая механическая аналогия поможет нам уяснить себе рассматриваемую молекулярную ситуацию. Представим себе участок ограды, устроенной из досок, разделенных свободными промежутками. Невдалеке от ограды ребенок, запасшийся большим количеством камешков (и терпением!), кидает их (конечно, не прицеливаясь) по направлению к ограде, так что камешки приблизительно равномерно распределяются по выделенному участку ограды. Очевидно, что некоторые из брошенных ребенком камней пройдут через промежутки между досками, другие попадут в доски. По израсходовании запаса камней (если он был достаточно велик) наш юный метатель сможет убедиться в том, что отношение числа камней, прошедших сквозь ограду, к общему числу брошенных камней приблизительно равно отношению площади промежутков в выбранном участке ограды к общей его площади. Первое из этих отношений есть отношение числа опытов, приводящих к осуществлению некоторого события (прохождения камня сквозь ограду), к общему числу опытов. По принятому нами определению оно равно вероятности события. Значит, отношение площадей промежутков к площади всей ограды как раз равно этой вероятности.

Обращаясь снова к случаю встречи летящей молекулы со слоем газа, мы можем и здесь сказать, что каждая молекула, летящая к слою, может испытать в нем столкновение, но может и пройти через него, не столкнувшись ни с одной из его молекул. Но если подобный опыт повторять достаточно много раз, то ясно, что отношение числа случаев, когда исходом опыта будет столкновение, к общему числу опытов будет равно отношению площади сечений всех молекул слоя к площади слоя (в рассматриваемом примере  $1 \text{ см}^2$ ).

Таким образом, величина  $n\sigma\Delta x$ , как раз равная этому отношению, представляет собой вероятность того, что молекула испытает столкновение на протяжении пути  $\Delta x$  в газе. Очевидно, что вероятность столкновения на пути в  $1 \text{ см}$  равна  $n\sigma$ , т. е. произведению числа молекул в единице объема на площадь эффективного сечения молекул. Если бы толщина слоя была равна длине свободного пробега, то на этом пути молекула непременно испытывала бы столкновение. Это значит, что общая «видимая»

площадь сечений всех молекул такого слоя равна площади слоя, т. е.  $1 \text{ см}^2$ :

$$n\sigma\lambda \times 1 = 1 \text{ см}^2.$$

Эффективное поперечное сечение молекул  $\sigma$  оказывается, следовательно, связанным с *вероятностью столкновения* (рассеяния) молекул и не имеет чисто геометрического смысла. Если эффективное поперечное сечение велико, то это не означает, что молекула «большая», а означает только, что вероятность столкновения велика. Понятно поэтому, что эффективный поперечник даже у одних и тех же частиц в разных условиях и для различных процессов может быть различным. Это было бы непонятно, если эффективное поперечное сечение действительно было бы просто геометрической площадью сечения молекулы, рассматриваемой как твердый шарик.

Вероятностный смысл эффективного поперечного сечения молекулы станет особенно ясным, если мы воспользуемся полученным ранее выражением для среднего числа столкновений в единицу времени:

$$Z = n\sigma\bar{v}$$

[см. формулу (36.1)]. Из него следует, что величина  $n\sigma$ , равная  $Z/\bar{v}$ , представляет собой число столкновений  $z'$  на длине пути в  $1 \text{ см}$ :

$$n\sigma = Z/\bar{v} = z',$$

откуда

$$\sigma = z'/n.$$

Из этого выражения следует, что величине  $\sigma$  должен быть приписан вероятностный смысл. Представим себе опять слой газа толщиной на этот раз в  $1 \text{ см}$  и площадью в  $1 \text{ см}^2$  (рис. 48), к которому приближается движущаяся молекула. Она может столкнуться с любой из  $n$  молекул, имеющих в нашем слое (его объем равен  $1 \text{ см}^3$ ). В действительности, однако, происходит не  $n$ , а  $z'$  столкновений. Значит, отношение  $z'/n$  в только что написанном равенстве представляет собой отношение числа совершившихся случаев (столкновений) к числу возможных, а оно, как мы знаем, равно вероятности рассматриваемого события (см. § 10).

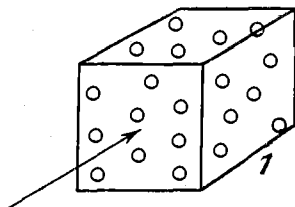


Рис. 48.

Тот факт, что эффективному поперечному сечению молекулы или любой другой частицы приписывается вероятностный смысл, не мешает тому, что оно измеряется в единицах площади.

В частности, нетрудно убедиться в том, что величина  $z'/n$  имеет размерность площади.

В физике принята специальная единица для эффективного поперечного сечения. Такой единицей служит площадь в  $1 \cdot 10^{-24}$  см<sup>2</sup>, связанная с размерами атомного ядра. Называется эта единица *барн*.

### § 38. Рассеяние молекулярного пучка в газе

Со столкновениями молекул в газе связано ослабление молекулярного пучка при его прохождении через газ.

Пусть некоторое число молекул (пучок молекул), обладающих определенной скоростью, величина и направление которой одинаковы для всех молекул, проходит через газ. Из-за столкновений с молекулами газа часть молекул пучка будет изменять направление своего движения (рассеиваться) и выбывать из пучка. По мере продвижения через газ число таких молекул, покинувших пучок, будет возрастать, а число частиц в пучке будет постепенно уменьшаться, пучок будет как бы таять, теряя частицы.

Пусть пучок движется в газе вдоль оси  $X$  и в начале его пути, при  $x = 0$ , число частиц в нем равно  $N_0$ . После прохождения отрезка пути  $dx$  число частиц в пучке уменьшится на некоторую величину  $dN$  и станет равным  $N$ . Очевидно, что отношение числа «выбывших из строя» частиц к числу оставшихся равно отношению пройденного пучком пути  $dx$  к длине свободного пробега  $\lambda$ , так как чем больше это отношение (т. е. чем больше длин свободного пробега уместается в отрезке  $dx$ ), тем больше шансов у каждой молекулы быть отклоненной при столкновении. Поэтому

$$-\frac{dN}{N} = \frac{dx}{\lambda}.$$

Знак минус означает, что число частиц в пучке уменьшается ( $dN < 0$ ). Это равенство можно написать и так:

$$d \ln N = -\frac{dx}{\lambda}.$$

Интегрируя это уравнение, получим:

$$\ln N = -\frac{x}{\lambda} + C,$$

где  $C$  — постоянная интегрирования. Ее можно определить из условия, что при  $x = 0$  число частиц  $N = N_0$ . Поэтому  $C = \ln N_0$ . Отсюда

$$\frac{N}{N_0} = e^{-x/\lambda}, \quad \text{или} \quad N = N_0 e^{-x/\lambda}. \quad (38.1)$$

Эта формула и показывает, по какому закону происходит ослабление пучка в газе: число частиц в пучке с ростом толщины

слоя  $x$  пронизываемого им газа уменьшается по экспоненциальному закону.

Величина  $1/\lambda$  (обратная длине свободного пробега), определяющая крутизну экспоненциальной кривой, называется *коэффициентом рассеяния*. Из формулы (38.1) видно, что если столкновений в газе не происходит (формально это соответствует тому, что  $\lambda = \infty$ ), то нет и рассеяния — пучок не изменяет своей плотности:  $N$  остается равным  $N_0$  при любых  $x$ .

Заметим, что, пользуясь формулой (38.1), можно получить выражение для  $\lambda$ , совпадающее с (36.4). Для этого нужно найти среднее значение  $\lambda$  по всем скоростям молекул с учетом максвелловского распределения.

### § 39. Экспериментальное определение длины свободного пробега

Измерение длины свободного пробега частиц имеет важное значение, так как величина  $\lambda$  связана с эффективными размерами молекул и, следовательно, с силами взаимодействия между ними.

Опишем здесь один из способов непосредственного измерения длины свободного пробега частиц в газе, в котором используется уже знакомый нам метод молекулярного пучка (М. Борн и Е. Борман, 1920 г.).

Схема установки приведена на рис. 49. Из нагревателя  $A$  поток испаряющихся атомов серебра проходит через узкую диафрагму  $B$  и выходит из нее вверх в виде резко очерченного атомного пучка. На пути пучка размещены четыре диска  $P_1, P_2, P_3$  и  $P_4$ , отделенные друг от друга расстояниями в 1 см. Во всех четырех дисках вырезаны круглые отверстия, куда и устремляется пучок атомов серебра. Но к каждому из дисков прикреплен стеклянный квадрант, вершина которого совпадает с центром отверстия (на рис. 49 изображен отдельно). Квадранты повернуты друг относительно друга на  $90^\circ$ , так что все вместе они полностью перекрывают канал, образованный в дисках.

При прохождении пучка на каждом из квадрантов осаждается  $1/4$  всех атомов из пучка (осадок образуется только у вершин квадрантов, перекрывающих отверстия). Но так как диски расположены на разных расстояниях от источника  $A$ , то плотность осадка на них будет различна. Чем дальше расположен диск, тем меньше плотность осадка.

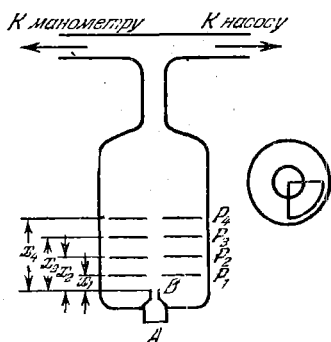


Рис. 49.

Диски с квадрантами и источник атомов помещены в кварцевую трубу, в которой с помощью насоса может быть создано то или иное давление воздуха. Диски охлаждаются жидким азотом.

Опыт состоит в испарении серебра и в последующем измерении относительной плотности осадков на квадрантах, которая пропорциональна числу частиц, дошедших до них. Если обозначить плотности осадков на квадрантах при данном давлении газа через  $D_1$ ,  $D_2$ ,  $D_3$  и  $D_4$ , то для любой пары квадрантов можно написать формулу (38.1). Например, для первого и второго квадрантов получим:

$$D_1 = D_0 e^{-x_1/\lambda}, \quad D_2 = D_0 e^{-x_2/\lambda}, \quad (39.1)$$

где  $x_1$  и  $x_2$  — расстояния этих дисков от  $A$ , а  $D_0$  — плотность осадка при минимальном давлении, когда длина свободного пробега равна или больше размеров сосуда и нет рассеяния. При хорошей постановке опыта плотность осадка  $D_0$  должна быть одинаковой на всех квадрантах, что и было подтверждено измерениями.

Из двух уравнений (39.1) легко вычислить  $\lambda$ :

$$\lambda = \frac{x_2 - x_1}{\ln(D_1/D_2)}.$$

Поскольку в опытах Борна и Борман диски отстояли друг от друга на расстоянии в 1 см, т. е.  $x_2 - x_1 = 1$ , то

$$\lambda = \frac{1}{\ln(D_1/D_2)}.$$

Опыты показали, что значения  $\lambda$  удовлетворительно согласуются с приведенной выше теорией. Было показано также, что в соответствии с теорией  $\lambda p$ , т. е. произведение длины свободного пробега на давление газа, остается одним и тем же при различных давлениях.

Из измеренных значений длины свободного пробега  $\lambda$  можно вычислить и размеры молекул. Следует, однако, отметить, что основные количественные данные для длин свободных пробегов газовых молекул, а значит и для их поперечных сечений, были получены не путем непосредственного измерения  $\lambda$  описанным методом, а из исследований явлений переноса — диффузии, теплопроводности и вязкости. Как указывалось в начале главы (§ 35), явления выравнивания концентрации, температуры или скоростей движения отдельных частей газа определяются столкновениями молекул при их тепловом движении. Ясно поэтому, что изучение явлений переноса должно дать возможность определять основную величину, характеризующую столкновения, — длину свободного пробега, а следовательно, и поперечное сечение молекул. К рассмотрению этих явлений мы и перейдем.

## § 40. Диффузия в газах

Диффузией называется явление проникновения двух или нескольких соприкасающихся веществ друг в друга. Процесс диффузии возникает в газе (так же как и в любом другом веществе), если газ неоднороден по составу, т. е. если он состоит из двух или нескольких различных компонентов, концентрация которых изменяется от точки к точке. Процесс диффузии заключается в том, что каждый из компонентов смеси переходит из тех частей объема газа, где его концентрация больше, туда, где она меньше, т. е. *в направлении падения концентрации*.

Перемещение того или иного компонента под действием разности концентраций называется *диффузионным потоком* этого компонента. Измеряется он количеством диффундирующего компонента, проходящего в единицу времени через единицу площади, перпендикулярной к направлению диффузии, т. е. к направлению падения концентрации.

Диффузионный поток можно выражать в единицах массы. Тогда он измеряется в системе СИ в  $\text{кг/м}^2 \cdot \text{с}$  и в системе СГС в  $\text{г/см}^2 \cdot \text{с}$ . Его можно выражать также числом молей ( $\text{моль/см}^2 \cdot \text{с}$ ) или молекул ( $\text{молекула/см}^2 \cdot \text{с}$ ) и т. д. То же относится и к концентрации данного компонента, которая может быть выражена в  $\text{кг/м}^3$ ,  $\text{г/см}^3$ ,  $\text{моль/см}^3$  и т. д.

Возникающий при наличии разности концентраций диффузионный поток приводит к выравниванию концентраций, т. е. к уменьшению той разности концентраций, которая вызвала этот поток. Неоднородная газовая смесь, предоставленная самой себе, станет с течением времени, благодаря диффузии, однородной (газы перемешаются).

Всякий процесс, при котором параметры системы, участвующей в нем, с течением времени изменяются, называется *нестационарным* процессом, в отличие от *стационарного* процесса, при котором величины, характеризующие систему, не изменяются со временем. Диффузия, приводящая к выравниванию концентраций, т. е. к изменению разностей концентраций и самих концентраций компонентов, называется *нестационарной диффузией*. Можно себе представить и стационарную диффузию, когда тем или иным искусственным путем разность концентраций компонентов смеси поддерживается неизменной. Для этого нужно, например, в одной части сосуда непрерывно добавлять данный компонент, а из другой части сосуда отбирать его в таком же количестве. Практически чаще всего приходится иметь дело с нестационарной диффузией.

**Основной закон диффузии (закон Фика).** Опыт показывает, что диффузионный поток какого-либо компонента пропорционален градиенту концентрации этого компонента, взятому с обратным знаком (закон Фика).

Напомним, что градиентом какой-нибудь величины (скалярной)  $G$ , зависящей от координат, называется вектор, характеризующий быстроту изменения этой величины в пространстве. Этот вектор направлен в сторону наиболее быстрого возрастания  $G$  и численно равен скорости этого возрастания.

Нас в дальнейшем будут интересовать величины, меняющиеся вдоль какого-нибудь одного направления, например вдоль оси  $X$ . В этом случае численное значение градиента  $G$  (обозначение:  $\text{grad } G$ ) равно скорости изменения величины  $G$  с изменением  $x$ , т. е. производной  $\frac{\partial G}{\partial x}$ . А поскольку мы предположили, что величина  $G$  меняется только вдоль оси  $X$ , можно вместо частной производной  $\frac{\partial G}{\partial x}$  ввести в запись полную производную  $\frac{dG}{dx}$ . Таким образом,

$$\text{grad } G = \frac{dG}{dx},$$

т. е. изменению величины  $G$  на единице длины.

Если концентрация  $q$  интересующего нас компонента газовой смеси меняется вдоль оси  $X$  (а по другим направлениям остается одинаковой), то градиентом концентрации  $q$  называется величина

$$\text{grad } q = \frac{dq}{dx}.$$

Основной закон диффузии (закон Фика), следовательно, гласит:

$$I = -D \frac{dq}{dx}, \quad (40.1)$$

где  $I$  — диффузионный поток интересующего нас компонента в направлении оси  $X$ . Знак минус в правой части (40.1) показывает, что диффузионный поток направлен в сторону убывания концентрации. Коэффициент  $D$  в уравнении (40.1) называется *коэффициентом диффузии*. Смысл его заключается в том, что он численно равен диффузионному потоку при градиенте концентрации, равном 1.

Очевидно, что коэффициент диффузии измеряется в системе СИ в  $\text{м}^2/\text{с}$  или в единицах  $\text{см}^2/\text{с}$  в системе СГС. Действительно, диффузионный поток  $I$  измеряется в единицах  $\text{кг}/\text{м}^2 \cdot \text{с}$  или  $\text{г}/\text{см}^2 \cdot \text{с}$ ; концентрация  $q$  измеряется в  $\text{кг}/\text{м}^3$  или  $\text{г}/\text{см}^3$ , а градиент концентрации  $\frac{dq}{dx}$  — в  $\text{кг}/\text{м}^4$  или  $\text{г}/\text{см}^4$ . Отсюда следует, что  $D = I \left| \frac{dx}{dq} \right|$  измеряется в  $\text{м}^2/\text{с}$  или  $\text{см}^2/\text{с}$ .

В уравнении (40.1) необходимо, конечно, выражать количество вещества в обеих частях равенства в одних и тех же единицах. Это значит, что если поток диффундирующего компонента выражать его массой  $M$  (число граммов), протекающей через  $1 \text{ см}^2$  в единицу времени, то концентрация  $q$  должна быть выражена числом граммов

данного компонента в  $1 \text{ см}^3$  смеси; концентрация  $q$  в этом случае представляет собой парциальную плотность компонента,  $q = \rho$ . Уравнение (40.1) в этом случае принимает вид:

$$M = -D \frac{d\rho}{dx}. \quad (40.2)$$

Если поток диффундирующего компонента выражать не массой, а числом частиц  $N$ , проходящих через  $1 \text{ см}^2$  в  $1 \text{ с}$ , то концентрация должна быть выражена числом молекул в  $1 \text{ см}^3$ , и уравнение (40.1) запишется в виде:

$$N = -D \frac{dn}{dx}. \quad (40.3)$$

Коэффициент диффузии  $D$  зависит от свойств диффундирующего вещества и от свойств остальных компонентов, составляющих смесь (в дальнейшем будем предполагать, что компонентов всего два). Однако при не слишком больших концентрациях примеси он в очень слабой степени зависит от самой концентрации.

При стационарной диффузии градиент концентрации остается постоянным (неизменным во времени). Остается поэтому постоянным и диффузионный поток. При нестационарной диффузии градиент концентрации изменяется (концентрации выравниваются). Соответственно этому изменяется со временем и диффузионный поток.

## § 41. Нестационарная диффузия

Рассмотрим процесс нестационарной диффузии, процесс выравнивания концентраций, в следующем простейшем случае, который трудно в полной мере практически осуществить, но который дает ясное представление о механизме процесса.

Пусть два сосуда с объемами  $V_1$  и  $V_2$  соединены между собой трубкой длиной  $l$  с площадью сечения  $S$  (рис. 50) и наполнены смесью газов разного состава при одинаковых, однако, давлениях и температурах. Пусть концентрации интересующего нас компонента в обоих сосудах равны соответственно  $n_1$  и  $n_2$ , причем  $n_1 > n_2$ .

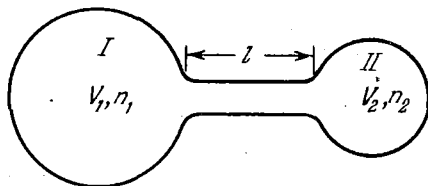


Рис. 50.

Вследствие диффузии концентрации в обоих сосудах будут выравниваться, т. е. будет убывать со временем разность концентраций

$$\Delta n = n_1 - n_2.$$

Определим, по какому закону происходит это убывание. Из закона



Фика следует, что диффузионный поток

$$I = -D \frac{dn}{dx}.$$

Для простоты рассуждений положим, что концентрация рассматриваемого компонента мала. Тогда можно положить, что

$$\frac{dn}{dx} = \frac{\Delta n}{l},$$

и уравнение (40.3) принимает вид:

$$N = -D \frac{\Delta n}{l}.$$

В процессе диффузии молекулы диффундирующего компонента будут переходить из сосуда  $I$  в сосуд  $II$ . За бесконечно малый промежуток времени  $dt$  число молекул, продиффундировавших в сосуд  $II$ , равно:

$$dN = D \frac{\Delta n}{l} S dt \quad (41.1)$$

(напомним, что по абсолютному значению диффузионный поток, в данном случае  $D \frac{\Delta n}{l}$ , — это число молекул, проходящих в единицу времени через площадку, имеющую площадь, равную единице). Из-за этого перехода молекул их плотность в сосуде  $I$  уменьшилась на некоторую величину  $dn'$ , а в сосуде  $II$  увеличилась на величину  $dn''$ . Очевидно, что

$$dn' = -\frac{dN}{V_1}, \quad dn'' = \frac{dN}{V_2}.$$

Поэтому концентрации  $n_1'$  и  $n_2'$  молекул в сосудах  $I$  и  $II$  по прошествии времени  $dt$  станут другими:

$$n_1' = n_1 + dn' = n_1 - \frac{dN}{V_1}, \quad n_2' = n_2 + dn'' = n_2 + \frac{dN}{V_2}.$$

Следовательно, спустя время  $dt$  разность концентраций станет равной

$$\Delta n' = n_1' - n_2' = n_1 - n_2 - \left( \frac{1}{V_1} + \frac{1}{V_2} \right) dN.$$

Подставив сюда значение  $dN$  из (41.1) и полагая  $n_1 - n_2 = \Delta n$ , получим:

$$\Delta n' = \Delta n - D \frac{\Delta n}{l} \left( \frac{1}{V_1} + \frac{1}{V_2} \right) S dt.$$

Отсюда следует, что изменение разности концентраций за время  $dt$  равно

$$d(\Delta n) = \Delta n' - \Delta n = -D \Delta n \frac{V_1 + V_2}{V_1 V_2} \cdot \frac{S}{l} dt.$$

Величина  $\frac{V_1 V_2}{V_1 + V_2} = V_0$  называется приведенным объемом (при  $V_1 = V_2 = V$  приведенный объем  $V_0 = V/2$ ). Следовательно,

$$d(\Delta n) = -D \Delta n \frac{1}{V_0} \cdot \frac{S}{l} dt,$$

или

$$\frac{d(\Delta n)}{\Delta n} = -D \frac{S}{V_0 l} dt. \quad (41.2)$$

После интегрирования (41.2) имеем:

$$\ln \Delta n = -D \frac{S}{V_0 l} t + \ln A, \quad (41.3)$$

где  $A$  — постоянная интегрирования. Отсюда

$$\Delta n = A \exp\left(-D \frac{S}{V_0 l} t\right). \quad (41.4)$$

Постоянную  $A$  легко найти, если известна начальная разность концентраций  $\Delta n_0$ , т. е. разность концентраций в момент времени  $t = 0$ . В самом деле, подставив в (41.4)  $t = 0$  и  $\Delta n = \Delta n_0$ , получим:

$$A = \Delta n_0,$$

тогда

$$\Delta n = \Delta n_0 \exp\left(-D \frac{S}{V_0 l} t\right). \quad (41.5)$$

Это равенство и дает ответ на поставленный вопрос о законе убывания разности концентраций со временем. Мы видим, что разность концентраций со временем убывает по экспоненциальному закону и тем быстрее, чем больше значение величины

$$D \frac{S}{V_0 l},$$

которая для данного опыта является постоянной величиной. Заметим, что величина, обратная этой постоянной,

$$\tau = \frac{1}{D} \frac{V_0 l}{S},$$

имеет размерность времени. Физический смысл ее легко понять из уравнения (41.5), из которого следует, что при  $t = \tau$  разность концентраций  $\Delta n$  становится равной  $\Delta n_0/e$ , т. е. уменьшается в  $e$  раз по сравнению с начальной. Таким образом, смысл постоянной  $\tau$  состоит в том, что она равна тому промежутку времени, которое требуется для того, чтобы концентрация диффундирующего компонента уменьшилась в  $e$  раз. Величину  $\tau$  обычно называют *постоянной времени процесса*.

Уравнение (41.5) можно теперь переписать в виде:

$$\Delta n = \Delta n_0 e^{-t/\tau}.$$

С такого рода уравнениями, содержащими в той или иной форме постоянную времени, в физике часто приходится иметь дело, когда рассматривается процесс выравнивания каких-либо параметров в системе, предоставленной самой себе. В этом смысле любой подобный процесс можно считать своеобразной диффузией. Ясно, что чем меньше постоянная времени, тем быстрее происходит процесс выравнивания.

Диффузия в газах при атмосферном давлении, вообще говоря, — процесс медленный. Чтобы получить количественное представление о том, как медленно происходит выравнивание концентраций, проведем численный расчет рассмотренного нами схематического опыта.

Пусть сосуды, представленные на рис. 50, имеют равные объемы,  $V_1 = V_2 = 1 \text{ л} = 10^{-3} \text{ м}^3$ , и пусть сосуд I наполнен смесью азота и кислорода, а в сосуде II находится чистый азот. Если длина соединительной трубки  $l = 10 \text{ см} = 0,1 \text{ м}$  и площадь ее сечения  $S = 1 \text{ см}^2 = 10^{-4} \text{ м}^2$ , то, взяв из таблицы 7 (стр. 155) значение коэффициента диффузии кислорода в азоте, равное  $1,74 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$  (при атмосферном давлении), мы найдем, что постоянная времени для нашего опыта равна

$$\tau = \frac{1}{D} \frac{V_0 l}{S} = \frac{1}{1,74 \cdot 10^{-5}} \cdot \frac{10^{-3} \cdot 10^{-1}}{10^{-4}} \approx 1,6 \cdot 10^4 \text{ с} = 4,4 \text{ часа}.$$

Это значит, что примерно за 5 часов разность концентраций уменьшится едва в три раза.

## § 42. Стационарная диффузия. Вычисление коэффициента диффузии

Как уже упоминалось, кинетическая теория газов позволяет просто объяснить факт медленности процесса диффузии, несмотря на большие значения скоростей тепловых движений молекул. Это обусловлено тем, что молекулы газа, чтобы попасть из одной точки в другую, вследствие столкновений вынуждены пройти длинный зигзагообразный путь, во много раз превосходящий расстояние по прямой между этими точками.

Кроме такого качественного объяснения, кинетическая теория позволяет и количественно оценить величину коэффициента диффузии и выразить его через молекулярные величины — длину свободного пробега молекул и скорости их тепловых движений.

Рассмотрим площадку  $S$  в сосуде с газовой смесью, перпендикулярную к оси  $X$  (рис. 51), вдоль которой поддерживается постоян-

ная разность концентраций  $\Delta n = n_1 - n_2$  (речь идет, следовательно, о стационарном процессе). Примем для определенности, что  $n_1 > n_2$ . Из-за тепловых движений молекулы интересующего нас компонента будут переходить через площадку  $S$  как слева направо, так и справа налево. Ввиду существующей разности концентраций по обе стороны площадки возникнет некоторый диффузионный поток вдоль оси  $X$ , равный, очевидно, разности между числом молекул  $N_1$ , пересекающих  $1 \text{ см}^2$  площадки  $S$  в  $1 \text{ с}$  (перпендикулярно к ее плоскости) в направлении положительных значений  $X$  (вправо), и числом молекул  $N_2$ , пересекающих то же сечение и за то же время в противоположном направлении (влево):

$$N = N_1 - N_2.$$

Как определить число молекул, пересекающих  $1 \text{ см}^2$  площадки? Если бы все молекулы двигались с одинаковой скоростью  $v$ , направленной по оси  $X$ , то число молекул, переходящих в  $1 \text{ с}$  площадку в  $1 \text{ см}^2$ , было бы равно  $nv$ , где  $n$  — число молекул в единице объема.

В действительности существует распределение молекул по скоростям, но для грубой оценки мы примем, что у всех молекул одна и та же скорость, равная средней скорости  $\bar{v}$ . Примем также, что тепловые скорости молекул равномерно распределены по трем взаимно перпендикулярным направлениям. Тогда из всех молекул единицы объема  $1/3$  движется вдоль оси  $X$  и из них половина движется в положительном направлении оси  $X$ , т. е. по направлению к площадке, в то время как другая половина движется в противоположном направлении — от нее.

Следовательно, число молекул  $N_1$ , пересекающих  $1 \text{ см}^2$  площадки  $S$  в  $1 \text{ с}$  слева направо, и число молекул  $N_2$ , пересекающих ту же площадку в противоположном направлении, выразятся соотношениями:

$$N_1 = \frac{1}{6} n' \bar{v}, \quad N_2 = \frac{1}{6} n'' \bar{v}.$$

Здесь  $n'$  и  $n''$  — концентрации молекул с одной и с другой стороны от площадки. Относительно значений величин  $n'$  и  $n''$  необходимо заметить, что они изменяются вдоль оси  $X$  вследствие столкновений молекул между собой. Поэтому к выделенной нами площадке молекулы подходят, имея те значения концентраций  $n'$  и  $n''$ , которые создались при последнем столкновении перед площадкой. Значит, мы должны считать, что  $n'$  и  $n''$  — это те числа молекул в единице объема, которые были на расстоянии  $\lambda$  (средняя длина свободного пробега) от площадки, по обе стороны от нее.

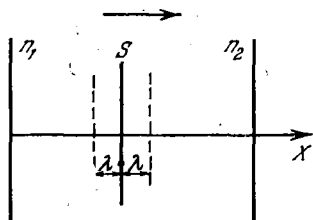


Рис. 51.

Диффузионный поток  $N$ , следовательно, определяется выражением

$$N = N_1 - N_2 = \frac{1}{6} (n' - n'') \bar{v},$$

где  $n' - n''$  — разность концентраций между точками, отделенными друг от друга расстоянием в  $2\lambda$ . Разность эту нетрудно определить, если известно значение градиента концентрации  $\frac{dn}{dx}$  (будем полагать, что  $n$  изменяется только по оси  $X$ , т. е. вместо  $\frac{\partial n}{\partial x}$  можно писать  $\frac{dn}{dx}$ ). Так как  $\frac{dn}{dx}$  есть разность концентраций, приходящаяся на единицу длины, то на расстоянии  $2\lambda$  она равна:

$$n' - n'' = -2\lambda \frac{dn}{dx}.$$

Эта формула справедлива, если  $\lambda$  достаточно мало.

Таким образом, для диффузионного потока получаем выражение:

$$N = -\frac{1}{3} \lambda \bar{v} \frac{dn}{dx},$$

или, умножив обе части этого равенства на массу молекулы  $m$ , имеем:

$$M = -\frac{1}{3} \lambda \bar{v} \frac{d\rho}{dx}.$$

Сравнивая его с уравнениями (40.2) и (40.3) закона Фика

$$N = -D \frac{dn}{dx}, \quad M = -D \frac{d\rho}{dx},$$

находим интересное нас выражение для коэффициента диффузии:

$$D = \frac{1}{3} \lambda \bar{v}. \quad (42.1)$$

Из этого выражения видно, что коэффициент диффузии обратно пропорционален давлению газа (потому что  $\lambda \sim 1/p$ ) и прямо пропорционален квадратному корню из температуры ( $\bar{v} \sim \sqrt{T}$ ).

При выводе формулы (42.1) не принималась во внимание диффузия второго компонента, которая, разумеется, тоже происходит. И она не может не влиять на диффузию рассматриваемого компонента смеси.

Так, например, в смеси водорода и углекислого газа водород должен диффундировать значительно быстрее, чем углекислый газ, потому что при данной температуре средняя скорость тепловых движений молекул водорода почти в пять раз больше и, кроме того, длина свободного пробега молекул водорода тоже больше. Но это

значит, что объем водорода, переносимого в одном направлении, больше объема углекислого газа, переносимого в противоположном направлении. В таком случае в газе неизбежно возникает разность давлений, а значит, и поток газа в целом. Между тем мы определили диффузию как процесс, при котором давление газовой смеси во всех точках остается постоянным и газ, как целое, покоится. На самом же деле в процессе взаимной диффузии двух различных газов, одного в другой, превышение диффузионного потока одного из них над потоком другого уравнивается течением всего газа по направлению к той области, где первоначально находились более быстро диффундирующие молекулы.

Этого обстоятельства мы, однако, не принимали во внимание при выводе формулы (42.1) для коэффициента диффузии, и эта формула справедлива в сущности только для диффузии молекул газа в среде того же газа. Такой процесс называется *самодиффузией*, а формула (42.1) выражает, следовательно, *коэффициент самодиффузии*.

С таким явлением мы имеем дело, например, когда газовая смесь состоит из двух различных изотопов одного и того же вещества, лишь незначительно отличающихся друг от друга своей массой, но не отличающихся никакими другими свойствами. Если один из изотопов радиоактивен, то такую самодиффузию легко наблюдать, так как за проникновением радиоактивных частиц можно следить по их излучению.

### § 43. Коэффициент взаимной диффузии

Можно, однако, исправить выражение (42.1) так, чтобы оно было справедливо и для смеси двух разных газов. Но для этого нужно учесть существование компенсирующего газового потока. Будем считать, что уравнение (42.1) относится к одному из компонентов смеси и характеризует чисто диффузионный поток этого компонента:

$$M'_1 = -\frac{1}{3} \bar{v}_1 \lambda_1 \frac{d\rho_1}{dx}. \quad (43.1)$$

Индексы 1 указывают на то, что уравнение относится к первому компоненту, а штрих у символа массы означает, что  $M'_1$  — это масса, переносимая диффузионным путем. Совершенно такое же уравнение мы должны написать и для второго компонента:

$$M'_2 = -\frac{1}{3} \bar{v}_2 \lambda_2 \frac{d\rho_2}{dx}. \quad (43.2)$$

Здесь  $\frac{d\rho_1}{dx}$  и  $\frac{d\rho_2}{dx}$  — градиенты плотности первого и второго компонентов вдоль оси  $X$ . При одинаковом во всем объеме давлении должно выполняться условие

$$\frac{d\rho_1}{dx} = -\frac{d\rho_2}{dx}.$$

Для того чтобы давление газа оставалось во всем объеме одинаковым, газ в целом должен прийти в движение и скорость  $u$  этого движения должна быть такой, чтобы поток газа  $\rho u$  (где  $\rho$  — плотность смеси) уравнивал избыточный диффузионный поток легкого компонента, т. е. должно выполняться равенство

$$M'_1 + M'_2 + \rho u = 0.$$

Подставив сюда вместо  $M'_1$  и  $M'_2$  их значения из (43.1) и (43.2), получим:

$$-\rho u = -\frac{1}{3} \bar{v}_1 \lambda_1 \frac{d\rho_1}{dx} - \frac{1}{3} \bar{v}_2 \lambda_2 \frac{d\rho_2}{dx}.$$

Или, так как  $\frac{d\rho_1}{dx} = -\frac{d\rho_2}{dx}$ , то

$$-\rho u = \frac{1}{3} (\bar{v}_2 \lambda_2 - \bar{v}_1 \lambda_1) \frac{d\rho_1}{dx}.$$

Отсюда

$$u = -\frac{1}{3} \left( \frac{\bar{v}_2 \lambda_2}{\rho} - \frac{\bar{v}_1 \lambda_1}{\rho} \right) \frac{d\rho_1}{dx}. \quad (43.3)$$

Если движется весь газ, то массы первого и второго компонентов, действительно пересекающие единичную площадку, не равны  $M'_1$  и  $M'_2$ , так как и тот и другой компонент переносятся не только из-за диффузии, но и из-за движения газа как целого.

Масса первого компонента, пересекающая единичную площадку, равна поэтому не  $M'_1$ , а  $M'_1 + \rho_1 u$ . Подставим сюда вместо  $M'_1$  и  $u$  их значения из (43.1) и (43.3). Тогда

$$M_1 = \left( -\frac{1}{3} \lambda_1 \bar{v}_1 - \frac{1}{3} \frac{\rho_1}{\rho} \lambda_2 \bar{v}_2 + \frac{1}{3} \frac{\rho_1}{\rho} \lambda_1 \bar{v}_1 \right) \frac{d\rho_1}{dx}$$

или

$$M_1 = -\frac{1}{3} \left( \frac{\rho - \rho_1}{\rho} \lambda_1 \bar{v}_1 + \frac{\rho_1}{\rho} \lambda_2 \bar{v}_2 \right) \frac{d\rho_1}{dx}.$$

Так как  $\rho - \rho_1 = \rho_2$ , то

$$M_1 = -\frac{1}{3} \left( \frac{\rho_2}{\rho} \lambda_1 \bar{v}_1 + \frac{\rho_1}{\rho} \lambda_2 \bar{v}_2 \right) \frac{d\rho_1}{dx}.$$

Для второго компонента таким же образом получим:

$$M_2 = -\frac{1}{3} \left( \frac{\rho_2}{\rho} \lambda_1 \bar{v}_1 + \frac{\rho_1}{\rho} \lambda_2 \bar{v}_2 \right) \frac{d\rho_2}{dx}.$$

Сравнивая эти два равенства с уравнением диффузии (40.2), мы видим, что выражения, стоящие перед градиентами плотности (эти выражения одинаковы в обоих равенствах), представляют собой коэффициент диффузии. Но теперь это уже не коэффициент

самодиффузии, а коэффициент диффузии  $D_{12}$  одного газа в другой (взаимной диффузии):

$$D_{12} = \frac{1}{3} \left( \frac{\rho_2}{\rho} \lambda_1 \bar{v}_1 + \frac{\rho_1}{\rho} \lambda_2 \bar{v}_2 \right). \quad (43.4)$$

Отношения  $\rho_1/\rho$  и  $\rho_2/\rho$  парциальных плотностей компонентов к плотности смеси называются относительными концентрациями компонентов.

Легко видеть, что если концентрация одного из компонентов мала, то формула (43.4) переходит в формулу (42.1). Если, например, мала концентрация  $\rho_1/\rho$ , то в равенстве (43.4) можно пренебречь вторым членом, а концентрация  $\rho_2/\rho$  близка к единице. Тогда

$$D_{12} = \frac{1}{3} \lambda_1 \bar{v}_1 = D.$$

Выражение (42.1), полученное нами раньше, оказывается справедливым, таким образом, не только для самодиффузии, но и для смеси различных газов, если один из компонентов является малой примесью.

Пользуясь выражением (42.1), можно оценить порядок величины коэффициента диффузии (самодиффузии) идеальных газов.

Так, например, для кислорода при атмосферном давлении

$$\lambda \approx 10^{-8} \text{ м}, \quad \bar{v} \approx 5 \cdot 10^2 \text{ м/с};$$

следовательно, при этих условиях коэффициент диффузии

$$D = \frac{1}{3} \lambda \bar{v} = \frac{1}{3} \cdot 5 \cdot 10^2 \cdot 10^{-8} \approx 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}.$$

Значения коэффициента взаимной диффузии для некоторых газов приведены в табл. 7.

Таблица 7

Коэффициент взаимной диффузии для некоторых газов

Газы	$D_{12} \cdot 10^5, \text{ м}^2/\text{с}$	Газы	$D_{12} \cdot 10^5, \text{ м}^2/\text{с}$
$\text{H}_2 - \text{O}_2$	6,79	$\text{CO}_2 - \text{H}_2$	5,38
$\text{O}_2 - \text{N}_2$	1,74	$\text{CO}_2 - \text{CO}$	1,36
$\text{CO} - \text{H}_2$	6,42	$\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$	0,98
$\text{CO} - \text{O}_2$	1,83	$\text{H}_2 - \text{D}_2^1)$	1,20

<sup>1)</sup>  $\text{D}_2$  — молекулярный дейтерий (изотоп водорода, молекулярный вес которого в два раза больше, чем у обычного водорода).

**Измерение коэффициента диффузии.** Один из наиболее простых методов измерения коэффициента диффузии был предложен Лошмидтом (1870 г.). Прибор, использованный им, состоит из двух



трубок, поставленных одна над другой и соединенных краном. В опыте самого Лошмидта трубки имели длину около 500 см и диаметр 2,6 см.

При закрытом кране трубки наполняются исследуемыми газами. Для того чтобы смещение при диффузии не ускорялось действием силы тяжести, более тяжелый из газов вводится в нижнюю трубку, а более легкий — в верхнюю.

Если теперь открыть кран, то начнется проникновение одного газа в другой путем диффузии. Через определенное время кран снова закрывается и производится анализ получившейся смеси (достаточно, конечно, анализировать содержимое только одной трубки). Из данных анализа, времени опыта и из геометрических размеров прибора можно вычислить коэффициент диффузии одного газа в другой.

Опыт, проведенный в подобном приборе с водородом и углекислым газом, показал, например, что за тридцать минут, в течение которых кран был открыт, в нижнюю трубку проникло лишь около 33% водорода. Наглядное свидетельство медленности процесса диффузии при нормальном давлении!

Опыты, выполненные на описанной установке, показали также, что коэффициент диффузии слабо зависит от концентрации компонентов в смеси. Это показывает, что уравнение (43.4), из которого следует, что коэффициент диффузии должен сильно зависеть от концентрации, не вполне точно.

## § 44. Термическая диффузия

Явление диффузии, которое мы только что описали, возникает тогда, когда в газе существует разность (градиент) концентрации какого-нибудь компонента. Процесс диффузии в этом случае приводит к исчезновению градиента и превращает неоднородную газовую смесь в однородную.

Наряду с такой «концентрационной» диффузией существует и другого рода диффузия, называемая *термической диффузией* (термодиффузия), приводящая к противоположному результату — к частичному *разделению* однородной газовой смеси и превращению ее в неоднородную смесь. Это явление было теоретически предсказано в 1911 г., а экспериментально обнаружено в 1917 г. Явление термодиффузии заключается в том, что *разность температур* в однородной газовой смеси приводит к возникновению *разности концентраций* компонентов смеси в направлении падения температуры.

Представим себе сосуд с плоскими стенками (рис. 52, а), заполненный однородной газовой смесью. Если поддерживать нижнюю и верхнюю стенки при температурах  $T_1$  и  $T_2$ , причем  $T_1 > T_2$ , то явление термодиффузии большей частью приводит к тому, что у более *нагретой* верхней стенки оказывается избыток *легких* мо-

лекул, а у *холодной* — избыток тяжелых. Для некоторых смесей наблюдается обратное направление термодиффузии.

На рис. 52, б представлено распределение концентрации одного из компонентов по высоте. Пунктиром показано значение концентрации, когда нет разности температур. Термодиффузия вызвала частичное *разделение* смеси на компоненты.

Возникшая разность концентраций стремится *выравниваться* вследствие обычной, концентрационной *диффузии*, поток которой, очевидно, направлен против термодиффузионного потока. В результате совместного действия этих двух процессов устанавливается *равновесный градиент концентраций* компонентов смеси.

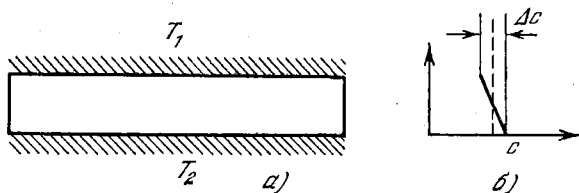


Рис. 52.

Явление термодиффузии нельзя объяснить простыми молекулярно-кинетическими представлениями, которыми мы с таким успехом пользовались для объяснения обычной диффузии (поэтому термодиффузия была так поздно открыта). Было выяснено, что в этом явлении существенную роль играют силы *отталкивания* между молекулами компонентов при их столкновении, которые приближенно можно считать убывающими по закону  $1/r^n$ , где  $r$  — расстояние между молекулами.

Оказывается, что если показатель степени  $n > 5$ , термодиффузия происходит в направлении, указанном выше. Если  $n < 5$ , то знак термодиффузионной разности концентраций меняется на обратный, и, наконец, при  $n = 5$  термодиффузия вовсе невозможна.

Можно рассчитать изменение концентраций компонентов смеси, устанавливающееся вследствие термодиффузии, с учетом обратной диффузии.

Пусть концентрации компонентов смеси двух газов равны  $c$  и  $1 - c$ . Концентрацией данного компонента называется отношение числа молекул этого компонента к общему числу молекул в смеси. Пусть градиент температуры  $\frac{dT}{dx}$  направлен вдоль оси  $X$ . Тогда, как показывает теория, установившийся вдоль оси  $X$  градиент концентрации

$$\frac{dc}{dx} = \frac{D_T}{D_{12}} \frac{1}{T} \frac{dT}{dx} = \frac{D_T}{D_{12}} \frac{d}{dx} \ln T. \quad (44.1)$$

Здесь  $D_{12}$  — коэффициент взаимной диффузии компонентов, а  $D_T$  называется *коэффициентом термодиффузии*, размерность которого, очевидно, такая же, как у  $D_{12}$  (т. е.  $\text{м}^2/\text{с}$ ). Но в отличие от коэффициента диффузии  $D_{12}$ , который практически не зависит от концентраций,  $D_T$  оказывается пропорциональным произведению концентраций обоих компонентов:

$$\frac{D_T}{D_{12}} = \alpha c (1 - c),$$

где  $\alpha$  — так называемая *постоянная термодиффузии*. Именно эта постоянная  $\alpha$  и зависит от свойств разделяемой смеси, в частности от упомянутого выше показателя степени  $n$  выражения  $1/r^n$  — закона убывания силы отталкивания между молекулами. Кроме того, постоянная  $\alpha$  зависит от относительной разности масс молекул смеси  $m_1$  и  $m_2$ . Приближенное выражение для  $\alpha$  имеет вид:

$$\alpha \approx \frac{m_2 - m_1}{m_2 + m_1} \cdot \frac{n - 5}{n - 1} \approx \frac{\Delta m}{2m} \cdot \frac{n - 5}{n - 1},$$

где  $m$  — среднее значение масс молекул. Отсюда ясно, что коэффициент термодиффузии меняет знак при  $n = 5$ . Для большинства газов  $n > 5$ . Уравнение (44.1) можно теперь переписать в виде:

$$\frac{dc}{dx} = \alpha c (1 - c) \frac{d}{dx} \ln T, \quad \text{или} \quad \frac{dc}{c(1-c)} = \alpha d \ln T.$$

После интегрирования получаем:

$$\frac{c}{1-c} = AT^\alpha.$$

Произвольная постоянная  $A$  исключается, если принять во внимание, что  $c = c_1$  при  $T = T_1$  и  $c = c_2$  при  $T = T_2$ ; тогда

$$\frac{c_1}{1-c_1} : \frac{c_2}{1-c_2} = \left( \frac{T_1}{T_2} \right)^\alpha. \quad (44.2)$$

Уравнение (44.2) позволяет вычислить изменение относительных концентраций компонентов, вызванное термодиффузией, определить постоянную  $\alpha$  и тем самым характер сил взаимодействия между молекулами (см. гл. V).

Явление термодиффузии имеет и важное практическое значение: оно используется для разделения изотопов.

Массы изотопов обычно мало отличаются друг от друга (кроме водорода и гелия). Это значит, что  $\frac{\Delta m}{2m} \ll 1$  и, следовательно,  $\alpha \ll 1$ . В этом случае уравнение (44.2) может быть упрощено:

$$\frac{c_1}{1-c_1} : \frac{c_2}{1-c_2} = \exp \left\{ \alpha \ln \frac{T_1}{T_2} \right\} \approx 1 + \alpha \ln \frac{T_1}{T_2}. \quad (44.3)$$

Выражение, стоящее в левой части уравнения (44.3),

$$\frac{c_1}{1-c_1} : \frac{c_2}{1-c_2} = q,$$

является характеристикой степени разделения компонентов и называется *коэффициентом разделения*, который при малых значениях  $\alpha$ , т. е. для изотопов, близок к единице (при  $q = 1$  разделения вовсе нет). Поэтому часто степень разделения характеризуют величиной  $q - 1 = \epsilon$ , которая называется *коэффициентом обогащения*. Очевидно, что

$$\epsilon = \alpha \ln \frac{T_1}{T_2} \approx \frac{\Delta m}{2m} \ln \frac{T_1}{T_2}.$$

Например, для изотопов неона с атомными весами  $\mu_1 = 20$  и  $\mu_2 = 22$  при  $T_1 = 900^\circ\text{C}$  и  $T_2 = 300^\circ\text{C}$  коэффициент обогащения  $\epsilon \approx 0,03$ . Это значит, что исходная концентрация в результате термодиффузии изменится всего на 3%.

Это обстоятельство побудило искать способы усиления степени обогащения, вызванного термодиффузией. Такой способ был найден, и заключается он в том, что разность температур, обеспечивающая термодиффузию, была использована для создания конвекционного течения газовой смеси. В результате такой конвекции нагретая часть газа движется относительно холодной части, образуя «противоток». Для этого необходимо градиент температуры направить горизонтально, с тем чтобы сила тяжести могла быть использована для создания вертикальной конвекции. Этот принцип был осуществлен в «разделительной колонке», схематически представленной на рис. 53, а. По оси вертикально установленной трубы  $R$ , охлаждаемой проточной водой, натянута металлическая проволока  $D$ , нагреваемая электрическим током. Обогащаемая газовая смесь вводится через трубку  $L$ . Очевидно, что температура газа вблизи проволоки выше, чем у стенок трубы, вследствие чего возникает термодиффузия.

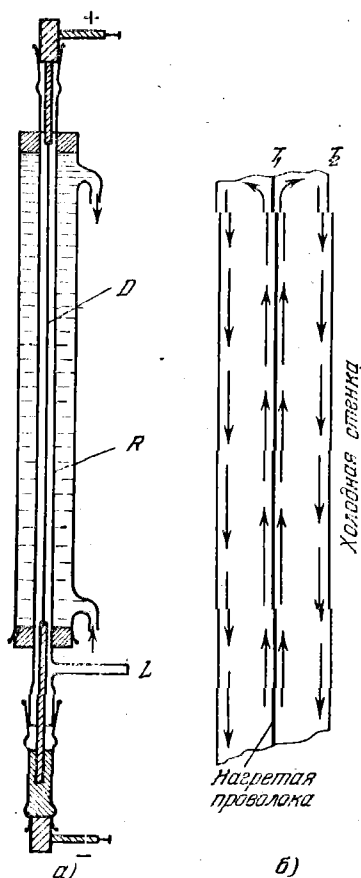


Рис. 53.

Рассмотрим, как при этом происходит увеличение степени разделения. Термодиффузия приводит к тому, что газ вблизи горячей проволоки обогащен легким компонентом, а вблизи холодной стенки — тяжелым. Далее, газ у горячей проволоки, расширяясь, уменьшает свою плотность и поднимается вверх, а холодный газ вблизи стенок трубы опускается вниз. Возникает циркуляционный поток газа, направленный, как указано стрелками на рис. 53, б. При этом очевидно, что циркуляция поднимает *вверх* больше легких молекул, нежели опускает их *вниз* у холодной стенки, хотя суммарные потоки газа вверх и вниз совершенно одинаковы. Вследствие этого в верхней части накапливается избыток легкого, а в нижней — избыток тяжелого компонента.

Термодиффузия «подводит» легкие молекулы к горячей проволоке, а конвекция «уводит» их вверх. В результате образуется *вертикальный* градиент концентрации. Разделение при этом оказывается во много раз большим, чем при чисто термодиффузионном разделении.

Таким методом был разделен целый ряд изотопов. Широкого промышленного применения термодиффузионный метод разделения не получил, несмотря на его простоту. Это объясняется слишком большим расходом тепловой энергии, которым сопровождается процесс термодиффузии.

Существует еще один вид диффузии, который носит название *барической диффузии* (бародиффузия). Она возникает в газовой смеси под действием разности давлений. Бародиффузия также приводит к разделению газовых смесей. Этот метод сам по себе, однако, не нашел практического применения.

## § 45. Теплопроводность газов

Если газ неравномерно нагрет, т. е. температура в одной его части выше или ниже, чем в другой, то наблюдается выравнивание температуры: более нагретая часть охлаждается, тогда как более холодная нагревается.

Очевидно, что это связано с потоком тепла от более нагретой части газа к более холодной. Это явление возникновения потока тепла в газе (или в любом другом веществе) называется *теплопроводностью*. В любом теле, в частности в газе, предоставленном самому себе, теплопроводность приводит к выравниванию температур, и этот процесс, конечно, нестационарный. Но часто встречаются и случаи, когда разность температур искусственно поддерживается постоянной.

Например, в электрической лампе накаливания газ, находящийся непосредственно около накаленной нити, имеет высокую температуру (равную температуре самой нити), тогда как газ, прилегающий к стенкам стеклянного баллона лампы, обладает

значительно более низкой температурой. Через некоторое время после включения лампы устанавливается постоянная разность температур между нитью и стенками. Это постоянство обеспечивается, с одной стороны, электрической энергией, подводимой к нити из электрической сети, с другой стороны — отдачей тепла от стенок лампы к окружающему ее воздуху. При этих условиях в газе, находящемся в лампе, устанавливается стационарный, т. е. не изменяющийся со временем, поток тепла. Установившаяся стационарная разность температур зависит от теплопроводности газа (для лампы накаливания надо иметь в виду, что кроме отвода тепла через газ в данном частном случае отвод тепла происходит главным образом в результате излучения).

В приведенном примере лампы расчет потока тепла представляет большие трудности, связанные со сложной формой нити и сосуда, вследствие чего распределение температуры в газе тоже оказывается весьма сложным.

Чтобы найти количественные закономерности, характеризующие процесс теплопроводности, мы рассмотрим более простую задачу, по своему характеру аналогичную той, которая рассматривалась при изучении диффузии.

Пусть вдоль какого-нибудь направления в газе, например вдоль оси  $X$ , температура меняется от точки к точке, т. е. является функцией  $x$ , в то время как в плоскости, перпендикулярной к этой оси, температура всюду одинакова (рис. 54).

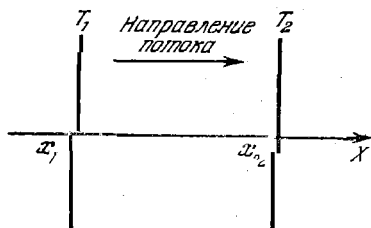


Рис. 54.

Изменение температуры вдоль оси  $X$  характеризуется градиентом температуры  $\frac{\partial T}{\partial x}$  (если температура, как мы предположили, изменяется только по оси  $X$ , то вместо  $\frac{\partial T}{\partial x}$  можно написать  $\frac{dT}{dx}$ ). Как и всегда, смысл градиента температуры заключается в том, что он равен изменению температуры от одной точки к другой, отнесенному к единице расстояния между ними. Существование градиента температуры и является необходимым условием для возникновения теплопроводности, как наличие градиента концентрации необходимо, чтобы происходил процесс диффузии.

Направление потока тепла совпадает с направлением падения температуры. Если возрастанию  $x$  (т. е.  $dx > 0$ ) соответствует падение температуры ( $dT < 0$ ), то тепло течет в направлении возрастания  $x$ : поток тепла направлен так, чтобы уменьшить существующий градиент температуры, который его вызвал. Опыт

показывает, что поток тепла  $Q$  пропорционален градиенту температуры (закон Фурье):

$$Q = -\kappa \frac{dT}{dx}. \quad (45.1)$$

Под потоком тепла мы опять будем понимать количество теплоты, протекающей через единицу площади в единицу времени.

Коэффициент  $\kappa$  в равенстве (45.1) носит название *коэффициента теплопроводности*. Как это видно из (45.1), он численно равен потоку тепла при градиенте температуры, равном единице (1 К/см). Легко видеть, что коэффициент теплопроводности в системе СИ выражается в единицах Дж/м·с·К или в Вт/м·К, а в системе СГС — в эрг/см·с·К. В технике его часто выражают в кДж/м·час·К.

При стационарных условиях количество тепла  $Q$ , протекающего в единицу времени через газ, равно мощности источника энергии, за счет которого поддерживается заданный градиент температуры. Эта мощность (обычно электрическая) и подлежит измерению при экспериментальном определении коэффициента теплопроводности (см. ниже).

В тех случаях, когда газ, в котором существует градиент температуры, предоставлен самому себе, т. е. к нему извне не подводится энергия, теплопроводность приводит к выравниванию температуры. Сначала мы и рассмотрим такую *нестационарную* теплопроводность. Как мы увидим, закон выравнивания температуры весьма напоминает процесс выравнивания концентрации посредством диффузии.

## § 46. Нестационарная теплопроводность

Рассмотрим снова два сосуда I и II (см. рис. 50), объемы которых соответственно равны  $V_1$  и  $V_2$ , но наполненные теперь однородным по составу газом при одинаковом в обоих сосудах давлении. Оба сосуда соединены трубкой длиной  $l$  с площадью поперечного сечения  $S$ . Пусть в некоторый момент времени температуры газа в наших сосудах равны  $T_1$  и  $T_2$  и для определенности примем, что  $T_1 > T_2$ .

Если предоставить газ самому себе, то вследствие теплопроводности температуры газа в обоих сосудах будут выравниваться, т. е. разность температур

$$\Delta T = T_1 - T_2$$

будет убывать с течением времени. Этот процесс можно было бы назвать «диффузией температуры». Здесь, впрочем, имеет место и диффузия в обычном смысле этого слова. Ведь если температура газа в одном из сосудов выше, чем в другом, то это значит, что

в том сосуде, где температура выше, имеется больше быстрых молекул, чем в другом, так как температура определяется средней кинетической энергией молекул, а она тем больше, чем больше молекул с большими скоростями. В процессе теплопроводности происходит, конечно, диффузия этих более быстрых частиц, и она играет важную роль в механизме теплопроводности.

Найдем теперь закон убывания разности температур со временем. Согласно (45.1) поток тепла через трубку определяется уравнением

$$Q = -\kappa \frac{dT}{dx}.$$

Для простоты рассуждений предположим, что температура вдоль соединительной трубки изменяется равномерно, так что на любую единицу длины приходится одна и та же разность температур. Тогда нет необходимости пользоваться бесконечно малыми величинами и можно написать:

$$\frac{dT}{dx} = \frac{\Delta T}{l}, \quad Q = -\kappa \frac{\Delta T}{l}.$$

За бесконечно малый промежуток времени  $dt$  из сосуда  $I$  в сосуд  $II$  через трубку перейдет количество тепла, равное

$$dQ = -\kappa \frac{\Delta T}{l} S dt. \quad (46.1)$$

Вследствие этого температура газа в сосуде  $I$  уменьшится на некоторую величину  $dT_1$ , а в сосуде  $II$  повысится на величину  $dT_2$ . На сколько именно повысится температура в сосуде  $II$  и уменьшится в сосуде  $I$  — зависит от теплоемкости газа  $C$ , равной произведению удельной теплоемкости газа  $c_V$  на его массу  $m$ . Из известных уже нам соотношений между количеством тепла и изменением температуры ясно, что

$$dT_1 = \frac{dQ}{m_1 c_V}, \quad dT_2 = \frac{dQ}{m_2 c_V},$$

где  $m_1$  и  $m_2$  — массы газа в сосудах  $I$  и  $II$  соответственно;  $dT_1$  и  $dT_2$  — абсолютные значения изменений температуры. Если плотность газа в сосудах равна  $\rho$ , то:

$$m_1 = \rho V_1, \quad m_2 = \rho V_2,$$

и, следовательно,

$$dT_1 = \frac{dQ}{\rho V_1 c_V}, \quad dT_2 = \frac{dQ}{\rho V_2 c_V}.$$



Уменьшение температуры в сосуде I на  $dT_1$  и увеличение на  $dT_2$  температуры в сосуде II приводит к уменьшению разности температур между ними на величину

$$d(\Delta T) = dT_1 + dT_2 = \frac{dQ}{\rho c_V} \left( \frac{1}{V_1} + \frac{1}{V_2} \right) = \frac{dQ}{\rho c_V} \cdot \frac{V_1 + V_2}{V_1 V_2}.$$

Подставив сюда значение  $dQ$  из (46.1), получим:

$$d(\Delta T) = - \frac{\kappa S \Delta T}{l \rho c_V} \cdot \frac{V_1 + V_2}{V_1 V_2} dt.$$

Обозначим по-прежнему приведенный объем  $\frac{V_1 V_2}{V_1 + V_2}$  через  $V_0$ .

Тогда

$$d(\Delta T) = - \frac{\kappa S \Delta T}{l \rho c_V V_0} dt, \quad \text{или} \quad \frac{d(\Delta T)}{\Delta T} = - \frac{\kappa S}{l \rho c_V V_0} dt.$$

Интегрируя это уравнение, получаем:

$$\ln \Delta T = - \frac{\kappa S}{l \rho c_V V_0} t + \ln A, \quad (46.2)$$

где  $A$  — постоянная интегрирования. Она может быть легко определена из тех соображений, что разность температур в начальный момент, т. е. при  $t = 0$ , равна  $(\Delta T)_0$ . Подставив в (46.2)  $t = 0$  и  $\Delta T = (\Delta T)_0$ , получим, что  $A = (\Delta T)_0$ ; следовательно,

$$\Delta T = (\Delta T)_0 \exp \left( - \frac{\kappa S}{l \rho c_V V_0} t \right). \quad (46.3)$$

Уравнение (46.3) выражает интересующий нас закон выравнивания температуры со временем посредством теплопроводности. Этот закон вполне аналогичен закону выравнивания концентрации посредством диффузии (41.5). В обоих случаях выравнивание происходит по экспоненциальному закону.

Если сравнить (46.3) с (41.5)

$$\Delta n = (\Delta n)_0 \exp \left( - D \frac{S}{V_0 l} t \right),$$

то видно, что экспоненциальные множители в правой части обоих уравнений совпадают, если положить

$$\frac{\kappa}{\rho c_V} = D.$$

Это значит, что выражение  $\kappa / \rho c_V$  представляет собою коэффициент «диффузии температуры». Величиной  $\kappa / \rho c_V$ , зависящей от свойств газа, характеризуется скорость выравнивания температуры. Эта величина получила поэтому название коэффициента *температуропроводности газа* (или любого другого тела).

Множитель  $S/V_0 l$  является чисто геометрическим и характеризует только аппаратуру.

Нетрудно убедиться в том, что коэффициент температуропроводности, так же как и коэффициент диффузии, выражается в  $\text{м}^2/\text{с}$ .

Так же как и при рассмотрении диффузии, введем *постоянную времени* теплопроводности

$$\tau = \frac{\rho c_V}{\kappa} \frac{l V_0}{S}.$$

Это промежуток времени, в течение которого разность температур между двумя объемами в результате теплопроводности газа уменьшается в  $e$  раз.

### § 47. Стационарная теплопроводность. Вычисление коэффициента теплопроводности

В результате теплового движения газовых молекул любое сечение в объеме, занимаемом газом, пересекается молекулами. Рассмотрим, как это мы делали раньше, некоторую площадку  $S$  (рис. 55), перпендикулярную к оси  $X$ , вдоль которой поддерживается постоянная разность температур (процесс стационарный). Примем, что температура  $T_1$  больше, чем  $T_2$ .

Через площадку  $S$  проходят молекулы как слева направо, так и справа налево, и если давление газа во всех точках одно и то же, то число молекул, пересекающих в 1 с единицу площади  $S$  слева и справа, очевидно, одинаково.

Но молекулы, движущиеся слева, несут с собой большую энергию, чем молекулы, приходящие к площадке справа, потому что они приходят из области более высокой температуры. Поэтому возникает поток тепла (слева направо), равный разности энергий, переносимых молекулами слева и справа.

Можно по-прежнему принять, что число молекул  $N_1$ , пересекающих 1  $\text{см}^2$  площадки в 1 с слева направо, равно  $\frac{1}{6} n \bar{v}$ . Точно

так же справа налево проходит  $N_2$  молекул, где  $N_2 = \frac{1}{6} n \bar{v}$ . Здесь  $\bar{v}$  — средняя скорость теплового движения молекул и  $n$  — число молекул в единице объема. Как только что отмечалось, числа молекул  $N_1$  и  $N_2$  одинаковы, но энергии они несут различные. Найдем теперь эти энергии.

Молекулы, приходящие к площадке  $S$  слева, приходят к ней с той энергией, которой они обладали после последнего перед

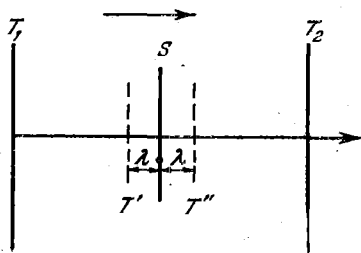


Рис. 55.

площадкой столкновения. Длина свободного пробега у разных молекул разная, но для сравнительно грубой оценки можно принять, что все молекулы, приходящие к площадке  $S$ , испытали последнее столкновение на расстоянии от нее, равном средней длине свободного пробега  $\lambda$ . Соответственно этому можно считать, что молекулы, пришедшие к площадке слева, обладают средней энергией  $U_1$ , отвечающей температуре  $T'$  в точке, отстоящей слева от площадки  $S$  на расстоянии  $\lambda$ . Количество энергии, приносимой в 1 с этими молекулами к 1 см<sup>2</sup> площадки, равно

$$Q_1 = \frac{1}{6} n \bar{v} U_1.$$

Аналогично этому, количество энергии, приносимое молекулами, приходящими справа,

$$Q_2 = \frac{1}{6} n \bar{v} U_2,$$

где  $U_2$  — энергия молекул, соответствующая температуре  $T''$  в точке, отстоящей от площадки на расстоянии  $\lambda$  справа. Следовательно, результирующее количество энергии, протекающее через 1 см<sup>2</sup> площадки в 1 с, равно

$$Q = Q_1 - Q_2 = \frac{1}{6} n \bar{v} (U_1 - U_2),$$

где  $U_1$  и  $U_2$  — средние значения энергии одной молекулы, соответствующие температурам  $T'$  и  $T''$  в точках, отстоящих друг от друга на расстоянии  $2\lambda$ .

Средняя энергия одной молекулы  $U$  пропорциональна температуре и ее можно выразить через теплоемкость газа  $C_V$ .

Действительно, средняя энергия молекулы равна  $\frac{i}{2} kT$ , где  $i$  — число степеней свободы. С другой стороны, молярная теплоемкость газа  $C_V = \frac{i}{2} R = \frac{i}{2} kN_0$ , где  $N_0$  — число Авогадро. Следовательно,

$$U = \frac{i}{2} kT = \frac{C_V}{N_0} T.$$

Выражение для  $Q$  можно поэтому переписать в виде:

$$Q = \frac{1}{6} n \bar{v} \frac{C_V}{N_0} (T' - T'').$$

Разность температур  $T' - T''$  между точками, находящимися по обе стороны от площадки на расстоянии  $\lambda$  от нее, нетрудно определить из значения градиента температуры:

$$T' - T'' = -2\lambda \frac{dT}{dx},$$

так как градиент температуры  $\frac{dT}{dx}$  есть изменение температуры на единицу длины. Знак минус показывает, что возрастанию  $x$  соответствует падение  $T$ . Отсюда

$$Q = -\frac{1}{3} n \bar{v} \lambda \frac{C_V}{N_0} \frac{dT}{dx}. \quad (47.1)$$

Сопоставляя (47.1) и (45.1), получаем выражение для коэффициента теплопроводности:

$$\kappa = \frac{1}{3} n \bar{v} \lambda \frac{C_V}{N_0}. \quad (47.2)$$

Если учесть, что  $C_V = \mu c_V$ , где  $c_V$  — удельная теплоемкость,  $\mu$  — молекулярный вес и  $\mu/N_0 = m$  — масса одной молекулы, то формулу (47.2) можно переписать в виде:

$$\kappa = \frac{1}{3} m n \bar{v} \lambda c_V = \frac{1}{3} \rho \bar{v} \lambda c_V, \quad (47.3)$$

где  $\rho$  — плотность газа, равная  $mn$  (произведению массы молекулы на число молекул в единице объема).

Выражения (47.2) и (47.3) дают лишь приближенное значение коэффициента теплопроводности газа, так как численный множитель в этих формулах зависит от предположений, сделанных при вычислениях, и только приблизительно равен  $1/3$ . Точное вычисление этого множителя представляет большие трудности.

**Зависимость коэффициента теплопроводности от давления и температуры.** Полученные только что формулы (47.2) и (47.3) позволяют судить о том, как коэффициент теплопроводности должен зависеть от давления и температуры газа.

Из входящих в (47.2) и (47.3) величин только число молекул в единице объема  $n$  и длина свободного пробега  $\lambda$  зависят от давления. Но первая из этих двух величин пропорциональна, а вторая — обратно пропорциональна давлению газа. Это приводит к важному заключению, что коэффициент теплопроводности газов не зависит от давления.

Этот на первый взгляд парадоксальный вывод находится, однако, в превосходном согласии с опытными данными, которые показывают, что при изменении давления газа в широких пределах коэффициент теплопроводности остается неизменным. И только при самых малых давлениях коэффициент теплопроводности начинает уменьшаться с понижением давления. Как мы увидим ниже, это обстоятельство ни в какой степени не противоречит изложенным выше представлениям о механизме теплопроводности.

Что касается зависимости от температуры, то из формулы (47.3) следует, что коэффициент теплопроводности, пропорциональный средней скорости теплового движения молекул, должен меняться

с изменением температуры так же, как меняется  $\bar{v}$ , т. е. пропорционально  $\sqrt{T}$ .

В действительности коэффициент теплопроводности, как показывает опыт, растет с температурой несколько быстрее, чем  $\sqrt{T}$ . Этого следовало ожидать, поскольку коэффициент теплопроводности пропорционален, кроме того, и средней длине свободного пробега, а эта величина тоже растет с температурой. Для многоатомных газов необходимо еще учесть возрастание теплоемкости с температурой.

Возрастание длины свободного пробега с температурой связано, как мы знаем, с тем, что молекулы нельзя рассматривать как твердые шарики. Найденный на опыте более быстрый, чем по закону  $\sqrt{T}$ , рост коэффициента теплопроводности с температурой является подтверждением этому.

**Коэффициент теплопроводности и размеры молекул.** Уравнение (47.2) можно преобразовать, если подставить в него вместо  $\lambda$  его значение из формулы (36.4). Тогда выражение для коэффициента теплопроводности примет вид:

$$\kappa = \frac{\bar{v} C_V}{3 \sqrt{2} \sigma N_0}, \quad \text{где} \quad \sigma = 4\pi r^2. \quad (47.3a)$$

Величины  $\bar{v}$  и  $C_V$  обычно известны из других источников. Поэтому приведенная формула может служить для оценки поперечного сечения  $\sigma$  или радиуса молекул, если измерено значение коэффициента теплопроводности.

Так, например, по данным измерений коэффициент теплопроводности кислорода при 0°C равен 0,024 Вт/м·К. Пользуясь уже известными нам значениями  $\bar{v}$  и  $C_V$ , получим:

$$\sigma = \frac{\bar{v} C_V}{3 \sqrt{2} \kappa N_0} \approx \frac{5 \cdot 10^2 \cdot 20,9}{3 \cdot 1,4 \cdot 0,024 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}} = 1,7 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2.$$

Отсюда радиус молекулы

$$r = \sqrt{\sigma/4\pi} \approx 1,4 \cdot 10^{-10} \text{ м.}$$

Размеры молекул большинства газов — одного порядка величины, как это видно из табл. 8.

Таблица 8

Газ	Диаметр молекул	Газ	Диаметр молекул
Водород	$2,74 \cdot 10^{-10} \text{ м}$	Кислород	$3,64 \cdot 10^{-10} \text{ м}$
Гелий	$2,18 \cdot 10^{-10} \text{ м}$	Аргон	$3,64 \cdot 10^{-10} \text{ м}$
Азот	$3,75 \cdot 10^{-10} \text{ м}$		

Таким образом, из величин, входящих в выражение для коэффициента теплопроводности (47.3а),  $C_v$  и  $\sigma$  приблизительно одинаковы для всех идеальных газов. Поэтому различие в значениях коэффициента теплопроводности может быть объяснено только различием значений средней скорости молекул  $\bar{v}$ . Так как скорость  $\bar{v}$  молекул при данной температуре зависит от их массы, то следует ожидать, что у легких газов, молекулы которых обладают большей скоростью теплового движения, коэффициент теплопроводности должен быть больше, чем у тяжелых газов. Это хорошо подтверждается опытом, как это видно из табл. 9, в которой приведены экспериментальные данные о коэффициентах теплопроводности газов.

Таблица 9

Газ	$\kappa$ , Вт/м·К	Газ	$\kappa$ , Вт/м·К
Водород	0,176	Кислород	0,024
Гелий	0,142	Углекислота	0,014

Водород благодаря своей хорошей теплопроводности используется для охлаждения различных промышленных агрегатов в тех случаях, когда водяное охлаждение по тем или иным причинам недопустимо, например, в крупных турбогенераторах.

Если размеры молекул газа известны из каких-нибудь других измерений, то измерение теплопроводности позволяет определять значения  $\sigma$ . Размеры молекул можно, разумеется, вычислить и из других коэффициентов переноса.

**Измерение коэффициента теплопроводности.** Экспериментальное изучение теплопроводности газов затрудняется обычно тем, что перенос тепла в газе может происходить не только описанным выше механизмом теплопроводности, но и так называемой свободной конвекцией, легко возникающей в газе. Конвекция — это перенос тепла вместе с перемещением массы газа под действием силы тяжести при наличии разности температур. Конвекция, так же как и теплопроводность, стремится выравнять температуры в газе, поэтому отличить на опыте оба эти механизма теплопередачи затруднительно, и при измерении теплопроводности необходимо обеспечить такие условия, при которых конвекция не может возникнуть. Один из наиболее распространенных методов измерения коэффициента теплопроводности газов состоит в следующем (Шлейермахер, 1888 г.).

Исследуемым газом заполняют пространство между двумя коаксиальными цилиндрами с радиусами  $r_1$  и  $r_2$  (рис. 56), один из которых (почти всегда — внутренний) нагревается электриче-

ской печью, потребляющей мощность  $W$ , а другой охлаждается так, чтобы его температура  $T_2$  оставалась все время постоянной. Внутренним цилиндром, в частности, может быть просто тонкая проволока, по которой пропускается электрический ток, так что она же служит и нагревателем (рис. 57).

Через некоторое время после включения нагревателя устанавливается стационарное состояние, при котором температура  $T_1$  внутреннего, нагреваемого цилиндра тоже становится постоянной.

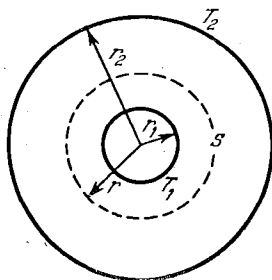


Рис. 56.

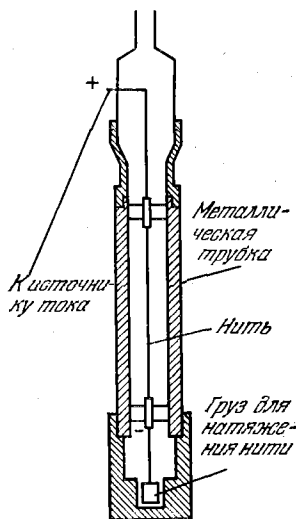


Рис. 57.

Тем самым между внутренним и внешним цилиндрами установится постоянная разность температур  $T_1 - T_2$ . Величина этой разности температур зависит от теплопроводности газа. Нетрудно найти эту зависимость.

Если высота цилиндра равна  $h$  (во избежание ошибки, связанной с конвекцией, прибор следует устанавливать вертикально), то количество тепла, протекающее в 1 с через любое цилиндрическое сечение  $S$  радиуса  $r$  (т. е.  $S = 2\pi rh$ ), определяется уравнением

$$Q = -\kappa \frac{dT}{dr} S,$$

где  $dT/dr$  — градиент температуры вдоль радиуса цилиндра. Если высота цилиндра достаточно велика по сравнению с радиусом, то температуру вдоль оси цилиндра можно считать повсюду одинаковой.

В стационарном состоянии  $Q$  равно мощности нагревателя  $W$ . Следовательно,

$$W = -2\pi r h \kappa \frac{dT}{dr},$$

откуда

$$\frac{dT}{dr} = -\frac{W}{2\pi kh} \frac{1}{r}, \quad \text{или} \quad dT = -\frac{W}{2\pi kh} \frac{dr}{r}.$$

Интегрируя, получаем:

$$T = -\frac{W}{2\pi kh} \ln r + C,$$

где  $C$  — постоянная интегрирования, которую можно найти из условия, что температура  $T = T_1$  при  $r = r_1$  и  $T = T_2$  при  $r = r_2$ , т. е.

$$\begin{aligned} T_1 &= -\frac{W}{2\pi kh} \ln r_1 + C, & T_2 &= -\frac{W}{2\pi kh} \ln r_2 + C, \\ T_1 - T_2 &= \frac{W}{2\pi kh} \ln \frac{r_2}{r_1}. \end{aligned} \quad (47.4)$$

Таким образом, установившаяся температура нагреваемого цилиндра равна

$$T_1 = T_2 + \frac{W}{2\pi kh} \ln \frac{r_2}{r_1}.$$

Измерив температуры  $T_1$  и  $T_2$  и зная геометрические размеры прибора и мощность нагревателя, можно вычислить коэффициент теплопроводности:

$$\kappa = \frac{W}{2\pi h (T_1 - T_2)} \ln \frac{r_2}{r_1}.$$

## § 48. Вязкость газов (внутреннее трение)

Вязкость газов (то же относится и к жидкостям) — это свойство, благодаря которому выравниваются скорости движения различных слоев газа. Этому свойству мы обязаны, например, тем, что ветер или буря с течением времени утихают. Выравнивание скоростей соседних слоев газа, если эти скорости различны, происходит потому, что из слоя газа с большей скоростью движения переносится импульс (количество движения) к слою, движущемуся с меньшей скоростью.

Если внешними силами поддерживается постоянной разность скоростей движения различных слоев газа, то и поток импульса от слоя к слою будет постоянным (стационарным), причем этот поток будет направлен вдоль падения скорости. С таким случаем мы, например, встречаемся при медленном течении газа (или жидкости) между двумя пластинами или в трубе под действием постоянной внешней разности давлений, направленной вдоль движения.

Известно, что при течении газа вдоль трубы скорости разных слоев распределены так, как это показано на рис. 58, где стрелки представляют векторы скорости движения газа. Наибольшая



скорость наблюдается в средней, прилегающей к оси части трубы; по мере приближения к стенкам скорость уменьшается, а слой, непосредственно прилегающий к стенкам трубы, покоится.

При таком течении происходит перенос импульса от центрального слоя газа, где скорость наибольшая, к слоям, движущимся с меньшей скоростью. Так как этот процесс связан с изменением количества движения, то газ ведет себя так, как если бы на него действовала некоторая сила (сила внутреннего трения).

Количественно перенос импульса может быть описан так же, как мы описали перенос энергии в процессе теплопроводности.

Пусть изменение скорости движения газа происходит в направлении оси  $X$ , которое в данном случае перпендикулярно к направлению самой скорости движения газа (рис. 59).

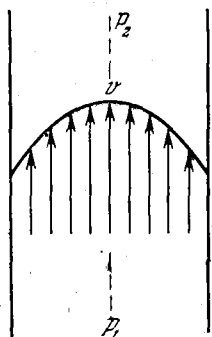


Рис. 58.



Рис. 59.

В направлении, перпендикулярном к оси  $X$ , скорость движения во всех точках одинакова. Это значит, что скорость  $v$  является функцией только  $x$ . Тогда, как показывает опыт, количество движения  $L$ , переносимое за 1 с через 1 см<sup>2</sup> сечения, перпендикулярного к оси  $X$ , определится уравнением

$$L = -\eta \frac{dv}{dx}, \quad (48.1)$$

где  $dv/dx$  — градиент скорости вдоль оси  $X$ , характеризующий быстроту изменения скорости вдоль этой оси (изменение скорости на каждую единицу длины). Знак минус означает, что импульс переносится в направлении уменьшения скорости.

Коэффициент  $\eta$  называется *коэффициентом вязкости* или коэффициентом *внутреннего трения* газа и так же, как коэффициенты диффузии и теплопроводности, зависит от свойств газа. Иногда коэффициент  $\eta$ , определенный уравнением (48.1), называют коэффициентом динамической вязкости, в отличие от коэффициента кинематической вязкости, равного отношению  $\eta/\rho$ , где  $\rho$  — плотность газа (об этой величине см. ниже).

Физический смысл коэффициента вязкости заключается в том, что он численно равен количеству движения, которое переносится в единицу времени (1 с) через площадку в  $1 \text{ см}^2$  при градиенте скорости (в направлении, перпендикулярном к площадке), равном единице ( $1 \text{ см/с}$  на  $1 \text{ см}$  длины).

За единицу вязкости в системе единиц СИ принимается коэффициент вязкости такого вещества (газа), в котором при градиенте скорости, равном единице ( $1 \text{ с}^{-1}$ ), через площадку в  $1 \text{ м}^2$  переносится количество движения  $1 \text{ кг} \cdot \text{м/с}$  за 1 с. Значит, коэффициент вязкости измеряется в единицах  $\text{кг/м} \cdot \text{с}$ . В системе СГС коэффициент вязкости измеряется в единицах  $\text{г/см} \cdot \text{с}$ . Эта единица называется *пуаз*. Коэффициент кинематической вязкости измеряется соответственно этому в  $\text{м}^2/\text{с}$  и  $\text{см}^2/\text{с}$ . Единица  $\text{см}^2/\text{с}$  называется *стокс*.

При переносе импульса от слоя к слою происходит изменение импульса этих слоев (увеличение или уменьшение). Это значит, что на каждый из слоев действует сила, равная изменению импульса в единицу времени (второй закон Ньютона). Ведь  $L$  в уравнении (48.1) — это перенос импульса в единицу времени! Следовательно, вязкость приводит к тому, что любой слой газа, движущийся относительно соседнего, испытывает действие некоторой силы.

Сила эта есть не что иное, как сила трения между слоями газа, движущимися с различными скоростями. Отсюда и название *внутреннее трение*. Уравнение (48.1) можно поэтому записать и в виде

$$F = -\eta \frac{dv}{dx}, \quad (48.1a)$$

где  $F$  — сила, действующая на единицу площади поверхности, разделяющей два соседних слоя газа. Коэффициент вязкости численно равен силе, действующей на единицу площади при градиенте скорости, равном единице.

Внутреннее трение является причиной того, что для протекания газа (или жидкости) через трубу требуется некоторая разность давлений. Чтобы скорость течения имела некоторое данное значение, эта разность давлений должна быть тем больше, чем больше коэффициент внутреннего трения  $\eta$ .

Зависимость между объемом  $V$  протекающего в единицу времени через сечение трубы газа и требуемой для этого разностью давлений  $\Delta p$  устанавливается известной формулой Пуазейля:

$$V = \frac{\pi R^4}{8\eta} \frac{\Delta p}{l}, \quad (48.2)$$

где  $l$  — длина трубы и  $R$  — ее радиус.

Пользуясь этой формулой, можно, измерив объем газа, протекающего за некоторый промежуток времени через трубу, разность давлений на ее концах и зная геометрические размеры трубы, определить коэффициент вязкости газа.

**Вычисление коэффициента вязкости газов.** Величину коэффициента вязкости газа можно оценить способом, подобным тому, который был применен при вычислении коэффициентов теплопроводности и диффузии.

Если газ течет с некоторой скоростью  $v$ , то это значит, что все его молекулы обладают этой скоростью сверх скорости теплового движения, которое в текущем газе происходит совершенно так же, как и в покоем. Каждая молекула имеет, следовательно, импульс  $mv$  ( $m$  — масса молекулы), направленный в одном для всех молекул направлении. Обычно скорость течения газа значительно меньше средней скорости теплового движения его молекул<sup>1)</sup>.

Рассмотрим площадку  $S$ , параллельную скорости течения газа и, следовательно, перпендикулярную к направлению переноса им-

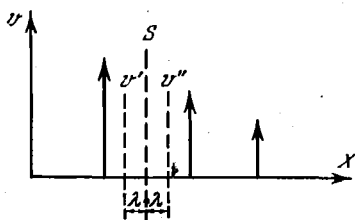


Рис. 60.

пульса (рис. 60). Пусть скорость течения газа убывает в направлении оси  $X$ , т. е. скорость течения справа от площадки меньше, чем слева от нее. Благодаря обмену молекулами между обоими слоями газа (обмен происходит из-за тепловых движений) это различие уменьшается. Молекулы справа от  $S$  замещаются другими молекулами, пришедшими слева, имеющими большую скорость и, следова-

тельно, больший импульс. При столкновении этих молекул с молекулами, находившимися до этого справа от  $S$ , большая скорость течения распределится между всеми молекулами справа, после чего скорость течения этого слоя, а следовательно, и импульс, станут больше, в то время как скорость и импульс слоя газа слева от  $S$  уменьшатся.

Другими словами, обмен молекулами, обусловленный тепловыми движениями, приводит к выравниванию скоростей течения различных слоев газа. Таков механизм переноса импульса в направлении оси  $X$  от одного слоя текущего газа к другому.

Величина потока импульса  $L$ , переносимого в единицу времени (1 с) через единицу площади площадки  $S$ , определится разностью импульсов  $L_1$  и  $L_2$ , переносимых молекулами, пересекающими площадку  $S$  слева и справа. Импульс  $L_1$ , переносимый молекулами слева направо, равен произведению импульса отдельной молекулы на число молекул, пересекающих единицу площади в единицу времени. Последнее, как было показано выше, равно  $\frac{1}{6} n\bar{v}$  ( $n$  — число молекул в единице объема,  $\bar{v}$  — средняя скорость теплового

<sup>1)</sup> Когда скорость течения газа больше скорости тепловых движений молекул (точнее — скорости звука в данном газе), возникает ряд новых явлений, составляющих предмет изучения газовой динамики.

движения молекулы). Импульс отдельной молекулы, который она приносит, пересекая площадку  $S$ , — это тот импульс, которым молекула обладала при последнем столкновении перед площадкой, т. е. на расстоянии порядка средней длины свободного пробега  $\lambda$  от площадки.

Если скорость течения газа на расстоянии  $\lambda$  слева от  $S$  равна  $v'$ , то импульс молекулы, связанный с течением газа, равен  $mv'$  ( $m$  — масса молекулы). Таким образом,

$$L_1 = \frac{1}{6} n \bar{v} m v'.$$

Соответственно для молекул, пересекающих площадку  $S$  справа,

$$L_2 = \frac{1}{6} n \bar{v} m v'',$$

где  $v''$  — скорость течения газа на расстоянии  $\lambda$  справа от  $S$ . Результирующий поток импульса  $L$  через единицу площади за 1 с равен

$$L = L_1 - L_2 = \frac{1}{6} m n \bar{v} (v' - v''),$$

где  $v' - v''$  — разность скоростей течения газа в точках, отстоящих друг от друга на расстоянии  $2\lambda$ , т. е.

$$v' - v'' = -2\lambda \frac{dv}{dx},$$

откуда

$$L = -\frac{1}{3} m n \bar{v} \lambda \frac{dv}{dx}.$$

Сравнивая это выражение с (48.1), получаем выражение для коэффициента вязкости:

$$\eta = \frac{1}{3} m n \bar{v} \lambda = \frac{1}{3} \rho \bar{v} \lambda, \quad (48.3)$$

где  $\rho$  — плотность газа.

Выражение (48.3), так же как и полученное ранее значение коэффициента теплопроводности, дает оценку коэффициента вязкости с точностью до численного множителя, который только приблизительно равен  $1/3$ .

Из этого выражения видно, что коэффициент вязкости тоже не должен зависеть от давления, так как произведение  $\rho \lambda$  не зависит от давления. Опыты по измерению вязкости в широком диапазоне давлений подтверждают этот вывод.

Из сравнения выражений для коэффициентов теплопроводности (47.3) и вязкости (48.3) видно, что между ними существует простое соотношение:

$$\kappa = \eta c_v, \quad (48.4)$$

где  $c_V$  — удельная теплоемкость при постоянном объеме. Это уравнение устанавливает связь между чисто механическими и тепловыми явлениями (теплопроводность) в газе. Входящие в него величины непосредственно измеряются на опыте.

Таблица 10

Газ	$\eta \cdot 10^5$ , кг/м·с	$\kappa \cdot 10^2$ , Вт/м·К	$c_V$ , Дж/кг·К	$\kappa/\eta c_V$
Азот	1,66	2,36	745,2	1,91
Кислород	1,92	2,39	653,0	1,91
Водяной пар	1,21	2,40	1532,0	1,24
Углекислота	1,38	1,42	632,1	1,63

В табл. 10 приведены данные измерений коэффициентов вязкости, теплопроводности и удельной теплоемкости некоторых газов, а также вычисленные из этих данных значения отношения  $\kappa/\eta c_V$ , которое согласно (48.4) должно быть равно единице. Из таблицы видно, что по порядку величины уравнение (48.4) хорошо удовлетворяется. Лучшего совпадения данных опыта с теоретическим значением  $\frac{\kappa}{\eta c_V} = 1$  нельзя ожидать, если принять во внимание при-

ближенный характер вычислений коэффициентов  $\eta$  и  $\kappa$ .

Коэффициент внутреннего трения должен, так же как и коэффициент теплопроводности, зависеть от температуры, так как в выражение для  $\eta$  входит средняя скорость тепловых движений молекул, зависящая от температуры по закону  $\sqrt{T}$ . Значит, коэффициент вязкости тоже должен расти с повышением температуры пропорционально  $\sqrt{T}$ .

В действительности вязкость растет несколько быстрее, чем  $\sqrt{T}$ . Это связано с тем, что с повышением температуры не только растет тепловая скорость молекул, но и уменьшается эффективное поперечное сечение молекул и поэтому растет длина свободного пробега; расстояние от места последнего перед данным слоем столкновения становится большим, и, следовательно, увеличивается изменение импульса, которое молекула с собой приносит.

Таким образом, изложенные здесь молекулярно-кинетические представления о механизме вязкости находятся в хорошем качественном и количественном согласии с опытом.

Так как в выражение для  $\eta$  входит средняя длина свободного пробега, то измерение коэффициента вязкости, так же как и теплопроводности, позволяет определить (или по крайней мере оценить) размеры молекул.

### § 49. Измерение коэффициента вязкости (вискозиметрия)

Как уже упоминалось, коэффициент вязкости можно определить, если измерять скорость течения газа через трубу известных геометрических размеров. Пользуясь формулой Пуазейля (48.2), из таких измерений можно вычислить коэффициент вязкости.

Следует, однако, иметь в виду, что для такого опыта пригодна не всякая труба. Дело в том, что для измерения вязкости необходимо, чтобы течение газа было *ламинарным*. Этим термином обозначается такое течение газа (или жидкости), при котором скорость движения газа в направлении, перпендикулярном к оси трубы, во всех точках равна нулю, т. е. при котором слои газа текут хотя и с разными скоростями, но параллельно друг другу. Между тем при определенном значении скорости течения, зависящем от свойств газа и от радиуса трубы, в газе начинают появляться вихри, нарушающие ламинарность течения. Для такого вихревого, или *турбулентного*, течения формула Пуазейля не справедлива. Чем меньше сечение трубы, тем большая скорость требуется для появления вихрей. Чтобы при обычных скоростях течения вихри не могли появиться, труба должна быть очень тонкой, или, как говорят, капиллярной.

Поэтому метод измерения коэффициента вязкости, основанный на использовании формулы Пуазейля, часто называют методом капилляра, а соответствующие приборы — капиллярными *вискозиметрами*.

Из механики газов и жидкостей известно, что переход от ламинарного к вихревому (турбулентному) движению происходит хотя и не скачком, но при вполне определенных условиях, связанных со свойствами газа (жидкости), с размерами трубы и скоростью движения. Так, для течения в цилиндрической трубе переход к турбулентному движению происходит, когда безразмерная величина

$$Re = \frac{\rho u r}{\eta}$$

становится больше некоторого критического значения, порядка 1000. Здесь  $\rho$  — плотность газа,  $u$  — средняя скорость течения,  $r$  — радиус трубы и  $\eta$  — вязкость газа. Называется эта величина *числом Рейнольдса* (отсюда и обозначение  $Re$ ). Если число Рейнольдса меньше критического значения — движение ламинарное, если превышает его — турбулентное.

Число Рейнольдса, вообще говоря, характеризует соотношение между инерционными и вязкостными силами, действующими в движущейся жидкости или газе. Оно имеет, однако, и простой молекулярно-кинетический смысл. Подставив в выражение для  $Re$  вместо  $\eta$  его значение из (48.3), получим:

$$Re \approx \frac{u}{\bar{v}} \frac{r}{\lambda}.$$

Значит, для того, чтобы течение газа стало турбулентным, нужно, чтобы либо скорость движения газа была велика по сравнению со средней скоростью тепловых движений молекул, либо радиус трубы должен быть большим по сравнению с длиной свободного пробега. Второе условие в газе выполняется практически всегда, первое — почти никогда. Это, разумеется, не мешает тому, что число  $Re$  может иметь значения, большие критического. Очевидно, чтобы движение было ламинарным, скорость движения газа  $u$  должна быть небольшой. Только в этом случае  $Re$  может быть меньше критического значения (порядка 1000).

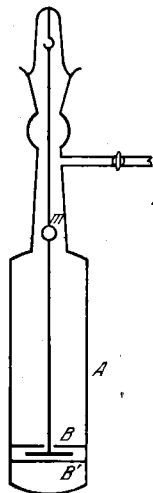


Рис. 61.

**Метод затухания колебаний.** Для измерения коэффициента вязкости не требуется, чтобы непременно газ двигался относительно покоящихся стенок сосуда. Можно использовать и движение твердой стенки относительно газа. Так именно обстоит дело в вискозиметрах, в которых коэффициент вязкости определяется по затуханию колебаний диска, сферы или цилиндра, подвешенных в исследуемом газе и совершающих колебания в нем. Принцип действия вискозиметра такого рода ясен из рис. 61.

В стеклянном сосуде  $A$  закреплены два диска  $B$  и  $B'$ , расстояние между которыми составляет несколько миллиметров (столь малые расстояния нужны для обеспечения ламинарности). Между ними на тонкой нити подвешен круглый диск (в описываемом приборе — стеклянный), который может совершать крутильные колебания вместе с нитью подвеса. На нити укреплено зеркальце  $m$ , с помощью которого можно наблюдать колебания диска, а для того чтобы эти колебания можно было вызвать извне, на той же нити укреплены два магнетика с противоположно направленными полюсами.

Если привести диск в колебательное движение и предоставить его после этого самому себе, то вследствие вязкости газа, наполняющего сосуд, амплитуда колебаний будет постепенно уменьшаться и тем быстрее, чем больше коэффициент вязкости газа. Быстрота убывания амплитуды характеризуется так называемым логарифмическим декрементом затухания. Он равен натуральному логарифму отношения амплитуд двух следующих одно за другим колебаний.

Измерение вязкости и сводится к тому, что, вызвав внешним магнитом крутильные колебания диска, измеряют (по отражению в зеркальце освещенной шкалы) амплитуды следующих одно за другим колебаний, а также время одного полного колебания (оно

от амплитуды практически не зависит). Из этих данных можно вычислить коэффициент вязкости по следующей формуле:

$$\eta = \frac{k - k'}{\tau c}.$$

Здесь  $k$  — логарифмический декремент затухания диска,  $k'$  — логарифмический декремент затухания подвеса без диска (но с зеркальцем и с магнитиками),  $\tau$  — время одного полного колебания и  $c$  — константа, зависящая от свойств прибора, которая должна быть однажды определена. Проще всего это сделать, измерив на вискозиметре вязкость уже исследованного газа.

Описанный прибор пригоден для измерения вязкости при низких температурах и при низких давлениях.

### § 50. Соотношения между коэффициентами переноса

Выше было получено простое соотношение (48.4) между коэффициентами теплопроводности и вязкости:

$$\kappa = \eta c_V.$$

Если теперь сравнить выражения (48.3) и (42.1) для коэффициентов вязкости и диффузии, то легко видеть, что они связаны между собой соотношением:

$$D = \frac{\eta}{\rho}.$$

Величина  $\eta/\rho$ , как мы уже знаем, называется *кинематической вязкостью*. Теперь мы видим, что она имеет такую же размерность, как и коэффициент диффузии, и численно ему равна. Это не случайно, так как кинематическая вязкость в самом деле имеет смысл некоторого коэффициента диффузии. В самом деле, коэффициент вязкости  $\eta$  есть некоторый поток импульса (отнесенный к единичному градиенту скорости). С другой стороны, произведение плотности газа  $\rho$  на скорость представляет собой импульс единицы объема. Поэтому отношение потока импульса  $\eta$  к плотности  $\rho$  представляет собой *поток скорости*. Это и дает нам право называть кинематическую вязкость *коэффициентом диффузии скорости*.

Наконец, если сравнить выражения (42.1) и (47.3) для коэффициентов диффузии и теплопроводности, то получим соотношение

$$D = \frac{\kappa}{\rho c_V}, \quad (50.1)$$

где  $c_V$  — удельная теплоемкость. С величиной  $\kappa/\rho c_V$  мы уже встречались при рассмотрении процесса выравнивания температуры (см. стр. 164) и называли ее коэффициентом температуропроводности.



Этот коэффициент, как было указано, имеет смысл коэффициента диффузии температуры. В этом легко убедиться из анализа правой части (50.1). Действительно, коэффициент теплопроводности  $\kappa$  определяет *поток* количества теплоты, переносимый газом. Величина же  $\rho c_V$  есть не что иное, как теплоемкость единицы объема газа. Изменение температуры газа, как известно, определяется отношением сообщенного количества теплоты к теплоемкости газа ( $\Delta T = \Delta Q/C$ ). Поэтому отношение *потока* количества теплоты к *теплоемкости*, т. е.  $\frac{\kappa}{\rho c_V}$ , представляет собою, очевидно, *поток* температуры при градиенте температуры, равном единице, т. е. коэффициент диффузии температуры.

Из сказанного следует, что рассмотренные нами явления переноса можно трактовать как процессы диффузии: вещества, температуры и скорости соответственно. Этим и объясняются приведенные количественные соотношения между коэффициентами переноса  $D$ ,  $\kappa$  и  $\eta$ , которые хорошо оправдываются на опыте.

Любой из коэффициентов переноса, будучи измерен на опыте, позволяет оценить среднюю длину свободного пробега  $\lambda$  молекулы, а следовательно и размеры молекулы, подобно тому, как это было сделано по измеренному значению коэффициента теплопроводности (см. стр. 168). Вычисленные значения сечений молекул данного газа из различных коэффициентов переноса близко совпадают и называются *газокинетическими* сечениями.

## Глава IV

### ФИЗИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В РАЗРЕЖЕННЫХ ГАЗАХ (ВАКУУМЕ)

Мы видели, что ряд явлений в газах, и прежде всего явления переноса, тесно связан со столкновениями между молекулами. Количественные характеристики этих явлений зависят поэтому от длины свободного пробега молекул.

В связи с этим большой интерес представляет изучение свойств газов в условиях, когда между молекулами нет столкновений. Эти условия нетрудно создать, поскольку длина свободного пробега молекул обратно пропорциональна давлению газа:

$$\lambda \sim 1/p.$$

При достаточно малых давлениях длина свободного пробега молекул может достигнуть величины, превышающей размеры сосуда, в котором содержится газ. Например, при давлении около  $10^{-6}$  мм рт. ст., которое легко может быть создано современными средствами откачки газов, средняя длина свободного пробега молекул достигает нескольких десятков метров (в то время как при атмосферном давлении она равна примерно  $10^{-5}$  см). При таком давлении в сосуде обычных размеров (несколько десятков сантиметров) молекулы газа практически не будут сталкиваться между собой. Столкновения будут происходить лишь со стенками сосуда.

Такое разрежение газа, при котором средняя длина свободного пробега молекул становится больше размеров содержащего газ сосуда, называется *вакуумом*. Понятие вакуума есть, таким образом, понятие относительное: чем меньше размеры сосуда, в котором находится газ, тем при больших давлениях в нем создаются условия вакуума. Так, для газа, находящегося в пористых веществах, при размерах пор порядка  $10^{-5}$  см уже атмосферное давление является вакуумом, и этим обстоятельством объясняются некоторые свойства таких веществ.

Рассмотрим некоторые явления, которые в вакууме протекают существенно иначе, чем при больших давлениях. Сюда прежде всего относятся явления переноса — теплопередача, вязкость и диффузия.

## § 51. Теплопередача в газах при малых давлениях

Из полученного ранее выражения для коэффициента теплопроводности  $\kappa = \frac{1}{3} n m c_v \lambda \bar{v}$  следует, что этот коэффициент не зависит от давления, потому что из входящих в это выражение величин только  $n$  и  $\lambda$  зависят от давления, но они входят в виде произведения, которое от давления не зависит. Это следствие кинетической теории, хорошо оправдывающееся на опыте при обычных давлениях, оказывается неверным в газе низкого давления (в вакууме).

Если давление газа достигло значения, при котором средняя длина свободного пробега молекул  $\lambda$  становится больше размеров сосуда, в котором газ заключен, то обычное понятие теплопроводности — явления, обусловленного столкновениями молекул, — теряет смысл. Именно поэтому мы пользуемся здесь термином «теплопередача», а не теплопроводность.

Перенос же тепла (теплопередача) существует и в разреженном газе, но механизм его совсем иной. Так как молекулы здесь сталкиваются только со стенками сосуда, то процесс теплопередачи в вакууме от более нагретой поверхности к менее нагретой можно приблизительно описать так. Молекулы газа при ударах о более нагретую поверхность приобретают энергию, соответствующую температуре этой поверхности. Отразившись от нее, молекулы, не сталкиваясь между собой, достигают более холодной поверхности, передают ей избыток энергии и отражаются от нее с энергией, соответствующей температуре холодной стенки. При таком способе передачи тепла от одной поверхности к другой внутри газа нет градиента температуры, почему и теряет смысл понятие теплопроводности.

Очевидно, что количество тепла, переносимого газом, пропорционально числу ударов молекул о стенки, т. е. давлению газа. Этим и отличается разреженный газ от обычного, плотного газа.

Хотя в вакууме и нельзя говорить о градиенте температуры, мы можем по аналогии с уравнением Фурье (45.1) написать:

$$\dot{q} = -\kappa \frac{T_1 - T_2}{d},$$

где вместо градиента  $dT/dx$  поставлена величина  $(T_1 - T_2)/d$  (здесь  $T_1 - T_2$  — разность температур между стенками,  $d$  — расстояние между ними). Тогда для коэффициента «теплопроводности» формально можно написать прежнее выражение (47.3):

$$\kappa = \frac{1}{3} \rho \bar{v} \lambda c_v.$$

Но здесь под длиной свободного пробега  $\lambda$  нужно понимать расстояние  $d$ , так что

$$\kappa = \frac{1}{3} \rho \bar{v} d c_V.$$

Подставив в этом выражении вместо плотности  $\rho$  величину  $m n$  и вместо  $n$  величину  $p/kT$ , получим:

$$\kappa = \frac{1}{3} \frac{p m \bar{v} d c_V}{kT}.$$

Наконец, умножив и разделив правую часть этого равенства на число Авогадро  $N_0$  и имея в виду, что  $m N_0 c_V = C_V$ , а  $k N_0 = R$ , получаем:

$$\kappa = \frac{1}{3} \frac{p \bar{v} d C_V}{RT}.$$

Из этого выражения и видно, что коэффициент «теплопроводности» газа пропорционален давлению  $p$ . Нужно, однако, иметь в виду, что коэффициент этот не является характеристикой только газа, так как он зависит от расстояния  $d$  между стенками.

С зависимостью теплопередачи в вакууме от давления связано, например, то обстоятельство, что *сосуды Дьюара* (в обиходе часто называемые термосами) изготавливаются с двойными стенками, пространство между которыми откачивается до минимально возможного давления газа. Эти сосуды, изготавливаемые обычно в виде цилиндра или шара (рис. 62), предназначены для изоляции их содержимого от теплообмена с внешней средой. Сосуды Дьюара, в частности, используются для хранения в них жидкостей, кипящих при низких температурах, таких, как жидкий воздух, жидкий водород и жидкий гелий. Благодаря плохой теплопередаче через вакуум, созданный между стенками сосуда Дьюара, жидкость внутри него получает мало тепла извне и испарение ее происходит достаточно медленно. По тем же причинам горячая жидкость в сосуде Дьюара, отдавая мало тепла наружу, остывает медленно.

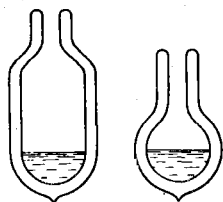


Рис. 62.

Пока давление воздуха между стенками сосуда Дьюара таково, что средняя длина свободного пробега молекул меньше расстояния между стенками, теплопередача через воздух определяется его теплопроводностью и практически не зависит от давления. Хотя, как мы знаем, теплопроводность газов мала, она все же слишком велика для того, чтобы сосуд Дьюара мог выполнить свою роль теплового изолятора, и ее необходимо уменьшить понижением давления. При обычных для сосудов Дьюара расстояниях между

стенками (около 1 см) уменьшение давления в пространстве между ними до величины порядка  $10^{-2}$  мм рт. ст. еще не приводит к уменьшению теплопроводности по сравнению с ее значением при атмосферном давлении. Но при дальнейшем уменьшении давления теплопередача становится пропорциональной давлению, и когда  $p$  достигнет значения около  $10^{-3}$  мм рт. ст., теплопередача станет уже в 10 раз меньше, чем при атмосферном давлении, и далее при уменьшении давления теплопередача продолжает уменьшаться.

## § 52. Течение газов при малых давлениях (молекулярное течение)

Течение газов в условиях вакуума также происходит не так, как при обычных давлениях.

Течение плотного газа по трубам (при малых скоростях движения) зависит, как известно, от его вязкости. В частности, разность давлений, необходимая для поддержания этого течения и уравновешивающаяся силой внутреннего трения, пропорциональна коэффициенту вязкости  $\eta$  (закон Пуазейля). Сама вязкость, как уже известно, обусловлена столкновениями молекул друг с другом, и поэтому коэффициент вязкости оказывается пропорциональным длине свободного пробега молекул:

$$\eta = \frac{1}{3} m n \lambda \bar{v}.$$

В вакууме, когда столкновений между молекулами нет, условия совершенно иные. Трение теперь связано с передачей импульса непосредственно стенкам, потому что только со стенками сталкиваются молекулы. Можно поэтому сказать, что трение перестает быть «внутренним», а понятие вязкости теряет свой прежний смысл.

Течение газа в условиях, когда молекулы не сталкиваются между собой, называется *молекулярным течением*.

При отсутствии столкновений между молекулами течение газа на первый взгляд не должно зависеть от разности давлений в разных частях газа. Действительно, молекула, свободно пролетающая от стенки к стенке, не испытывает какого-либо воздействия со стороны других молекул, поэтому ее движение не должно измениться от того, что в какой-то части газа изменилась плотность частиц (число частиц в единице объема), а значит и давление.

Но, как показывает опыт, и для молекулярного течения требуется разность давлений. Объясняется это тем, что молекулярное течение газа из одной части сосуда в другую происходит исключительно благодаря хаотичности молекулярных движений.

Представим себе сосуд, разделенный перегородкой с отверстием на две равные части. И пусть в этом сосуде имеется всего одна

молекула. Легко понять, что за достаточно длительный промежуток времени эта молекула одинаково часто будет попадать в обе части сосуда, хотя нет никаких сил, которые перемещали бы молекулу из одной части сосуда в другую.

Если в сосуде имеется много молекул и вначале все они собраны в одной половине сосуда, то с течением времени благодаря хаотичности движений молекул то одна, то другая из них будут попадать и в другую половину сосуда. За достаточно большой промежуток времени в среднем все молекулы одинаково часто будут попадать в обе половины сосуда. Это приведет к тому, что в среднем в обеих половинах сосуда в каждый данный момент будет находиться одинаковое число молекул, так что давление во всех частях сосуда будет одинаковым. Но выравнивание давлений достигнуто не действием сил, а вследствие хаотичности движений молекул.

Нетрудно вычислить поток газа через такое отверстие в перегородке, разделяющей две части газа, находящиеся при разных давлениях, если эти давления отвечают условиям вакуума. Существенно, однако, чтобы размеры отверстия были малы по сравнению с длиной свободного пробега молекул.

Пусть одна часть газа  $I$  при давлении  $p_1$  отделена от другой его части  $II$  при давлении  $p_2$  перегородкой с отверстием площадью  $S$  (рис. 63).

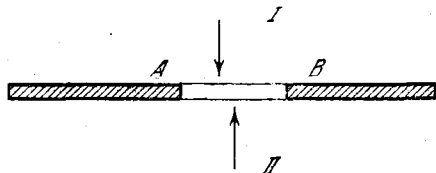


Рис. 63.

Пусть для определенности  $p_1 > p_2$ . Определим количество газа, протекающего через это отверстие в единицу времени.

Число молекул  $N$ , проходящих в единицу времени через единицу площади отверстия  $AB$ , равно разности чисел  $N_1$  и  $N_2$  молекул, проходящих через эту площадку в единицу времени соответственно со сторон  $I$  и  $II$ . Если плотность молекул (число их в единице объема) в  $I$  равна  $n_1$ , то число молекул, пересекающих единицу площади в единицу времени со стороны  $I$ , пропорционально произведению  $n_1 \bar{v}$ , где  $\bar{v}$  — средняя скорость теплового движения молекул. Точный расчет дает для  $N_1$  выражение, полученное нами раньше (см. стр. 76):

$$N_1 = \frac{1}{4} n_1 \bar{v}. \quad (52.1)$$

В вакууме каждая молекула движется индивидуально, на ее движение не влияет присутствие других молекул. Поэтому движение молекул со стороны  $II$  никак не зависит от их движения в противоположном направлении. Отсюда следует, что

$$N_2 = \frac{1}{4} n_2 \bar{v},$$

где  $n_2$  — плотность молекул в II. Для величины  $N$  получаем:

$$N = N_1 - N_2 = \frac{1}{4} (n_1 - n_2) \bar{v}. \quad (52.2)$$

Для плотностей молекул  $n_1$  и  $n_2$  мы имеем известные выражения (4.1):

$$n_1 = p_1/kT \text{ и } n_2 = p_2/kT.$$

Подставляя их в (52.2), получаем:

$$N = \frac{1}{4} \bar{v} \frac{p_1 - p_2}{kT} = \frac{1}{4} \bar{v} \frac{\Delta p}{kT}.$$

Таково число молекул, проходящих в секунду через единицу площади отверстия.

Через всю площадь отверстия в 1 с проходит число молекул, равное:

$$N' = NS = \frac{1}{4} \bar{v} \frac{\Delta p}{kT} S.$$

Масса газа, протекающего через отверстие за одну секунду, равна:

$$M = mN' = \frac{1}{4} \bar{v} \frac{m}{kT} S \Delta p, \quad (52.3)$$

где  $m$  — масса одной молекулы. Так как  $m = \mu/N_0$  (где  $\mu$  — молекулярный вес газа,  $N_0$  — число Авогадро), то

$$M = \frac{1}{4} \bar{v} \frac{\mu}{RT} S \Delta p. \quad (52.4)$$

Если количество протекающего газа выражать не в граммах за секунду, а в молях за секунду ( $Q$ ), то

$$Q = \frac{M}{\mu} = \frac{1}{4} \bar{v} \frac{S}{RT} \Delta p.$$

Подставив сюда вместо  $\bar{v}$  ее значение  $\bar{v} = \sqrt{\frac{8 RT}{\pi \mu}}$ , получим:

$$Q = \frac{1}{\sqrt{2\pi RT}} S \Delta p. \quad (52.5)$$

Эти уравнения и определяют количество газа, протекающего через малое отверстие в диафрагме, помещенной в вакууме. Количество плотного газа, протекающего через такое же отверстие при той же разности давлений, много больше.

Процесс течения газа через малое отверстие под влиянием разности давлений называется *эффузией* газа. В частности, рассмотренное только что течение газа через отверстие в условиях вакуума называется *молекулярной эффузией*.

### § 53. Молекулярное течение газа в цилиндрической трубе

При обычных давлениях течение газов по трубам (при малых скоростях) описывается формулой Пуазейля, согласно которой объем газа, протекающего в единицу времени через трубу радиусом  $r$  под действием разности давлений  $p_1 - p_2 = \Delta p$  на длине трубы  $l$ , равен:

$$V = \frac{\pi r^4}{8\eta} \frac{\Delta p}{l}, \quad (53.1)$$

где  $\eta$  — вязкость газа.

Для массы газа  $M$ , протекающей через трубу в единицу времени, получаем формулу

$$M = \bar{\rho} V = \bar{\rho} \frac{\pi r^4}{8\eta} \frac{p_1 - p_2}{l}. \quad (53.2)$$

Здесь  $\bar{\rho}$  — средняя плотность газа в трубе, равная полусумме плотностей при давлениях  $p_1$  и  $p_2$ . Плотность газа  $\bar{\rho}$  по уравнению состояния идеального газа равна:

$$\bar{\rho} = \frac{M}{V} = \frac{p\mu}{RT},$$

где  $\bar{p}$  — среднее значение давления, равное  $\bar{p} = (p_1 + p_2)/2$ .

Подставив в (53.2) это значение  $\bar{\rho}$ , получаем:

$$M = \frac{\pi \mu r^4}{16\eta RT} \frac{p_1^2 - p_2^2}{l}. \quad (53.3)$$

Такова масса газа, протекающего в единицу времени через трубу радиусом  $r$  при вязкостном течении (вязкость  $\eta$ ) при температуре  $T$ .

Закон Пуазейля, выражаемый формулами (53.1), (53.2) и (53.3), применим только к плотному газу, когда длина свободного пробега молекул мала по сравнению с радиусом трубы, по которой течет газ. В этом случае течение газа можно рассматривать как течение под действием разности давлений сплошной среды, в которой не сказывается молекулярная структура газа, и пользоваться методами гидродинамики. При молекулярном течении газа, когда длина свободного пробега молекул больше поперечных размеров трубы, газ уже нельзя рассматривать как сплошную среду. Наоборот, в этом случае молекулярное строение газа проявляется в полной мере, и приведенные только что формулы неприменимы.

Расчеты, которые мы здесь не приводим, показывают, что при молекулярном течении газа через трубу (капилляр) радиуса  $r$  количество газа  $Q$  (в молях), протекающего в единицу времени, определяется формулой

$$Q = \frac{2}{3} \frac{\bar{v}}{RT} \frac{r}{l} S \Delta p, \quad (53.4)$$



где  $S = \pi r^2$  — площадь сечения трубы,  $\Delta p$  — разность давлений на длине трубы  $l$ . Учитывая по-прежнему, что  $\bar{v} = \sqrt{8RT/\pi\mu}$ , получаем:

$$Q = \frac{4}{3} \sqrt{\frac{2\pi}{\mu RT}} \frac{r^3}{l} \Delta p. \quad (53.5)$$

Эту формулу можно представить и в таком виде:

$$Q = \frac{8\pi}{3} \frac{1}{\sqrt{2\pi\mu RT}} \frac{r^3}{l} \Delta p. \quad (53.6)$$

Соответственно этому масса газа (в кг/с)

$$M = \frac{8\pi}{3} \sqrt{\frac{\mu}{2\pi RT}} \frac{r^3}{l} \Delta p. \quad (53.7)$$

Последняя формула и формула (53.6) аналогичны формулам (52.4) и (52.5) для молекулярной эффузии, с той лишь разницей, что вместо площади отверстия  $S$  здесь входит величина  $8\pi r^3/3l$ , также имеющая размерность площади.

В отличие от формулы Пуазейля для вязкостного течения, количество газа, протекающего через цилиндрическую трубу в условиях вакуума, пропорционально не четвертой, а третьей степени радиуса трубы.

Как и следовало ожидать, при молекулярном течении через трубу при заданной разности давлений, так же как и при молекулярной эффузии, количество газа (53.4), протекающего в единицу времени, зависит только от скорости теплового движения молекул и от геометрических размеров трубы, но не связано с вязкостью газа.

Из закона молекулярного течения следует такой на первый взгляд парадоксальный вывод, что масса протекающего в единицу времени газа зависит только от разности давлений (при данных размерах трубы, при определенной температуре и для данного газа) на входе и выходе трубы, но не зависит от величин самих давлений  $p_1$  и  $p_2$ . Это значит, например, что масса газа, протекающего в 1 с через отверстие или капилляр диаметром в 0,1 мм, не зависит от того, будут ли давления на концах трубы (или по обе стороны от отверстия) 0,015 и 0,014 мм рт. ст. или 0,002 и 0,001 мм рт. ст., несмотря на то, что средняя плотность газа в первом случае в 10 раз больше, чем во втором (длина свободного пробега молекул при давлении 0,015 мм рт. ст. — около 0,5 см, т. е. значительно больше диаметра капилляра).

Это объясняется тем, что при одновременном увеличении давления по обе стороны отверстия (или капилляра) увеличивается число молекул, проходящих как в одном направлении, так и в другом. При отсутствии столкновений эти встречные потоки молекул друг на друга не влияют и разность этих потоков, которой и опре-

деляется количество протекающего газа, остается постоянной, не зависящей от давления. Для плотных же газов масса протекающего через капилляр газа при данной разности давлений пропорциональна среднему давлению газа  $(p_1 + p_2)/2$ , как это следует из закона Пуазейля (53.3).

Формулы (53.3) и (53.7) проверены многочисленными опытами, каждая для своей области давлений. В промежуточных областях давлений установлены эмпирические, приближенные формулы, описывающие течение газа.

Формулами (53.3) и (53.7) пользуются при расчете геометрических размеров (диаметра и длины) трубопроводов, предназначенных для пропускания газа с заданной скоростью, например для откачки газа из какого-либо сосуда. Из этих формул видно, насколько сильно зависит скорость откачки от диаметра трубы, соединяющей откачиваемый объем с насосом. При неправильном выборе диаметра трубопровода (слишком малом) может оказаться, что количество газа, которое способен пропустить трубопровод, меньше того, которое может откачать насос. В этом случае производительность насоса не может быть полностью использована.

## § 54. Молекулярное течение смеси газов.

### Разделение газовых смесей

Своеобразные свойства молекулярного течения газов через отверстия или капилляры используются для разделения газовых смесей.

Выше было показано, что как при молекулярном течении по трубам, так и при молекулярной эффузии количество протекающего в единицу времени газа обратно пропорционально квадратному корню из молекулярного веса газа:

$$Q \sim \frac{1}{\sqrt{\mu}}.$$

Чем легче газ, тем при прочих равных условиях поток газа больше. Отсюда следует, что если через систему отверстий или капилляров пропустить смесь газов, отличающихся друг от друга своим молекулярным весом, а значит, и тепловыми скоростями молекул, то молекулярный поток более легкого компонента смеси будет больше, чем тяжелого. Это приведет к тому, что на выходе из отверстий или капилляров состав смеси изменится: концентрация легкого компонента в смеси будет больше, чем его концентрация у входа. Смесь обогатится легким компонентом.

Нетрудно вычислить степень разделения смеси при ее молекулярном течении через отверстие или капилляр. Как уже было указано в предыдущей главе, степень обогащения смеси принято характеризовать коэффициентом обогащения  $\epsilon$ . Напомним еще раз, как он определяется.

Пусть концентрация легкого компонента в исходной смеси газов равна  $C_0$ . Тогда концентрация тяжелого компонента равна  $1 - C_0$  и относительная концентрация легкого компонента равна, очевидно,

$$\frac{C_0}{1 - C_0}.$$

В результате протекания газа через отверстия или капилляры концентрация легкого компонента возрастает до некоторого значения  $C_1$  и соответственно концентрация тяжелого компонента станет равной  $1 - C_1$ , а относительная концентрация легкого компонента будет равна:

$$\frac{C_1}{1 - C_1}.$$

Очевидно, что эта относительная концентрация больше исходной, т. е.

$$q = \left( \frac{C_1}{1 - C_1} : \frac{C_0}{1 - C_0} \right) > 1. \quad (54.1)$$

Это отношение было бы равно единице, если бы обогащения не было.

Коэффициентом обогащения  $\varepsilon$  мы назвали (см. гл. III) отклонение отношения относительных концентраций от единицы. Это значит, что

$$\frac{C_1}{1 - C_1} = \frac{C_0}{1 - C_0} (1 + \varepsilon). \quad (54.2)$$

Если молекулярные веса обоих компонентов мало отличаются друг от друга, как это, например, имеет место для изотопов, то коэффициент обогащения весьма мал:

$$\varepsilon \ll 1.$$

В этом случае уравнение (54.2) упрощается и может быть представлено в виде:

$$C_1 - C_0 = \varepsilon C_1 (1 - C_1). \quad (54.3)$$

Вычислим значение коэффициента обогащения  $\varepsilon$ .

Рассмотрим два объема газа, разделенных системой отверстий (или капилляров)  $D$  (рис. 64).

Пусть в точке  $A$  втекает исходная газовая смесь под давлением  $p_0$  с концентрацией легкого компонента  $C_0$ . Малая часть смеси проходит

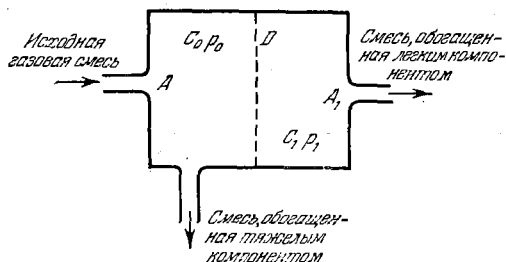


Рис. 64.

далее через систему отверстий  $D$  и, обогатившись легким компонентом, выходит через  $A_1$  под давлением  $p_1$ . Остальная часть отводится (см. рис. 64). Положим, что

$$p_0 > p_1; \quad p_0 - p_1 = \Delta p.$$

Размеры отверстий таковы, что поток газа через них является молекулярным, т. е. в пределах площади отверстий молекулы не сталкиваются между собой и, следовательно, каждый компонент смеси движется независимо от другого. Парциальные давления легкого и тяжелого компонентов на входе и выходе обозначим соответственно:  $p_l, p_t, p_{1l}, p_{1t}$ . Это значит, что

$$p_l = C_0 p_0, \quad p_t = (1 - C_0) p_0, \quad p_{1l} = C_1 p_1, \quad p_{1t} = (1 - C_1) p_1.$$

Обозначив молекулярные веса легкого и тяжелого компонентов смеси через  $\mu_l$  и  $\mu_t$  соответственно, получим для потока легкого компонента  $Q_l$  через отверстия выражение [согласно (52.5) и (53.5)]

$$Q_l = \frac{A}{V \mu_l} (p_l - p_{1l}) = \frac{A}{V \mu_l} (C_0 p_0 - C_1 p_1) \quad (54.4)$$

и для потока тяжелого компонента

$$Q_t = \frac{A}{V \mu_t} (p_t - p_{1t}) = \frac{A}{V \mu_t} [(1 - C_0) p_0 - (1 - C_1) p_1],$$

где для отверстия

$$A = \frac{S}{V \sqrt{2\pi RT}},$$

а для капилляра

$$A = \frac{8\pi}{3} \frac{1}{V \sqrt{2\pi RT}} \frac{r^3}{l}.$$

Обозначим отношение  $p_1/p_0$  через  $K$  ( $K < 1$ ), тогда

$$Q_l = \frac{A}{V \mu_l} p_0 (C_0 - K C_1), \quad Q_t = \frac{A}{V \mu_t} p_0 [(1 - C_0) - (1 - C_1) K].$$

Далее, очевидно, что  $\frac{Q_l}{Q_t} = \frac{C_1}{1 - C_1}$  и, следовательно,

$$\frac{C_1}{1 - C_1} = \sqrt{\frac{\mu_t}{\mu_l}} \frac{C_0 - K C_1}{1 - C_0 - K(1 - C_1)}. \quad (54.5)$$

После несложных преобразований получаем интересующее нас изменение концентрации смеси:

$$C_1 - C_0 = \frac{(V \mu_t / \mu_l - 1)(1 - K)(1 - C_1) C_1}{1 + (V \mu_t / \mu_l - 1)(1 - C_1)}. \quad (54.6)$$

Из этой формулы видно, что изменение концентрации (обогащение) смеси газов при молекулярной эффузии через отверстие или капилляры тем больше, чем больше отношение  $\mu_r/\mu_d$ , т. е. чем сильнее оба компонента смеси отличаются друг от друга своими массами.

Изложенный метод получил особое значение в связи с проблемой разделения изотопов, которые, отличаясь только своими массами, не могут быть разделены обычными химическими методами. Использование различия скоростей молекулярного течения атомов изотопов для их разделения оказывается более эффективным, чем многие другие методы.

Для смесей изотопов различие молекулярных весов обычно весьма незначительно (исключение составляют такие легкие элементы, как водород и гелий), так что отношение  $\mu_r/\mu_d$  близко к единице. В этом случае уравнение (54.6) значительно упрощается. Если обозначить разность  $\mu_r - \mu_d$  через  $\Delta\mu$ , то

$$\sqrt{\frac{\mu_r}{\mu_d}} = \sqrt{1 + \frac{\Delta\mu}{\mu}},$$

где  $\mu = (\mu_d + \mu_r) / 2$  — средний молекулярный вес смеси. Так как для изотопов относительная разность молекулярных весов  $\frac{\Delta\mu}{\mu}$  мала ( $\frac{\Delta\mu}{\mu} \ll 1$ ), то, ограничившись первыми двумя членами бинома Ньютона  $(1 + \frac{\Delta\mu}{\mu})^{1/2}$ , получим:

$$\sqrt{\frac{\mu_r}{\mu_d}} = 1 + \frac{1}{2} \frac{\Delta\mu}{\mu}.$$

Подставив это значение  $\sqrt{\mu_r/\mu_d}$  в (54.6), получим:

$$C_1 - C_0 = \frac{\frac{\Delta\mu}{2\mu} (1 - K) C_1 (1 - C_1)}{1 + \frac{\Delta\mu}{2\mu} (1 - C_1)}. \quad (54.7)$$

Вторым членом в знаменателе этой формулы можно пренебречь по сравнению с единицей, так как  $\Delta\mu/2\mu \ll 1$ . Тогда

$$C_1 - C_0 = \frac{\Delta\mu}{2\mu} C_1 (1 - C_1) (1 - K). \quad (54.8)$$

Теперь, пользуясь выражениями (54.3) и (54.8), можно получить выражение для коэффициента обогащения:

$$\varepsilon = \frac{C_1 - C_0}{C_1 (1 - C_1)} = \frac{\Delta\mu}{2\mu} (1 - K). \quad (54.9)$$

Как и следовало ожидать, коэффициент обогащения оказывается тем больше, чем больше относительная разность молекулярных

весов  $\Delta\mu/2\mu$  компонентов изотопной смеси, и возрастает с увеличением отношения давлений  $\frac{p_0}{p_1} = \frac{1}{K}$ , вызывающего эффузию. Поэтому для поддержания непрерывного процесса разделения нужен насос, который поддерживал бы необходимое отношение давлений, или, как говорят, перепад давлений, под действием которого газ протекает через перегородку.

За последние десятилетия методом молекулярной эффузии удалось осуществить разделение значительного числа изотопных смесей элементов, являющихся газами или образующих газообразные соединения. Так были разделены изотопы неона (Ne). Для отделения изотопа углерода с атомным весом 13 от основного изотопа  $C^{12}$  было использовано газообразное соединение углерода  $CH_4$  (метан).

Точно так же для разделения изотопов урана с атомными весами 235 и 238 ( $U^{235}$  и  $U^{238}$ ) используется соединение  $UF_6$  — шестифтористый уран, обладающий значительной упругостью паров.

Как уже указывалось, относительная разность молекулярных или атомных весов  $\Delta\mu/\mu$  для большинства изотопов — величина малая. Мала, значит, и величина коэффициента обогащения  $\epsilon$ , так что эффузия дает лишь очень небольшое изменение концентрации соответствующего изотопа. Поэтому для значительного обогащения смеси одним из изотопов процесс молекулярного течения многократно повторяют. Такое последовательное повторение процесса обогащения, осуществляемое непрерывным образом, сильно усложняет практическое использование метода, несмотря на простоту самого принципа обогащения. Тем не менее именно этот метод получил значительное промышленное развитие.

Описанный метод обогащения часто неправильно называют диффузионным методом, тогда как в действительности его следует называть *эффузионным*. Диффузия, как известно, происходит за счет разности концентраций компонентов при условии, что давление газа повсюду одинаково.

## § 55. Диффузия газов в вакууме

Как известно, диффузия в газах происходит благодаря тепловым движениям молекул, и если бы она определялась только скоростью этих движений, то она протекала бы почти мгновенно. Только частые столкновения между молекулами делают диффузию весьма медленным процессом.

В вакууме, когда столкновений между молекулами нет, диффузия газов, проникновение одного газа в другой, действительно определяется скоростью тепловых движений молекул, и здесь это уже не медленный процесс. Не стесняемые столкновениями молекулы беспрепятственно проникают в любую часть сосуда, и диффузия происходит очень быстро.

Кроме скоростей молекулярных движений на диффузию влияют форма и размеры сосуда, в котором она происходит. Если диффузия происходит в цилиндрическом сосуде, то коэффициент диффузии (точнее, коэффициент самодиффузии) определяется следующей формулой:

$$D = \frac{1}{3} \bar{v} d,$$

где  $\bar{v}$  — средняя скорость молекул и  $d$  — диаметр трубы.

От выражения для коэффициента диффузии плотного газа эта формула отличается тем, что вместо длины свободного пробега в нее входит диаметр трубы. Впрочем, в условиях вакуума расстояние между стенками сосуда как раз и может считаться длиной свободного пробега, так как именно со стенками и сталкиваются частицы.

**Нестационарная диффузия.** Следующий опыт иллюстрирует процесс диффузии в условиях вакуума. Хотя в этом опыте диффундирующие газы находятся при атмосферном давлении, тем не менее условия вакуума обеспечиваются тем, что газ диффундирует через пористое вещество, в котором размеры пор меньше длины свободного пробега при атмосферном давлении. Сосуд *A* (рис. 65), изготовленный из пористого вещества (например, из необожженного фарфора), соединен с манометром *M*.

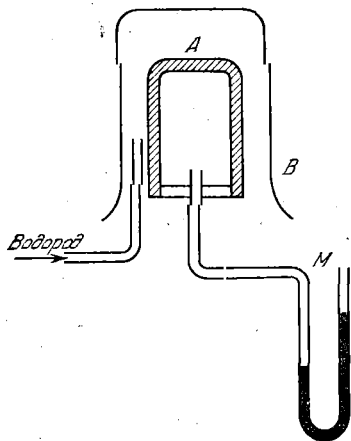


Рис. 65.

Сосуд помещают в стакан, наполненный водородом (стакан *B* опрокинут, чтобы водород не улетучился). Тотчас же давление в сосуде *A*, который до этого, естественно, был наполнен атмосферным воздухом, начинает повышаться. Это обнаруживается по разности уровней жидкости в обоих коленях манометра *M*. После того как давление в сосуде *A* достигнет некоторой максимальной величины, оно начинает падать и достигает в конце концов исходного значения. Если после этого убрать стакан с водородом, давление в сосуде *A* падает ниже атмосферного, доходит теперь уже до некоторого минимального значения, а затем через некоторое время снова достигает

первоначального значения. Все это просто объясняется различием в скорости тепловых движений молекул водорода и воздуха.

Действительно, вначале, когда внутри сосуда *A* был чистый воздух, а снаружи (в стакане *B*) водород, молекулы последнего проникали в *A* с большей скоростью, чем молекулы воздуха диффундировали из *A* в *B*. Поэтому давление в сосуде *A* возрастало.

Под действием возникшей разности давлений смесь начинает течь наружу и давление выравнивается.

После того как стакан с водородом удаляется, сосуд  $A$  снова оказывается окруженным атмосферным воздухом, тогда как внутри него находится смесь воздуха с водородом. Молекулы водорода, как более легкие, снова, теперь уже наружу, диффундируют сквозь пористые стенки сосуда  $A$ , и так как встречная диффузия воздуха в  $A$  происходит медленнее, то давление внутри сосуда падает.

Описанный опыт представляет собой пример *нестационарной диффузии*, поскольку концентрация диффундирующего газа непрерывно изменяется. Но он дает весьма наглядное представление о механизме диффузии.

### § 56. Разность давлений между различно нагретыми частями газа (тепловая транспирация)

Отсутствие столкновений между молекулами в разреженном газе приводит к своеобразному условию равновесия между различными частями газа в замкнутом объеме.

Пусть две части  $A$  и  $B$  сосуда с газом, температуры которых равны соответственно  $T_A$  и  $T_B$ , соединены друг с другом отверстием  $S$  (рис. 66). При каких условиях установится равновесие между частями  $A$  и  $B$ , т. е. не будет движения газа? Очевидно, что равновесие установится в том случае, когда за одно и то же время, например за одну секунду, число молекул, переходящих из  $A$  в  $B$ , будет равно числу молекул, переходящих в обратном направлении.

Число частиц, проходящих за одну секунду через отверстие  $S$ , пропорционально произведению числа частиц в единице объема на их тепловую скорость. Поэтому условие равновесия газа запишется в виде:

$$n_A \bar{v}_A = n_B \bar{v}_B, \quad (56.1)$$

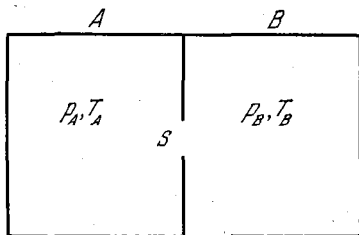


Рис. 66.

где  $n_A$ ,  $\bar{v}_A$ ,  $n_B$  и  $\bar{v}_B$  — плотности и средние тепловые скорости молекул газа в  $A$  и в  $B$ . Учитывая, что

$$n_A = p_A / kT_A; \quad n_B = p_B / kT_B,$$

мы получим условие равновесия:

$$\frac{p_A}{\sqrt{T_A}} = \frac{p_B}{\sqrt{T_B}}, \quad (56.2)$$

т. е. давления в обеих частях газа оказываются пропорциональными



квадратному корню из температур этих частей. Для плотных газов условием равновесия является, как известно, равенство давлений во всех частях газа:

$$p_A = p_B.$$

Такая разница в условиях равновесия на первый взгляд кажется странной, так как равенство (56.1) не содержит ничего, что относилось бы исключительно к разреженному газу; оно справедливо и для плотного газа. Но при обычных давлениях столкновения молекул вызывают движение газа в целом, которое и приводит к выравниванию давлений. В разреженном же газе молекулы движутся независимо друг от друга и разность температур не может вызвать движение всего газа.

Вот почему в разреженном газе нарушается и закон Паскаля. Этот закон относится к случаю, когда газ ведет себя как обычная жидкость, т. е. как сплошная среда. Но при малых давлениях в полной мере сказывается молекулярная структура газа и его уже нельзя рассматривать как сплошную среду.

Опыт в самом деле подтверждает формулу (56.2).

Впервые опыты по наблюдению разности давлений между двумя неодинаково нагретыми частями сосуда с газом, разделенными малыми отверстиями (малыми по сравнению со средней длиной свободного пробега молекул), были проведены О. Рейнольдсом (1879 г.), давшим этому явлению название *тепловой транспирации*. Схема опыта Рейнольдса приведена на рис. 67.

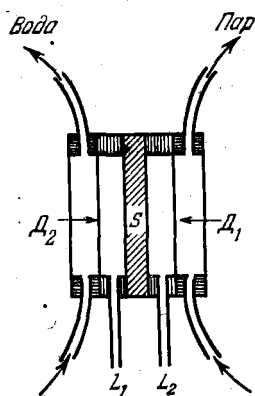


Рис. 67.

Пластина  $S$  из пористого вещества (вместо отверстия) укреплена между двумя эбонитовыми кольцами, закрытыми металлическими дисками  $D_1$  и  $D_2$ . Исследуемый газ (воздух) заключен в объеме между этими дисками и пористой перегородкой. Диск  $D_2$  охлаждается проточной водой, а диск  $D_1$  нагревается горячим паром, как показано на рис. 67. Таким образом создается разность температур между объемами газа по обе стороны от пористой пластинки. При помощи манометров, присоединенных через трубки  $L_1$  и  $L_2$  к обеим частям сосуда, измерялись давления  $p_1$  и  $p_2$ .

Измерения показали, что при достаточно малых давлениях уравнение (56.2) весьма удовлетворительно выполняется. При больших давлениях разность давлений между обоими объемами исчезала.

Описанное только что явление тепловой транспирации имеет важное значение при измерении давления в вакууме в случае, когда манометр, находящийся, конечно, при комнатной температуре, сое-

динен с исследуемым объемом узким каналом (трубкой), а сам объем находится при температуре, отличной от комнатной. Так, например, в тех частях аппаратов, которые находятся при температуре жидкого азота (77 К), давление будет равно только 0,55 от давления, измеренного манометром, находящимся при комнатной температуре. Точно так же давление в сосуде, нагретом в печи до 2000 градусов, будет почти в три раза выше, чем показания манометра, соединенного с этим сосудом.

## § 57. Элементы вакуумной техники

Получение низких давлений (высокого вакуума) в объеме того или иного сосуда требует специфических приемов и соответственно специальной аппаратуры. В последнее время приобрели важное значение многие физические и технические процессы, протекающие в условиях очень высокого вакуума. Разработана аппаратура для создания такого вакуума и его поддержания и созданы приборы для измерения очень малых давлений газа.

При помощи современных откачных устройств удалось достигнуть давления около  $10^{-13}$  мм рт. ст. При таком давлении плотность молекул (число молекул в единице объема) составляет примерно:

$$n \approx \frac{3 \cdot 10^{19}}{760} \cdot 10^{-13} \approx 4000 \text{ см}^{-3}.$$

Правда, такой высокий вакуум можно получить лишь в небольшом объеме в целиком стеклянном сосуде, с поверхности стенок которого длительным нагревом удалены поглощенные газы. Однако и в больших объемах металлической аппаратуры, еще более, чем стекло, склонной поглощать газы, удастся создать вакуум, соответствующий давлению  $10^{-10}$  —  $10^{-11}$  мм рт. ст.

Конечно, можно очень простым в принципе путем создать еще более высокий вакуум, понизив температуру сосуда, в котором этот вакуум должен быть создан, до величины порядка сотых долей градуса (по шкале Кельвина). При такой температуре упругость паров любого вещества ничтожно мала. Даже упругость паров гелия, не твердеющего ни при каких температурах, при этой температуре уже ниже  $10^{-30}$  мм рт. ст. В этих условиях можно сказать, что в сосуде создан полный вакуум. Однако такой способ получения высокого вакуума не может иметь практического значения ввиду сложности и дороговизны средств получения столь низких температур.

Ниже будут кратко описаны применяемые в современной научной и технической практике средства создания высокого вакуума и способы измерения малых давлений.

**Насосы.** Любое устройство, служащее для откачки газа из какого-либо объема, т. е. для удаления из него газовых молекул, называется насосом.

Высоким вакуумом называют давления ниже  $10^{-5}$  мм рт. ст. Это, конечно, условная граница.

Вакуумный насос должен удалять газ из откачиваемого сосуда и выбрасывать его наружу через «выхлоп» насоса, преодолевая при этом наружное давление, которое поэтому называется *противодавлением*. Чем выше вакуум (т. е. чем ниже давление), которое требуется получить, тем меньше должно быть противодавление у выхлопа насоса.

Не существует таких насосов, которые могли бы откачивать газ до давления порядка  $10^{-5}$  —  $10^{-6}$  мм рт. ст. (или ниже) и выбрасывать откачиваемый газ в атмосферу, т. е. при противодавлении в 760 мм рт. ст. Поэтому для создания достаточно низкого противодавления используются насосы предварительного разрежения, или, как их обычно называют, *форвакуумные насосы*. Их соединяют последовательно с насосом, создающим уже требуемый высокий вакуум, — высоковакуумным насосом.

Форвакуумный насос работает непосредственно против атмосферного давления.

**Форвакуумные насосы.** Из многих существующих типов форвакуумных насосов наиболее употребительными являются ротационные масляные насосы различных конструкций. Устройство одного из таких насосов и принцип его действия схематически представлены на рис. 68.

Стальной цилиндр  $R$  (ротор), смазываемый маслом, вращается в цилиндрическом кожухе  $K$ , снабженном двумя патрубками — входным и выходным. Центры кожуха и ротора не совпадают;

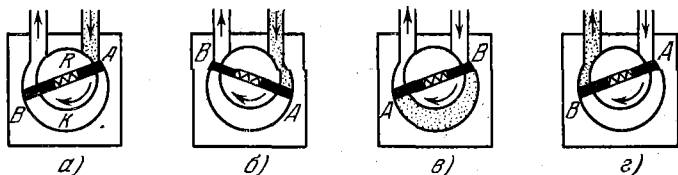


Рис. 68.

ротор вращается так, что он все время плотно прилегает к внутренней поверхности кожуха в его верхней части. В диаметральной плоскости ротора помещены две плоские пластины-лопасти  $A$  и  $B$ , раздвигаемые пружиной, помещенной между ними. Лопасты плотно прижимаются пружиной к внутренней поверхности кожуха, разделяя его объем на две или три части, в зависимости от положения ротора при его вращении. Когда лопасти находятся в положении, показанном на рис. 68, б, порция газа из откачиваемого объема через входной патрубок входит в кожух. Затем (в положении, показанном на рис. 68, в) эта порция оказывается отделенной от верхнего патрубка в результате поворота ротора, а при дальнейшем движе-

нии ротора она сжимается пластиной  $B$  и выталкивается наружу через выпускной клапан в патрубке (см. рис. 68,  $a$ ). Затем в кожух поступает новая порция газа из откачиваемого объема, и т. д. Легко видеть, что за один оборот ротора воздух из серповидного пространства удаляется лопастями дважды. При помощи такого насоса можно достигнуть на входе давление до 0,05 мм рт. ст.

Другая конструкция форвакуумного насоса показана на рис. 69. Здесь ротор в виде эксцентрика  $R$  вращается вокруг оси, проходящей через центр  $O$  кожуха  $K$ , но не через центр ротора. Он помещен

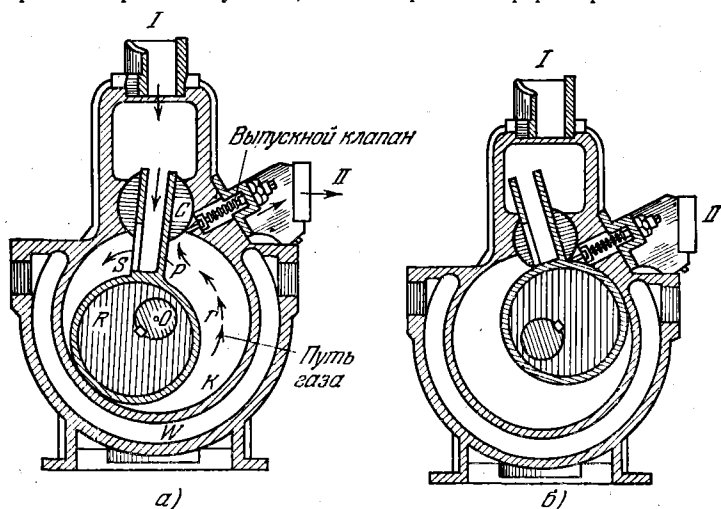


Рис. 69.

внутри обоймы  $r$ , снабженной плоской полый пластиной  $P$ , имеющей отверстие  $S$  в ее широкой части. Поршнем, выталкивающим воздух через выходную трубу, является именно обойма. Пластина  $P$  проходит через шарнир  $C$ , позволяющий ей наклоняться в обе стороны от вертикального положения. При вращении ротора обойма  $r$  все время касается внутренней поверхности кожуха и вместе с пластиной  $P$  делит пространство кожуха на две или три части.

На рис. 69,  $a$  показан насос в положении, когда газ засасывается из откачиваемого объема через входной патрубок  $I$ , на рис. 69,  $б$  — в положении, когда газ выталкивается наружу через выходной патрубок  $II$ . Во время работы насос охлаждается проточной водой, проходящей в пространстве  $W$ , окружающем кожух.

**Высоковакуумные насосы.** В отличие от описанных механических форвакуумных насосов, в современных высоковакуумных насосах нет никаких движущихся механических частей. Их действие основано на увлечении молекул откачиваемого газа струей паров какой-нибудь жидкости, обычно ртути или масла. Поэтому эти

насосы называются *пароструйными*. Их часто называют *диффузионными*, так как их действие связано с диффузией частиц откачиваемого газа в струю пара.

Высоковакуумные насосы этого типа могут работать только при достаточно низком противодавлении, которое и обеспечивается форвакуумным насосом. Поэтому диффузионный насос соединяется последовательно с форвакуумным так, что выхлоп диффузионного насоса присоединяется к входу форвакуумного.

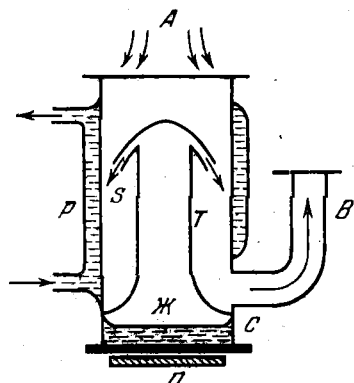


Рис. 70.

Схема устройства паромасляного диффузионного насоса, наиболее распространенного в настоящее время, показана на рис. 70. На дне сосуда С, обычно металлического, находится испаряющаяся жидкость Ж. Испарение ее обеспечивается электрическим нагревателем П. Откачиваемый объем присоединяется к верхнему концу насоса А, а его выхлопной патрубок В — к входной трубе форвакуумного насоса. После того как форвакуумный

насос создал нужное давление в насосе и в откачиваемом объеме, включается нагреватель и жидкость начинает интенсивно испаряться. Пар поднимается по трубе Т, помещенной над жидкостью, с большой скоростью выбрасывается из сопла S, которым заканчивается труба Т, а затем конденсируется на стенках и стекает вниз на дно сосуда; стенки сосуда окружены «рубашкой» Р, внутри которой протекает вода. Нагреватель и холодильник насоса обеспечивают, таким образом, непрерывную циркуляцию пара.

Молекулы откачиваемого газа, поступающие из области А, увлекаются струей пара, выбрасываемого из сопла, переносятся в нижнюю часть насоса, где они попадают в патрубок В, и удаляются форвакуумным насосом в атмосферу.

Основное назначение струи пара сводится к тому, чтобы передать часть своего импульса (количества движения) молекулам откачиваемого газа и направить их вниз к выхлопной трубе. Давление газа на выхлопе высоковакуумного насоса равно, очевидно, давлению, создаваемому форвакуумным насосом, т. е. примерно  $10^{-2}$  мм рт. ст.

Предельное давление, до которого может быть откачан сосуд, соединенный с А, определяется главным образом упругостью паров рабочей жидкости при температуре охлаждающей воды выше сопла. Поэтому в качестве рабочей жидкости высоковакуумных насосов выбирают такие сорта масел, у которых мала упругость их паров при комнатной температуре,

Рассмотрим несколько подробнее механизм действия пароструйного насоса.

На рис. 71 в увеличенном масштабе показана часть сопла  $S$  и прилегающей к нему охлаждаемой стенки корпуса насоса.

Давление в откачиваемом объеме до начала действия насоса уже достаточно мало, чтобы длина свободного пробега молекул была сравнима с размерами входного патрубка  $A$  (см. рис. 70), соединяющего насос с откачиваемым объемом. Это значит, что молекулы газа практически не испытывают столкновений друг с другом. Во всяком случае, столкновения молекул со стенками происходят чаще, чем их взаимные столкновения. При этих условиях единственной причиной попадания той или иной молекулы газа в насос, например молекулы  $a$  (рис. 71), является случайное совпадение направления скорости этой молекулы с направлением сверхвниз, т. е. от области  $A$  к струе пара  $B$ . Другими словами, откачиваемый газ диффундирует из откачиваемого сосуда к струе пара (именно поэтому насосы этого типа и называются диффузионными). Если в результате столкновения молекулы  $a$  с молекулой пара в струе она попала внутрь струи, то она практически уже не может возвратиться обратно, так как давление пара в струе достаточно велико; оно достигает значения до 10 мм рт. ст. При таком давлении с обратной диффузией молекул газа можно не считаться. Это и значит, что молекулы газа «увлекаются» струей.

Конечно, некоторые молекулы газа, столкнувшись с молекулами пара, могут приобрести скорость, направленную от струи. Но это не значит, что они не будут откачаны, так как при одном из следующих столкновений они все же получат нужное направление движения.

Тот факт, что некоторые молекулы получают при столкновении с молекулами пара скорость, направленную обратно к входному патрубку, лишь несколько уменьшает скорость откачки. Работу насоса определяют не эти сравнительно редкие случаи, а то обстоятельство, что молекулы, продиффундировавшие внутрь струи, уже практически возвратиться не могут. А так как скорость диффузии в вакууме, как мы знаем, очень велика, то пароструйные насосы обладают весьма значительной скоростью откачки.

Молекулы, попавшие в струю пара, либо непосредственно выбрасываются ею в сторону форвакуума, либо ударяются о стенку, на которой происходит конденсация пара. При этой конденсации захваченный струей газ освобождается и тоже удаляется форвакуумным насосом.

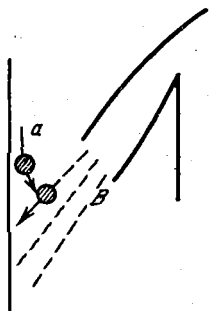


Рис. 71.

Обычно пароструйные насосы имеют не одно, а несколько сопел (большей частью 2—3), действующих последовательно (многоступенчатые насосы).

Современные диффузионные насосы позволяют производить откачку до давления порядка  $10^{-9}$  —  $10^{-11}$  мм рт. ст., а при некоторых условиях можно получить и более низкие давления. Но столь высокий вакуум можно получить при условии полной герметичности всей вакуумной системы. Необходимо также, чтобы поверхности откачиваемого сосуда и других частей вакуумной системы не выделяли газы (не «газили»). Обоим этим условиям, особенно второму, очень трудно удовлетворить на практике. Дело в том, что обычно с поверхности почти любых тел всегда выделяется большее или меньшее количество газов, либо поглощенных (адсорбированных) на поверхности, либо растворенных внутри. При высоком вакууме достаточно выделиться весьма небольшому количеству газов, чтобы заметно изменить давление даже в значительном объеме.

**Сорбция газа (геттеры).** Ряд веществ обладают способностью поглощать, или, как говорят, сорбировать, значительные количества газов. Типичным примером таких сорбентов служит уголь, способность которого поглощать тяжелые газы давно используется в противогазах. Способность угля поглощать газы определяется, в основном, его очень развитой поверхностью, обусловленной пористой структурой. Для создания большой поверхности уголь подвергают специальной обработке (активируют). Особенно велика сорбционная способность угля при низких температурах. Этим свойством пользуются для откачки газов и для поддержания уже достигнутого высокого вакуума.

Некоторые вещества обладают способностью поглощать вполне определенные газы благодаря тому, что они химически реагируют с ними, образуя твердые соединения. Таким свойством обладает, например, титан (Ti), который поглощает большие количества водорода. Это свойство титана используется в ряде устройств, где требуется откачивать водород. Вещества-газопоглотители иногда называются *геттерами*.

## § 58. Измерение малых давлений

Для измерения малых давлений разработан ряд методов. Некоторые из них мы здесь опишем.

Следует отметить, что не существует таких приборов для измерения малых давлений, которые были бы пригодны во всем интервале давлений, охватываемом понятием вакуума, так же как нет приборов, способных измерять любые высокие давления. Мы опишем здесь основные приборы (манометры), используемые в технике высокого вакуума. Начнем с самых малых давлений.

**Ионизационный манометр.** Устройство его мало отличается от обычных трехэлектродных усилительных ламп. Принцип его действия основан на том, что определенную часть молекул или атомов газа, давление которого подлежит измерению, ионизируют, т. е. превращают в положительно заряженные ионы. Под действием внешнего электрического поля возникает ионный электрический ток, сила которого измеряется соответствующим прибором (гальванометром).

Если мощность ионизатора постоянна, то сила ионного тока  $i$  пропорциональна плотности ионов (числу их в единице объема); последняя, как известно, пропорциональна давлению газа  $p$ . Поэтому можно написать:

$$i = \gamma p.$$

Установив специальным опытом значение коэффициента пропорциональности  $\gamma$ , мы получаем возможность определить давление газа по измеряемому току  $i$ .

В ионизационных манометрах ионизация газа производится электронами при их столкновении с молекулами (атомами) газа. Эта ионизация и происходит в трехэлектродной лампе, присоединенной к откачиваемому объему, в котором измеряется давление. Схема включения ионизационного манометра показана на рис. 72.

Электроны, ионизирующие газ, заполняющий лампу (давление его, конечно, равно измеряемому), испускаются нитью накала, являющейся катодом. Ток накала поддерживается батареей  $B_1$  и регулируется реостатом  $R$ .

Испущенные катодом  $K$  электроны ускоряются электрическим полем между катодом и сеткой  $C$ , потенциал которой, как показано на рис. 72, поддерживается положительным по отношению к катоду с помощью источника электродвижущей силы  $B_2$ .

Электроны, прошедшие сквозь сетку, ионизируют газ в пространстве между сеткой и коллектором  $K_1$ , потенциал которого источником  $B_3$  поддерживается отрицательным по отношению к сетке. Поэтому положительные ионы, образовавшиеся при ионизации газа, движутся к коллектору, создавая ионный ток. Электроны же возвращаются назад к сетке. Сила ионного тока  $i$  измеряется гальванометром  $G$ .

Для того чтобы сила ионного тока была пропорциональна давлению газа, необходимо, чтобы сила электронного тока

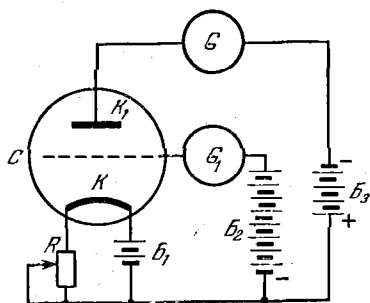


Рис. 72.



(т. е. мощность ионизатора) сохранялась постоянной. Постоянство силы электронного тока контролируется гальванометром  $G_1$ .

Ионизационный манометр должен быть градуирован, т. е. должен быть определен коэффициент  $\gamma$ , связывающий силу ионного тока с давлением газа. Для этого нужно измерить силу ионного тока при нескольких известных значениях давления, измеряемых другим манометром (например, манометром Мак-Леода).

Недостатком ионизационного манометра является зависимость его показаний от состава газа (коэффициент  $\gamma$  различен для разных газов). Ионизационным манометром можно измерять давления от  $10^{-3}$  до  $10^{-12}$  мм рт. ст.

**Термоэлектрический манометр.** Для измерений давлений в пределах от 0,1 до  $10^{-3}$  мм рт. ст. обычно используется манометр, действие которого основано на зависимости теплопроводности газа от давления.

При очень низких давлениях (в высоком вакууме) коэффициент теплопроводности газа, как мы видели, пропорционален давлению. В области давлений 0,1—0,001 мм рт. ст. коэффициент теплопроводности уже заметно изменяется с давлением, хотя и не строго пропорционально последнему. Это и используется в манометрах описываемого типа. Одним из наиболее употребительных манометров такого типа является термоэлектрический манометр, схема которого приведена на рис. 73. В стеклянном (иногда в металлическом) сосуде  $Л$ , присоединяемом трубкой  $С$  к откачиваемому объему, смонтирована термopара  $T$ . Ее спай  $A$  нагревается электрическим током, протекающим по металлической нити  $H$  (нагреватель) от источника  $Б$ .

Нагреватель непосредственно прилегает к спая термopары. Сила тока в нагревателе поддерживается постоянной при помощи реостата  $R$  и контролируется измерительным прибором  $G_1$ . Из-за нагрева спая термopары на ее концах возникает термоэлектродвижущая сила, измеряемая гальванометром  $G_2$ .

Значение термоэлектродвижущей силы непосредственно связано с давлением газа. Действительно, при заданной силе тока в нагревателе температура спая термopары, которая определяет величину измеряемой термоэлектродвижущей силы, будет тем выше, чем меньше теплоотдача от спая наружу; температура спая становится постоянной, т. е. устанавливается равновесие, когда мощность, выделяемая подогревателем, равна мощности, отдаваемой наружу через газ. Теплоотдача же наружу тем больше, чем больше теплопроводность газа, т. е. чем выше давление. Отсюда следует, что вели-

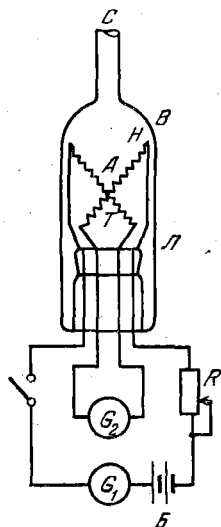


Рис. 73.

чина термоэлектродвижущей силы, измеряемая прибором, тем больше, чем меньше давление газа.

К термоэлектрическому манометру (точнее — к манометрической лампе) прилагается градуировочная кривая — кривая зависимости измеряемой термоэлектродвижущей силы от давления газа. Иногда на шкале самого измерительного прибора нанесена не только шкала термо-э.д.с., но и шкала давлений (эта шкала неравномерная).

На рис. 72 и 73 приведены принципиальные схемы включений ионизационного и термоэлектрического манометров. В качестве источников тока на этих схемах показаны гальванические батареи. В действительности современные манометры питаются от сети переменного тока и вместо соответствующих батарей используются выпрямители и трансформаторы, которые монтируются вместе с другими деталями в одном ящике.

**Манометр Мак-Леода.** Это один из первых манометров для измерения очень малых давлений, нашедших в свое время весьма широкое применение, часто применяемый и до сих пор. Принцип действия манометра Мак-Леода очень прост и заключается в следующем.

Обычным U-образным ртутным манометром нельзя измерять слишком малые давления из-за трудности отсчета малых разностей уровней жидкости в коленях манометра. Поэтому для измерения малого давления газа отбирают вполне определенный, заранее известный объем этого газа и подвергают его такому сжатию, при котором давление газа уже легко измерить по разности уровней в ртутном манометре. Разумеется, степень сжатия выделенной порции газа должна быть известна. Эта идея и осуществлена в манометре Мак-Леода, схема которого представлена на рис. 74.

Стекланный баллон  $H$  известного объема с припаянным к нему капилляром  $K_2$  сообщается через трубку  $a$  с откачиваемым объемом, в котором измеряется давление. Параллельно капилляру  $K_2$  припаян капилляр  $K_1$  такого же диаметра, как и капилляр  $K_2$ . Таким образом, капилляр  $K_1$  всегда присоединен к откачиваемому объему, а капилляр  $K_2$  — к баллону  $H$ . Этот последний отростком  $b$  и

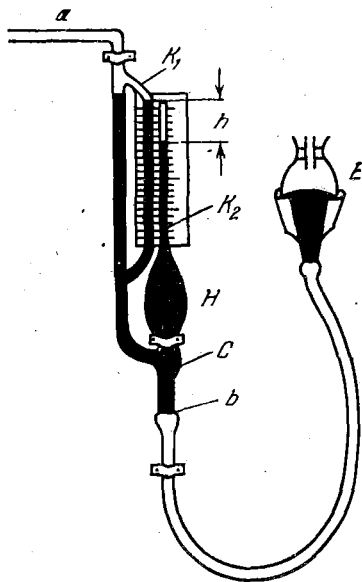


Рис. 74.

гибким шлангом присоединен к открытому баллону  $E$ , наполненному ртутью.

До измерения сосуд  $E$  расположен на такой высоте, чтобы ртуть в левом колене не поднималась выше точки  $C$ . При этом разность уровней в баллоне  $E$  и в левом колене равна примерно 760 мм. Баллон  $H$  в это время сообщается с откачиваемым объемом. Для измерения давления сосуд с ртутью  $E$  поднимают и тем самым отключают баллон  $H$  от откачиваемого объема. При дальнейшем поднятии ртути газ в баллоне  $H$  сжимается и вгоняется в капилляр  $K_2$ . Поднимают ртуть до тех пор, пока ее уровень в капилляре  $K_1$  сравняется с верхним концом капилляра  $K_2$ ; затем измеряется разность уровней  $h$  в капиллярах  $K_2$  (над этим уровнем находится сжатая порция газа) и  $K_1$  (этот капилляр сообщается с измеряемым объемом газа). В этом положении и отсчитывается разность уровней в капиллярах. Она, очевидно, равна давлению сжатого газа.

Пользуясь законом Бойля — Мариотта, нетрудно определить измеряемое давление  $p$  (в мм рт. ст.), т. е. начальное давление в баллоне  $H$  до сжатия газа в нем. Действительно, если объем баллона  $H$  равен  $V$ , то

$$pV = hV_1,$$

где  $V_1$  — объем сжатого в капилляре  $K_2$  газа:

$$V_1 = \pi r^2 h;$$

здесь  $r$  — радиус капилляра. Отсюда

$$p = \frac{hV_1}{V} = \frac{\pi r^2 h^2}{V}.$$

Радиус капилляра  $r$  и объем баллона  $V$  определяются заранее и, следовательно, отношение  $\pi r^2/V$  является постоянной, характеризующей данный манометр. Измерение давления сводится, значит, к измерению разности уровней  $h$  в капиллярах. Этим простым образом можно измерять давления от 0,1 до  $10^{-6}$  мм рт. ст.

Недостатки манометра Мак-Леода следующие:

1. Он не измеряет давления насыщенных паров, которые могут присутствовать в вакуумной системе; эти пары при сжатии конденсируются и не изменяют своего давления.
2. Пары ртути, которой наполняется манометр, вредны для здоровья.
3. Он не допускает непрерывного контроля давления.
4. Им нельзя измерять давления, меньшие чем  $10^{-6}$  мм рт. ст.

## § 59. Вакуумная установка

На рис. 75 приведена схема типичной вакуумной установки, которая служит для получения высокого вакуума.

Форвакуумный насос  $H_{\phi}$  гибким шлангом с краном  $h_1$  связан с высоковакуумным насосом  $H_{\psi}$ . Иногда между насосами помещают форвакуумный сосуд большого объема. При наличии такого сосуда установка может работать при отключенном форвакуумном насосе:

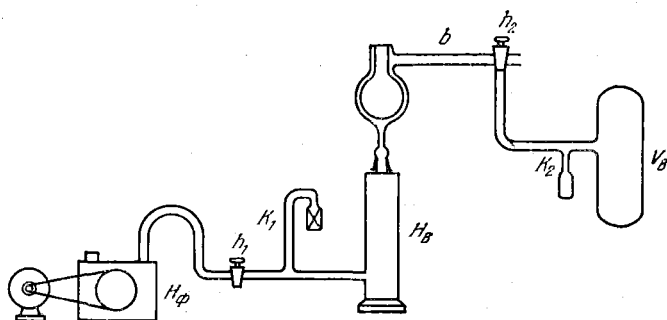


Рис. 75.

откачиваемый установкой газ из высоковакуумной части отводится не непосредственно в атмосферу, а в этот сосуд. Отросток  $K_1$  служит для присоединения манометра низкого вакуума (U-образного ртутного или термоэлектрического). К высоковакуумному насосу примыкает ловушка, охлаждаемая жидким воздухом для вымораживания паров рабочей жидкости, которые могли бы проникнуть в область высокого вакуума. Такая ловушка особенно необходима в том случае, когда рабочей жидкостью в насосе  $H_{\psi}$  служит ртуть. Трубка  $b$  через кран  $h_2$  ведет к объему  $V_{\psi}$ , в котором должен быть создан высокий вакуум. Отросток  $K_2$  в этой трубке служит для присоединения манометра высокого вакуума — Мак-Леода или ионизационного. Кран  $h_2$  желательно иметь трехходовой, так чтобы он давал возможность соединять откачиваемый объем с атмосферой при работающем высоковакуумном насосе.

Разумеется, вакуумные установки могут составляться и по другим схемам, в зависимости от их назначения.

## Глава V

### НЕИДЕАЛЬНЫЕ (РЕАЛЬНЫЕ) ГАЗЫ. УРАВНЕНИЕ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА

В предыдущих главах было показано, что уравнение Клапейрона достаточно хорошо описывает известные из опыта свойства газов. Но является ли это уравнение действительно точным, справедливым при всех условиях, или оно лишь с определенным приближением соответствует наблюдаемым на опыте соотношениям?

Известно, что при изучении тех или иных явлений природы физики на основании данных опыта — измерений — устанавливают количественные соотношения между величинами, характеризующими изучаемое явление. Часто эти соотношения носят приближенный характер. Это значит, что они справедливы лишь тогда, когда значения величин, входящих в эти соотношения, лежат в определенных пределах. Вне этих пределов они становятся неверными и нужно искать более общие соотношения, пригодные для более широких пределов значений интересующих нас величин. Указание пределов применимости того или иного физического закона очень важно, так как применение данного закона вне области его применимости часто приводит к крупным ошибкам.

Очень немногие физические законы имеют универсальный характер, т. е. верны всегда. Такими являются, например, законы сохранения энергии и импульса (для замкнутых систем). Эти законы и следствия из них являются вполне точными законами, не знающими исключений. Но такой, например, закон, как закон жидкого трения — закон приближенный; сила жидкого трения пропорциональна скорости относительного движения только при малых скоростях. При больших значениях скорости зависимость силы трения от скорости становится более сложной.

#### § 60. Отклонения свойств газов от идеальности

Уравнение Клапейрона также является приближенным. Оно оказывается справедливым только при достаточно малых давлениях и выполняется тем точнее, чем меньше давление. При повышении же давления наблюдаются отклонения от таких газовых зако-

нов, как законы Бойля—Мариотта и Гей-Люссака, являющихся прямыми следствиями уравнения состояния Клапейрона.

В табл. 11 приведены полученные на опыте значения объема  $V$ , занимаемого одним молем азота  $N_2$  при различных давлениях  $p$  и температуре  $0^\circ\text{C}$ , и значения произведения  $pV$ . Из этой таблицы видно, что уже при давлении в 100 атм значение  $V$  отличается от теоретического более чем на 7%. С дальнейшим увеличением давления значения объема газа все больше и больше отличаются от теоретически вычисленных по уравнению Клапейрона, так что при давлении в 1000 атм объем газа более чем вдвое превосходит то значение, которое он имел бы, если бы было справедливо уравнение Клапейрона. То же относится и к произведению  $pV$ , которое согласно уравнению Клапейрона должно оставаться одним и тем же при всех давлениях. На самом деле оно при больших давлениях непрерывно растет с увеличением давления, все более отклоняясь от значения, требуемого уравнением Клапейрона.

Таблица 11

Объем 1 моля азота при различных давлениях

$p$ , атм	$V \cdot 10^4$ , м <sup>3</sup>	$pV \cdot 10^4$ , атм·м <sup>3</sup>	$p$ , атм	$V \cdot 10^4$ , м <sup>3</sup>	$pV \cdot 10^4$ , атм·м <sup>3</sup>
1	224	224	700	0,532	372
100	2,4	240	900	0,483	437
300	0,85	255	1000	0,460	461
500	0,625	322			

Приведенные данные показывают, что при достаточно больших давлениях реальный газ сжимается внешними силами значительно меньше, чем этого можно было ожидать на основании уравнения состояния идеального газа. Коэффициент сжимаемости газа уменьшается с увеличением давления быстрее, чем обратно пропорционально давлению, как должно быть для идеального газа, для которого, как мы знаем,

$$\chi = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -\frac{1}{p}.$$

При меньших давлениях соотношение между объемом  $V$  и давлением  $p$  газа при постоянной температуре сложнее. Оказывается, что при сравнительно малых давлениях кривая, выражающая зависимость произведения  $pV$  от давления  $p$  при заданной температуре (эта кривая, значит, является изотермой), имеет минимум, т. е. при малых давлениях величина  $pV$  падает с увеличением давления (сжимаемость больше, чем следует для идеального газа), при

некотором давлении достигает минимума, после чего снова начинает возрастать (сжимаемость меньше, чем у идеального газа).

Давление, при котором величина  $pV$  проходит через минимум, зависит от температуры.

Существует температура, характерная для каждого газа (температура Бойля), при которой произведение  $pV$  в некотором интервале давлений не зависит от давления, т. е. при этой температуре газ подчиняется закону Бойля—Мариотта.

Опыт, таким образом, показывает, что реальные газы значительно отличаются по своим свойствам от идеальных газов. В этом нет ничего удивительного, если вспомнить те допущения, которые были сделаны при выводе уравнения состояния идеальных газов. В самом деле, идеальный газ мы определили как газ, состоящий из молекул, не взаимодействующих между собой, а сами молекулы при этом считали материальными точками, т. е. мы пренебрегали их размерами и объемом.

Отсутствие взаимодействия между молекулами означает, что на молекулы в промежутках между столкновениями не действуют какие-либо силы, что они движутся свободно. Между тем при столкновениях молекул между собой они изменяют свою скорость, что, очевидно, невозможно без действия силы. Следовательно, межмолекулярные силы существуют, но они становятся заметными только при столкновениях, когда расстояния между молекулами очень малы.

Отсутствие объема у молекул означает, что объем сосуда  $V$ , входящий в уравнение состояния, т. е. тот объем, в котором движутся частицы, весь целиком доступен для движения каждой из них, так как все прочие частицы, будучи точками, не занимают объема. От этого предположения мы отказались при рассмотрении вопроса о столкновениях молекул, и мы знаем, что молекулы действительно имеют определенные размеры. Опыты с явлениями переноса дают для этих размеров значение порядка  $10^{-10}$  м.

Таким образом, оба допущения, положенные в основу теории идеального газа, являются приближенными. При атмосферном давлении среднее расстояние между молекулами в 10 раз превосходит их собственные размеры, а их общий объем в 2000 раз меньше объема, занимаемого газом. При этих условиях (а тем более при еще меньших давлениях) можно пренебречь как объемом молекул, так и силами взаимодействия между ними, если силы взаимодействия быстро убывают с увеличением расстояния между молекулами. Но уже при давлении в 100 атм молекулы газа в среднем удалены друг от друга на расстояние, которое только вдвое больше их собственных размеров, а собственный объем молекул лишь в 20 раз меньше объема газа. В этих условиях объемом молекул нельзя пренебречь, а силы взаимодействия должны уже сказываться не только в моменты столкновений.

### § 61. Сжижение газов (конденсация)

Указанное выше несоответствие данных опыта о зависимости объема газа от давления уравнению состояния идеального газа носит как будто бы только количественный характер. Но с ним связаны важные качественные изменения, которые наблюдаются при достаточно высоких давлениях и соответствующих температурах.

Известно, что при определенных значениях давления и температуры газы конденсируются, т. е. переходят в жидкое состояние, существенно отличное от газообразного. Это явление ни в какой мере не следует из уравнения состояния идеального газа.

Рассмотрим более подробно этот процесс.

Его можно исследовать экспериментально в установке, схематически представленной на рис. 76.

Пусть исследуемый газ помещен в сосуд, закрытый подвижным поршнем. Будем поддерживать его температуру постоянной, но ниже характерного для каждого газа значения. Перемещая поршень вверх, мы уменьшаем объем газа и увеличиваем его давление, которое измеряется манометром *М*. По мере подъема поршня и, значит, уменьшения объема газа его давление непрерывно растет, сначала обратно пропорционально объему, а затем все медленнее. Наконец, давление достигает некоторой предельной величины и дальше уже не изменяется, несмотря на то, что подъем поршня продолжается. Как раз в это время можно заметить, что на поверхности поршня и на стенках сосуда появляются капельки жидкости.

Дальнейшее продвижение поршня вверх сопровождается увеличением количества жидкости над поршнем и, соответственно, уменьшением количества газа (пара) над жидкостью, но манометр показывает неизменное давление. И оно остается постоянным до тех пор, пока весь объем между поршнем и стенками сосуда не окажется заполненным жидкостью. Если продолжать и после этого поднимать поршень, т. е. сжимать уже жидкость, то теперь даже самое незначительное уменьшение объема вещества достигается ценой очень большого увеличения давления; это значит, что сжимаемость жидкости очень мала.

Вместо поршня, перемещение которого сжимает газ, часто применяется жидкостный «поршень», показанный на рис. 77, где изображен пресс Кальете. Под действием внешнего давления перемещается столбик ртути, над которым находится исследуемый газ.

Описанный процесс сжатия газа и превращения его в жидкость удобно графически изобразить изотермой. По оси ординат на

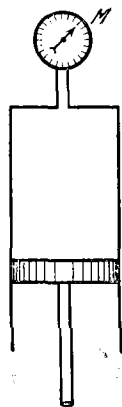


Рис. 76.



графике (рис. 78) отложено давление, измеряемое манометром, а по оси абсцисс — молярный объем, т. е. объем моля (с таким же успехом можно было бы откладывать и удельный объем, т. е. объем одного грамма газа). График рис. 78 иллюстрирует сказанное выше. При сравнительно больших удельных объемах (малой плотности)

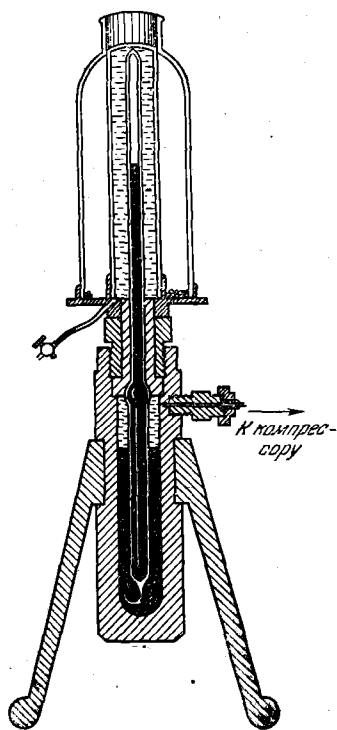


Рис. 77.

газа уменьшение объема сопровождается увеличением давления (участок  $AB$  кривой). Так продолжается до тех пор, пока объем не уменьшится до значения  $V_1$ . Дальнейшее уменьшение объема до значения  $V_2$  не вызывает изменения давления. Начиная с  $V_2$ , уменьшение объема требует уже резкого повышения давления. В точке  $B$ , соответствующей объему  $V_1$ , начинается процесс конденсации, и к тому моменту, когда объем достигнет значения  $V_2$ , весь

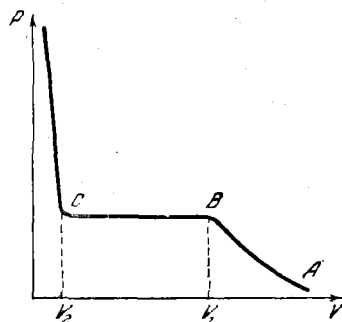


Рис. 78.

газ переходит в жидкое состояние. Наконец, резкое увеличение давления при уменьшении объема ниже  $V_2$  свидетельствует о том, что происходит уже сжатие самой жидкости.

При давлениях и объемах, соответствующих участку  $BC$ , часть объема сосуда занята жидкостью, другая часть — газом, который в этом случае называется *насыщенным паром*. Ордината, соответствующая участку  $BC$ , определяет давление насыщенного пара, или, как обычно говорят, упругость насыщенного пара при данной температуре.

Чтобы получить более ясное представление о величинах, характеризующих процесс конденсации, приведем некоторые численные данные, относящиеся к воде (водяному пару).

При 20°C упругость насыщенного пара воды равна 17,5 мм рт. ст. Молярный объем водяного пара можно с достаточной точностью вычислить из уравнения состояния идеального газа:

$$pV = RT; \quad V = \frac{RT}{p} = \frac{8,31 \cdot 293}{17,5 \cdot 1,33 \cdot 10^2} = 1,04 \text{ м}^3/\text{моль}.$$

Молярный же объем жидкости (воды) равен примерно  $1,8 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3$ . Значит, отношение молярных объемов пара и жидкости  $V_1/V_2$  равно приблизительно 60 000. Поэтому представить на графике, подобном рис. 78, 20-градусную изотерму для воды в правильном масштабе невозможно. При более высокой температуре отношение  $V_1/V_2$  уменьшается, но даже при 100°C, когда молярный объем пара  $V_1$  равен уже 3,1 м<sup>3</sup>/моль, он все же еще в 1700 раз больше, чем  $V_2$ .

При еще более высоких температурах разница между  $V_1$  и  $V_2$  становится еще меньше. Это значит, что плотность насыщенного пара  $\mu/V_1$  с повышением температуры растет, а плотность жидкости  $\mu/V_2$  уменьшается.

В табл. 12 приведены значения плотностей воды и насыщенного водяного пара при различных температурах. Из этой таблицы видно, что при температуре 647,3 К плотности воды и ее насыщенного пара становятся одинаковыми.

Таблица 12

Плотность воды и ее насыщенного пара  
при различных температурах и давлениях

Температура, К	Давление, бар	Плотность пара, кг/м <sup>3</sup>	Плотность воды, кг/м <sup>3</sup>
273,15	0,006	$4 \cdot 10^{-3}$	999,9
323,15	0,122	$8,3 \cdot 10^{-2}$	988,0
373,15	1,013	0,6	958,0
423,15	4,750	2,5	917,0
473,15	15,54	8,0	863,0
523,15	39,76	19,9	799,0
573,15	85,88	46,2	712,0
623,15	165,34	113,6	575,0
647,25	217,72	329,0	329,0

При этой температуре, следовательно, стирается разница между жидкостью и ее насыщенным паром. При температурах выше 647,3 К вода ведет себя как обычный газ, т. е. при повышении давления ее объем уменьшается. Вместо двух одновременно существующих состояний, жидкого и газообразного, теперь остается только одно состояние — газообразное, хотя при достаточно высоком давлении плотность такого газа может стать равной плотности жидкости и превзойти ее.

Все это относится, разумеется, не только к воде, но и к любому веществу. Для каждого вещества существует некоторая температура, при которой исчезает различие между паром и жидкостью и выше которой вещество может быть только однородным при любом сжатии. Эта температура называется *критической температурой*.

Разные вещества имеют различные значения критических температур. Для воды она, как мы видели, равна 647,3 К, для азота критическая температура равна 126,0 К, для кислорода 154,3 К и т. д. Самой низкой в природе критической температурой обладает редкий изотоп гелия  $\text{He}^3$  — гелий с атомным весом 3. Она равна 3,35 К, или  $-269,80^\circ\text{C}$ .

Для углекислоты экспериментальное исследование уравнения состояния при высоких давлениях впервые было проведено Эндрюсом. Полученные им изотермы представлены на рис. 79. Каждая кривая на этом графике соответствует определенной температуре.

Рассмотрим изотерму, соответствующую температуре  $13,1^\circ\text{C}$ , начиная с больших удельных объемов, т. е. справа. Мы видим, что в этой части кривой увеличение давления вызывает существенное уменьше-

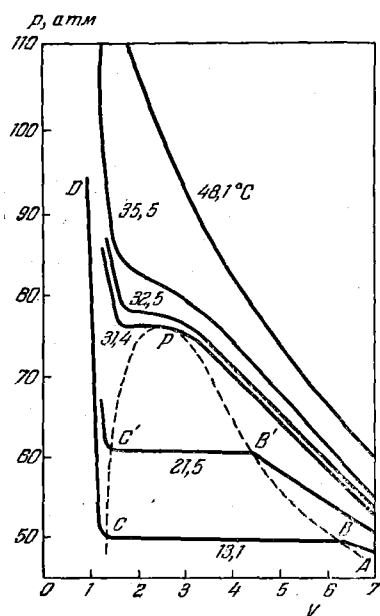


Рис. 79.

ние объема (участок AB), правда, менее крутое, чем по уравнению Клапейрона.

При давлении в 49 атм начинается конденсация углекислоты. Пока она продолжается, давление остается постоянным, но объем газа уменьшается за счет перехода его в жидкое состояние. Это соответствует горизонтальному участку изотермы BC. В точке C весь объем газа оказывается сконденсированным, после чего изотерма круто поднимается. Это означает, что сжимается уже не углекислый газ, а жидкая углекислота, сжимаемость которой  $\frac{1}{V} \frac{dV}{dp}$ , как и всякой другой жидкости, очень мала.

Изотермы, соответствующие более высоким температурам, имеют такой же вид, но, так же как и для воды, отношение  $V_1/V_2$  становится меньше. На графике это выражается в том, что горизонтальный участок BC становится все короче: удельные объемы жидкости

и пара сближаются потому, что первый с повышением температуры растет, а второй — падает. Наконец, при температуре  $31,4^\circ\text{C}$  (критическая температура  $T_k$ ) горизонтальный участок кривой исчезает, вырождаясь в точку перегиба  $P$ , — удельные объемы жидкости и пара (а значит, и их плотности) становятся одинаковыми. (По более точным данным для углекислоты  $T_k = 31,1^\circ\text{C}$ .) Сама изотерма, соответствующая этой температуре, называется *критической изотермой*.

При температуре выше критической образование жидкости уже ни при каких давлениях невозможно. Увеличение давления вызывает только уменьшение объема (увеличение плотности). При температуре выше критической, например при  $48,1^\circ\text{C}$  (рис. 79), изотерма углекислоты качественно выглядит так же, как изотермы идеального газа.

Еще одной иллюстрацией сказанному может служить график другого типа. На рис. 80 приведена полученная на опыте кривая зависимости плотности  $\rho$  жидкого азота и его насыщенного пара от температуры  $T$ . Из кривой видно, как плотность жидкого азота с повышением температуры уменьшается (верхняя ветвь кривой), а плотность его паров растет (нижняя ветвь), пока при критической температуре ( $-147,1^\circ\text{C}$ ) обе плотности не достигают одинакового значения. Соответствующий удельный (или молярный) объем называется *критическим объемом* ( $V_k$ ). Давление насыщенного пара при критической температуре называется *критическим давлением* ( $p_k$ ). Эти три критических параметра —  $p_k$ ,  $V_k$  и  $T_k$  — определяют *критическое состояние* вещества.

В табл. 13 приведены критические параметры некоторых веществ.

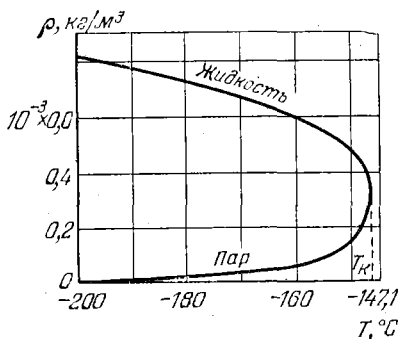


Рис. 80.

Таблица 13

Критические параметры некоторых веществ

Вещество	$T_k$ , К	$p_k$ , бар	$V_k \cdot 10^3$ , м³/кг	Вещество	$T_k$ , К	$p_k$ , бар	$V_k \cdot 10^3$ , м³/кг
Гелий ( $\text{He}^3$ )	3,35	1,18		Кислород	154,3	50,84	2,32
Гелий ( $\text{He}^4$ )	5,25	2,29	14,43	Метан	190,6	46,39	6,17
Водород	33,2	13,29	32,26	Углекислота	304,2	73,94	2,17
Неон	44,3	26,23	2,06	Аммиак	405,6	112,94	4,26
Азот	126,0	33,93	3,22	Хлор	417,1	77,08	1,75
Аргон	151,1	48,62	1,88	Вода	647,25	220,53	2,50

## § 62. Фазовый переход

На примере рассмотренного только что явления конденсации газов мы видели, что могут существовать два различных состояния одного и того же вещества, при одних и тех же температуре и давлении. Состояния эти отличаются своими свойствами, в данном случае — плотностью.

Вообще, *если система разделяется на граничащие друг с другом однородные части, находящиеся в физически различных состояниях, то эти части называются фазами системы.*

Если две или больше различных фаз вещества при данных температуре и давлении существуют одновременно, соприкасаясь друг с другом, и если при этом масса одной из фаз не растет за счет другой, то говорят о *фазовом равновесии*. Переход вещества из одного состояния (фазы) в другое называется *фазовым переходом* или *фазовым превращением*. Число фаз, могущих находиться в равновесии, может быть различным и зависит от состава вещества.

Конденсация газа, так же как и обратный процесс — переход жидкости в пар (испарение), являются примерами фазовых переходов. Как известно, вещество может находиться еще и в третьем состоянии — твердом. Переход газа или жидкости в твердое состояние тоже является фазовым переходом. Но отличие твердого состояния от жидкого или газообразного гораздо более глубокое, нежели различие между жидким и газообразным состояниями. Вопрос о фазовом переходе в твердое состояние мы рассмотрим позже.

Вернемся теперь к фазовому переходу жидкость — пар (или пар — жидкость).

Если на изотермах (см. рис. 79) соединить точки перехода пара в жидкость и жидкости в пар, т. е. точки  $B$ ,  $B'$ , ... и  $C$ ,  $C'$ , ..., то получится плавная кривая с максимумом, изображенная на рис. 79 пунктиром и воспроизведенная отдельно на рис. 81.

Любая точка  $R$  с координатами  $p_0$  и  $V_0$ , находящаяся справа от ветви кривой  $PZ$ , соответствует, очевидно, газообразному состоянию, потому что удельный объем  $V_0$  больше того объема, при котором начинается переход в жидкое состояние при том же давлении. Точно так же точка  $S$  с координатами  $p'_0$  и  $V'_0$ , как и любая другая точка, расположенная слева от ветви  $PK$ , соответствует жидкому состоянию — удельный объем  $V'_0$  меньше удельного объема, при котором заканчивается процесс конденсации. Все же точки, лежащие внутри кривой  $KPZ$ , соответствуют двухфазным состояниям, т. е. состояниям, при которых одновременно существуют жидкость и насыщенный пар над ней. Точка же  $P$  соответствует критическому состоянию. Ее координаты на кривой рис. 81 —  $p_k$  и  $V_k$  — критические давление и объем.

Как мы уже знаем, перевести вещество из газообразного в жидкое состояние можно, повышая его давление при данной температу-

ре, если эта последняя ниже критической. Если температура выше  $T_k$ , необходимо предварительное охлаждение. При таком превращении вещество должно пройти через промежуточную область двухфазного состояния, когда пар и жидкость сосуществуют и граничат друг с другом.

Можно, однако, осуществить этот переход и минуя эту область двухфазных состояний. Другими словами, можно превратить газ в жидкость (или наоборот) без того, чтобы в какой-то момент существовали обе фазы. Например, для того, чтобы газ, характеризуемый объемом  $V_0$ , давлением  $p_0$  и температурой  $T_0$  (см. рис. 81), превратить в жидкость при той же температуре и давлении, но, конечно, с другим объемом  $V'_0$ , можно поступить следующим образом. Нужно нагреть газ до температуры выше критической, после чего сжать так, чтобы его объем стал равным  $V'_0$ . Наконец, сохраняя постоянным объем, нужно охладить газ до температуры  $T_0$ . Давление его при этом станет равным  $p_0$ . Таким образом, мы можем превратить газ в жидкость «в обход» области двухфазных состояний, так что не будет такого промежуточного состояния, при котором появится граница между жидкостью и паром (мениск).

Если, например, требуется превратить углекислый газ, находящийся при температуре  $21,5^\circ\text{C}$  и давлении 50 атм, в жидкую углекислоту при той же температуре, то сначала нужно нагреть газ до температуры выше  $31,1^\circ\text{C}$ , например, до  $32^\circ\text{C}$ . При этой температуре газ нужно сжать так, чтобы его объем (удельный) стал равен  $1,5 \text{ м}^3/\text{г}$ . Давление его при этом соответственно возрастет. После этого охлаждения до  $21,5^\circ\text{C}$  вызовет превращение всего газа в жидкое состояние.

Возможность непрерывного перехода из газообразного в жидкое состояние, минуя стадию одновременного существования обеих фаз, показывает, что между ними нет принципиального качественного различия. Сам факт существования критического состояния свидетельствует о том, что при определенных условиях жидкое и газообразное состояния нельзя различить. Поэтому часто и говорят о непрерывном переходе между ними. Переход из твердого в жидкое или газообразное состояние нельзя осуществить аналогичным образом, т. е. так, чтобы при некоторой температуре и давлении не существовали одновременно две фазы вещества.

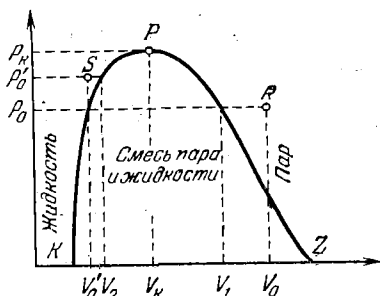


Рис. 81.

### § 63. Фазовые диаграммы

Как указывалось выше, равновесие жидкой и газообразной фаз, т. е. равновесие между жидкостью и ее насыщенным паром, имеет место при определенных давлениях и температуре (ниже критической). Изменение одной из этих величин, например температуры, вызывает изменение и того давления, при котором возможно фазовое равновесие, т. е. изменение упругости насыщенного пара, причем, как это видно из рис. 79, при повышении температуры упругость насыщенного пара возрастает.

На рис. 82 представлена зависимость упругости насыщенного пара от температуры для воды. Для всех других веществ эта зависимость имеет такой же характер.

Любая точка слева от приведенной кривой соответствует жидкому состоянию, а точки, расположенные справа от нее, соответствуют газообразной фазе. Это значит, что пар, состояние которого

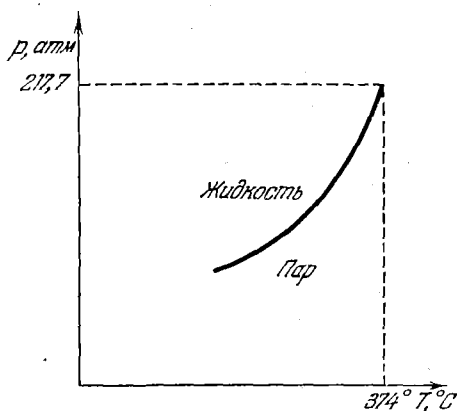


Рис. 82.

характеризуется какой-либо точкой справа от кривой, сконденсируется, если, сохраняя неизменным давление<sup>1)</sup>, понизить его температуру. Точно так же жидкость, состояние которой задано координатами любой точки, расположенной слева от кривой, перейдет в пар, если повысить ее температуру. И только точки, лежащие на самой кривой, соответствуют фазовому равновесию, т. е. одновременному существованию жидкости и пара над ней.

Кривая рис. 82, точки которой соответствуют равновесию фаз, называется *фазовой диаграммой*, или *кривой равновесия фаз* (в данном случае жидкости и пара). Она разделяет области, точки которых соответствуют однофазным состояниям вещества, и является одной из важных характеристик вещества. Такие диаграммы иногда называют также *диаграммами состояния*. Характерной особенностью кривой рис. 82 является то, что она имеет конец, так как она не может быть продолжена выше критической температуры. Ведь выше этой температуры нет двух фаз, поэтому не может быть и их равновесия. Как мы увидим ниже, кривая равновесия жидкость — пар имеет и начало. В гл. VII будет приведено аналитическое выражение для этой кривой равновесия.

<sup>1)</sup> Сохранить давление пара постоянным можно, например, дав возможность поршню свободно перемещаться над паром.

## § 64. Методы определения критических параметров

Процесс перехода вещества через критическое состояние легко наблюдать, например, в следующем опыте. Исследуемую жидкость (например, эфир, с которым особенно удобно вести опыт) помещают в стеклянную трубку, которая после удаления из нее воздуха запаивается (рис. 83). Трубку затем помещают в печь, снабженную слюдяным окошком для наблюдения. По мере повышения температуры, измеряемой помещенным рядом с трубкой термометром, наблюдают за мениском — поверхностью раздела между жидкостью и ее паром.

При определенной температуре мениск внезапно исчезает и трубка представляется заполненной однородным веществом. Исчезновение видимой границы раздела показывает, что плотности вещества по обе стороны от прежней границы стали одинаковыми. Следовательно, та температура, при которой исчезает мениск, и есть критическая температура. Для эфира она равна 467,1 К. Если теперь охлаждать трубку, нагретую до температуры выше критической, то также внезапно, при той же температуре 467,1 К, во всем объеме трубки появится туман, состоящий из капелек жидкости. Капли эти быстро падают на дно трубки и образуют слой жидкости, снова отделенный от пара резкой границей — мениском.

Таким образом, критическую температуру жидкости легко определить, измерив температуру, при которой исчезает или появляется мениск в герметически закрытом сосуде с жидкостью.

Если трубка в описанном опыте содержит ровно столько жидкости, сколько нужно для того, чтобы ее пар, обладая критической плотностью, заполнил бы весь объем трубки, то при нагревании мениск не будет перемещаться вдоль трубки. Если же в трубку помещено большее количество жидкости, то при повышении температуры мениск будет перемещаться вверх, пока вся трубка не заполнится жидкостью. Наоборот, если в трубку налито недостаточное количество жидкости, то при нагревании жидкость будет испаряться, мениск будет перемещаться вниз, пока вся трубка не окажется заполненной паром.

Это ясно видно и из диаграммы рис. 81. Ведь в нашем опыте, в отличие от описанных выше, где объем сосуда изменяется при перемещении поршня, объем вещества остается все время постоянным (сосуд герметически закрыт). Если объем сосуда меньше критического, т. е. количество жидкости велико, то мы все время остаемся на левой ветви диаграммы, которая, как мы знаем, соответствует жидкой фазе. При повышении температуры объем жидкой фазы возрастает за счет конденсации пара, и жидкость заполнит весь



Рис. 83.



объем еще до достижения критической температуры, потому что критический объем больше объема сосуда. В том же случае, когда объем сосуда больше критического объема для помещенного в него количества вещества, состояние последнего будет отвечать правой части диаграммы (см. рис. 81). Это значит, что при нагревании объем жидкости будет уменьшаться за счет ее испарения.

Только в том случае, когда объем трубки как раз равен критическому объему находящегося в ней количества вещества, повышение температуры не вызывает заметного изменения объема ни жидкости, ни пара. Нагревание жидкости вызывает ее испарение, и за этот счет растет плотность пара. Но при этом объем жидкости увеличивается за счет теплового расширения примерно настолько, чтобы скомпенсировать уменьшение ее объема, вызванное испарением. Благодаря этому плотность жидкости уменьшается, пока при критической температуре она не сравняется с плотностью пара над ней, и все вещество будет находиться в критическом состоянии, когда его нельзя считать ни жидкостью, ни паром.

Изложенные здесь соображения лежат в основе простого способа определения критической плотности, а, значит, и критического объема вещества. Он заключается в следующем.

В небольшие (обычно кварцевые) трубки помещают различные по весу количества исследуемой жидкости, но так, чтобы во всех трубках жидкость была в *избыточном* количестве по сравнению с тем, которое требуется для того, чтобы при критической температуре объем трубки был заполнен веществом с критической плотностью. После этого трубки запаивают. Затем их нагревают и измеряют температуру, при которой мениск достигает верхнего края. Зная массу жидкости в трубке и ее объем, определяют плотность жидкости при той температуре, при которой она оказалась целиком заполненной жидкостью. Выполнив такие измерения на всех трубках с различными количествами жидкости, можно построить кривую зависимости плотности жидкости от температуры. Экстраполируя эту кривую к критической температуре (она, конечно, должна быть известна), находят плотность исследуемой жидкости при критической температуре. Зная плотность, легко вычислить и критический объем.

Такие же опыты, но выполненные с трубками, содержащими различные по весу и *недостаточные* для получения критического состояния количества жидкости, позволяют получить плотность пара при критической температуре, а следовательно и критический объем вещества.

Обе описанные серии опытов должны дать один и тот же результат, так как при критической температуре плотности жидкости и пара равны друг другу.

### § 65. Уравнение Ван-дер-Ваальса

Особенности поведения газов при повышенных давлениях и фазовый переход газ — жидкость не описываются уравнением Клапейрона, которое оказывается пригодным лишь для газов при малых давлениях (идеальных газов). Можно, однако, усовершенствовать это уравнение так, чтобы оно не только правильно описывало свойства реальных газов при любых давлениях, но и описывало также, с определенным приближением, свойства жидкостей и фазовый переход из газообразного состояния в жидкое.

Для этого нужно, очевидно, отказаться от представления о газовых молекулах как о лишенных размеров материальных точках и от предположения, что силы взаимодействия между молекулами отсутствуют. Если принять, что в действительности межмолекулярные силы существуют и что молекулы обладают определенными размерами, и внести в уравнение Клапейрона соответствующие поправки, то можно надеяться получить новое уравнение состояния реальных газов, которое будет в лучшем согласии с опытными фактами.

Такое улучшенное уравнение состояния, в котором учтены как конечные размеры молекул, так и силы взаимодействия между ними, было в 1873 г. предложено Ван-дер-Ваальсом и носит его имя.

Нужно сразу же отметить, что уравнение состояния реальных газов, к рассмотрению которого мы приступаем, — тоже приближенное, потому что не существует способа точного вычисления сил взаимодействия между молекулами.

**Учет сил отталкивания между молекулами.** В уравнении состояния идеальных газов

$$pV = RT, \quad (65.1)$$

написанном для 1 моля, под  $V$  подразумевается объем сосуда, в котором заключен газ. В то же время это тот объем, который доступен для каждой из молекул газа, движущейся в этом объеме. Когда идет речь об идеальном газе, состоящем из частиц-точек, нет разницы между понятиями «объем сосуда» и «объем, доступный для каждой молекулы», потому что молекулы-точки не мешают друг другу двигаться. В действительном же газе не весь объем сосуда находится в распоряжении молекул, так как каждая молекула занимает определенную часть объема сосуда и эта часть недоступна для всех других.

Чтобы учесть это обстоятельство, нужно из объема сосуда вычесть ту его часть, которая недоступна для движения молекул. Обозначим ее через  $b$ . Тогда уравнение (65.1) примет вид:

$$p(V - b) = RT. \quad (65.2)$$

Введенная таким образом поправка  $b$  представляет собой тот предельный объем, который занял бы газ при бесконечно большом давлении. Действительно, переписав (65.2) в виде:

$$p = \frac{RT}{V-b}, \quad (65.3)$$

находим, что при  $p = \infty$  объем  $V = b$ .

**Вычисление постоянной  $b$ .** Введением в уравнение состояния постоянной  $b$  мы учли то обстоятельство, что молекулы газа не могут сблизиться друг с другом до расстояния, равного нулю (даже при бесконечно большом давлении). Фактически здесь принимается во внимание существование сил отталкивания между молекулами, которые и мешают молекулам приближаться друг к другу на расстояние, меньшее некоторого минимального. Оно, это минимальное расстояние, и определяет то, что называется размером молекулы. Значит, учет размеров молекул фактически означает в то же время учет сил отталкивания между частицами газа, а постоянная  $b$ , введенная в уравнение состояния, может рассматриваться как характеристика этих сил.

Если сделать определенные предположения о структуре молекул и о характере действующих между ними сил, то можно вычислить значение постоянной  $b$ , т. е. величину той части объема сосуда,

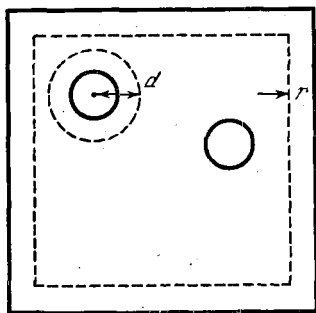


Рис. 84.

которая оказывается недоступной для любой молекулы, так как она занята всеми остальными. Проще всего это сделать, если предположить, что молекулы являются твердыми шариками.

Представим себе сосуд в форме куба, объем которого  $V$  равен объему, занимаемому при данных давлении и температуре молекул газа (рис. 84). Сторона куба равна, очевидно,  $\sqrt[3]{V}$ . Пусть диаметр молекулы равен  $d$ , а радиус  $r = d/2$ .

Допустим, что сначала в нашем сосуде содержится всего одна молекула.

Для ее движения (точнее — для движения ее центра) доступен весь объем сосуда, за вычетом слоя толщиной  $r$ , прилегающего к стенкам, так как центр молекулы не может приблизиться к стенке на расстояние, меньшее чем  $r$  (на рис. 84 этот слой отделен пунктирной линией). Это значит, что наша молекула может двигаться в объеме куба со стороной на  $d$  меньшей, чем сторона действительного куба — сосуда. Объем этот равен:

$$(\sqrt[3]{V} - d)^3.$$

Введем теперь в сосуд вторую молекулу (именно этот момент и изображен на рис. 84). Центр любой из имеющихся теперь в сосуде двух молекул для своего движения имеет в своем распоряжении тот же объем, что и раньше, но за вычетом дополнительного объема, ставшего недоступным из-за присутствия второй молекулы. На рис. 84 пунктиром показан объем, окружающий каждую молекулу, в пределы которого не может попасть центр ее партнера. Этот объем равен  $\frac{4}{3}\pi d^3$ . Следовательно, для любой из двух молекул оказывается доступным объем, равный

$$(\sqrt[3]{V} - d)^3 - \frac{4}{3}\pi d^3.$$

Если ввести в сосуд еще и третью молекулу, то для любой из трех частиц, находящихся теперь в сосуде, свободным для движения будет объем

$$(\sqrt[3]{V} - d)^3 - 2 \cdot \frac{4}{3}\pi d^3.$$

Наконец, когда в сосуде окажутся все  $N_0$  молекул ( $N_0$  — число Авогадро), составляющих один моль, каждая из них будет иметь возможность двигаться в объеме

$$(\sqrt[3]{V} - d)^3 - N_0 \frac{4}{3}\pi d^3. \quad (65.4)$$

При этом расчете мы, однако, не учли того обстоятельства, что в каждом акте сближения (столкновения) участвуют две молекулы. Для каждой из них существенна не вся запретная сфера, окружающая вторую участницу сближения, а только та ее половина (полусфера), которая обращена к ней. Если применить это соображение к любой паре из всех  $N_0$  молекул, то в выражении (65.4) мы должны будем вместо  $N_0$  написать  $N_0/2$ . Тогда свободным для движения любой молекулы окажется такой объем:

$$V' = (\sqrt[3]{V} - d)^3 - \frac{N_0}{2} \frac{4}{3}\pi d^3.$$

Если, как это всегда, конечно, бывает,  $d \ll \sqrt[3]{V}$  (здесь  $\sqrt[3]{V}$  — сторона сосуда,  $d$  — диаметр молекулы), то, пренебрегая  $d$  по сравнению с  $\sqrt[3]{V}$ , получим:

$$V' = V - N_0 \frac{2}{3}\pi d^3 = V - N_0 \frac{16}{3}\pi r^3.$$

Это и есть та величина  $V - b$ , которую мы поставили вместо  $V$  в уравнение состояния (65.2). Следовательно,

$$b = \frac{16}{3}\pi r^3 N_0.$$

Значит, поправка на объем молекул равна не объему самих молекул, а учетверенному значению этой величины.

Мы получили этот результат, считая молекулы твердыми шариками. Нужно отметить, что такое представление является грубым приближением. Это видно из того, что при стремлении давления к бесконечности объем газа должен стремиться к значению  $b$ , как мы это видели выше. Но при этом молекулы должны быть, очевидно, «упакованы» максимально плотно. При такой упаковке молекулы-шарики в самом деле занимают объем больший, чем сумма объемов всех шариков (за счет промежутков между ними). Но из геометрических соображений следует, что отношение объема, занятого всей совокупностью шариков, к их «чистому» объему равно  $\frac{6}{\pi\sqrt{2}}$ , т. е.

меньше двух, тогда как наш расчет показывает, что это отношение равно четырем. Тем не менее при не слишком больших давлениях наш расчет дает приблизительно правильный результат.

**Учет сил притяжения между молекулами.** Кроме сил отталкивания, которые уже учтены введением поправки  $b$ , существуют и силы притяжения между молекулами. Эти силы приводят к тому, что давление, оказываемое молекулами газа на любую площадку, например на стенки сосуда, будет при прочих равных условиях меньше, чем в случае идеального газа.

Действительно, любая молекула, находящаяся вблизи стенки сосуда, где она с одной стороны имеет больше «соседей», чем с другой, испытывает результирующую силу со стороны остальных молекул, и сила эта направлена внутрь газа. Благодаря этому давление на стенку сосуда станет меньше на некоторую величину  $\Delta p$ , так что вместо выражения (65.4) мы получим для давления формулу:

$$p = \frac{RT}{V-b} - \Delta p, \quad \text{или} \quad p + \Delta p = \frac{RT}{V-b}.$$

Силы притяжения между молекулами стремятся сблизить их между собой. Но точно таким же образом действует и внешнее давление  $p$ .

Нетрудно установить, от чего должно зависеть это добавочное давление (или, что то же, уменьшение давления на стенку).

Давление, которое испытывает пристенный слой со стороны молекул газа, равно силе, действующей на все молекулы на единице поверхности слоя. Очевидно, что эта сила пропорциональна плотности молекул  $n$ . С другой стороны, число молекул в пристенном слое, испытывающих силу притяжения, также пропорционально  $n$ . Следовательно,  $\Delta p \sim n^2$ . Так как  $n$  обратно пропорционально объему, занимаемому молем газа, то  $\Delta p = a/V^2$ , где  $V$  — молярный объем газа и  $a$  — коэффициент пропорциональности, численное значение которого зависит от характера сил притяжения между моле-

кулами. В настоящее время нет способа вычисления этого коэффициента.

Таким образом, выражение для давления газа с учетом сил притяжения между молекулами можно теперь написать в виде:

$$p + \frac{a}{V^2} = \frac{RT}{V-b},$$

отсюда

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V-b) = RT. \quad (65.5)$$

Это уравнение, связывающее давление, объем и температуру газа, является уравнением состояния реального газа. В нем учтены как силы притяжения (поправочный член  $a/V^2$ ), так и силы отталкивания (поправка  $b$ ) между молекулами. Оно называется *уравнением Ван-дер-Ваальса*. Как мы увидим, это уравнение довольно хорошо объясняет основные опытные факты, касающиеся реальных газов, изложенные в предыдущих параграфах.

Уравнение (65.5) относится к одному молю газа. Для произвольного количества газа оно принимает вид:

$$\left(p + \frac{M^2}{\mu^2} \frac{a}{V^2}\right) \left(V - \frac{M}{\mu} b\right) = \frac{M}{\mu} RT. \quad (65.6)$$

Здесь  $M$  — масса газа,  $\mu$  — его молекулярный вес,  $V$  — объем, занимаемый газом.

Коэффициент  $a$  в выражении для поправки к давлению и поправка  $b$  считаются постоянными величинами, численные значения которых различны для различных газов, так что уравнение (65.5) не является универсальным в такой мере, как уравнение Клапейрона.

Постоянная  $b$  измеряется, очевидно, в единицах объема. Размерность же константы  $a$  определяется тем, что величина  $a/V^2$  должна иметь размерность давления. Поэтому  $a$  измеряется в системе СИ в единицах  $\text{Н} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{м}^6$ , т. е. в  $\text{Н} \cdot \text{м}^4$ , а в системе СГС — в  $\text{дин} \cdot \text{см}^4$ . Иногда  $a$  измеряют также в  $\text{атм} \cdot \text{см}^6$ .

## § 66. Изотермы Ван-дер-Ваальса

Уравнение Ван-дер-Ваальса после несложных преобразований можно привести к виду:

$$pV^3 - (bp + RT)V^2 + aV - ab = 0.$$

Разделив обе части этого равенства на  $p$ , получим:

$$V^3 - \left(b + \frac{RT}{p}\right)V^2 + \frac{a}{p}V - \frac{ab}{p} = 0. \quad (66.1)$$

Это уравнение третьей степени относительно объема  $V$  и оно поэтому имеет три корня. Это значит, что при данных значениях

температуры и давления могут быть три значения молярного объема или, что то же самое, три значения плотности газа.

Три корня уравнения третьей степени могут быть либо все вещественные, либо два из них мнимые и один вещественный. В частном случае, при соответствующих значениях коэффициентов уравнения, все три вещественных корня могут быть равны друг другу (кратные корни); в этом случае левая часть уравнения является точным кубом.

Мнимые корни уравнения Ван-дер-Ваальса не могут иметь физического смысла, и мы ими интересоваться не будем.

Чтобы выяснить смысл корней уравнения Ван-дер-Ваальса, проще всего рассмотреть изотермы уравнения (65.5), т. е. зависимость давления  $p$  от молярного (или удельного) объема  $V$  при постоянной температуре, и сравнить их с изотермами, полученными опытным путем.

В отличие от изотермы идеального газа, представляющей собой гиперболу, изотерма, соответствующая уравнению (65.5), которую

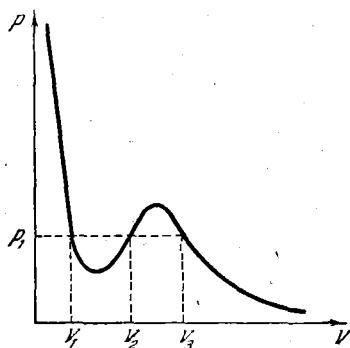


Рис. 85.

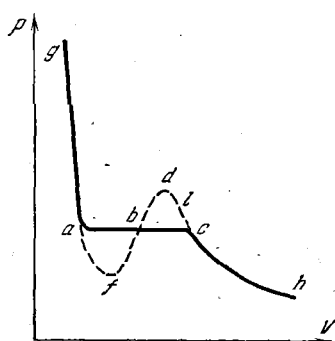


Рис. 86.

мы будем называть *изотермой Ван-дер-Ваальса*, имеет вид, представленный на рис. 85. Эта кривая, являющаяся графическим изображением уравнения третьей степени, имеет максимум и минимум, так что данному значению давления, например  $p_1$ , соответствуют три значения молярного объема —  $V_1$ ,  $V_2$  и  $V_3$ . Естественно считать, что минимальному из этих трех значений объема (максимальной плотности) соответствует *жидкое состояние*, а максимальному — *газообразное*. Остается выяснить смысл третьего состояния с объемом  $V_2$ .

Между изотермой Ван-дер-Ваальса и опытной изотермой имеется существенное различие, как это видно из рис. 86, на котором в произвольном масштабе изображены: сплошной линией — характерный вид опытной изотермы, пунктиром — изотерма Ван-дер-Ваальса. Сразу видно, что вместо прямолинейного горизонтального участ-

ка *abc* изотерма Ван-дер-Ваальса имеет в этой области характерный завиток с максимумом и минимумом.

Это важное различие легко, однако, объясняется при правильном анализе изотермы.

Прежде всего отметим, что участки *hc* и *ag* изотермы Ван-дер-Ваальса совпадают (по крайней мере качественно) с соответствующими участками опытной изотермы. Напомним, что участок *hc* соответствует газообразному состоянию, а участок *ag* — жидкости. Следовательно, из уравнения Ван-дер-Ваальса непосредственно следует существование двух фаз вещества. Почему же на опыте не наблюдается третья фаза, изображаемая, например, точкой *b* на изотерме Ван-дер-Ваальса?

Легко видеть, что состояния, отвечающие точкам на участке кривой *fbd*, не могут существовать, так как этому участку соответствует необычная зависимость объема от давления: с увеличением давления объем не уменьшается, а растет. Ясно, что в природе не существуют и не могут существовать такие вещества, которые при росте давления увеличивали бы свой объем, т. е. уменьшали бы свою плотность. Состояния вещества с такими странными свойствами неизбежно должны быть крайне неустойчивым.

Действительно, представим себе, что такое состояние каким-то образом реализовано, и пусть в какой-либо части такого вещества по случайным причинам сколь угодно мало увеличилось давление. Такие случайные небольшие изменения не только возможны, но и неизбежны. Тогда это увеличение давления должно вызвать увеличение объема, которое в свою очередь приведет к еще большему росту давления, и т. д., пока вещество не перейдет в состояние, отвечающее точке *d*, начиная с которого зависимость объема от давления становится качественно нормальной.

По тем же причинам сколь угодно малое случайное уменьшение давления вызовет самопроизвольный переход вещества в состояние, соответствующее точке *f*.

Таким образом, нет ничего удивительного в том, что возможные по уравнению Ван-дер-Ваальса состояния, отвечающие участку *fbd*, в действительности не наблюдаются. Что касается состояний, соответствующих участкам изотермы *cd* и *af*, то, хотя они и не являются в такой степени неустойчивыми, но они, однако, менее устойчивы, чем состояния, отвечающие участку *abc*. Эти состояния могут быть даже осуществлены, но только при особых условиях.

Вещество, состояния которого соответствуют точкам участка кривой *cd* (см. рис. 86), находится в газообразном состоянии потому, что участок *cd* является продолжением ветви изотермы *hc*. Но давление газа (пара) в любом из этих состояний выше упругости насыщенного пара при той же температуре, что противостоит естественности.

Это своеобразное состояние вещества действительно наблюдается, например, при быстром охлаждении закрытого сосуда с воздухом,



содержащим водяные пары. Необходимо только тщательно очистить воздух от следов пыли и позаботиться о том, чтобы в нем не было электрических зарядов. При этих условиях, несмотря на охлаждение и, следовательно, уменьшение упругости насыщенных паров воды, последние в течение довольно длительного времени не конденсируются, оставаясь в газообразном состоянии. Это состояние и соответствует точкам на участке  $cd$ , когда пар находится в *пересыщенном* состоянии, т. е. когда количество его больше, чем необходимо для того, чтобы он был насыщенным. Такой пар поэтому и называется *пересыщенным* или *переохлажденным*. В конце концов через некоторое время на стенках сосуда все-таки появятся капли воды, свидетельствующие о том, что пересыщенный пар распался на воду и насыщенный пар при данной, более низкой температуре. В дальнейшем будет объяснено, почему состояние пересыщенного пара менее устойчиво, чем состояние насыщенного пара в смеси с жидкостью.

Что касается состояний вещества, характеризуемых точками участка  $af$  изотермы Ван-дер-Ваальса, то эти состояния практически еще труднее реализовать, опять-таки вследствие их малой устойчивости.

Точки на этом участке отвечают жидкому состоянию — участок  $af$  является продолжением ветви  $ag$ . Часто это состояние вещества называют *перегретой жидкостью*. Название это нельзя считать удачным, так как перегретой жидкостью принято называть жидкость в открытом сосуде, нагретую выше температуры кипения, но не кипящую. Но при этом жидкость свободно испаряется, т. е. меняется ее масса. Нас же здесь интересует поведение *определенной массы* (например, одного моля) жидкости или пара, находящейся в закрытом сосуде, когда о кипении говорить нельзя.

Состояния, соответствующие участкам  $cd$  и  $af$ , в отличие от *нестабильных* состояний участка  $fbd$ , называются *метастабильными*.

Таким образом, различие между изотермой Ван-дер-Ваальса и опытной изотермой находит свое объяснение: состояния, отвечающие корню  $V_2$  уравнения состояния, не наблюдаются на опыте из-за их неустойчивости или метастабильности. При данной температуре (для данной изотермы) только при одном определенном значении давления, а именно, при давлении насыщенного пара, этому корню соответствует устойчивое состояние — состояние пара, находящегося в равновесии с жидкостью, т. е. двухфазное состояние.

Из уравнения состояния Ван-дер-Ваальса нельзя определить положение горизонтального участка опытной кривой относительно максимума и минимума кривой Ван-дер-Ваальса. Это значит, что нельзя определить величину равновесного давления насыщенного пара при данной температуре. Это, однако, можно сделать из общих термодинамических соображений. Как было показано Максвеллом, если представить себе переход из состояния  $A$  в состояние  $B$  (рис. 87),

то независимо от того, будет ли он совершен по однофазной кривой  $ACdB$  или по двухфазной прямой  $AB$ , он должен сопровождаться одной и той же работой. Так как работа на диаграмме в координатах  $p, V$  равна площади под соответствующими участками диаграммы, то площадь под кривой  $ACdB$  должна быть равна площади под прямой  $AB$ . Отсюда очевидно, что прямая  $AB$  расположена так, чтобы площади заштрихованных косыми линиями областей были бы равны друг другу (см. рис. 87).

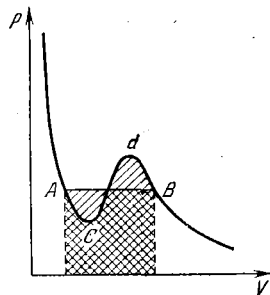


Рис. 87.

Значение уравнения Ван-дер-Ваальса не ограничивается тем, что оно описывает факт существования двух фаз вещества — жидкой и газообразной, в которых может находиться вещество. Как мы сейчас увидим, из уравнения Ван-дер-Ваальса непосредственно следует и такой важный факт, как существование критической температуры и критического состояния.

### § 67. Критическая температура и критическое состояние

В предыдущем параграфе мы рассмотрели изотерму Ван-дер-Ваальса при некоторой произвольной температуре. Посмотрим теперь, как изменяются эти изотермы с изменением температуры.

Общий характер изменения изотерм Ван-дер-Ваальса с температурой виден на рис. 88 (по оси абсцисс отложен удельный объем), на котором представлен в качестве примера ряд изотерм для углекислоты. Они рассчитаны при значениях констант  $a$  и  $b$ , взятых из опыта:

$$a = 3,6 \cdot 10^{-6} \text{ атм} \cdot \text{м}^6/\text{моль}, \quad b = 42,8 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}.$$

Ниже будет показано, как определяются экспериментально эти константы.

Из кривых рис. 88 видно, что по мере повышения температуры изотермы располагаются выше, что естественно, и, кроме того, максимумы и минимумы изотерм сближаются как по оси абсцисс (уменьшается разность между отвечающими им объемами), так и по оси ординат (уменьшается соответствующая разность давлений). Наконец, при вполне определенной температуре (на рис. 88 при  $31,4^\circ\text{C}$ ) максимум и минимум изотермы сливаются, вырождаясь в точку перегиба при значениях  $V = 0,94 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{моль}$  и  $p = 73 \text{ атм}$ . Это значит, что при повышении температуры постепенно уменьшается различие между тремя значениями объема, соответствующими одному и тому же значению давления, т. е. уменьшается различие между тремя корнями уравнения Ван-дер-Ваальса.

При определенной температуре  $T_k$  все три значения объема сливаются (корни уравнения становятся кратными). При этой температуре исчезает, следовательно, различие между различными состояниями вещества. Это, очевидно, и есть критическая температура, существование которой,

как мы видели, является характерным свойством вещества.

Нетрудно вычислить значение критической температуры  $T_k$  и соответствующие ей значения двух других критических параметров — критического объема  $V_k$  и критического давления  $p_k$ .

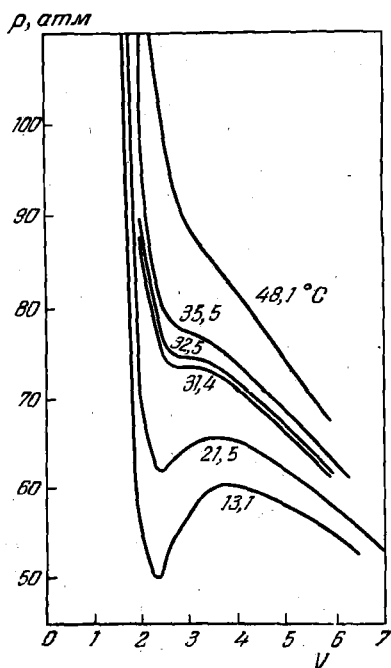
Действительно, левая часть уравнения Ван-дер-Ваальса (66.1) при значениях  $T = T_k$  и  $p = p_k$ , т. е. выражение

$$V^3 - \left(b + \frac{RT_k}{p_k}\right) V^2 + \frac{a}{p_k} V - \frac{ab}{p_k},$$

должно быть точным кубом и, значит, его можно представить в виде:

$$\begin{aligned} V^3 - \left(b + \frac{RT_k}{p_k}\right) V^2 + \frac{a}{p_k} V - \frac{ab}{p_k} = \\ = V^3 - 3V_k V^2 + 3V_k^2 V - V_k^3. \end{aligned} \quad (67.1)$$

Рис. 88.



Это равенство тождественно выполняется, если коэффициенты при одинаковых степенях  $V$  в обеих его частях равны между собой:

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

Решив эту систему уравнений, получаем значения критических параметров, выраженные через константы  $a$  и  $b$ :

$$p_k = \frac{a}{27b^2}, \quad V_k = 3b, \quad T_k = \frac{8a}{27Rb}. \quad (67.2)$$

Эти же результаты и некоторые другие выводы можно получить из более детального математического анализа уравнения Ван-дер-Ваальса. Для этого напишем его в виде:

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}. \quad (67.3)$$

Найдем, прежде всего, значения объема, соответствующие максимуму и минимуму на изотерме Ван-дер-Ваальса. В обеих этих точках первая производная от давления по объему равна нулю:

$$\frac{\partial p}{\partial V} = 0.$$

Дифференцируя равенство (67.3) и приравнявая производную нулю, получаем:

$$\frac{\partial p}{\partial V} = -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3} = \frac{2a}{(V-b)^2} \left[ \frac{(V-b)^2}{V^3} - \frac{RT}{2a} \right]. \quad (67.4)$$

Отсюда ясно, что условие  $\frac{\partial p}{\partial V} = 0$  выполняется при

$$\frac{(V-b)^2}{V^3} = \frac{RT}{2a}. \quad (67.5)$$

Это равенство представляет собой кубическое уравнение. Из этого следует, что при любом  $T$ , т. е. для всякой изотермы, существуют три значения  $V$ , при которых она проходит через максимум или минимум. Одно из этих значений соответствует, очевидно, минимуму, другое — максимуму на изотерме; в их существовании мы убедились при непосредственном построении изотерм. Что касается третьего значения, т. е. третьего экстремума, то он лежит в области  $V < b$  и поэтому не имеет физического смысла.

Покажем теперь, что при некотором значении температуры  $T = T_k$  максимум и минимум изотермы сливаются и в точке их слияния кривая имеет точку перегиба, т. е. что в этой точке и вторая производная обращается в нуль.

Для этого найдем значение второй производной  $\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}$  в точках, где первая производная равна нулю. Вторая производная  $p$  по  $V$  равна:

$$\frac{\partial^2 p}{\partial V^2} = \frac{2RT}{(V-b)^3} - \frac{6a}{V^4}. \quad (67.6)$$

В точках, где  $\frac{\partial p}{\partial V} = 0$ , выполняется условие (67.5). Подставим теперь в (67.6) значение  $T$  из (67.5). Тогда получаем:

$$\left( \frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \right)_{RT} = \frac{(V-b)^2}{2a} = \frac{2a(3b-V)}{V^4(V-b)}. \quad (67.7)$$

Отсюда следует, что  $\frac{\partial^2 p}{\partial V^2} = 0$  при  $V = 3b = V_k$ .

Если подставить это значение  $V$  в (67.5), то для  $T$  в точке перегиба получим:  $T = \frac{8a}{27Rb} = T_k$ .

Таким образом, при

$$T = T_k = \frac{8a}{27Rb} \quad \text{и} \quad V = V_k = 3b$$

изотерма Ван-дер-Ваальса имеет точку перегиба, в которой

$$\frac{\partial p}{\partial V} = 0 \quad \text{и} \quad \frac{\partial^2 p}{\partial V^2} = 0.$$

Очевидно, что  $T_k = 8a/27Rb$  и является критической температурой.

Из уравнения (67.4) следует, что при  $T > T_k$  производная  $\frac{\partial p}{\partial V} < 0$  при всех условиях, потому что при  $T = T_k$  выражение в скобках в правой части (67.4) равно нулю. Это значит, что выше критической температуры  $T_k$  изотерма является монотонно убывающей кривой (производная всегда отрицательная).

Значение критического давления  $p_k$  получается из самого уравнения Ван-дер-Ваальса, если в него подставить найденные значения  $T_k$  и  $V_k$ :

$$p_k = \frac{a}{27b^2}.$$

Таким образом, мы получили другим путем формулы (67.2) для критических параметров.

Подобным путем можно найти изменение расстояния между максимумом и минимумом при переходе от одной изотермы к другой. Для этого достаточно получить уравнение кривой, проходящей через максимумы и минимумы изотерм. Она изображена

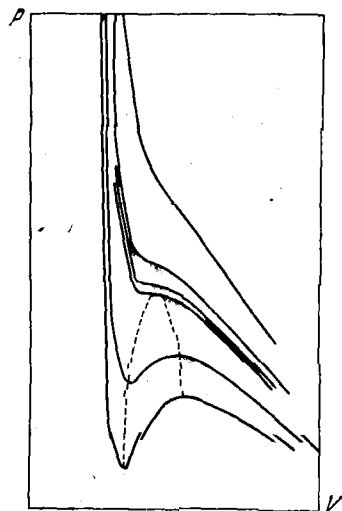


Рис. 89.

пунктиром на рис. 89 (как мы видели выше, эта кривая отделяет область двухфазных состояний).

Очевидно, что точки этой кривой должны одновременно удовлетворять уравнению Ван-дер-Ваальса

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

и уравнению (67.5). Исключив из этих двух уравнений  $T$ , получим интересное нас уравнение:

$$p = \frac{a(V-2b)}{V^3}.$$

Это и есть уравнение кривой, проходящей через максимумы и минимумы изотерм. Максимум этой кривой найдем, если возьмем производную по  $V$  и приравняем ее нулю:

$$\frac{\partial p}{\partial V} = \frac{2a(3b - V)}{V^4} = 0. \quad (67.8)$$

Отсюда

$$V = 3b = V_k,$$

т. е. максимум пунктирной кривой совпадает с точкой перегиба критической изотермы, которая, как мы знаем, соответствует значению  $V_k = 3b$ .

Отметим, в заключение, что в критической точке сжимаемость вещества равна бесконечности. Действительно, сжимаемость

$$\chi = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p}.$$

Но так как в критической точке  $\frac{\partial p}{\partial V} = 0$ , то  $\frac{\partial V}{\partial p} = \infty$ , а значит  $\chi$  равна  $\infty$ .

## § 68. Экспериментальное определение констант уравнения Ван-дер-Ваальса

Значения констант  $a$  и  $b$  могут быть вычислены при помощи уравнений (67.2), связывающих эти константы с критическими параметрами, которые, в свою очередь, определяются из опытов, описанных в § 64. Способ этот не отличается точностью, в частности потому, что именно вблизи критической температуры уравнение Ван-дер-Ваальса недостаточно точно выполняется.

Более точный способ определения констант  $a$  и  $b$  заключается в измерении зависимости давления газа от температуры при постоянном объеме. Для этого достаточно поместить исследуемый газ в закрытый сосуд известного объема  $V_0$ , снабженный манометром, и измерять давление этого газа при различных температурах. Получив из этих опытов кривую  $p = f(T)$ , находим величину

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V.$$

(Индекс  $V$  при частной производной означает, что объем газа поддерживается постоянным.) Из уравнения Ван-дер-Ваальса следует, что

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V - b}.$$

( $R$  — универсальная газовая постоянная). Отсюда

$$b = V - \frac{R}{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V}. \quad (68.1)$$

Постоянная же  $a$  определяется из уравнения Ван-дер-Ваальса после подстановки в него полученного значения  $b$  из (68.1):

$$a = V^2 \left[ T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right]. \quad (68.2)$$

Напомним, что в приведенных формулах величина  $V$  означает молярный объем:

$$V = V_0 \mu / M,$$

где  $V_0$  — объем сосуда,  $M$  — масса газа, помещенного в сосуд, которая должна быть определена взвешиванием,  $\mu$  — его молекулярный вес.

Указанный опыт надо производить при достаточно высоком давлении газа, чтобы уже наблюдалось заметное отклонение от закона Гей-Люссака, согласно которому

$$\frac{\partial p}{\partial T} = \frac{R}{V}.$$

Другими словами, опыт нужно вести при таких давлениях, при которых величина  $b$  составляет уже заметную долю от  $V$ .

### § 69. Сравнение уравнения Ван-дер-Ваальса с данными опыта

Несмотря на то, что уравнение Ван-дер-Ваальса правильно описывает основные явления, связанные с изменением плотности газов при изменении давления и температуры, и взаимные переходы жидкости и газа, существуют также и важные отступления от этого уравнения. Это относится прежде всего к количественному сравнению теории с опытом.

Прежде всего, константы  $a$  и  $b$ , входящие в уравнение Ван-дер-Ваальса, оказываются вовсе не константами. Как показывают опыты, описанные в предыдущем параграфе,  $a$  и  $b$  зависят от температуры; это видно, например, из табл. 14, составленной для аргона. Между тем по смыслу уравнения Ван-дер-Ваальса  $a$  и  $b$  должны быть постоянными, характерными для данного вещества величинами.

С этим связано и отличие изотерм, полученных на опыте, от вычисленных по уравнению Ван-дер-Ваальса. Можно, конечно, подобрать постоянные  $a$  и  $b$  так, чтобы при каком-то одном значении температуры теоретическая и опытная изотермы совпали,

Но тогда изотермы для всех других значений температуры окажутся несовпадающими.

Таблица 14

Зависимость констант  $a$  и  $b$  аргона от температуры

Температура, К	$a$ , кг·м <sup>3</sup> /с <sup>2</sup>	$b \cdot 10^6$ , м <sup>3</sup> /моль	Температура, К	$a$ , кг·м <sup>3</sup> /с <sup>2</sup>	$b \cdot 10^6$ , м <sup>3</sup> /моль
424	0,192	61,0	466	0,169	51,0
430	0,187	59,5	486	0,160	48,0
436	0,184	58,0	506	0,153	45,0
446	0,179	55,5	526	0,147	43,0
456	0,174	53,0	546	0,142	41,0

Другое количественное расхождение между теоретическим уравнением и опытом связано со значениями критических параметров  $p_k$ ,  $V_k$  и  $T_k$ . Из формул (67.2) следует, что между этими величинами должно существовать универсальное соотношение, не зависящее от природы вещества:

$$\frac{RT_k}{p_k V_k} = \frac{8}{3} = 2,67.$$

Опыт же показывает, что хотя величина  $RT_k/p_k V_k$  приблизительно и постоянна для многих веществ, но равна она не 2,67, а приблизительно 3,7.

Наконец, вместо вытекающего из уравнения Ван-дер-Ваальса соотношения  $V_k = 3b$  опыт показывает, что значительно лучше выполняется равенство  $V_k = 2b$ .

Мы не будем здесь останавливаться на других недостатках уравнения Ван-дер-Ваальса. Из приведенных примеров достаточно ясно, что это уравнение лишь приближенно верно и оно пригодно лишь для грубых количественных оценок соотношений между параметрами, определяющими состояние реального вещества.

Мы не будем также приводить здесь многочисленные более точные уравнения состояния. Лучшее совпадение с опытом достигается в них тем, что вводится большее число постоянных (в уравнении Ван-дер-Ваальса таких постоянных две), физический смысл которых, однако, не столь ясен, как в уравнении Ван-дер-Ваальса.

В настоящее время принято описывать состояние реального газа более общим уравнением в виде ряда:

$$pV = RT + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \dots \quad (69.1)$$

(оно по существу представляет собой разложение выражения для давления по степеням  $1/V$ , т. е. плотности). Коэффициенты  $B, C, \dots$ ,



которые должны быть определены из опыта, называются *вириальными коэффициентами*. Они, вообще говоря, зависят от температуры.

Если в (69.1) ограничиться первыми двумя членами, то при  $B = b - \frac{a}{RT}$  и при условии  $\frac{b}{V} \ll 1$  уравнение (69.1) переходит в уравнение Ван-дер-Ваальса.

### § 70. Приведенное уравнение Ван-дер-Ваальса. Закон соответственных состояний

Изотермы, построенные при одной и той же температуре для разных газов, выглядят, конечно, по-разному, потому что константы  $a$  и  $b$  и связанные с ними критические величины  $p_k$ ,  $V_k$  и  $T_k$  различны для разных газов. Напомним, что изотермы идеальных газов не зависят от индивидуальных свойств газов (если изотермы строятся для одного моля).

Можно, однако, и для неидеальных газов написать уравнение изотермы так, чтобы оно не зависело от природы газа, т. е. было универсальным. Для этого нужно, чтобы параметры состояния газа находились в одинаковых отношениях к соответствующим критическим параметрам. Другими словами, любые газы с одинаковыми (или, как говорят, соответственными) отношениями

$$\frac{T}{T_k} = \theta, \quad \frac{p}{p_k} = \pi \quad \text{и} \quad \frac{V}{V_k} = \omega$$

будут описываться идентичными уравнениями. Безразмерные параметры  $\theta$ ,  $\pi$  и  $\omega$  называются *приведенными параметрами*.

Подставим в уравнение Ван-дер-Ваальса

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

вместо  $p$ ,  $V$  и  $T$  соответственно  $\pi p_k$ ,  $\omega V_k$  и  $\theta T_k$ , выразив  $p_k$ ,  $V_k$  и  $T_k$  по уравнениям (67.2). Тогда получим:

$$\left(\pi + \frac{3}{\omega^2}\right)\left(\omega - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3}\theta. \quad (70.1)$$

В этом уравнении не содержатся константы, характеризующие отдельное вещество. Поэтому оно является универсальным уравнением, справедливым для всех веществ.

Уравнение (70.1) называется *приведенным уравнением состояния*. Из него следует, что если вещества обладают *двумя* одинаковыми приведенными параметрами из трех, то и *третий* параметр тоже одинаков для этих веществ. Этот закон носит название *закона соответственных состояний*. Он выражает тот факт, что, изменяя масштаб, которым измеряются две из трех величин (например,

$p$  и  $V$ ), характеризующих состояние вещества, т. е. используя приведенные параметры, можно совместить изотермы всех веществ.

Закон соответственных состояний тоже является приближенным, хотя его точность несколько выше точности самого уравнения Ван-дер-Ваальса, ибо он не зависит от конкретного вида уравнения состояния.

С помощью закона соответственных состояний можно вычислить неизвестные изотермы различных газов, если известны их критические параметры и измерены изотермы других газов.

### § 71. Межмолекулярные силы взаимодействия в реальном газе

При изучении свойств идеального газа его частицы считались невзаимодействующими. Но при столкновениях, которые происходят и в идеальном газе, такое взаимодействие на самом деле существует. В идеальном газе оно имеет вполне определенный характер: между молекулами на очень малых расстояниях действуют силы отталкивания и этими силами определяется диаметр-частиц. Когда же центры молекул отделены друг от друга расстояниями, скольконибудь заметно превышающими диаметр, эти силы практически уже не проявляются и молекулы движутся свободно (прямолинейно и равномерно) на протяжении длины свободного пробега, т. е. до следующего столкновения.

Представление о молекулах как о твердых шариках, которым мы неоднократно пользовались, означает, что при расстояниях между их центрами, равных диаметру, сила отталкивания равна бесконечности, так что дальнейшее сближение невозможно, а когда расстояние между молекулами больше диаметра, между частицами идеального газа вообще никакие силы не действуют. Значит, в идеальном газе взаимодействия между частицами сводятся только к силам отталкивания на малых расстояниях.

В реальном газе эти силы отталкивания при малых расстояниях между молекулами, конечно, тоже действуют, но наряду с ними между молекулами реального газа действуют и силы притяжения, и мы учли их введением поправки к давлению в уравнении состояния. О реальном газе можно сказать, что его молекулы взаимодействуют на любых расстояниях; на которых они могут быть в таком газе. Этим реальный газ и отличается от идеального.

По природе своей силы взаимодействия между молекулами — это электрические силы, обусловленные тем, что атомы, а значит и молекулы, содержат электрически заряженные частицы — электроны и ядра. Так как заряды одинаковых знаков отталкиваются друг от друга, а противоположные по знаку заряды притягиваются, то само существование сил притяжения и отталкивания между молекулами легко объяснить.

Однако, как оказывается, силы взаимодействия между молекулами не могут быть описаны и рассчитаны только на основе законов электростатического взаимодействия зарядов. Смена отталкивания молекул на малых расстояниях их притяжением при увеличении расстояния лишь условно может быть описана как следствие одновременного существования двух видов сил. Вычисление сил взаимодействия между молекулами, и прежде всего их зависимости от расстояния между ними, возможно только с помощью квантовой механики.

Для разных веществ эти силы весьма различны. Именно поэтому так значительно различаются постоянные  $a$  и  $b$  уравнения Ван-дер-Ваальса и связанные с ними критические параметры, особенно критические температуры. Так, например, самые низкие критические температуры — у тех веществ, между частицами которых действуют самые малые силы притяжения (водород и гелий).

Как показывают теория и опыт, силы притяжения и силы отталкивания очень сильно зависят от расстояний между центрами молекул. Грубо приближенно можно считать, что как те, так и другие обратно пропорциональны некоторой степени расстояния  $R$  между молекулами:

$$F \sim \frac{1}{R^m}.$$

Различие между силами притяжения и отталкивания, помимо знака, заключается в значении показателя степени при  $R$ . Для сил притяжения (ван-дер-ваальсовых сил)  $m \approx 7$ , так что  $F \sim 1/R^7$ .

Для сил отталкивания  $m$  принимает значения от 9 до 15. И те и другие, следовательно, чрезвычайно быстро убывают с увеличением расстояния между молекулами, но силы отталкивания убывают особенно быстро. Они, значит, могут играть роль только при непосредственном сближении молекул. Именно поэтому модель твердого шарика и дает приближенно верные результаты.

## § 72. Теплоемкость неидеальных газов

Мы видели (§ 24, § 25), что для *идеальных* газов молярная (или удельная) теплоемкость не зависит ни от температуры, ни от объема, занимаемого газом. Это связано с тем, что внутренняя энергия  $U$  идеального газа не зависит от объема, занимаемого молекул (или единиц массы) этого газа, т. е. от плотности, и определяется только температурой. Но это верно только для идеального газа. Для неидеального газа, как и вообще для любого тела, внутренняя энергия  $U$  может зависеть не только от температуры, но и от объема, занимаемого данной массой газа (см. гл. VI, § 85). Это связано с тем, что в неидеальных газах внутренняя энергия складывается из *кинетической* энергии молекул, зависящей от температуры,

и *потенциальной* энергии, которая, конечно, зависит от взаимного расстояния между молекулами, т. е. от плотности.

Следовательно, для неидеальных газов внутренняя энергия  $U$  одного моля является функцией температуры  $T$  и занимаемого им объема  $V$ :

$$U = f(T, V).$$

В этом случае молярная теплоемкость

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

уже не может быть выражена простыми формулами (25.2), (25.3) или (27.2), (27.3).

Попытаемся вычислить теплоемкость неидеального газа. Подставим в (24.1) вместо  $dQ$  его выражение согласно первому началу термодинамики  $dQ = dU + dA$ , тогда

$$C = \frac{dU + p dV}{dT}.$$

Но теперь изменение внутренней энергии  $dU$  складывается из двух частей: 1) части, зависящей только от изменения температуры при неизменном объеме, которую мы обозначим  $(dU)_v$ , и 2) части  $(dU)_T$ , зависящей только от изменения объема при неизменной температуре. Очевидно, что

$$(dU)_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v dT,$$

где  $\left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$  — это изменение внутренней энергии, приходящееся на единицу изменения температуры при постоянном объеме. Точно так же

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

Следовательно,

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

Соответственно, теплоемкость  $C$

$$C = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \frac{dV}{dT}. \quad (72.1)$$

Выражение (72.1) для теплоемкости является *общим*, пригодным для всех изотропных тел. Оно отличается от полученного ранее выражения для теплоемкости идеальных газов (25.2) тем, что в него входит слагаемым величина  $\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \frac{dV}{dT}$ , которая для идеаль-

ного газа равна нулю, ибо  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ . Для теплоемкости при постоянном объеме  $C_V$  из (72.1) получается известное уже выражение:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad (dV = 0). \quad (72.2)$$

Теплоемкость же при постоянном давлении

$$C_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = C_V + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \quad (72.3)$$

Все величины, входящие в правую часть (72.3), могут быть измерены на опыте, кроме величины  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ , которая на опыте не измеряется.

Однако можно показать (это будет сделано в гл. VI), что величина  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ , характеризующая изменение внутренней энергии с изменением объема (плотности), простым соотношением связана с изменением давления, вызванным нагреванием газа при неизменном объеме, которое легко измеряется. Оказывается, что

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p.$$

Подставив это выражение в (72.3), получаем:

$$C_p = C_V + T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \quad (72.4)$$

и соответственно

$$C_p - C_V = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p.$$

Как и следовало ожидать, для идеального газа

$$T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = R,$$

что непосредственно следует из уравнения  $pV = RT$ . Для *неидеальных* газов разность теплоемкостей  $C_p - C_V$  может существенно отличаться от  $R$ .

## Глава VI

### ЭЛЕМЕНТЫ ТЕРМОДИНАМИКИ

#### § 73. Равновесные состояния

Кинетическая теория газов хорошо объясняет многие явления в идеальных газах, в которых движения молекул из-за малости сил взаимодействия между ними могут считаться свободными. В тех случаях, когда силами взаимодействия пренебречь нельзя, как, например, в реальных газах, теория значительно менее точно описывает происходящие в них явления. Это объясняется тем, что в большинстве случаев детальная картина молекулярных движений не известна, так как не удастся учесть достаточно точно все силы, действующие на молекулы. Ведь любая молекулярная система состоит из огромного числа взаимодействующих между собой, непрерывно движущихся и изменяющих свое взаимное расположение частиц. При таких условиях точное знание сил, действующих в любой момент времени на молекулы, а значит и их движений, невозможно. Нельзя поэтому теоретически определить и связь между молекулярными движениями и свойствами вещества.

Тем не менее ряд свойств вещества, многие явления в нем, могут быть изучены и без детального знания механизма молекулярных движений, если пользоваться только макроскопическими величинами, т. е. величинами, характеризующими вещество в целом, но не имеющими смысла в применении к отдельным частицам. К числу таких величин относятся прежде всего давление и температура. Как мы уже видели раньше, эти величины имеют смысл только по отношению к совокупности очень большого числа частиц. Нельзя говорить о давлении или температуре одной молекулы. Это следует уже из того, что обе эти величины определяются средней кинетической энергией частиц.

С аналогичным положением мы встречались в механике. При решении ряда задач, относящихся к чисто механическому движению, часто бывает трудно определить те основные параметры, которые характеризуют это движение, т. е. координаты и импульсы

отдельных тел системы в любой момент времени. В этих случаях на помощь приходят общие законы, относящиеся ко всей системе в целом. Такими законами являются законы сохранения энергии и импульса. Ими можно пользоваться, не зная детально характера взаимодействия тел и их движения, потому, что эти законы справедливы для любых движений и любых взаимодействий.

Подобно этому при изучении тех свойств вещества, которые связаны с тепловыми движениями частиц, также пользуются некоторыми общими законами, справедливыми всегда, независимо от характера движений молекул, взаимодействия между ними, структуры вещества. Эти общие законы относятся к энергии, ее изменениям и к связанным с ней величинам.

Часть физики, занимающаяся изучением общих свойств вещества, связанных с тепловым движением в условиях равновесия, называется *термодинамикой*.

Особое положение термодинамики в физике связано с тем, что по причинам, о которых речь будет ниже, любая форма энергии при ее превращениях в конце концов переходит в энергию тепловых движений. Если, например, в процессе механического движения энергия тела или системы тел уменьшается из-за действия сил трения, то это происходит потому, что она переходит в тепло — трущиеся тела нагреваются. В тепло переходит и энергия электрического тока, энергия света, энергия химических реакций и т. д. Любой вид энергии в процессе превращений может пройти через многие формы энергии, но конечным результатом всех таких превращений непременно явится энергия тепловая.

Наибольший практический интерес имеет превращение механической энергии в тепловую и обратный процесс получения механической работы за счет тепловой энергии. Этот вопрос мы разберем наиболее подробно.

Но прежде чем приступить к этому вопросу и к формулировке законов термодинамики, необходимо уделить некоторое внимание важному вопросу о *равновесии* — понятию, которое вводится в термодинамику подобно тому, как это делается и в механике.

В механике равновесием называется такое состояние тела, при котором оно находится в покое (разумеется, относительно какой-то системы координат). В термодинамике понятие равновесия несколько более широкое.

*Система находится в термодинамическом равновесии, если макроскопические величины, определяющие ее состояние, остаются постоянными* (и, добавим, равными своим средним значениям). В первую очередь это относится к давлению и температуре. В состоянии равновесия не могут поэтому происходить такие явления, как теплопроводность, диффузия, химические реакции, фазовые переходы.

Но термодинамическое равновесие (его иногда называют также *статистическим равновесием*) существенно отличается от механического тем, что хотя макроскопические величины, характеризующие систему, остаются постоянными, частицы, из которых система состоит (атомы, молекулы), не прекращают своих сложных движений. А то обстоятельство, что это не мешает системе оставаться в неизменном состоянии, обусловлено большим числом этих частиц.

Так, например, если два тела, обладающие одинаковыми температурами, привести в соприкосновение, то, как хорошо известно из повседневного опыта, тепло не будет переходить от одного тела к другому и температуры соприкасающихся тел останутся неизменными, тела будут находиться в равновесии. Между тем, не исключено, что в каких-нибудь отдельных точках соприкосновения этих тел частицы одного из них обладают большей кинетической энергией, нежели частицы другого. В этих точках переход тепла от одного тела к другому происходит, конечно, будет. Но он непременно будет компенсироваться обратным переходом в других точках, где разность энергий имеет обратный знак.

В общей сложности тепловая энергия в случае тел с одинаковой температурой не переходит от одного тела к другому, и это следует приписать тому, что вдоль поверхности соприкосновения частицы, имея самые разнообразные «индивидуальные» энергии, обладают одинаковыми для обоих тел средними значениями энергий.

То же относится к хорошо известному факту, что в состоянии равновесия газ распределяется равномерно по всему объему сосуда, так что его плотность во всех частях сосуда одинакова. Это целиком обусловлено тем, что число молекул газа необычайно велико. Если бы, например, в сосуде было всего сто молекул, то при полной хаотичности молекулярных движений мы не могли бы ожидать, что в двух половинах сосуда в любой момент времени содержалось бы в точности по 50 молекул. Но даже при большом числе частиц некоторые отклонения от равномерного распределения их по объему могут иметь место в отдельных частях сосуда. Одинакова и постоянна только средняя плотность газа во всем объеме.

С аналогичным положением мы встречаемся и при установлении равновесия между жидкостью и паром в закрытом сосуде. Пар над жидкостью образуется в результате испарения — процесса, который состоит в том, что молекулы жидкости, обладающие большой скоростью, покидают жидкость с ее поверхности. Но часть молекул, покинувших жидкость, при своем хаотическом движении может снова вернуться в нее, и это происходит тем чаще, чем больше образовалось пара. Равновесие между жидкостью и ее паром наступает тогда, когда число молекул, покидающих жидкость в единицу времени, становится равным числу молекул, воз-



вращающихся в нее из пара. Пар станет насыщенным, и после этого никакие макроскопические изменения в системе уже не происходят — давление и температура остаются постоянными. Однако выход молекул из жидкости и возвращение их из пара продолжают и после установления равновесия. И в этом случае не исключено, что в состоянии равновесия в отдельных частях объема пара его плотность может несколько отличаться от средней, т. е. от плотности насыщенного пара.

Эти примеры указывают на две особенности равновесного состояния. Во-первых, понятие о термодинамическом равновесии является определенной идеализацией, потому что, строго говоря, параметры состояния при равновесии не остаются постоянными, а испытывают небольшие колебания вблизи своих равновесных (средних) значений. Такие колебания, как указывалось выше (§ 7), называются *флуктуациями*. Во-вторых, о термодинамическом равновесии можно говорить только в том случае, когда число частиц, составляющих систему, очень велико.

Заметим, что и законы термодинамики, о которых будет идти речь в этой главе, относятся только к системам, состоящим из большого числа частиц.

## § 74. Обратимые и необратимые процессы

Если система по каким-либо причинам не находится в состоянии равновесия или выведена из него и после этого предоставлена самой себе (это значит, что она не подвергается внешним воздействиям), то, как показывает опыт, сам собой происходит переход к равновесному состоянию. Можно даже сказать, что состояние равновесия — это и есть такое состояние, в которое переходит всякая молекулярная система при отсутствии внешних на нее воздействий. Процесс перехода к равновесию называется *релаксацией*, а время, потребное на это, называется *временем релаксации*.

Но когда равновесие уже установилось, то система не может, как показывает опыт, сама собой возвратиться к первоначальному неравновесному состоянию. Другими словами, изменения состояния, которые претерпела система, переходя в состояние равновесия, не могут проходить в обратном направлении без внешнего воздействия.

Так, например, если два соприкасающихся тела обладали вначале разностью температур и были предоставлены самим себе, то в конце концов температуры обоих тел выравниваются. Но обратный процесс — увеличение разности температур между ними — без внешнего воздействия не происходит.

Газ сам по себе всегда распределяется равномерно по всему объему сосуда, и такое состояние соответствует равновесию. Но газ никогда не скапливается в одной части сосуда в большем коли-

честве (с большей плотностью), чем в другой, без действия внешних сил.

Точно так же, если ввести в сосуд два разных газа, то вследствие взаимной диффузии они сами собой перемешаются, так что состав смеси станет всюду одинаковым. Это и будет равновесное состояние. Однако для того, чтобы вновь разделить эти газы, требуется затратить большие усилия извне.

Приведенные примеры указывают на важную особенность процессов, происходящих в молекулярных системах, — на их *необратимость*. Этим молекулярные процессы отличаются от чисто механических, для которых характерна строгая *обратимость*.

*Обратимым процессом называется такое изменение состояния системы (или одного отдельного тела), которое, будучи проведено в обратном направлении, возвращает ее в исходное состояние так, чтобы система прошла через те же промежуточные состояния, что и в прямом процессе, но в обратной последовательности, а состояние тел вне системы осталось неизменным.*

Обратимыми являются все движения, рассматриваемые в механике, кроме тех, в которых участвуют силы трения (действие сил трения приводит к выделению тепла, и процесс перестает быть чисто механическим).

Так, например, когда вполне упругий шар падает на твердую поверхность, то происходит переход потенциальной энергии шара в кинетическую, так что к тому моменту, когда шар соприкоснется с подложкой, на которую он падает, его кинетическая энергия в точности равна первоначальной потенциальной энергии, если отсутствуют силы трения о воздух при движении шара вниз. При ударе возникнут силы упругости (из-за деформации шара и подложки), и если не прерывать процесс, то эти силы заставят шар начать обратное движение вверх. При этом опять потенциальная энергия, на этот раз энергия деформации, будет переходить в кинетическую энергию движения шара, и он поднимается на ту же высоту, с которой он начал свое падение. Этот процесс может повторяться много раз. Ясно, что движение шара вверх является процессом, обратным его падению, и нетрудно заметить, что при подъеме шар проходит через те же промежуточные состояния, определяемые его координатами и скоростями, что и при падении, но в обратном порядке. Следовательно, этот чисто механический процесс обратим.

Правда, процесс будет идти так, как мы только что описали, лишь в том случае, если отсутствуют силы трения о воздух, если шар вполне упруг, если вполне упруга подложка, о которую он ударяется. Все эти «если» показывают, что обратимый процесс даже в рассмотренном механическом примере является некоторой идеализацией, так как на самом деле не существует вполне упругих тел, силы трения никогда нельзя полностью устранить и т. д. Но

механические движения, по крайней мере принципиально, являются обратимыми.

Процессы, не удовлетворяющие приведенному выше условию обратимости, называются *необратимыми*.

Приведем здесь пример, который позволит уточнить понятие обратимости и необратимости изменений или процессов.

Пусть пружина, один из концов которой закреплен, деформируется (растягивается) силой  $F$ , приложенной к другому ее концу (рис. 90). Пружина растягивается, увеличивая свою потенциальную энергию за счет работы силы  $F$ . Если после того, как пружина окажется растянутой на определенную длину, прекратить действие силы, то пружина

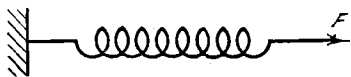


Рис. 90.

вернется в исходное состояние, соответственно уменьшив свою потенциальную энергию.

Можно ли считать описанный процесс растяжения пружины обратимым?

Легко видеть, что если пружину растянуть быстро (ниже будет видно, что значит «быстро») и сразу прекратить действие силы, то процесс не будет обратимым.

В самом деле, когда сила  $F$  начинает растягивать пружину, то прежде всего деформируется та часть пружины, к которой непосредственно приложена сила, т. е. часть, прилегающая к незакрепленному концу. Постепенно деформация передается остальным частям пружины, и последней деформацию испытает та ее часть, которая прилегает к закрепленному концу.

После прекращения действия силы пружина начнет сжиматься. Но и теперь деформацию, на этот раз деформацию сжатия, первой испытает часть пружины, прилегающая к точке приложения силы, так как она, очевидно, первой «почувствует», что сила перестала действовать. От этой части деформация постепенно передается вдоль пружины, пока не восстановится исходное состояние.

Таким образом, хотя процесс сжатия и идет в обратном направлении, но пружина при этом не проходит промежуточные состояния в обратном порядке: в прямом процессе сначала деформировалась та часть пружины, которая прилегает к ее незакрепленному концу, и от нее деформация передавалась остальным частям пружины; в таком же, а не в обратном порядке пружина деформировалась и при сжатии, поэтому в описанном опыте процесс растяжения пружины нельзя считать обратимым. Необратимость скажется в том, что при быстром прекращении действия силы пружина придет в колебательное движение, которое не является обратимым: сила трения приведет к затуханию колебаний и их энергия перейдет в тепло.

По той же причине быстрое сжатие или расширение газа — изотермическое или адиабатное — не являются обратимыми процессами. Как и в случае с пружиной, необратимость здесь состоит в том, что чередование промежуточных состояний при прямом и обратном процессах оказывается одинаковым.

К числу необратимых процессов относится и расширение газа в пустоту, не уравновешенное внешними силами. Необратимыми являются все явления переноса: теплопроводность, диффузия и внутреннее трение.

### § 75. Квазистатические процессы

В связи с понятием обратимости и необратимости напомним, что говорилось в гл. II о квазистатических процессах (стр. 101).

В некоторых случаях процессы, которые при одних условиях протекают необратимо, могут оказаться обратимыми при других. Например, описанный выше процесс растяжения пружины может быть проведен и обратимым образом. Для этого нужно, чтобы внешняя сила, растягивающая пружину, по мере растяжения непрерывно увеличивалась, с тем чтобы в каждый данный момент она была равна и противоположна упругой силе самой пружины. Другими словами, нужно, чтобы в каждый данный момент пружина находилась в состоянии равновесия. Для этого растяжение должно вестись настолько медленно, чтобы деформация успевала передаваться по всей длине пружины и была всегда и во всех точках одинакова. Тогда пружина и будет в любой момент времени в равновесии. Принципиально процесс должен вестись бесконечно медленно. Практически время растяжения должно быть большим по сравнению с временем релаксации. Если же продолжительность процесса меньше времени релаксации, то равновесие установиться не успевает, процесс оказывается слишком быстрым, чтобы быть обратимым.

Напомним, что *процессы, в ходе которых система все время остается в состоянии равновесия, называются квазистатическими*. Понятно, что такие процессы, поскольку все промежуточные состояния равновесны, являются обратимыми.

В приведенных выше примерах сжатия и расширения пружины или газа время релаксации — это время распространения звука, поскольку звуковые волны представляют собой распространяющиеся в теле расширения и сжатия.

Расширение газа или его сжатие, производимое, например, при помощи поршня, будут квазистатическими, если скорость перемещения поршня мала по сравнению со скоростью звука в газе, так как при этом условии давление успевает выравниваться по всему объему газа. Как мы видели (см. стр. 102), работа расширения газа в этом случае максимальна,

Напомним еще раз, что квазистатические процессы могут быть изображены в виде кривой зависимости давления от объема или, например, в виде кривой зависимости давления от температуры. Необратимый же процесс не может быть изображен такой кривой. Ведь если процесс неравновесный (не квазистатический), то нельзя говорить об определенном давлении или определенной температуре, соответствующих данному значению объема. Все естественно идущие процессы, такие, как переход тепла от более нагретого тела к менее нагретому, выравнивание концентраций в газовых смесях и т. д., всегда являются необратимыми и, конечно, неквазистатическими процессами.

## § 76. Необратимость и вероятность

Мы видим, таким образом, что процессы, связанные с тепловыми движениями молекул, отличаются от механических движений тем, что они обычно бывают необратимыми.

Между тем сами по себе движения молекул, по крайней мере в первом приближении, подчиняются законам механики, и мы пользовались этими законами при выводе основных уравнений кинетической теории идеальных газов. Возникает естественный вопрос, каким образом совокупность частиц, каждая из которых подчиняется законам механики и движение которых, следовательно, обратимо, способна только к необратимым изменениям (если исключить квазистатические процессы, которые сами собой не происходят)?

Как мы сейчас увидим, причиной этого является грандиозность числа частиц и полная хаотичность их движений. Чтобы пояснить причину этого качественного различия, возникающего при количественном изменении числа частиц, рассмотрим такой пример.

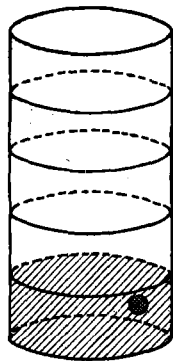


Рис. 91.

Пусть сосуд объемом  $V$  заполнен воздухом. Мысленно разделим объем сосуда, допустим, на пять частей, каждая из них объемом  $V'$ , и введем в одну из них, например в нижнюю, отмеченную штриховкой (рис. 91), одну постороннюю молекулу, например молекулу эфира. Участвуя вместе с частицами воздуха в беспорядочных тепловых движениях, наша молекула вскоре покинет выделенный объем и в процессе своего дальнейшего движения будет попадать во все пять частей сосуда, в том числе и в ту, которую она только что покинула.

Если мы поставим вопрос, является ли переход молекулы эфира из заштрихованного объема  $V'$  в незаштрихованный обратимым процессом, то мы должны будем ответить на него утвердительно,

так как без всякого внешнего воздействия наша молекула очень скоро снова окажется в покинутой ею части объема сосуда. И если мы будем каждую секунду контролировать ее местонахождение, то нет сомнения в том, что примерно в одном из пяти наблюдений мы обнаружим ее в объеме  $V'$ . Пользуясь понятием вероятности, которое мы ввели раньше (стр. 58), можно сказать, что вероятность найти молекулу в объеме  $V'$  равна  $1/5$ . Вероятность эта достаточно велика, чтобы считать рассматриваемый процесс обратимым, способным идти в обоих направлениях.

Если мы теперь введем не одну, а две молекулы эфира, то вероятность их одновременного нахождения в объеме  $V'$  согласно теореме умножения вероятностей (две молекулы движутся независимо друг от друга, поэтому здесь должна быть применена именно эта теорема) равна  $(1/5)^2$ . Эта вероятность уже значительно меньше, так что процесс перехода двух молекул из  $V$  в  $V'$  уже с меньшим правом может считаться обратимым. Если мы введем 3, 4, 5, ... молекул эфира, то вероятность снова обнаружить их в первоначальном объеме будет равна соответственно

$$\left(\frac{1}{5}\right)^3; \left(\frac{1}{5}\right)^4; \left(\frac{1}{5}\right)^5; \dots$$

С ростом числа частиц эфира, первоначально введенных в  $V'$ , вероятность вновь обнаружить их там становится всё меньше. Следовательно, все менее обратимым становится естественный процесс перемешивания частиц эфира и воздуха.

Это станет еще яснее, если перевести наше рассуждение на язык времени. Допустим, что одна молекула, покинувшая  $V'$ , возвращается туда через 2 секунды. Для того чтобы дожидаться возвращения не одной, а двух молекул, потребуется уже  $2^2$  с, трех —  $2^3$  с, и т. д. Но если молекул эфира будет 100, то для того, чтобы наблюдать возвращение всех 100 молекул в  $V'$ , потребуется уже  $2^{100}$  с, а это уже число с более чем тридцатью знаками, и этот срок в миллионы раз превосходит возраст Земли. В природе, однако, число частиц обычно составляет не 100, не 1000, а миллиарды, десятки, сотни и тысячи миллиардов. Ясно, что процесс диффузии одного газа в другой может считаться вполне необратимым, хотя принципиально самопроизвольный обратимый процесс возможен. Но он настолько маловероятен, что его практически можно считать совершенно невозможным.

Обобщая только что приведенный пример, мы можем сказать, что если из объема  $V$  выделить объем  $V'$ , равный  $1/m$  части  $V$ ,

$$V' = V/m,$$

то вероятность  $W$  того, что  $N$  частиц окажутся в этой выделенной части, равна  $\left(\frac{1}{m}\right)^N$ , и если  $N$  велико, то вероятность  $W$  очень мала,

Представим себе теперь, что в пустом, лишенном газа сосуде объемом  $V$  выделен объем  $V' = V/m$ , отделенный от остального объема перегородкой. Введем  $N$  молекул газа в объем  $V'$  и уберем перегородку. Ясно, что после этого все частицы газа займут весь объем  $V$ . Если температура поддерживается постоянной, то это будет изотермическое расширение газа от объема  $V'$  до объема  $V$ . Такое расширение представляет собой изменение состояния газа, и теперь мы уже должны говорить о большей или меньшей *вероятности состояния*.

В нашем случае речь идет о переходе из состояния, при котором газ сосредоточен в объеме  $V'$  (состояние  $V'$ ), в состояние, когда он занимает объем  $V$  (состояние  $V$ ). Вероятность  $W$  первого из них равна, как мы уже видели,  $(1/m)^N$ , или, поскольку  $m = \frac{V}{V'}$ , то

$$W = (V'/V)^N. \quad (76.1)$$

Что касается состояния  $V$ , то, так как газ не может находиться нигде, кроме объема  $V$  (ведь  $V'$  — это тоже часть  $V$ ), то вероятность этого состояния равна единице. Это, впрочем, видно и из формулы (76.1), если положить в ней  $V' = V$ .

Вероятности  $W$  состояний, при которых газ концентрируется в части объема вместо того, чтобы занять его целиком, при больших значениях  $N$  (а число частиц вещества практически всегда велико) чрезвычайно малы, даже если  $V'$  мало отличается от  $V$ .

Вычислим, для примера, вероятность  $W$  того, что газ при атмосферном давлении и при комнатной температуре ( $T = 300$  K) заполнит равномерно сосуд объемом  $V = 1$  см<sup>3</sup>, за исключением одной миллиардной его части. Это значит, что

$$\frac{V - V'}{V} = 1 - \frac{V'}{V} = \alpha = 10^{-9}.$$

Число молекул

$$N = \frac{p}{kT} \approx 2,4 \cdot 10^{19},$$

тогда согласно (76.1)

$$W = (V'/V)^N = (1 - \alpha)^N. \quad (76.2)$$

Применим известную формулу для малых значений  $\alpha$  (у нас  $\alpha = 10^{-9}$ ):

$$\lim_{\alpha \rightarrow 0} (1 - \alpha)^{-1/\alpha} = e = 10^{\lg e} = 10^{0,43}$$

( $e$  — основание натуральных логарифмов), тогда (76.2) можно преобразовать:

$$W = \left(\frac{V'}{V}\right)^N = (1 - \alpha)^N = \frac{1}{(1 - \alpha)^{-\frac{1}{\alpha} N \alpha}} \approx \frac{1}{10^{0,43 \cdot 2,4 \cdot 10^{19} \cdot 10^{-9}}} \approx \frac{1}{10^{10^{10}}}.$$

Число в знаменателе этой дроби — это единица с десятью миллиардами нулей. Тем более мала вероятность того, что молекулы газа соберутся в объеме, составляющем малую часть всего объема сосуда. В этом и заключается причина необратимости естественно протекающих процессов. Если газ сам собой распространяется по всему объему сосуда, но никогда не концентрируется в части этого объема, то это не значит, что второй из этих процессов принципиально невозможен. Наоборот, законы механики, которым подчиняются молекулы, разрешают оба направления процесса, но из-за большого числа частиц вероятность одного из них настолько мала, что его практически невозможно наблюдать.

Приведенные рассуждения относились к частному случаю распределения частиц в объеме. Но их, разумеется, можно отнести к любому другому процессу, в котором участвует большое число частиц. Самопроизвольная концентрация молекул в малой части объема сосуда столь же мало вероятна, как и самопроизвольный переход тепла от холодного тела к горячему или самопроизвольное разделение компонентов газовой смеси. Во всех подобных случаях сам собой происходит переход к равновесному состоянию, вероятность которого велика. Но обратный переход к неравновесному состоянию практически никогда не происходит, потому что вероятность такого состояния мала.

Значит, необратимость процессов в молекулярных системах, состоящих из частиц, каждая из которых подчиняется законам механики, т. е. движется обратимо, объясняется исключительно тем, что очень велико число этих частиц. Будь их немного, система не знала бы никаких необратимых процессов.

Что касается квазистатических процессов, то, поскольку переход к равновесию в этих случаях совершается через равновесные же промежуточные состояния, они с равной вероятностью могут протекать в любом направлении.

### **§. 77. Взаимные превращения механической и тепловой энергии**

Понятия о равновесии, об обратимости и необратимости процессов, являются общими и относятся ко всем процессам, происходящим в природе.

Одним из процессов, часто происходящих в природе при переходе какой-нибудь системы к равновесию, является превращение механической энергии в теплоту. Примером такого превращения является выделение тепла при трении. Напомним, что механической энергией мы здесь и в дальнейшем будем называть макроскопическую энергию, т. е. кинетическую энергию движения тел и их потенциальную энергию, обусловленную силами, действующими на эти тела. В противоположность этому кинетическая энергия



тепловых движений молекул и потенциальная энергия их взаимодействия называется внутренней энергией. Значит, выделение тепла за счет механической энергии — это процесс превращения макроскопической энергии в энергию микроскопических тепловых движений.

Обратный этому процесс — это превращение теплоты в механическую энергию, или, что то же, получение механической энергии за счет теплоты. В свое время изобретение методов получения механической работы за счет теплоты явилось началом новой эпохи в истории цивилизации. Наше время является началом не менее важной эпохи использования ядерной энергии для получения работы. Но и ядерная энергия в настоящее время превращается в механическую работу не непосредственно, а через посредство опять-таки теплоты. Этим определяется важность изучения общих законов, управляющих процессами взаимного превращения механической и тепловой энергий.

Исторически термодинамика и зародилась как раздел физики, изучающий связи между механической и тепловой энергиями. В дальнейшем своем развитии термодинамика стала наукой, исследующей связи между тепловой и всеми другими видами энергии — химической, электрической, энергии излучений и т. д.

В следующих параграфах мы ограничимся рассмотрением общих законов, связывающих тепловую и механическую энергии.

## § 78. Первое начало термодинамики

Первым законом, связывающим механическую и тепловую энергии, является закон сохранения энергии, который мы уже подробно рассмотрели применительно к идеальному газу (см. стр. 98). Этот закон и называют первым началом термодинамики. Напомним здесь содержание этого закона.

Если состояние системы изменяется вследствие подвода к ней некоторого количества тепла  $dQ$  и при этом изменении состояния система совершает работу  $dA$ , то закон сохранения энергии гласит: количество подведенного тепла равно сумме произведенной работы и изменения внутренней энергии системы. Математически закон сохранения энергии выражается в форме:

$$dQ = dU + dA. \quad (78.1)$$

Как мы видели,

$$dA = p dV.$$

Формулу (78.1) можно записать и так:

$$dU = dQ - dA.$$

Если речь идет не о малом, а о макроскопическом изменении состояния, то нужно просуммировать все  $dQ$  и все  $dA$  и таким обра-

зом вычислить изменение внутренней энергии при переходе системы, например, из состояния 1 в состояние 2:

$$\int_1^2 dU = \int_1^2 dQ - \int_1^2 dA.$$

Здесь важно отметить, что количество подведенного тепла, так же как и совершенная системой (или над ней) работа, зависит от того, каким именно образом осуществлялся переход из состояния 1 в состояние 2. Изменение же энергии  $dU$ , очевидно, не зависит от пути перехода, а только от начального и конечного состояний. Поэтому можно написать, что

$$\int_1^2 dU = U_2 - U_1 = \int_1^2 dQ - \int_1^2 dA,$$

но нельзя написать

$$\int_1^2 dQ = Q_2 - Q_1 \quad \text{или} \quad \int_1^2 dA = A_2 - A_1.$$

Это значит, что в каждом состоянии система обладает определенным значением внутренней энергии  $U$ , но о ней нельзя сказать, что она обладает определенным количеством теплоты или работы. Внутреннюю энергию называют поэтому *функцией состояния*. Но  $Q$  и  $A$  являются функциями не состояния, а *процесса* изменения состояния <sup>1)</sup>.

Особое значение имеют так называемые *циклические* (или *круговые*) процессы, при которых система, пройдя ряд состояний, возвращается к исходному состоянию. В этом случае  $\oint dU = 0$ . Но это, конечно, не значит, что  $Q$  и  $A$  тоже равны нулю. При циклическом процессе тело может получить или отдать некоторое количество теплоты, оно может совершить работу, или работа может быть совершена над ним, но изменение внутренней энергии будет равно нулю.

Первое начало термодинамики в таком случае записывается так:

$$\oint dQ = \oint dA,$$

где знак  $\oint$  означает интегрирование по замкнутому контуру.

Первое начало термодинамики в равной мере применимо к равновесным и неравновесным процессам. Хотя последние и не могут быть представлены в виде кривой, но начальное и конечное состояния системы и в этом случае вполне определены.

<sup>1)</sup> Математически это означает, что, в отличие от  $dU$ , величины  $dA$  и  $dQ$  не являются полными дифференциалами.

Напомним здесь основные соотношения, которые мы получили, применяя первое начало термодинамики к идеальному газу.

1. Работа, совершаемая одним молем идеального газа при его изотермическом расширении от объема  $V_1$  до объема  $V_2$ , равна:

$$A = RT \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (78.2)$$

2. При адиабатном расширении, если температура газа падает от  $T_1$  до  $T_2$ , работа (отнесенная к 1 молю), совершенная газом, равна:

$$A = \frac{R(T_1 - T_2)}{\gamma - 1}.$$

Здесь  $\gamma = C_p/C_v$  — отношение теплоемкости при постоянном давлении к теплоемкости при постоянном объеме. Напомним, что приведенные формулы относятся к случаю, когда изменение состояния газа происходит квазистатически, т. е. обратимым путем.

Важно отметить, что первое начало термодинамики не указывает, в каком направлении идут процессы изменения состояния. С точки зрения первого начала, например, тепло может переходить и от горячего тела к холодному, и от холодного к горячему. Лишь бы энергия, переданная одним телом, и энергия, полученная другим, были равны друг другу. Необратимость процессов природы не вытекает, следовательно, из первого начала термодинамики.

Приведенные выше соотношения позволяют вычислить количество теплоты, выделяющейся в результате совершения механической работы. Как известно, результатом произведенной механической работы может явиться в определенных случаях возникновение равного ей количества теплоты. Это значит, что энергия макроскопического движения целиком переходит в энергию микроскопических движений молекул вещества.

Рассмотрим теперь обратный процесс преобразования теплоты в механическую работу.

## § 79. Преобразование теплоты в механическую работу

Теплотой, как известно, называется энергия, передаваемая от тела с более высокой температурой телу с меньшей температурой, например, при их контакте. Сама по себе такая передача энергии не сопровождается совершением работы, потому что при этом нет перемещения каких-либо тел. Она приводит лишь к увеличению внутренней энергии тела, которому теплота передается, и к выравниванию температур, после чего прекращается и сам процесс теплопередачи. Но если тепло передается телу, которое при этом может расширяться, то оно может совершить работу. Согласно закону сохранения энергии эта работа равна

$$dA = dQ - dU,$$

где  $dU$  — изменение внутренней энергии. Наибольшая работа совершается при изотермическом процессе, когда внутренняя энергия не изменяется, так что

$$dA = dQ.$$

Большой работа, конечно, не может быть. Следовательно, для получения максимальной работы, равной подведенной теплоте, нужно передавать теплоту расширяющемуся телу так, чтобы между ним и источником теплоты не было разности температур, потому что, повторяем, необратимый процесс теплопроводности бесполезен для превращения теплоты в работу, приводя лишь к увеличению внутренней энергии тела в ущерб работе. Правда, если между источником теплоты и телом, которому она передается, вовсе нет разности температур, то теплота и передаваться не будет. Но для того, чтобы теплота передавалась, достаточно и бесконечно малой разности температур, что практически не отличается от полной изотермичности. Процесс передачи теплоты идет при таких условиях бесконечно медленно и поэтому обратим.

Все это относится к *однократному* акту передачи теплоты телу, совершающему работу. В этом случае, повторяем, тело может совершить работу, равную полученной от источника теплоте. Например, если моль идеального газа, получив теплоту, изотермически расширится от объема  $V_1$  до объема  $V_2$ , то при этом будет совершена работа, равная  $R \ln(V_2/V_1)$ .

Но для техники представляют интерес не такие единичные акты преобразования теплоты в механическую работу. Реально существующие устройства для превращения теплоты в работу (паровые машины, двигатели внутреннего сгорания и т. д.) действуют, как известно, *циклически*, т. е. в них процессы передачи тепла и преобразования его в работу периодически повторяются. Для этого нужно, чтобы тело, совершающее работу, после получения теплоты от источника вернулось в исходное состояние, чтобы снова начать такой же процесс. Другими словами, оно должно совершать *круговые процессы*.

Совокупность изменений состояния, в результате которых состояние восстанавливается, называется *циклом*.

Напомним, что если состояние тела характеризовать его давлением и объемом, то графически это состояние изображается точкой на диаграмме  $p$ — $V$ . Изменения состояния на такой диаграмме изображаются линией, например, линией  $AaB$  на диаграмме рис. 92. Круговой процесс (цикл) изобразится замкнутой кривой, например кривой  $AaBbA$ . Работа, совершенная за цикл, равна площади, охватываемой этой замкнутой кривой (см. стр. 101, рис. 33).

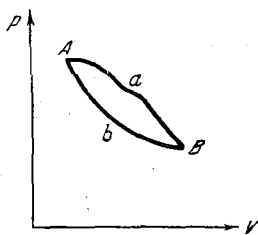


Рис. 92.

**Принцип Кельвина.** Возникает важный вопрос: можно ли и при циклическом процессе получить работу, равную теплоте, полученной от источника? На первый взгляд кажется, что для этого никаких препятствий нет. Ведь в результате цикла тело, совершившее работу, возвращается в исходное состояние, его внутренняя энергия остается неизменной и работа должна быть равна поглощенной теплоте. В действительности, однако, совокупность опытных данных заставляет дать на поставленный вопрос отрицательный ответ. Он был сформулирован еще в прошлом столетии (1854 г.) В. Томсоном (Кельвином) в виде следующего общего принципа:

*Невозможно осуществить циклический процесс, единственным результатом которого было бы превращение в механическую работу теплоты, отнятой у какого-нибудь тела, без того, чтобы произошли какие-либо изменения в другом теле или телах.*

Согласно этому принципу (основанному на многочисленных опытных данных, касающихся работы тепловых машин), теплота, заимствованная у источника, может быть превращена в работу в циклическом процессе при непременном условии, что кроме этого превращения должно изменяться состояние какого-то другого тела или тел. Значит, в процессе превращения теплоты в работу кроме источника теплоты, от которого теплота отнимается, и тела, совершающего работу, которому теплота непосредственно передается, должно участвовать еще какое-то третье тело (или тела). Что это за «таинственное» тело и какова его роль в процессе преобразования теплоты в работу?

Как мы уже знаем, для преобразования теплоты в работу нужно «отнять» теплоту от источника и передать ее телу с более низкой температурой. Но сама по себе такая передача ни с какой работой не связана. Поэтому такая передача осуществляется не непосредственно, а через другое тело, которое, расширяясь, совершает «по дороге» механическую работу и возвращается к исходному состоянию. Оно называется *рабочим телом*, в то время как источник теплоты называют *нагревателем*, а тело с более низкой температурой, которому теплота передается, — *холодильником*. Именно холодильник и есть то «другое тело», о котором говорится в принципе Кельвина. Само оно никакой работы не совершает, но оно необходимо, потому что рабочее тело должно передать ему теплоту.

Утверждение о том, что для совершения работы в циклической машине необходимо участие двух тел с различной температурой, называется *принципом Карно*.

Но почему же у нас не было нужды в этом дополнительном теле, получающем теплоту, но не совершающем работу, когда мы говорили о единичном акте преобразования теплоты в работу, и почему нельзя обойтись без него, когда речь идет о циклическом процессе?

Дело, очевидно, в том, что при циклическом, круговом процессе рабочее тело, после того как оно, расширившись, совершит за счет полученной от нагревателя теплоты работу, должно быть возвращено к исходному состоянию. Если, например, рабочее тело, расширяясь и совершая работу, проходит через ряд состояний вдоль кривой  $AaB$  (рис. 92), то для того, чтобы оно вернулось в первоначальное состояние, его нужно сжать. А для этого необходимо совершить работу над рабочим телом. Но работа эта должна быть меньше, чем работа, совершенная рабочим телом при расширении. Иначе цель нашего цикла не будет достигнута. А чтобы работа при сжатии была меньше, чем работа расширения, рабочее тело при сжатии должно пройти ряд состояний по кривой, лежащей ниже кривой расширения, например по кривой  $BbA$  на рис. 92. Но более низкая кривая на диаграмме  $p-V$  соответствует более низкой температуре. Значит перед сжатием рабочее тело должно быть охлаждено, от него нужно отнять некоторое количество теплоты и передать его холодильнику. Вот почему никакая тепловая машина (циклическая) не может обойтись только источником тепла и рабочим телом.

Если бы можно было обойтись только рабочим телом и источником теплоты, то для получения работы можно было бы воспользоваться такими «источниками», как вода морей и океанов, земная кора, атмосфера Земли, от которых можно заимствовать практически неограниченное количество теплоты. Машина, работающая за счет теплоты таких источников, не требующая никакого топлива, имела бы такое же значение, как «вечный двигатель» (такая воображаемая машина и называется вечным двигателем второго рода). Однако она не «запрещена» законом сохранения энергии — работа совершается за счет теплоты. Но опыт показывает, что такая машина не может быть построена. Для работы циклической тепловой машины необходим холодильник — тело с температурой более низкой, чем источник теплоты. Именно атмосфера обычно и служит холодильником.

К этому вопросу мы еще вернемся ниже.

## § 80. Цикл Карно

Рассмотрим теперь круговой процесс, при помощи которого тепло, отнятое от какого-нибудь тела, можно превратить в работу, и притом наилучшим образом, т. е. так, чтобы полученная работа была максимально возможной.

Чтобы осуществить этот процесс, нужно, как мы знаем, иметь три тела: источник тепла, от которого тепло отнимается (нагреватель), более холодное тело, которому тепло передается (холодильник), и рабочее тело, при посредстве которого осуществляется передача тепла и совершается сама работа. Положим еще, для

простоты рассуждений, что нагреватель и холодильник имеют настолько большую теплоемкость, что их температуры не изменяются от того, что от первого отнимается, а второму передается некоторое количество тепла. Посмотрим, как при таких условиях рабочее тело действительно совершит работу за счет тепла, отданного нагревателем.

Начнем круговой процесс над рабочим телом с того, что оно, сжатое до некоторого давления, находится в контакте с нагревателем и, следовательно, имеет такую же, как он, температуру  $T_0$  (точка  $A$  на рис. 93). Процесс теплопроводности при этом не происходит, так как нет разности температур. Не происходит, значит,

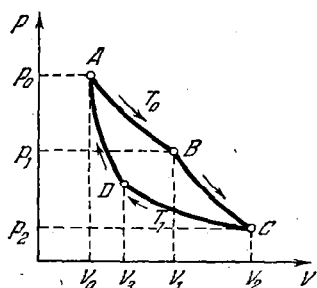


Рис. 93.

и передачи тепла без совершения работы. Поскольку задачей является получение максимальной работы, мы не должны допускать в нашем цикле таких процессов.

Предоставим теперь рабочему телу возможность расширяться и переместить какое-нибудь тело, например поршень, не прерывая контакт с нагревателем. Расширение, следовательно, будет изотермическим (кривая  $AB$  на рис. 93). При этом будет совершена работа. Она совершается за счет тепла, отня-

того от нагревателя, который, однако, благодаря своей большой теплоемкости не изменяет своей температуры.

Полученное рабочим телом тепло нужно теперь передать холодильнику. Эту передачу тоже не следует осуществлять прямым соприкосновением рабочего тела с холодильником, так как температура изотермически расширившегося рабочего тела выше температуры холодильника и передача тепла при контакте не будет сопровождаться совершением полезной работы. Поэтому рабочее тело надо сначала охладить до температуры холодильника и уже после этого их можно привести в соприкосновение. Для охлаждения же рабочего тела оно должно быть изолировано от нагревателя, а затем ему нужно дать возможность адиабатно расширяться (см. кривую  $BC$  на рис. 93) до тех пор, пока оно не примет температуру холодильника (при адиабатном расширении тела охлаждаются). На этом втором этапе тело, расширяясь и перемещая, например, поршень, дополнительно совершит механическую работу. После достигнутого таким образом охлаждения рабочего тела его приводят в контакт с холодильником. На этом заканчивается первая половина цикла, во время которой тело совершило полезную работу за счет тепла, полученного от нагревателя.

Теперь необходимо вернуть рабочее тело в исходное состояние, т. е. восстановить первоначальные давление и температуру. Это

значит, что рабочее тело должно быть сжато и приведено снова в контакт с нагревателем. Этот контакт по-прежнему не следует осуществлять, пока температура рабочего тела ниже температуры нагревателя. Поэтому возвращение к первоначальному состоянию тоже проводится в два этапа. Сначала рабочее тело сжимают, не прерывая его контакта с холодильником, т. е. изотермически (см. кривую  $CD$  на рис. 93). Затем, изолировав рабочее тело от холодильника, его дополнительно сжимают адиабатно, так чтобы оно нагревалось до температуры нагревателя (см. кривую  $DA$  на рис. 93). При адиабатном сжатии тело нагревается за счет внешней работы, совершаемой над ним. После того как в процессе адиабатного сжатия температура рабочего тела станет равной температуре нагревателя, их приводят в контакт, и цикл на этом завершается: рабочее тело находится в исходном состоянии, и процесс может быть начат снова.

Описанный круговой процесс состоит, таким образом, из двух изотермических и двух адиабатных расширений и сжатий. При расширениях рабочее тело совершает полезную работу; сжатия, наоборот, происходят за счет работы, совершаемой над рабочим телом внешними силами.

На всех стадиях рассмотренного кругового процесса нигде не допускается соприкосновение двух тел с различными температурами и, таким образом, избегается возникновение необратимого процесса теплопроводности. Весь цикл проводится, следовательно, обратимым путем (для полной обратимости расширения и сжатия нужно вести очень медленно, в принципе бесконечно медленно, так чтобы процессы эти были квазистатическими).

Описанный цикл, совершаемый рабочим телом, носит название *цикла Карно*, по имени французского ученого, впервые его рассмотревшего.

В результате кругового процесса Карно некоторое количество тепла оказывается переданным при посредстве рабочего тела от нагревателя к холодильнику. В ходе процесса рабочее тело совершает, кроме того, некоторую работу. В свою очередь над рабочим телом совершают работу внешние силы. Получается ли при этом полезная механическая работа, т. е. достигается ли цель всего процесса?

На первый взгляд кажется, что работа, произведенная рабочим телом при его расширении в первых двух стадиях цикла, полностью компенсируется работой, произведенной внешними силами в последующих двух стадиях, так что полезная работа в конечном счете равна нулю. В действительности, однако, нетрудно убедиться, что положительная работа, совершаемая телом при его расширении, больше, чем отрицательная работа, совершаемая над ним при его сжатии, и что, следовательно, часть тепла, полученная от нагревателя, действительно преобразуется в механическую работу.



Проще всего в этом можно убедиться в случае, когда рабочим телом является идеальный газ, для которого можно точно вычислить работы расширения и сжатия. Как мы увидим, выводы, которые мы при этом получим, не зависят от природы рабочего тела, т. е. справедливы для любого тела.

Рассмотрим поэтому количественно весь цикл Карно, когда рабочим телом является идеальный газ (см. рис. 93).

Пусть рабочим телом служит 1 моль идеального газа и пусть исходное состояние характеризуется давлением  $p_0$  и объемом  $V_0$ , т. е. точкой  $A$  на рис. 93. Температура газа  $T_0 = p_0 V_0 / R$  по нашему условию равна температуре нагревателя. Температуру холодильника обозначим через  $T_1$ . Значит,  $T_0 > T_1$ .

В исходном состоянии рабочее тело контактирует с нагревателем. Первая стадия кругового процесса, который совершает газ, — это изотермическое расширение (сохраняется контакт с нагревателем) до объема  $V_1$ . Соответственно давление падает по изотерме до значения  $p_1$  (точка  $B$  на рис. 93).

Положительная работа, совершаемая газом при расширении, равна:

$$A_1 = RT_0 \ln \frac{V_1}{V_0} = Q_0, \quad (80.1)$$

где  $Q_0$  — количество тепла, полученное газом от нагревателя. За счет этого тепла и совершена работа  $A_1$ .

Вторая стадия состоит в том, что газ изолируется от нагревателя и дальнейшее его расширение происходит адиабатно, вследствие чего газ охлаждается. Это адиабатное расширение прекращают, когда температура газа станет равной температуре холодильника  $T_1$ . Значение объема, до которого должен расшириться газ, можно определить, учитывая, что при адиабатном расширении справедливо равенство

$$T_0 V_1^{\gamma-1} = T_1 V_2^{\gamma-1}. \quad (80.2)$$

Объем  $V_2$  можно, следовательно, найти из равенства

$$\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} = \frac{T_0}{T_1}. \quad (80.3)$$

Давление при этом изменяется по адиабате до значения  $p_2$  (точка  $C$  на рис. 93). Работа, совершаемая газом на этой, второй, стадии процесса, равна (см. стр. 122)

$$A_2 = \frac{RT_0}{\gamma-1} \left[ 1 - \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right] = \frac{R(T_0 - T_1)}{\gamma-1}. \quad (80.4)$$

На третьем этапе циклического процесса газ изотермически сжимается внешними силами при температуре  $T_1$  холодильника

от объема  $V_2$  до  $V_3$ . Совершенная при этом *над газом* работа равна

$$A_3 = RT_1 \ln \frac{V_3}{V_2} = -RT_1 \ln \frac{V_2}{V_3} = Q_1. \quad (80.5)$$

За счет этой работы выделяется теплота  $Q_1$  и передается холодильнику, с которым газ контактирует.

Наконец, последнее изменение, которое претерпевает газ, чтобы вернуться в исходное состояние, — это адиабатное сжатие до исходного объема  $V_0$  и давления  $p_0$ , при которых его температура станет равной  $T_0$ . Для этого нужно, чтобы на предыдущем, третьем этапе газ был сжат до объема  $V_3$ , определяемого равенством

$$\left(\frac{V_3}{V_0}\right)^{\gamma-1} = \frac{T_0}{T_1}, \quad (80.6)$$

так как по-прежнему  $T_1 V_3^{\gamma-1} = T_0 V_0^{\gamma-1}$ .

Работа сжатия на последнем этапе цикла равна

$$A_4 = \frac{R(T_1 - T_0)}{\gamma - 1} = -\frac{R(T_0 - T_1)}{\gamma - 1}. \quad (80.7)$$

Теперь газ снова находится в первоначальном состоянии, цикл Карно завершен и газ «готов» вновь начать процесс.

Каков же результат цикла? В какой мере достигнута его цель — преобразование теплоты в механическую работу?

Общая работа  $A$ , совершенная газом и над газом, равна, очевидно,

$$A = A_1 + A_2 + A_3 + A_4.$$

Из равенств (80.1), (80.4), (80.5) и (80.7) получаем:

$$\begin{aligned} A &= RT_0 \ln \frac{V_1}{V_0} + \frac{R(T_0 - T_1)}{\gamma - 1} - RT_1 \ln \frac{V_2}{V_3} - \frac{R(T_0 - T_1)}{\gamma - 1} = \\ &= RT_0 \ln \frac{V_1}{V_0} - RT_1 \ln \frac{V_2}{V_3}. \end{aligned}$$

Из (80.3) и (80.6) следует, что  $\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_0}$ , или  $\frac{V_1}{V_0} = \frac{V_2}{V_3}$ . Обозначим это отношение через  $r$ . Тогда

$$\ln \frac{V_1}{V_0} = \ln \frac{V_2}{V_3} = \ln r. \quad (80.8)$$

Так как  $V_1 > V_0$  и  $V_2 > V_3$ , то  $\ln r > 0$ .

Следовательно, общая работа

$$A = R(T_0 - T_1) \ln r, \quad (80.9)$$

и так как  $T_0 > T_1$ , то  $A > 0$ . Значит, работа, совершенная газом при расширении, больше работы внешних сил, затраченной на его сжатие. За счет теплоты, полученной рабочим телом от нагревателя,

совершена, таким образом, некоторая полезная работа. Эта работа, однако, не равна тому количеству теплоты  $Q_0$ , которое рабочее тело получило от нагревателя.

Из отданного нагревателем количества тепла

$$Q_0 = RT_0 \ln \frac{V_1}{V_0}$$

часть, равная

$$Q_1 = RT_1 \ln \frac{V_3}{V_2},$$

была передана холодильнику при изотермическом сжатии газа от объема  $V_2$  до объема  $V_3$  (газ в это время находился в контакте с холодильником). В полезную работу удалось, таким образом, преобразовать лишь часть полученной теплоты, равную:

$$Q_0 - Q_1 = R(T_0 - T_1) \ln r = A. \quad (80.10)$$

Работа  $A$  графически определяется площадью, ограниченной кривой  $ABCD$  (см. рис. 93).

Этим процесс преобразования теплоты в работу отличается от обратного процесса превращения работы в тепло. Механическая работа при определенных условиях может быть целиком превращена в тепло. Тепло лишь частично превращается в работу.

Заметим здесь, что из равенств (80.1), (80.5) и (80.8) следует весьма важное соотношение, которое нам понадобится в дальнейшем. Равенства (80.1) и (80.5) можно переписать в виде:

$$\frac{Q_0}{T_0} = R \ln \frac{V_1}{V_0}, \quad - \frac{Q_1}{T_1} = R \ln \frac{V_2}{V_3}.$$

Сложив их и принимая во внимание (80.8), получаем:  $\frac{Q_0}{T_0} - \frac{Q_1}{T_1} = 0$ , откуда

$$\frac{Q_0}{T_0} = \frac{Q_1}{T_1}. \quad (80.11)$$

**Коэффициент полезного действия в цикле Карно.** Из приведенного анализа кругового процесса Карно следует, что при его посредстве нельзя полностью превратить заимствованную от нагревателя теплоту в механическую энергию. Часть этого тепла непременно должна быть передана холодильнику — телу с более низкой, чем у нагревателя, температурой.

Если количество теплоты, полученное рабочим телом от нагревателя, равно  $Q_0$ , а в работу преобразована часть  $Q_0 - Q_1$  этой теплоты, то отношение

$$\eta = \frac{Q_0 - Q_1}{Q_0}$$

представляет собой коэффициент полезного действия кругового процесса (точнее — машины, работающей по этому процессу). Как это видно из формулы (80.11), коэффициент полезного действия  $\eta$  цикла Карно определяется равенством:

$$\eta = \frac{Q_0 - Q_1}{Q_0} = 1 - \frac{Q_1}{Q_0} = 1 - \frac{T_1}{T_0}. \quad (80.12)$$

Коэффициент полезного действия (к. п. д.), следовательно, всегда меньше единицы и зависит от соотношения между температурами нагревателя и холодильника.

Цикл Карно, рассмотренный нами, был на всех своих стадиях проведен так, чтобы нигде не было соприкосновения тел с различными температурами, что исключает возможность необратимых процессов теплопроводности. Изменения объема рабочего тела также проводились обратимым путем, что, как мы знаем, обеспечивает максимум совершаемой при этом работы (см. § 23). Это значит, что были обеспечены наилучшие условия для использования тепловой энергии. Поэтому более высокий к. п. д., чем представленный формулой (80.12), получить принципиально нельзя.

*Тепловая машина, работающая при данных значениях температур нагревателя и холодильника, не может иметь к. п. д. больший, чем машина, работающая по обратимому циклу Карно при тех же значениях температур нагревателя и холодильника.* (Это утверждение иногда называют *первой теоремой Карно*.)

Из формулы (80.12) видно, что коэффициент полезного действия цикла Карно не зависит от рода рабочего тела, а только от температур нагревателя и холодильника. (Это утверждение составляет содержание *второй теоремы Карно*.)

При расчете мы выбрали в качестве рабочего тела идеальный газ только потому, что для него точно известно уравнение состояния, что и позволило легко вычислить величину коэффициента полезного действия.

Тот факт, что коэффициент полезного действия машины, работающей по циклу Карно, максимален, обусловлен, как мы видели (и как более подробно увидим ниже), тем обстоятельством, что этот круговой процесс полностью обратим. Ниже будут приведены общие доказательства обеих теорем Карно.

## § 81. Холодильная машина

Обратимый процесс, как уже указывалось, характеризуется тем, что если его провести в обратном направлении, то тело, участвующее в процессе, пройдет через те же состояния, но в обратном порядке. В применении к циклу Карно это означает, что тепло будет передаваться не от нагревателя к холодильнику, а наоборот — от холодильника к нагревателю.

Обращенный цикл Карно начинается с того, что рабочее тело, находящееся, например, в состоянии, соответствующем точке  $A$  (рис. 94), адиабатно расширяется до состояния, отвечающего точке  $D$  (в прямом цикле процесс начинается с изотермического расширения). Затем следует изотермическое расширение до состояния  $C$ . На этих первых двух стадиях цикла рабочее тело, расширяясь, совершает работу. Во второй половине цикла — вдоль адиабаты  $CB$  и

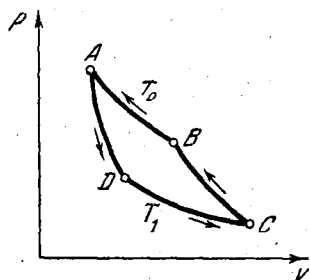


Рис. 94.

изотермы  $BA$  — рабочее тело сжимается и работа сжатия производится над телом внешним источником энергии. Как было только что показано, эта работа превосходит работу, совершенную самим телом в первой половине цикла. Поэтому результатом обратного цикла Карно будет не внешняя полезная работа, а перенос тепла от холодильника к нагревателю, т. е. от менее нагретого тела к более нагретому.

Нетрудно убедиться в том, что рабочее тело при обратном процессе Карно проходит через те же промежуточные состояния, что и при прямом, но в обратном порядке.

Если установка, работающая по прямому циклу Карно, служит для превращения теплоты в механическую работу, т. е. является *тепловым двигателем*, то машина, действующая по обратному циклу Карно, используется для передачи тепла от менее нагретого тела к более нагретому, т. е. является *холодильной машиной*. С ее помощью за счет внешней механической работы тепло отнимается от более холодного тела и передается телу с более высокой температурой.

## § 82. Доказательство теорем Карно

Теперь можно привести более строгое доказательство *первой теоремы Карно* (см. стр. 263), которую можно сформулировать так: *к. п. д. тепловой машины, работающей при данных значениях температур нагревателя и холодильника, не может быть больше, чем к. п. д. машины, работающей по обратимому циклу Карно при тех же значениях температур нагревателя и холодильника.*

Пусть имеются две тепловые машины с *общими* для них нагревателем и холодильником: машина  $I$ , работающая по обратимому циклу Карно, и машина  $II$ , отличающаяся от  $I$  либо необратимостью процессов в ней, либо родом рабочего вещества. Предположим сначала, что к. п. д.  $\eta_2$  машины  $II$  больше, чем к. п. д.  $\eta_1$  машины  $I$ :

$$\eta_2 > \eta_1.$$

Соединим наши машины (общим валом, ременным соединением и т. п.) так, чтобы одна из них могла приводить в движение другую. Пусть машина *II* работает по прямому циклу, т. е. получает теплоту  $Q$  от нагревателя, совершает работу  $A_2$  и передает холодильнику количество теплоты, равное

$$Q - A_2.$$

При этом она приводит в движение машину *I* так, что эта машина совершает обратный цикл, т. е. работает как холодильная машина. Следовательно, машина *I*, за счет совершаемой над ней работы машиной *II*, переносит теплоту от холодильника к нагревателю. Пусть машина *I* передает в каждом цикле нагревателю количество теплоты  $Q$ , т. е. такое же, какое за один цикл поглощает машина *II*. Необходимая для этого работа пусть будет равна  $A_1$ . Заимствованное машиной *I* от холодильника тепло равно, значит,

$$Q - A_1.$$

После одного цикла в комбинированной машине *I — II* мы получим следующий результат.

1) Нагреватель не претерпел никаких изменений, так как машина *I* передала ему столько же тепла, сколько отняла машина *II*.

2) Рабочее тело в каждой из машин вернулось в исходное состояние, совершив круговой процесс, т. е. также не претерпело никаких изменений.

3) Холодильник получил от машины *II* теплоту  $Q - A_2$ , а машина *I* отняла у него теплоту  $Q - A_1$ , и так как, по предположению,  $\eta_2 > \eta_1$ , то  $A_2 > A_1$  и

$$Q - A_1 > Q - A_2.$$

Это значит, что единственным результатом всего цикла явилось извлечение из холодильника количества теплоты, равного  $A_2 - A_1$ , и превращение его в работу. Но это противоречит принципу Томсона. Следовательно,  $\eta_2$  не может быть больше, чем к. п. д.  $\eta_1$  обратной машины Карно.

Докажем теперь справедливость второй теоремы Карно (см. стр. 263) о независимости к. п. д. обратной машины Карно от рода рабочего тела. Возьмем опять две соединенные вместе тепловые машины *I* и *II* с общими для них нагревателем и холодильником. На этот раз обе машины работают по обратимому циклу Карно, differing друг от друга только рабочими веществами. Докажем, что к. п. д. обеих машин  $\eta_1$  и  $\eta_2$  одинаковы. Будем опять полагать, что машина *II* совершает прямой цикл, а машина *I* — обратный. Предположим сначала, что к. п. д. обеих машин различны. Пусть, например,

$$\eta_1 < \eta_2.$$

Совершая прямой цикл, машина *II* получает от нагревателя количество теплоты  $Q_1$ , отдает холодильнику теплоту  $Q_2$  и совершает работу, эквивалентную  $Q_1 - Q_2$ . Машина *I*, совершая обратный цикл, забирает у холодильника теплоту  $Q$  и отдает нагревателю теплоту  $Q_1$  за счет механической работы, эквивалентной  $Q - Q_1$ . Если к. п. д.  $\eta_1 < \eta_2$ , то

$$Q > Q_2.$$

Разность теплот  $Q - Q_2$  превращается в работу. Значит, в результате цикла нагреватель не претерпевает никаких изменений, так как он получает от одной машины столько же тепла, сколько отдает другой. Рабочие тела, совершив круговой процесс, также оказываются в исходном состоянии. Значит, единственным результатом цикла явится отнятие тепла (в количестве  $Q - Q_2$ ) от холодильника и преобразование его в работу, что противоречит принципу Томсона. Значит, предположение  $\eta_1 < \eta_2$  неверно.

Поменяв теперь порядок работы машин, т. е. положив, что прямой цикл совершает машина *I*, а обратный — машина *II*, мы с помощью таких же рассуждений получим, что невозможно и предположение о том, что  $\eta_1 > \eta_2$ . Остается, следовательно, только одна возможность:

$$\eta_1 = \eta_2.$$

Так как в одной из машин рабочим телом может быть идеальный газ, а для этого случая мы уже показали, что  $\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$ , где  $T_2$  и  $T_1$  — соответственно температуры холодильника и нагревателя, то отсюда следует, что для любой *обратимой* машины Карно коэффициент полезного действия будет таким же. Для *необратимого* цикла коэффициент полезного действия

$$\eta < \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (82.1)$$

Напомним, что

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

где  $Q_1$  — количество теплоты, отданное (рабочему телу) нагревателем, а  $Q_2$  — количество теплоты, полученное (от рабочего тела) холодильником.

Но если рассматривать наш процесс с точки зрения изменений, происходящих в самом рабочем теле, то  $Q_1$  и  $Q_2$  — это количество теплоты, полученное и соответственно отданное рабочим телом. Этим величинам  $Q_1$  и  $Q_2$  нужно, очевидно, приписать *противоположные знаки*.

Будем считать полученное телом количество теплоты  $Q_1$  положительным; тогда  $Q_2$  отрицательно.

Следовательно, неравенство (82.1) переписывается в виде:

$$\frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} < \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

или

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} < 0. \quad (82.2)$$

Очевидно [см. (80.11)], что если тело претерпевает обратимый процесс, то

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0. \quad (82.3)$$

В дальнейшем эти соотношения (82.2) и (82.3) будут обобщены.

Из сказанного выше ясно, что именно нужно делать для того, чтобы достигнуть возможно более высокого коэффициента полезного действия тепловой машины. Во-первых, нужно стремиться к тому, чтобы в машине по возможности не происходили необратимые процессы, чтобы цикл машины был как можно ближе к обратимому.

Во-вторых, нужно по возможности повысить температуру нагревателя и понизить температуру холодильника [см. формулу (80.12), стр. 263].

Что касается выбора рабочего тела, то он диктуется соображениями технической и экономической целесообразности. То обстоятельство, что в современных тепловых машинах используется главным образом водяной пар, обусловлено доступностью воды и простотой обращения с ней.

Прогресс в технике паросиловых установок достигается повышением температуры нагревателя (холодильником обычно является окружающий воздух). Однако с паросиловыми установками успешно конкурируют двигатели внутреннего сгорания, где рабочим телом служит смесь воздуха с соответствующим горючим. Достижимые в этом случае температуры значительно выше, а потому и к. п. д. таких машин выше. К тому же в этих двигателях устранен необратимый процесс передачи тепла от топки, что тоже повышает коэффициент полезного действия.

Необходимо, однако, иметь в виду, что обратимый процесс является процессом идеальным и на практике полная обратимость не может быть обеспечена. Поэтому то значение коэффициента полезного действия тепловой машины, которое дается формулой (80.12), фактически является недостижимым верхним пределом, к которому, однако, можно подойти принципиально сколь угодно близко.



### § 83. Свободная энергия

В цикле Карно рабочее тело совершает работу в первой половине цикла — в процессах сначала изотермического, а затем адиабатного расширения.

При адиабатном процессе работа, как известно, совершается за счет внутренней энергии, и равна эта работа как раз убыли внутренней энергии:

$$dA = -dU.$$

Иначе обстоит дело в случае изотермического процесса. При таком процессе температура тела остается постоянной, и поэтому та часть внутренней энергии, которая связана с кинетической энергией молекулярных движений, не может быть использована для преобразования в механическую энергию. Это обстоятельство побуждает нас отличать общую энергию, которой обладает тело или система тел, от той ее части, которую при данных условиях можно использовать для получения работы.

Представим себе некоторое тело, например газ, в котором могут происходить *изотермические обратимые* процессы расширения и сжатия. Для этого газ необходимо поместить в термостат (см. § 28), т. е. привести его в контакт с телом большой теплоемкости, температура которого постоянна. Расширяясь, газ может произвести механическую работу, следовательно, наша система, состоящая из термостата и газа, обладает некоторой энергией. Та часть энергии системы, которая при данных условиях может быть использована для преобразования в механическую работу, называется *свободной энергией*.

Система, значит, не может совершить работу, превышающую значение ее свободной энергии.

В этом смысле мы здесь имеем ситуацию, несколько отличную от механической системы. В механике, как известно, энергия тела или системы тел равна сумме потенциальной и кинетической энергий. Оба эти вида энергии макроскопических тел (а только такие тела и рассматриваются в механике) могут быть *целиком* преобразованы в механическую работу. Внутренняя же энергия молекулярной системы в интересующем нас случае не может быть целиком превращена в работу.

Поэтому если мы интересуемся величиной работы, которую система в данном состоянии может произвести при изотермическом процессе, то внутренняя энергия не является подходящей характеристикой этого состояния. Внутренняя энергия характеризует состояние системы, если мы интересуемся работой, которую способна эта система произвести при *адиабатном* процессе. Именно: работа, произведенная при адиабатном процессе, равна изменению (убыли) внутренней энергии. Свободная же энергия должна характеризо-

вать систему с точки зрения ее «работоспособности» при *изотермическом* изменении ее состояния (изменении объема).

Для того чтобы каждому состоянию можно было приписать определенное численное значение свободной энергии, необходимо какое-то состояние принять за начало отсчета, так же как это делается при определении потенциальной энергии в механике. Эта неопределенность абсолютного значения свободной энергии не создает никаких трудностей, так как существенно не само значение свободной энергии системы, а ее *изменение*, которым и определяется работа. Напомним еще, что работа расширения или сжатия тела имеет определенное значение, если этот процесс протекает равновесным образом, т. е. квазистатически.

Таким образом, *свободная энергия системы измеряется работой, которую может произвести система (например, идеальный газ), изменяя свое состояние изотермически и обратимо от состояния, в котором она находится, до выбранного нами начального состояния, при котором свободная энергия принимается равной нулю (начало отсчета).*

Если обозначить свободную энергию системы через  $F$ , то бесконечно малая работа  $dA$ , совершаемая системой при обратимом изотермическом процессе,

$$dA = -dF. \quad (83.1)$$

Если, например, изменение состояния системы сводится к изотермическому расширению тела (увеличению его объема), при котором работа положительна, то знак минус означает, что при этом свободная энергия уменьшается. Наоборот, при сжатии тела (работа отрицательна) свободная энергия возрастает за счет внешних сил, сжимающих тело (газ). В частности, для идеального газа при его изотермическом расширении от объема  $V_1$  до объема  $V_2$  работа, как известно, выражается уравнением (для одного моля)

$$A = RT \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (83.2)$$

Правая часть (83.2) представляет собой убыль свободной энергии 1 моля газа при таком расширении. Это значит, что при данной температуре свободная энергия данной массы газа тем больше, чем меньше занимаемый им объем, т. е. чем сильнее он сжат.

Напомним, что *внутренняя энергия* идеального газа *не зависит* от занимаемого им объема; один моль газа, сжатый в баллоне, имеет такую же внутреннюю энергию, как и несжатый газ при той же температуре. Но сжатый газ имеет *большую свободную энергию* потому, что он при изотермическом расширении может совершить большую работу.

Когда этот сжатый газ действительно совершает работу, изотермически расширяясь (поднимая, например, поршень с грузом),

то эта работа совершается за счет тепла, которое нужно подводить к газу от термостата или от другого тела очень большой теплоемкости (иначе газ охладится и процесс не будет изотермическим). Но мы, тем не менее, говорим о свободной энергии *газа*, имея в виду подчеркнуть, что именно газ является телом, благодаря которому создается возможность совершить работу.

Если процесс изотермического изменения объема протекает необратимо, то, поскольку совершаемая при этом работа меньше (см. стр. 102), чем при обратимом процессе, изменение свободной энергии будет больше, чем совершенная работа, так что формулу (83.1) следует писать в виде:

$$dA \leq dF.$$

Знак неравенства относится к необратимому, а знак равенства — к обратимому процессу.

Возможны также случаи, когда изменение свободной энергии вообще не сопровождается совершением работы.

В частности, если идеальный газ расширяется в пустоту, то никакой работы при этом не совершается. Температура, а значит и внутренняя энергия газа остаются неизменными. Между тем свободная энергия газа *уменьшилась*, так как уменьшилась работа, которую газ *может* совершить. Это связано с тем, что процесс расширения газа в пустоту хотя и является изотермическим, но он полностью *необратимый*.

В начале этого параграфа подчеркивалось, что свободная энергия характеризует *состояние* тела. Нам остается теперь доказать, что она действительно является функцией состояния, т. е. нужно доказать, что при переходе тела из одного состояния в другое изотермически и обратимо совершенная работа, равная разности свободных энергий тела в этих состояниях, не зависит от пути перехода. Это непосредственно вытекает из того, что при изотермическом обратимом *круговом* процессе работа равна нулю.

Действительно, положим, что тело может перейти из состояния 1 в состояние 2 двумя различными путями (изотермическими), совершив на первом пути работу  $A_1$  и на втором  $A_2$ . Но в таком случае мы можем перевести наше тело из состояния 1 в состояние 2 по одному пути и вернуть его обратно, совершив круговой процесс, по другому пути. Общая работа, совершенная при этом,  $A_1 - A_2 = 0$  и, следовательно,

$$A_1 = A_2.$$

Это значит, что работа, совершенная телом, зависит только от начального и конечного состояний тела. Следовательно, свободная энергия есть *функция состояния*.

Ниже будет приведена общая формула для свободной энергии.

## § 84. Энтропия

Вернемся к уже рассмотренному круговому процессу Карно и обратим более пристальное внимание на те изменения состояния, которые претерпело *рабочее тело* в этом процессе.

Напомним, что из исходного состояния  $A$ , характеризуемого давлением  $p_0$  и температурой  $T_0$ , рабочее тело путем последовательного проведения изотермического и адиабатного расширений перешло в состояние  $C$ , когда оно приняло температуру холодильника. Это изменение состояния произошло за счет тепла  $Q_0$ , доставленного рабочему телу нагревателем. Обратный переход рабочего тела из состояния  $C$  в первоначальное состояние  $A$  был осуществлен двумя последовательно проведенными изотермическим и адиабатным сжатиями тела. Выделившееся при этом возвращении в исходное состояние количество тепла равно  $Q_1$ , причем, как мы видели,  $Q_1 < Q_0$ . Таким образом, оказывается, что обратимый переход одного и того же тела из состояния  $A$  в  $C$  и обратный переход из  $C$  в  $A$  сопровождаются не одинаковыми количествами поглощенного и выделенного тепла. Очевидно, что это связано с тем, что оба перехода были произведены различными путями: в одном случае (из  $A$  в  $C$ ) процесс расширения происходил при давлении более высоком, чем процессы сжатия в другом (при переходе из  $C$  в  $A$ ). Ясно, что если бы мы осуществили переход из  $C$  в  $A$  таким же путем, как и прямой переход, т. е. по кривой  $CBA$ , а не  $CDA$  (см. рис. 93), то количество тепла, затраченного при прямом переходе, в точности равнялось бы количеству тепла, выделившемуся при обратном переходе.

Отсюда следует важный вывод, на который мы уже обращали внимание читателей, что количество тепла, которое должно быть доставлено телу или отнято у него при переходе из одного состояния в другое, не определяется однозначно начальным и конечным состояниями, но существенно зависит от способа осуществления этого перехода. Иначе говоря, количество тепла  $Q$  не является функцией состояния тела, как, например, внутренняя энергия  $U$  (или свободная энергия  $F$ ). Это, впрочем, следует из уравнения первого начала термодинамики

$$dQ = dU + dA,$$

ибо работа  $dA$ , совершенная телом (или над телом), зависит от того, каким путем она совершается, тогда как изменение внутренней энергии  $dU$  не зависит от того, каким именно образом произошло изменение состояния.

Но если сами количества тепла —  $Q_0$ , доставленное телу от нагревателя при температуре  $T_0$ , и  $Q_1$ , переданное им холодильнику при температуре  $T_1$ , — не равны между собой, то, как мы видели (см. формулу (80.11)), отношения этих теплот к тем температурам,

при которых они были поглощены или отданы, численно равны между собой (но имеют противоположные знаки):

$$\left| \frac{Q_0}{T_0} \right| = \left| \frac{Q_1}{T_1} \right|.$$

Отношение  $\frac{Q}{T}$  иногда называют, по Лоренцу, приведенной теплотой, так что последнее уравнение говорит о равенстве приведенных теплот, полученных и отданных рабочим телом при круговом процессе.

Эта особенность теплоты позволяет ввести особую термодинамическую величину — *энтропию*, имеющую фундаментальное значение в физике. Важность этой величины определяется тем, что, как сейчас будет показано, она является *функцией состояния*, и той ролью, которую она играет во всех процессах в природе, в частности в процессе преобразования теплоты в работу <sup>1)</sup>.

Любое изменение состояния тела или системы тел в общем случае можно представить как результат бесконечно большого числа бесконечно малых изменений. При каждом таком бесконечно малом изменении состояния система либо поглощает, либо выделяет бесконечно малое количество тепла  $dQ$  (если процесс не адиабатный). Условимся считать  $dQ$  положительным, когда система поглощает тепло, и отрицательным, когда она его выделяет.

Можно показать, что если система в результате каких-либо изменений состояния обратимым путем переходит из состояния  $A$  в состояние  $B$ , то сумма приведенных количеств теплоты, т. е. величина

$$\int_A^B \frac{dQ}{T},$$

не зависит от пути, по которому происходит переход из  $A$  в  $B$ . Для этого достаточно показать, что при круговом процессе, когда начальное и конечное состояния совпадают, этот интеграл равен нулю:

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0.$$

Докажем сначала, что при любом круговом процессе интеграл

$$\oint \frac{dQ}{T} \quad (84.1)$$

не может быть положительной величиной.

<sup>1)</sup> Само слово «энтропия» происходит от греческого глагола *εντροπεῖν* — преобразовать, превратить, и было предложено одним из основоположников термодинамики — Клаузиусом.

Пусть некоторое тело  $M$  в результате каких-либо изменений состояния возвращается в исходное состояние, т. е. совершает круговой процесс. Во время процесса тело отдавало и поглощало теплоту. Представим себе, что тепло, выделяемое телом  $M$ , передается некоторому тепловому резервуару (телу большой теплоемкости), температура которого равна  $T_0$ . Эту передачу можно осуществить обратимым путем, например с помощью промежуточного тела, совершающего круговой процесс Карно, так что тело  $M$  будет служить для промежуточного тела нагревателем, а резервуар — холодильником.

Как уже было показано при рассмотрении цикла Карно, количество тепла  $dQ$ , отнятое от тела  $M$  при температуре  $T$ , и количество тепла  $dQ'$ , переданное резервуару при температуре  $T_0$ , не равны друг другу, но равны отношения  $\frac{dQ}{T}$  и  $\frac{dQ'}{T_0}$ . Отсюда следует:

$$dQ' = \frac{T_0}{T} dQ. \quad (84.2)$$

Если  $T_0 < T$ , резервуар выполняет роль холодильника, а тело  $M$  — нагревателя. Если, наоборот,  $T_0 > T$ , резервуар и тело  $M$  меняются ролями.

После того как телом  $M$  будет завершен круговой процесс, общее количество теплоты, потерянное телом, должно быть равно, как это видно из (84.2),

$$\oint T_0 \frac{dQ}{T},$$

или, поскольку теплоемкость резервуара велика и его температура остается поэтому постоянной, эта величина равна:

$$T_0 \oint \frac{dQ}{T}.$$

Процесс, совершенный телом, — круговой. Поэтому оно в конце концов не испытало никаких изменений. Промежуточное тело тоже совершило круговой процесс. Значит, и в нем не произошло никаких изменений.

Если бы интеграл (84.1) оказался положительным, то это означало бы, что потерянное телом количество тепла, равное  $T_0 \oint \frac{dQ}{T}$ , целиком превратилось в работу, тогда как ни тело  $M$ , ни промежуточное тело не изменили своего состояния. Но это по принципу Томсона невозможно. Значит, предположение о том, что  $\oint \frac{dQ}{T} > 0$ , несостоятельно.

Легко видеть, что интеграл (84.1) не может быть и отрицательным. В самом деле, если все изменения состояния произвести в обратном порядке, то каждое количество теплоты изменит свой знак,

и если при прямом процессе  $\oint \frac{dQ}{T} < 0$ , то при обратном процессе этот интеграл станет положительным, что, как мы только что видели, невозможно. Значит, этот интеграл не может быть и отрицательным. Но если он не может быть ни положительным, ни отрицательным, то это значит, что для *обратимых круговых* процессов, которые мы здесь рассматриваем,

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0. \quad (84.3)$$

(Частным случаем этого уравнения является уравнение (82.3).)

Это, в свою очередь, означает, что при всяком *обратимом не круговом* процессе значение  $\int \frac{dQ}{T}$  не зависит от пути, по которому происходит процесс.

Это дает нам право утверждать, что существует некоторая величина, — обозначим ее буквой  $S$ , — являющаяся *функцией состояния* системы, изменение которой  $S_B - S_A$  при обратимом переходе системы из состояния  $A$  в состояние  $B$  равно:

$$S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ}{T}. \quad (84.4)$$

Равенство (84.4) позволяет определить не абсолютное значение функции, соответствующее данному состоянию, а лишь ее изменение при переходе от одного состояния к другому. Но, как всегда в таких случаях делается, можно выбрать некоторое состояние, которому приписывается значение  $S$ , равное нулю, и сравнивать с ним все прочие состояния. Поэтому в дальнейшем будем считать, что именно функция  $S$  равна интегралу (84.1):

$$S = \int \frac{dQ}{T}. \quad (84.5)$$

Определенная таким образом величина  $S$  и называется *энтропией*.

На практике всегда требуется знать не саму величину  $S$ , а только ее изменение при изменении состояния системы. Поэтому безразлично, какому именно состоянию приписать нулевую энтропию. Принято (и на это есть достаточные основания) считать, что энтропия равна нулю при абсолютном нуле температуры.

Значит, для нахождения энтропии системы в данном состоянии надо перевести систему (это можно сделать мысленно) из этого состояния в нулевое состояние каким-либо *обратимым* путем (безразлично, каким именно) и найти значение  $\int \frac{dQ}{T}$  вдоль этого пути. Разумеется, сама энтропия системы совершенно не зависит от того, будет ли в действительности совершен этот обратимый процесс или нет.

То же касается изменения энтропии. Согласно (84.4), чтобы определить разность значений энтропий системы в двух ее состояниях (равновесных)  $A$  и  $B$ , нужно перевести систему *каким-нибудь* обратимым процессом из состояния  $A$  в состояние  $B$  и вычислить значение

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} \text{ для такого процесса.}$$

Изменение энтропии системы, которой сообщено бесконечно малое количество тепла  $dQ$ , определяется, очевидно, соотношением:

$$dS = \frac{dQ}{T}. \quad (84.6)$$

В математическом отношении это равенство интересно тем, что величина  $dQ$ , которая не является полным дифференциалом, так как  $Q$  не является функцией состояния (см. примечание на стр. 253), становится, однако, полным дифференциалом после деления на  $T$ . Величина  $1/T$  является, таким образом, интегрирующим множителем для  $dQ$ . Формально математически температуру можно даже определить как величину, обратное значение которой является интегрирующим множителем для  $dQ$ .

Воспользовавшись уравнением (84.6) и вспомнив, что  $dQ = dU + dA$  (первое начало термодинамики), получаем:

$$T dS = dU + dA. \quad (84.7)$$

Это уравнение носит название *термодинамического тождества*. Его часто называют вторым началом термодинамики для *обратимых процессов*.

Собственно, второе начало термодинамики для обратимых процессов заключается в том, что система может быть охарактеризована функцией состояния — энтропией, определяемой уравнениями (84.6) или (84.7). Глубокий физический смысл этой функции будет выяснен ниже.

Если круговой процесс, претерпеваемый системой, *необратим*, то

$$\oint \frac{dQ}{T} < 0. \quad (84.8)$$

Это неравенство называется *неравенством Клаузиуса*.

Для частного случая необратимого цикла Карно мы уже убедились [см. (82.2)] в том, что сумма приведенных теплот

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} < 0.$$

Неравенство (84.8) является обобщением этого для любой системы. За строгим доказательством этого неравенства мы отсылаем читателя к специальным курсам термодинамики.

В такой же мере уравнение (84.3) является обобщением (82.3).



### § 85. Некоторые термодинамические соотношения

Энтропия, будучи функцией состояния тела или системы тел, может служить таким же параметром состояния тела (например, газа), как уже известные нам величины: температура  $T$ , давление  $p$  и объем  $V$ .

Подобно тому как любая из этих величин является функцией двух других, так и энтропия может быть выражена через любые из двух параметров  $p$ ,  $V$  и  $T$ . Покажем, как это можно сделать. Это тем более важно, что энтропия непосредственно не может быть измерена на опыте, подобно, например, температуре, объему или давлению.

Перепишем уравнение (84.7) с учетом того, что  $dA = p dV$ . Получаем:

$$dS = \frac{dU + p dV}{T},$$

или

$$dU = T dS - p dV. \quad (85.1)$$

Любые две из четырех величин  $T$ ,  $S$ ,  $p$  и  $V$ , входящих в это уравнение, можно выбрать в качестве независимых переменных, через которые выразятся остальные.

Из курса анализа известно, что если  $x$  и  $y$  являются независимыми переменными функции  $U(x, y)$  и  $dU$  — ее полный дифференциал, то

$$dU = \frac{\partial U}{\partial x} dx + \frac{\partial U}{\partial y} dy \quad \text{и} \quad \frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 U}{\partial y \partial x}.$$

Пронизведя двойное дифференцирование (85.1), получим:

$$\frac{\partial T}{\partial x} \frac{\partial S}{\partial y} - \frac{\partial T}{\partial y} \frac{\partial S}{\partial x} = \frac{\partial p}{\partial x} \frac{\partial V}{\partial y} - \frac{\partial p}{\partial y} \frac{\partial V}{\partial x}. \quad (85.2)$$

Вместо  $x$  и  $y$  в это равенство можно подставить любые две из четырех величин  $T$ ,  $S$ ,  $p$  и  $V$ . Пусть, например, состояние системы изменяется вследствие изменения объема на  $dV$  и температуры на  $dT$ ; вычислим обусловленное этим изменение энтропии  $dS$ .

Это значит, что в равенстве (85.2) мы вместо  $x$  и  $y$  должны подставить соответственно  $x = V$  и  $y = T$ , т. е.

$$\frac{\partial T}{\partial V} \frac{\partial S}{\partial T} - \frac{\partial T}{\partial T} \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{\partial p}{\partial V} \frac{\partial V}{\partial T} - \frac{\partial p}{\partial T} \frac{\partial V}{\partial V};$$

но если  $T$  и  $V$  — независимые переменные, то  $\frac{\partial T}{\partial V} = \frac{\partial V}{\partial T} = 0$  и, следовательно, имеем:

$$\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V. \quad (85.3)$$

Кроме того, учтем, что  $dS$  есть полный дифференциал:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV. \quad (85.4)$$

Последнее равенство означает, что полное увеличение энтропии складывается из увеличений энтропии, вызванных отдельно увеличением температуры и увеличением объема. Из (85.3) и (85.4) следует:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV. \quad (85.5)$$

Первый член правой части (85.5) представляет собою изменение энтропии  $(dS)_V$ , вызванное только изменением температуры при неизменном объеме ( $dV = 0$ ). Согласно определению [см. (84.6)]

$$(dS)_V = \frac{(dQ)_V}{T},$$

где  $(dQ)_V$  — это количество теплоты, сообщенное телу для изменения его состояния при постоянном объеме, т. е.

$$(dQ)_V = C_V dT,$$

где  $C_V$  — теплоемкость тела при постоянном объеме; следовательно,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT = \frac{C_V}{T} dT,$$

и окончательно

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV. \quad (85.6)$$

Таким образом, мы выразили  $dS$  через измеряемые на опыте величины  $p$ ,  $V$ ,  $T$  и  $C_V$ .

Точно таким же образом можно выразить изменение энтропии  $dS$  через изменение температуры  $dT$  и давления  $dp$ , т. е. выбрав независимыми переменными  $T$  и  $p$ . Для этого в уравнение (85.2) нужно вместо  $x$  и  $y$  подставить  $T$  и  $p$ . Получаем:

$$\frac{\partial T}{\partial T} \frac{\partial S}{\partial p} - \frac{\partial T}{\partial p} \frac{\partial S}{\partial T} = \frac{\partial p}{\partial T} \frac{\partial V}{\partial p} - \frac{\partial p}{\partial p} \frac{\partial V}{\partial T}.$$

Но  $\frac{\partial T}{\partial p} = \frac{\partial p}{\partial T} = 0$ , потому что  $T$  и  $p$  — независимые переменные. В результате получается уравнение, аналогичное (85.3):

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \quad (85.7)$$

и соответственно по аналогии с (85.6)

$$dS = \frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp. \quad (85.8)$$

Интегрируя (85.6) и (85.8), можно вычислить энтропию  $S(V, T)$  данной массы (например, 1 моля) вещества при данных значениях объема  $V$  и температуры  $T$ , или энтропию  $S(p, T)$  при данных значениях давления  $p$  и температуры  $T$ , если известны значения энтропии  $S(V_0, T_0)$  и  $S(p_0, T_0)$  при каких-нибудь других значениях параметров  $V_0$  и  $T_0$  или  $p_0$  и  $T_0$ . Очевидно, что

$$S(V, T) - S(V_0, T_0) = \int_{T_0, V_0}^{T, V} \frac{C_V dT}{T} + \int_{T, V_0}^{T, V} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV$$

и

$$S(p, T) - S(p_0, T_0) = \int_{p_0, T_0}^{p, T} \frac{C_p dT}{T} - \int_{p_0, T}^{p, T} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp.$$

В частности, для 1 моля идеального газа

$$\int_{T_0}^T \frac{C_V dT}{T} = C_V \ln \frac{T}{T_0},$$

$$\int_{V_0}^V \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV = R \ln \frac{V}{V_0}, \quad \text{так как} \quad \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{V};$$

получаем:

$$\Delta S = S(V, T) - S(V_0, T_0) = C_V \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{V}{V_0}.$$

Из последнего выражения, в частности, видно, что энтропия возрастает как с увеличением объема газа, так и с увеличением температуры. Так, если идеальный газ расширяется изотермически, т. е.  $T = T_0$ , то изменение энтропии

$$\Delta S = R \ln \frac{V}{V_0}. \quad (85.9)$$

**Зависимость внутренней энергии от объема.** Мы уже обращали внимание (см. § 72) на то, что у неидеальных газов внутренняя энергия  $U$  зависит не только от температуры  $T$ , но и от объема  $V$  (плотности) газа:

$$U = f(T, V).$$

Там же было указано, что изменение внутренней энергии, вызванное изменением объема при постоянной температуре, определяется уравнением

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p.$$

Теперь, пользуясь полученными термодинамическими соотношениями, мы можем вывести это важное уравнение. Для этого используем снова термодинамическое тождество (84.7) в виде:

$$dS = \frac{dU + p dV}{T} = \frac{1}{T} dU + \frac{1}{T} p dV.$$

Из того, что  $dU$  есть полный дифференциал, следует, что

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

т. е. полное изменение внутренней энергии системы складывается из изменений, вызванных отдельно изменением объема  $\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$  и изменением температуры  $\left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT$ . Отсюда в свою очередь следует:

$$dS = \frac{1}{T} \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV + \frac{1}{T} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT.$$

Сопоставим с этим полученное выше равенство (85.5):

$$dS = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV + \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT.$$

Из сравнения коэффициентов при  $dV$  в обоих равенствах становится очевидным, что

$$\frac{1}{T} \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V,$$

откуда и получается интересное нас выражение:

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p. \quad (85.10)$$

Полезно заметить, что выражение  $T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$  есть не что иное, как  $dQ/dV$ , т. е. количество теплоты, приходящееся на единицу изменения объема, которое нужно сообщить телу для того, чтобы его объем возрос, но температура при этом осталась постоянной.

Для идеального газа

$$T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = p \quad \text{и поэтому} \quad \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0.$$

Применим (85.10) для вычисления внутренней энергии газа, состояние которого описывается уравнением Ван-дер-Ваальса

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}.$$

В этом случае, как легко видеть,

$$T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{RT}{V-b} \quad \text{и} \quad \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \frac{a}{V^2}.$$

Отсюда

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = C_V dT + \frac{a}{V^2} dV$$

и, следовательно,

$$U = \int C_V dT + \int \frac{a}{V^2} dV = C_V T - \frac{a}{V} + B,$$

где  $B$  — постоянная интегрирования. Ее значение можно определить из условия, что при  $V \rightarrow \infty$ , т. е. когда газ становится бесконечно разреженным, он должен обладать свойствами *идеального* газа, для которого

$$U = C_V T = \frac{i}{2} RT$$

( $i$  — число степеней свободы молекулы газа). Но это значит, что

$$B = 0$$

и внутренняя энергия ван-дер-ваальсова газа

$$U = C_V T - \frac{a}{V}. \quad (85.11)$$

Отсюда следует, что внутренняя энергия такого газа складывается из кинетической энергии молекул ( $C_V T$ ), которая определяется температурой, и потенциальной энергии  $\left(-\frac{a}{V}\right)$ , обусловленной силами взаимодействия молекул. Понятно, что потенциальная энергия по своему численному значению убывает с увеличением расстояния между молекулами (потому что при этом убывают силы взаимодействия), т. е. с увеличением объема, занимаемого газом.

## § 86. Энтропия при обратимых процессах в замкнутой системе

Если в какой-нибудь системе происходит адиабатный процесс, то это значит, что наша система замкнутая. Замкнутая в том смысле, что она изолирована от внешних источников теплоты, как отдающих ей тепло, так и поглощающих теплоту. Очевидно, что если процесс изменения состояния в такой системе обратимый, то изменение энтропии равно нулю, так как в равенстве

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

равна нулю величина  $dQ$ . При адиабатном изменении состояния замкнутой системы ее энтропия остается неизменной.

Правда, над такой системой внешние по отношению к ней тела могут совершать работу и сама система может совершать работу над внешними телами. В этом смысле система не замкнута. Но если мы включим эти тела в нашу систему, то изменение энтропии в такой, уже полностью замкнутой, системе по-прежнему останется равным нулю, потому что изменения в состоянии тел, совершающих работу, или тел, над которыми совершается работа, не сопровождаются изменениями энтропии — это чисто механические части нашей системы.

Но можно показать, что при *любом обратимом* изменении состояния замкнутой системы энтропия не изменяется.

В самом деле, пусть некоторое тело, способное расширяться или сжиматься, обменивается теплом с источниками теплоты — получает теплоту от одних источников или передает теплоту другим. Пусть также над телом совершается работа или тело само совершает работу. Назовем те тела, которые совершают работу или над которыми совершается работа, источниками работы. Рассмотрим замкнутую систему, включающую и тело, и источники теплоты, и источники работы.

Пусть состояние тела *обратно* изменяется из-за того, что оно обменивается теплотой с источниками теплоты, и из-за того, что оно совершает работу или над ним совершается работа. Совершение работы (любого знака), как мы только что видели, не приводит к какому-либо изменению энтропии. Энтропия изменяется только при обмене теплотой между телом и источниками теплоты. Если тело, например, получило от источника теплоту, которую мы обозначим через  $dQ_{\text{тела}}$ , то его энтропия изменилась на величину  $\frac{dQ_{\text{тела}}}{T}$ , где  $T$  — температура тела. Но при этом источник потерял такое же количество теплоты. Если обозначить количество потерянной теплоты через  $dQ_{\text{ист}}$ , то очевидно, что  $dQ_{\text{тела}} = -dQ_{\text{ист}}$ . При этом энтропия источника теплоты изменится на величину  $-\frac{dQ_{\text{ист}}}{T}$ , где  $T$  — температура источника. Так как процесс обмена теплотой обратимый, то температура тела должна быть равна температуре источника. Иначе будет происходить необратимый процесс теплопроводности. Ясно поэтому, что

$$\frac{dQ_{\text{тела}}}{T} = -\frac{dQ_{\text{ист}}}{T}, \text{ или } dS_{\text{тела}} = -dS_{\text{ист}}.$$

Общее же изменение  $dS$  энтропии всей замкнутой системы равно нулю:

$$dS = dS_{\text{тела}} + dS_{\text{ист}} = 0.$$

Следовательно, *энтропия замкнутой системы при любом обратимом процессе в ней остается неизменной.*

### § 87. Энтропия при необратимых процессах в замкнутой системе. Закон возрастания энтропии

Важной особенностью энтропии является ее поведение при необратимых процессах.

В § 84 мы видели, что для необратимого кругового процесса справедливо соотношение

$$\oint \frac{dQ}{T} < 0.$$

Оно является обобщением частного уравнения

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} < 0,$$

которое, в свою очередь, является следствием первой теоремы Карно.

Рассмотрим процесс, при котором система необратимым образом переходит из равновесного состояния 1 в равновесное состояние 2 (на рис. 95 он показан сплошной линией). Необратимость перехода означает, что промежуточные состояния неравновесны. Как при таком переходе изменяется энтропия системы? Чтобы это выяснить, вернем систему в первоначальное состояние каким-нибудь *обратимым* путем, например путем, показанным на рис. 95 пунктирной линией. Получившийся круговой процесс необратим, потому что одна его часть необратима. Поэтому для него справедливо уравнение

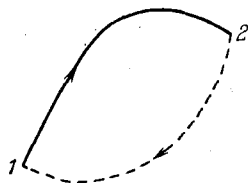


Рис. 95.

$$\oint \frac{dQ}{T} < 0.$$

Но

$$\oint \frac{dQ}{T} = \int_1^2 \frac{dQ}{T} + \int_2^1 \frac{dQ}{T}.$$

Второй из двух интегралов, поскольку он относится к обратимому процессу, равен

$$\int_2^1 \frac{dQ}{T} = S_1 - S_2.$$

Следовательно,

$$\int_1^2 \frac{dQ}{T} + S_1 - S_2 < 0, \quad \text{или} \quad S_2 - S_1 > \int_1^2 \frac{dQ}{T}.$$

Если система замкнута, т. е. изолирована от источников теплоты, то  $dQ = 0$  и

$$S_2 - S_1 > 0, \quad \text{или} \quad S_2 > S_1.$$

Отсюда следует, что энтропия замкнутой (т. е. адиабатно изолированной) системы при необратимом процессе возрастает.

Имея в виду то, что было сказано в предыдущем параграфе, можно сказать, что энтропия замкнутой системы либо остается постоянной, либо возрастает.

Полученный нами закон возрастания энтропии при необратимых процессах — одна из важнейших особенностей величины энтропии. Он тем более важен, что, как уже указывалось, понятие об обратимом процессе является идеализацией. Ведь при обратимом процессе система на любой его стадии должна находиться в состоянии термодинамического равновесия. Для установления равновесия требуется время, и поэтому процесс, чтобы быть вполне обратимым, должен протекать бесконечно медленно, что, конечно, никогда не бывает.

Для необратимых же процессов в замкнутых системах энтропия, как показывают опыт и теория, всегда возрастает, и это свойство так же присуще энтропии, как энергии свойственно сохраняться при любых процессах в замкнутых системах.

Именно потому, что энергия обладает свойством сохраняться в замкнутой системе, она (энергия) не может служить функцией, показывающей, в каком направлении идут процессы в такой системе; ведь при любом изменении состояния энергия в начале и в конце процесса одна и та же и она поэтому не дает возможности отличить друг от друга начальное и конечное состояния. Энтропия же, в естественно идущих процессах всегда возрастающая, позволяет судить, какое направление процесса возможно и какое нет, какое состояние является начальным и какое конечным.

Если, например, мы смешиваем две массы воды с разными температурами, то нетрудно убедиться, что сумма энтропий обеих масс до смешения меньше энтропии смеси, имеющей промежуточную температуру. Ясно, что процесс смешения может идти сам собой, но обратный процесс разделения смешанных масс ни в коем случае идти не может, так как он сопровождался бы уменьшением энтропии.

Рост энтропии в любом процессе продолжается не беспрестанно, а лишь до определенного максимального значения, характерного для данной системы. Это максимальное значение энтропии соответствует состоянию *равновесия*, и после того, как оно достигнуто, какие бы то ни было изменения состояния без внешнего воздействия прекращаются.

Таким образом, энтропия как функция состояния существенно отличается от энергии. В то время как энергия не может быть ни создана, ни уничтожена, энтропия может создаваться и она постоянно создается во всяком процессе перехода к равновесию. Но,



однажды созданная, она уже не может быть уничтожена: обратный процесс с уменьшением энтропии не может идти.

Закон *возрастания энтропии* при необратимых процессах также часто называют *вторым началом термодинамики*.

Приведем некоторые примеры, иллюстрирующие этот закон.

**Увеличение энтропии при теплопередаче.** Если привести в соприкосновение два тела  $A$  и  $B$ , температуры которых соответственно равны  $T_A$  и  $T_B$ , то теплота будет переходить от более нагретого тела к менее нагретому. в результате чего температуры обоих тел будут выравниваться.

Пусть  $T_A > T_B$ . Вычислим изменение энтропии, которым сопровождается этот необратимый процесс.

Состояние тела  $A$  изменяется при этом за счет *потери* им некоторого количества теплоты  $-dQ$ ; соответственно тело  $B$  изменяет свое состояние за счет получения такого же количества теплоты  $dQ$ .

Для определения изменения энтропии системы, состоящей из обоих тел, нужно вычислить значения  $\frac{dQ}{T} = dS$  для какого-нибудь *обратимого* процесса, приводящего к тому же изменению состояния системы (см. стр. 274). Таким процессом может служить, например, процесс передачи тепла от тела  $A$  телу  $B$  при помощи третьего *рабочего* тела, как это было сделано при рассмотрении процесса Карно, который, как известно, осуществляется обратимым путем на всех стадиях. Тогда для тела  $A$  и соответственно для тела  $B$

$$dS_A = -\frac{dQ}{T_A}, \quad dS_B = \frac{dQ}{T_B}.$$

Общее изменение энтропии обоих тел равно:

$$dS = \left( \frac{1}{T_B} - \frac{1}{T_A} \right) dQ. \quad (87.1)$$

Поскольку  $T_A > T_B$ , то  $dS > 0$ , т. е. *энтропия системы возрастает*.

Приведенное рассуждение не зависит от того, посредством какого процесса осуществлен переход теплоты от тела  $A$  к телу  $B$  — теплопроводностью или излучением. Существенно лишь, что температуры обоих тел различны.

**Рост энтропии при адиабатном расширении идеального газа в пустоту.** Мы уже отмечали, что расширение газа в пустоту — процесс необратимый. Покажем теперь, что этот процесс сопровождается возрастанием энтропии.

Представим себе сосуд с теплоизолирующими стенками, разделенный на две части перегородкой с отверстием, закрытым заслонкой (рис. 96). Пусть одна из частей сосуда, объемом  $V_1$ , заполнена

1 молею идеального газа, в то время как другая свободна от газа. Если открыть заслонку, то газ адиабатно расширится и заполнит весь объем  $V$  сосуда. Известно, что при этом температура газа не изменяется (опыт Джоуля; см. § 33).

На первый взгляд кажется, что энтропия газа при таком расширении не должна измениться, поскольку от него не отводится и к нему не подводится теплота. Однако это не так. Процесс расширения в описанном опыте — необратимый, и к нему нельзя применять соотношение

$dS = \frac{dQ}{T}$ . При необратимом процессе величина

$\frac{dQ}{T}$  не является дифференциалом какой-либо

функции состояния. В частности, интеграл  $\int \frac{dQ}{T}$  не равен изменению энтропии.

В действительности энтропия газа при адиабатном расширении в пустоту изменяется. Чтобы найти это изменение, нужно вычислить изменение энтропии при каком-нибудь обратимом процессе, приводящем к такому же изменению состояния. Таким процессом может быть, например, обратимое изотермическое расширение газа при той же температуре. В § 85 мы уже сделали такое вычисление, которое показало, что при изотермическом обратимом расширении 1 моля газа в пустоту изменение энтропии  $\Delta S$  равно [см. формулу (85.9)]

$$\Delta S = R \ln \frac{V}{V_1}.$$

Так как  $V > V_1$ , то  $\Delta S > 0$ , т. е. энтропия при расширении газа возрастает.

**Рост энтропии при взаимной диффузии газов.** Если привести в соприкосновение два различных газа, то они сами собой, без всякого внешнего воздействия, перемешаются благодаря взаимной диффузии. Обратный процесс, т. е. разделение газовой смеси на ее компоненты, сам собой не происходит и возможен только при определенном внешнем воздействии. Перемешивание газов — это необратимый процесс, и он должен поэтому сопровождаться ростом энтропии.

Действительно, представим себе, что в сосуде объемом  $V_1$  находится 1 моль некоторого идеального газа. В другом сосуде объемом  $V_2$  содержится 1 моль другого газа. Соединим вместе оба сосуда. Газы тогда смешаются и образовавшаяся смесь займет объем  $V = V_1 + V_2$ . Этот процесс можно рассматривать как расширение каждого из газов: первый расширился от объема  $V_1$  до объема  $V$ , второй — от объема  $V_2$  до объема  $V$ . При этом энтропия первого газа, как мы только что видели, изменяется на величину  $R \ln (V/V_1)$ ,

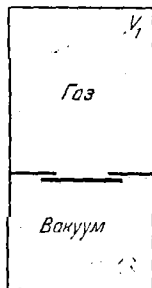


Рис. 96.

второго — на величину  $R \ln(V/V_2)$ . Общее же изменение энтропии  $\Delta S$  выразится равенством

$$\Delta S = R \left( \ln \frac{V}{V_1} + \ln \frac{V}{V_2} \right).$$

Так как и  $V_1$  и  $V_2$  меньше, чем  $V$ , то  $\Delta S > 0$ , т. е. энтропия системы возросла.

### § 88. Второе начало термодинамики и превращение теплоты в работу

Когда механическая энергия переходит в теплоту, то этот процесс идет очень просто: вся механическая энергия целиком превращается в теплоту, и чтобы узнать, сколько при таком превращении получится калорий, достаточно умножить число джоулей на 0,239 (тепловой эквивалент механической работы). Коэффициент полезного действия тогда всегда равен единице.

Обратный процесс получения механической работы за счет теплоты, как мы видели в § 80, значительно сложнее.

Об описанной в этом параграфе тепловой машине, работающей по циклу Карно, говорилось, что это наилучшая из мыслимых тепловых машин, что никакая другая машина при таких же температурных условиях не может дать большего количества работы. И все же, даже у этой наилучшей машины коэффициент полезного действия всегда меньше единицы и во многих случаях он удивительно мал. Если, например, температура  $T_0$  нагревателя равна 373 К (температура кипения воды), а холодильника  $T_1 = 293$  К (комнатная температура), то к. п. д. идеальной машины Карно

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_0}$$

равен всего 22%. И этот к. п. д. является верхним (и недостижимым) пределом! В реальных машинах, таких, например, какие устанавливались на паровозах, к. п. д. редко превосходит 10%.

Таким образом, возможности непрерывного (циклического) получения работы за счет теплоты определенным образом ограничены в том смысле, что тепло, заимствованное у источника, не может быть целиком превращено в работу. Возможность получать работу за счет тепла оплачивается, вообще говоря, дорогой ценой в виде бесполезно теряемого тепла, отдаваемого холодильнику.

Легко убедиться в том, что именно второе начало термодинамики накладывает эти ограничения.

Пусть имеется сосуд с идеальным газом. Допустим сначала, что второе начало термодинамики не действует. Это значит, что молекулы газа могут распределиться по всему объему сосуда, но могут и собраться в какой-нибудь малой его части (ни законы механики, ни первое начало термодинамики этому не препятствуют).

Уловив момент, когда газ сам собой соберется в части объема сосуда и окажется, таким образом, сжатым, мы можем отделить его от остальной части сосуда заслонкой в виде поршня. Затем, дав газу расшириться, мы заставим его совершить работу по перемещению поршня. Чтобы газ при этом не охладился, мы обеспечим ему тепловой контакт с окружающей средой, из которой он будет черпать теплоту (расширение, следовательно, изотермическое).

После того как газ совершил первый раз работу, можно подождать, пока он снова соберется в части сосуда (если, как мы предположили, второе начало термодинамики не действует, наше ожидание не должно быть напрасным), и снова дать ему возможность расшириться и совершить работу. Такие циклы можно повторять сколько угодно раз.

На этом принципе можно, значит, построить циклически действующую машину, единственным результатом действия которой является производство работы и охлаждение теплового резервуара, т. е. по существу она является «вечным двигателем». Но этот двигатель не противоречит закону сохранения энергии. Ведь работа здесь совершается не «из ничего», а за счет тепла, которое газ заимствует от окружающей среды. Поскольку запасы энергии в атмосфере, в водах морей и океанов, в земной коре можно считать неисчерпаемыми, такая машина практически не отличалась бы от вечного двигателя.

Описанная гипотетическая тепловая машина, действие которой заключается только в том, что в ней за счет теплоты совершается механическая работа, называется *вечным двигателем второго рода*, в отличие от *вечного двигателя* первого рода, в котором, в нарушение закона сохранения энергии, создается больше работы, чем потрачено энергии. Коэффициент полезного действия этой машины был бы равен единице, так как при изотермическом процессе расширения идеального газа  $dA = dQ$ .

В действительности, однако, такая машина действовать не может, так как мы тщетно будем ожидать, чтобы молекулы газа сами собой собрались в части объема сосуда: такая самопроизвольная концентрация молекул сопровождается уменьшением энтропии и поэтому невозможна. Заметим, что здесь идет речь о невозможности *циклической* машины, все время повторяющей процесс превращения тепла в работу. Это очень важно потому, что однократное такое превращение вполне возможно — оно не противоречит ни первому, ни второму началам термодинамики.

Иногда второе начало термодинамики даже формулируют в виде утверждения о невозможности вечного двигателя второго рода, подобно тому, как первое начало можно выразить в форме утверждения о невозможности вечного двигателя первого рода.

Второе начало термодинамики дает ответ и на вопрос о том, что требуется для того, чтобы циклическая тепловая машина могла действовать.

Мы не можем просто отнимать с помощью рабочего тела тепло от источника (нагревателя) и превращать это тепло в работу, потому что такой процесс сопровождается уменьшением энтропии нагревателя (рабочее тело совершает круговой процесс и его энтропия остается неизменной). Значит, нужно иметь систему, состоящую не из двух тел — нагревателя и рабочего тела, а из трех, причем роль третьего тела должна заключаться в том, чтобы его энтропия увеличивалась бы по крайней мере на такую величину, на какую уменьшается энтропия нагревателя в результате отнятия от него тепла ( $dS = \frac{dQ}{T}$ ). Для того чтобы энтропия третьего тела увеличилась, ему надо передать часть теплоты, взятой у нагревателя. Этим третьим телом и является холодильник. Так как его температура ниже, то и теплоты ему нужно передать меньше, чем отнято у нагревателя, так что часть этой теплоты может быть превращена в работу. При этих условиях энтропия системы «нагреватель — рабочее тело — холодильник» остается постоянной, что уже допускается вторым началом термодинамики, запрещающим лишь процессы с уменьшением энтропии.

Отсюда и следует, что принципиально нельзя с помощью циклически действующей машины превратить в работу всю теплоту, полученную рабочим телом от нагревателя. Часть ее мы непременно должны передать холодильнику. Это и есть та цена, которую нужно уплатить за то, чтобы другая часть тепла превращалась в работу.

Мы здесь рассмотрели случай, когда холодильнику передается такое количество теплоты, которое увеличивает его энтропию как раз на столько, чтобы скомпенсировать уменьшение энтропии нагревателя. Ясно, что это есть то минимальное количество теряемой теплоты, без которой машина вообще не может работать. Энтропия при этом остается постоянной, а в работу превращается максимальная доля полученной от нагревателя теплоты, так что коэффициент полезного действия машины будет максимальным. Мы уже знаем, что постоянство энтропии соответствует обратимому процессу. Вот почему идеальная машина с максимальным к. п. д. должна быть обратимой. Именно поэтому при описании цикла Карно обращалось внимание на то, что при его проведении не происходят необратимые процессы теплопроводности, а расширения и сжатия производятся обратимым путем.

В действительности в реальной машине нельзя обеспечить вполне обратимые процессы на всех стадиях цикла. Поэтому энтропия не будет оставаться постоянной, а будет расти. Это, в свою очередь, означает, что в реальной машине холодильнику придется передать больше тепла, чем то, которое определяется равенством  $\frac{Q_0}{T_0} = \frac{Q_1}{T_1}$ .

Следовательно, в этом случае большая, чем в обратимой машине, часть теплоты, полученной от нагревателя, станет недоступной для

превращения в работу, и к. п. д. машины будет меньше, чем к. п. д., рассчитанный для обратимого цикла Карно.

Увеличение энтропии вообще означает, что теплота становится *менее доступной для преобразования ее в механическую работу*. Это легко видеть из следующего расчета.

Представим себе источник тепла с температурой  $T_1$ , который передает рабочему телу количество тепла  $Q$ . Если температура холодильника  $T_0$ , то количество тепла  $Q_0$ , передаваемое ему, определяется из равенства:  $\frac{Q}{T_1} = \frac{Q_0}{T_0}$ , откуда

$$Q_0 = Q \frac{T_0}{T_1}.$$

Количество тепла, которое при этом может быть преобразовано в работу, равно:

$$Q - Q_0 = Q \left( 1 - \frac{T_0}{T_1} \right).$$

Если взять другой нагреватель с температурой  $T_2$  и от него заимствовать то же самое количество тепла  $Q$ , то холодильнику (с прежней температурой  $T_0$ ) придется передать количество тепла  $Q'_0$ , определяемое равенством  $\frac{Q}{T_2} = \frac{Q'_0}{T_0}$ , откуда

$$Q'_0 = Q \frac{T_0}{T_2},$$

а в работу в этом случае может быть преобразовано количество теплоты, равное:

$$Q - Q'_0 = Q \left( 1 - \frac{T_0}{T_2} \right).$$

Отсюда следует, что если количество теплоты  $Q$  переходит от тела с температурой  $T_1$  к телу с температурой  $T_2$ , то «работоспособность» тепла (т. е. величина той его части, которая может быть превращена в работу) изменяется на величину

$$Q \left( 1 - \frac{T_0}{T_2} \right) - Q \left( 1 - \frac{T_0}{T_1} \right) = Q \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) T_0. \quad (88.1)$$

Согласно формуле (87.1), выражение  $Q \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$  равно взятому с обратным знаком *увеличению* энтропии при переходе тепла от тела с температурой  $T_1$  к телу с температурой  $T_2$  ( $T_1 > T_2$ ). Следовательно, изменение «работоспособности» тепла при его переходе от одного тела к другому определяется *изменением энтропии* при таком переходе. Из формулы (88.1) видно, что *рост* энтропии приводит к *уменьшению* доступности тепла для его преобразования в работу. Рост энтропии приводит как бы к обесценению тепловой энергии, к сокращению возможности получать за ее счет работу. С этой точки зре-

ния второе начало термодинамики можно рассматривать как утверждение о том, что в любой замкнутой системе всякий процесс (необратимый!) протекает так, что количество энергии, способной к превращению в работу, уменьшается, стремясь к нулю при равновесии.

Понятно поэтому, что с энтропией связана и введенная нами ранее свободная энергия, представляющая собой ту часть энергии, которая при изотермическом процессе ( $dT = 0$ ) может быть превращена в механическую работу.

Напишем уравнение закона сохранения энергии

$$dQ = dU + dA.$$

Так как  $dS = \frac{dQ}{T}$ , то  $dQ = T dS$ , и наше уравнение принимает вид:

$$dU = T dS - dA. \quad (88.2)$$

Из равенства (88.2) следует, что

$$-dA = dU - T dS = d(U - TS), \quad \text{или} \quad dA = -d(U - TS)$$

(так как  $T = \text{const}$ , то  $S dT = 0$ ).

Последнее равенство показывает, что работа  $dA$  при изотермическом процессе равна изменению некоторой функции  $U - TS$  (см. стр. 269). Она и представляет собой, очевидно, свободную энергию системы  $F$ :

$$F = U - TS.$$

Свободная энергия, т. е. энергия, способная дать механическую работу, равна, следовательно, внутренней энергии  $U$  за вычетом величины  $TS$ . Ясно, что  $TS$  представляет собой ту часть энергии, которая не может быть превращена в работу, и она тем больше, чем больше энтропия. Величину  $TS$  иногда называют поэтому *связанной энергией*.

Стоящая в правой части уравнения (88.1) величина как раз и представляет собой *изменение* связанной энергии  $T_0 \Delta S$ . Оно равно *изменению* «работоспособности» тепловой энергии.

## § 89. Физический смысл энтропии. Энтропия и вероятность

Второе начало термодинамики устанавливает, что необратимые процессы (а такими являются практически все тепловые процессы и во всяком случае все естественно протекающие процессы) идут так, что энтропия системы тел, участвующих в процессе, растет, стремясь к максимальному значению. Максимальное значение энтропии достигается тогда, когда система приходит в состояние равновесия.

Вместе с тем, в § 76 мы видели, что сама необратимость тепловых процессов связана с тем, что переход к равновесному состоянию

является подавляюще более вероятным по сравнению со всеми другими переходами. Поэтому и наблюдаются только те изменения состояния, при которых система переходит из менее вероятного в более вероятное состояние. Бросается в глаза сходство поведения обеих величин — энтропии и вероятности: обе они растут при переходе к равновесию. Естественно поэтому связать энтропию системы в том или ином состоянии с вероятностью этого состояния. Такая связь была открыта Л. Больцманом.

Прежде всего нужно более точно определить понятие вероятности состояния. Это проще всего сделать, если опять, как в § 76, обратиться к примеру распределения частиц газа в объеме сосуда.

Представим себе сосуд, разделенный на две части, и пусть в этом сосуде находятся, например, шесть молекул, каждой из которых мы мысленно припишем определенный номер, по которому их можно «отличать» друг от друга. Легко убедиться простым подсчетом, что эти шесть молекул могут быть размещены в обеих половинах сосуда 64 различными способами. Каждому из них соответствует определенное состояние системы. Например, состояние, при котором в левой части сосуда находится 1 молекула, а в правой — 5, отличается от состояния, при котором в левой половине будет 2 молекулы, а в правой 4. Посмотрим, сколькими из общего числа способов размещения молекул осуществляется каждое состояние нашей системы. Нетрудно подсчитать, что, например, только одно размещение создает такое состояние, при котором в левой части сосуда вовсе нет ни одной молекулы. Состояние «слева 1, справа 5» осуществляется шестью способами, состояние «слева 2, справа 4» — пятнадцатью способами. Наибольшее число способов размещения осуществляет такое состояние, при котором слева и справа окажется по три молекулы, т. е. равномерное распределение молекул между обеими половинами сосуда.

Можно вообще показать, что если в сосуде имеется  $N$  молекул и они нумерованы, то между двумя половинами сосуда их можно распределить  $2^N$  способами. Из этого общего числа различных размещений число  $Z$  размещений, при которых в одной половине (например, в левой) находится  $n$  молекул, а в другой  $N - n$  молекул, определяется равенством

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

(при этом число  $0!$  считается равным 1). Легко убедиться в том, что при любом  $N$  значение  $Z$  будет наибольшим при  $n = N/2$ , т. е. наибольшим числом способов осуществляется равномерное распределение молекул в объеме сосуда.

Разумеется, тот же результат получится, если делить сосуд не на две, а на произвольное число частей.



Отсюда легко перейти к вероятности того или иного распределения частиц между обеими половинами сосуда. Если в рассмотренном нами примере с шестью молекулами общее число способов размещения молекул равно 64, а 6 из них приводят к состоянию, при котором в левой части сосуда находится 1 молекула, то очевидно, что вероятность этого состояния равна 6/64. Вероятность же равномерного распределения равна 20/64. Вообще, вероятность  $W$  того, что в левой части сосуда находится  $n$  из  $N$  частиц, равна:

$$W = \frac{N!}{n!(N-n)! 2^N}.$$

Понятно, что и вероятность  $W$  имеет максимум при  $n = N/2$ .

При очень большом числе частиц  $N$  число способов, которым осуществляется равномерное распределение частиц в объеме сосуда, становится подавляюще большим по сравнению с любым другим, неравномерным, распределением. В ходе непрерывных хаотических тепловых движений молекул газ может находиться в любом из мыслимых состояний, но, разумеется, в подавляюще большом числе случаев мы найдем его в состоянии, которое осуществляется наибольшим числом размещений, т. е. в состоянии равномерного распределения. Это состояние и является равновесным. И если газ почему-либо не находится в равновесии, то, предоставленный самому себе, он непременно перейдет в это состояние.

Таким образом, каждое состояние системы можно характеризовать не только его математической вероятностью  $W$ , определяемой равенством

$$W = (V'/V)^N,$$

приведенным нами в § 76, но и числом способов, которым это состояние осуществляется. Эта последняя величина называется *термодинамической вероятностью*.

Понятно, что обе эти вероятности связаны друг с другом. Но в отличие от  $W$ , которая всегда меньше единицы, термодинамическая вероятность, которую мы обозначим буквой  $w$ , выражается большими числами.

С величиной термодинамической вероятности может быть связана энтропия, так как и та и другая имеют максимальное значение в состоянии равновесия, а переход всякой системы к равновесию сопровождается ростом и энтропии, и термодинамической вероятности.

По причинам, которые мы здесь не будем излагать, Больцман связал энтропию  $S$  и термодинамическую вероятность  $w$  соотношением

$$S = k \ln \frac{w}{w_0}, \quad (89.1)$$

где  $k$  — уже известная нам постоянная Больцмана.

Формулу (89.1) можно написать и так:

$$S = k \ln \omega - k \ln \omega_0 = k \ln \omega - S_0.$$

Величину

$$S_0 = k \ln \omega_0$$

можно принять за начало отсчета энтропии. Тогда энтропия, отсчитанная от этого начала, выразится равенством

$$S = k \ln \omega. \quad (89.2)$$

Иногда термодинамическую вероятность нахождения системы в данном состоянии определяют другим способом, идею которого можно пояснить следующим примером.

В § 76 мы видели, что вероятность такого состояния, при котором газ, состоящий из  $N$  частиц, сконцентрирован в части объема сосуда  $V' = V/m$ , равна:

$$W = \left(\frac{1}{m}\right)^N = \frac{1}{(V/V')^N} = \left(\frac{V'}{V}\right)^N.$$

Введем обратную ей величину

$$\omega = \frac{1}{W} = \left(\frac{V}{V'}\right)^N. \quad (89.3)$$

Она показывает, во сколько раз вероятность  $W$  меньше вероятности того, что газ занимает целиком весь объем сосуда (эта вероятность равна единице, поскольку  $V'$  составляет часть объема  $V$ ).

Если значения  $W$  математической вероятности состояния молекулярной системы (при больших  $N$ ) всегда очень малы, то значения  $\omega$  термодинамической вероятности, наоборот, очень велики. Минимальное значение  $\omega$  в нашем примере равно единице (когда  $V' = V$ ), в то время как для  $W$  единица — ее максимальное значение (тоже при  $V' = V$ ).

Величину  $\omega$ , определенную равенством (89.3), и называют термодинамической вероятностью. Очевидно, что оба приведенных определения термодинамической вероятности не противоречат друг другу.

Напишем выражение (89.3) для одного моля вещества:

$$\omega = \left(\frac{V}{V'}\right)^{N_0}.$$

Здесь  $N_0$  — число Авогадро. Так как  $N_0 = R/k$ , то

$$\omega = \left(\frac{V}{V'}\right)^{R/k}.$$

Логарифмируя это равенство, получим:  $\ln \omega = \frac{R}{k} \ln \frac{V}{V'}$ , или

$$k \ln \omega = R \ln \frac{V}{V'}.$$

Величина, стоящая слева в этом равенстве, представляет собой энтропию, согласно формуле Больцмана

$$S = k \ln \omega.$$

Пусть моль газа изотермически расширяется от объема  $V' = V_1$  до объема  $V'' = V_2$ . Напишем выражения для энтропии газа до и после расширения:

$$S_1 = k \ln \omega_1 = R (\ln V - \ln V_1),$$

$$S_2 = k \ln \omega_2 = R (\ln V - \ln V_2).$$

Вычитая одно уравнение из другого, получим величину изменения энтропии в результате расширения:

$$|\Delta S| = |S_2 - S_1| = k \ln \frac{\omega_2}{\omega_1} = R \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (89.4)$$

Такую формулу мы получили и раньше [см. (85.9)].

Известно, что работа расширения при изотермическом процессе равна:

$$A = RT \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Сравнивая это выражение с (89.4), находим:

$$\Delta S = \frac{A}{T}.$$

С другой стороны, по закону сохранения энергии, при изотермическом процессе  $A = \Delta Q$ , отсюда

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T}.$$

Мы получили, таким образом, такое же выражение для  $\Delta S$ , какое раньше получили из анализа цикла Карно.

Связь между энтропией и вероятностью позволяет несколько иначе трактовать второе начало термодинамики. Оно теперь означает, что всякий процесс в природе протекает так, что система переходит в состояние, вероятность которого больше. Вместе с тем утверждение, содержащееся во втором начале, теряет свою категоричность. Ведь тот факт, что всякий сам собой идущий процесс ведет к состоянию с большей вероятностью, не означает, что другое направление процесса невозможно. Как мы уже отмечали раньше, он только означает, что переход к равновесию лишь более вероятен, чем самопроизвольное удаление от равновесного состояния. Поэтому второе начало на самом деле надо понимать так, что если система находится в каком-то состоянии с данной энтропией, то с подавляющей вероятностью следует ожидать, что она перейдет в со-

стояние с большей энтропией, т. е. что *наиболее вероятным изменением энтропии является ее возрастание*. Принципиально же мыслимы и процессы, сопровождающиеся уменьшением энтропии.

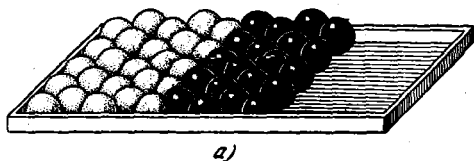
Следует здесь напомнить, что флуктуации, о которых мы не раз упоминали, представляют собой такие изменения состояния, которые сопровождаются уменьшением энтропии (и, конечно, вероятности). Но эти малые отклонения от равновесного состояния не противоречат второму началу. Они являются неизбежным следствием именно вероятностного характера энтропии.

## § 90. Энтропия и беспорядок

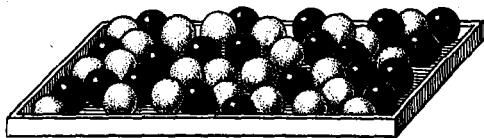
Тепловая энергия тела — это энергия хаотического, беспорядочного движения его молекул. Этой хаотичностью тепловое движение молекул отличается от макроскопического механического движения тела, при котором составляющие его молекулы движутся упорядоченно. Например, при поступательном движении тела все его молекулы движутся с одной и той же скоростью, которая накладывается на скорости их хаотического теплового движения. Превращение тепловой энергии в механическую сводится, следовательно, к превращению хаотического теплового движения в движение упорядоченное.

Наоборот, преобразовать механическую энергию в тепловую — значит превратить энергию порядка в энергию беспорядка. Нетрудно понять, что эти два обратных друг другу процесса неравноправны: превратить упорядоченное движение в хаотическое несравненно легче, чем произвести обратное превращение.

Следующий простой пример поясняет это. Представим себе ящик с черными и белыми шариками, уложенными так, что в каждой половине ящика находятся шарики одного цвета (рис. 97, а). Достаточно



а)



б)

Рис. 97.

теперь несколько раз встряхнуть ящик, чтобы шарики в нем перемешались и расположились в полном беспорядке (рис. 97, б). Простое встряхивание превратило порядок в расположении шариков в беспорядок.

Нельзя, однако, таким же встряхиванием привести шарики снова в упорядоченное состояние, так, чтобы в каждой половине

ящика опять оказались шарики одного цвета. Строго говоря, при многократном повторении встряхиваний принципиально возможно, что какой-то очередной толчок и приведет к установлению порядка. Но такое случайное событие, очевидно, крайне маловероятно. К беспорядку приводит практически каждое встряхивание, к порядку — одно из очень многих.

Эта своеобразная необратимость должна еще сильнее проявиться в любой молекулярной системе, где число молекул неизмеримо больше числа шариков в ящике. Столкновения между молекулами «встряхивают» систему и приводят ее к беспорядку, даже если в какой-то момент в системе царит порядок.

Если две части тела находятся при разных температурах, то такое его состояние является более упорядоченным, чем состояние, при котором температура его всюду выравнивалась в результате теплопроводности. Точно так же если в сосуде, разделенном перегородкой, находятся два разных газа, то такое состояние системы более упорядочено, чем в смеси этих газов, и т. д. Всякий естественный процесс всегда протекает так, что система переходит в состояние с большим беспорядком: температуры тел сами собой выравниваются, газы сами перемешиваются и т. д.

Сходство между степенью беспорядка системы и ее энтропией очевидно. Естественно поэтому считать энтропию мерой беспорядка системы. Имея в виду связь между энтропией и вероятностью состояния, можно сказать, что состояние с большим беспорядком характеризуется большей термодинамической вероятностью, чем более упорядоченное состояние.

С этим связана и необратимость тепловых процессов: они протекают так, чтобы беспорядок в системе увеличивался. Необратимость тепловых процессов — это необратимость порядка и беспорядка. С этим связан и тот факт, что любой вид энергии в конце концов переходит в тепло, так как тепловая энергия — это энергия беспорядочных движений, в то время как все другие виды энергии связаны с более упорядоченным движением.

Резюмируя все сказанное выше об энтропии, сформулируем еще раз ее основные свойства:

Энтропия является функцией состояния системы.

Для вычисления энтропии системы в данном состоянии относительно какого-нибудь состояния, принятого за нулевое, нужно вычислить значение  $\int \frac{dQ}{T}$  при каком-нибудь *обратимом* процессе, приводящем систему из данного состояния в нулевое. Энтропия замкнутой системы остается постоянной, если система претерпевает *обратимое* изменение состояния. Энтропия замкнутой системы, *необратимо* изменяющей свое состояние, возрастает. Максимальное значение энтропии соответствует равновесию системы. Энтропия непосредственно связана с вероятностью состояния. Возраста-

ние энтропии системы при необратимом изменении ее состояния означает, что система переходит из менее вероятного в более вероятное состояние. Энтропия является мерой беспорядка системы.

Рост энтропии при необратимом процессе означает, что энергия, которой обладает система, становится менее доступной для преобразования в механическую работу. В состоянии равновесия, когда энтропия достигла максимального значения, энергия системы вовсе не может быть преобразована в работу.

### § 91. «Демон» Максвелла

Максвеллу принадлежит идея следующего мысленного опыта, который на первый взгляд находится в противоречии со вторым началом термодинамики.

Представим себе некоторое устройство, способное «чувствовать» отдельные молекулы, и поместим его в отверстие  $P$  стенки, разделяющей на две части сосуд с газом (рис. 98). Пусть вначале давление и температура газа в обеих частях сосуда одинаковы. Несмотря на это, вследствие своих хаотических тепловых движений молекулы непрерывно проходят через отверстие как слева направо, так и справа налево, причем в среднем количество частиц, проходящих через отверстие в единицу времени в обоих направлениях, одинаково, так что давление и температура в обеих частях сосуда не изменяются.

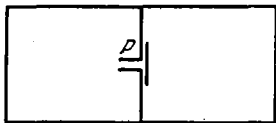


Рис. 98.

Пусть теперь упомянутое выше устройство, которое Максвелл назвал «демоном», начинает действовать так, что оно пропускает в одну сторону только быстрые, а в другую сторону только медленные молекулы. В результате через некоторое время в одной половине сосуда — в той, куда демон пропускал быстрые частицы, — средняя скорость молекул окажется выше, чем в другой. Это значит, что газ в одной половине сосуда окажется при более высокой температуре.

Таким образом, без всякой внешней работы возникает разность температур, что находится в вопиющем противоречии со вторым началом термодинамики, которое «разрешает» только выравнивание имеющейся разности температур, но «запрещает» самопроизвольное возникновение такой разности.

В действительности противоречия здесь нет. Второе начало термодинамики применимо лишь к макроскопическим телам, содержащим очень большое число частиц. Это видно из той связи, которая существует между энтропией и вероятностью, о которой вообще нельзя говорить, если число частиц невелико. Для

максвелловского же «демона» газ не является макроскопическим телом, раз он способен отбирать отдельные молекулы, а к ним второе начало не относится.

С точки зрения механизма явления парадокс Максвелла разрешается следующим образом. Отказываясь, разумеется, от мысли о «демоне», расположившемся у отверстия с намерением нарушить второе начало термодинамики, мы должны иметь в виду именно некоторое устройство. Так как это устройство приводится в действие ударами молекул (пусть даже быстрых), то оно само должно быть молекулярных размеров. Детали этого устройства будут поэтому участвовать в молекулярных тепловых движениях (типа броуновского). Но эти движения вполне беспорядочные, статистические. Вследствие этого отверстие будет открываться по законам случайности, так что через него смогут проходить не только быстрые, но и медленные молекулы, и ожидаемого появления разности температур не произойдет, в полном соответствии со вторым законом термодинамики.

## § 92. Термодинамическая шкала температур

В гл. I, рассматривая способы измерения температуры, мы отметили, что при таких измерениях возникает серьезное затруднение. Оно заключается в том, что температурные шкалы, устанавливаемые с помощью различных термометрических тел, не совпадают друг с другом.

Сейчас мы, однако, познакомились с одним свойством, которое совершенно не зависит от рода вещества и которое поэтому может служить безупречным термометрическим свойством для установления температурной шкалы. Свойство это состоит в том, что любое вещество, если его использовать в качестве рабочего тела в обратимой тепловой машине, дает один и тот же коэффициент полезного действия (разумеется, при одних и тех же температурах нагревателя и холодильника).

Если рабочее тело, каково бы оно ни было, поглощает при температуре  $T_0$  теплоту  $Q_0$  и отдает холодильнику при температуре  $T_1$  теплоту  $Q_1$ , то справедливо соотношение

$$\frac{Q_0}{T_0} = \frac{Q_1}{T_1}, \quad \text{или} \quad \frac{Q_0}{Q_1} = \frac{T_0}{T_1}. \quad (92.1)$$

Последнее соотношение, справедливое для любого вещества, позволяет использовать машину Карно в качестве своеобразного термометра. Правда, этот «термометр» позволяет определить лишь отношение двух температур  $T_0$  и  $T_1$ , а не сами температуры. Но если условиться о том, чтобы одной из этих температур приписать определенное численное значение или выбрать тем или иным образом

размер градуса, то тем самым будет определена и искомая температура<sup>1)</sup>.

Таким образом будет установлена температурная шкала, не зависящая от рода вещества, т. е. шкала, физически безупречная.

Поясним примером способ измерения температуры таким необычным «термометром». Пусть требуется измерить температуру  $T$  некоторого тела, причем никаких термометров, кроме машины Карно, в нашем распоряжении нет.

Возьмем в качестве нагревателя в машине Карно резервуар тепла при температуре кипения воды (измерять эту температуру мы, разумеется, не будем, так как у нас нет термометра для этой цели), а в качестве холодильника — резервуар тепла при температуре тающего льда (которую мы по той же причине также не станем измерять). Условимся еще, что разность температур между нагревателем и холодильником мы разделим на 100 частей (градусов); мы могли бы выбрать и любое другое число, так же как и любые другие резервуары тепла. Кроме машины Карно нам потребуется еще калориметр для измерения количеств теплоты  $Q_0$  и  $Q_1$ . Ведь в «термометре» Карно термометрическая задача превращается в калориметрическую!

Проведем теперь обратимый цикл Карно между выбранными нами нагревателем и холодильником, используя любое рабочее тело (ведь от него ничего не зависит), и измерим количество теплоты  $Q_{\text{нагр}}$ , полученное от нагревателя, и количество теплоты  $Q_{\text{хол}}$ , отданное холодильнику. Обозначим через  $T_{\text{нагр}}$ ,  $T_{\text{хол}}$  и  $T$  температуры (пока неизвестные) кипящей воды, тающего льда и исследуемого тела. Тогда мы можем написать:

$$\frac{Q_{\text{нагр}}}{Q_{\text{хол}}} = \frac{T_{\text{нагр}}}{T_{\text{хол}}}. \quad (92.2)$$

Затем проведем еще раз цикл Карно, но с исследуемым телом в качестве холодильника и с прежним нагревателем, или, наоборот, с прежним холодильником, но с исследуемым телом в качестве нагревателя. Измерив опять теплоту, полученную от нагревателя  $Q_{\text{нагр}}$ , которая останется такой же, как и в первом опыте, и теплоту  $Q_{\text{хол}}$ , отданную холодильнику, мы опять сможем написать соотношение

$$\frac{Q_{\text{нагр}}}{Q_{\text{хол}}} = \frac{T_{\text{нагр}}}{T}. \quad (92.3)$$

Мы имеем, таким образом, два уравнения (92.2) и (92.3) для определения трех величин  $T_{\text{нагр}}$ ,  $T_{\text{хол}}$  и  $T$ . Но мы можем,

<sup>1)</sup> По решению X Генеральной конференции по мерам и весам 1954 года температурой, которой приписывается определенное численное значение, является температура тройной точки (см. гл. IX) воды. Она считается равной 273,16 К.



кроме того, написать третье уравнение, определяющее размер градуса:

$$T_{\text{нагр}} - T_{\text{хол}} = 100.$$

Этих трех уравнений достаточно для определения искомой температуры  $T$  и величин  $T_{\text{нагр}}$  и  $T_{\text{хол}}$ .

Остается еще добавить, что мы могли бы пустить нашу тепловую машину и в обратном направлении, так, чтобы она работала как холодильная машина. Тогда нам пришлось бы измерять количество тепла, переданное от холодильника к нагревателю, и величину внешней работы, потраченной на это.

Конечно, никто и никогда не измерял температуру таким необычным способом, к тому же и технически невыполнимым. Но в этом и нет нужды, потому что установленную с помощью машины Карно температурную шкалу можно воспроизвести, используя какое-нибудь конкретное вещество с хорошо известными свойствами. Таким веществом является, например, идеальный газ, для которого точно известно уравнение состояния. Как было показано, формула (92.1) получается, если использовать идеальный газ в качестве рабочего тела в машине Карно. Можно показать, что температуры, измеренные по шкале газового термометра, где температура получается из формулы

$$T = pV/R,$$

в точности совпадают с температурой, которая была бы получена, если бы был проведен описанный выше опыт.

Заметим, что температурная шкала, основанная на свойствах обратимой машины Карно, называется *термодинамической шкалой температур*. Она была предложена Кельвином и поэтому выраженные в этой шкале температуры измеряются в кельвинах.

Что касается нуля термодинамической шкалы, то из формулы (80.12) видно, что нулем должна служить температура, при которой  $Q_1 = 0$ . В этом случае коэффициент полезного действия машины Карно равен единице, и, следовательно, более низкой температуры быть не может, так как к. п. д. не может превышать единицу.

Поскольку термодинамическая шкала температур совпадает со шкалой идеального газа, то и нуль шкалы Кельвина совпадает с абсолютным нулем температуры, определенным нами раньше. Следует, впрочем, заметить, что согласно второму началу термодинамики коэффициент полезного действия тепловой машины никогда не может быть равен единице: количество теплоты, полученной от нагревателя, не может быть целиком преобразовано в механическую работу. Поэтому и абсолютный нуль температуры не может быть достигнут.

### § 93. Третье начало термодинамики

Многочисленные опыты показывают, что с понижением температуры во всякой системе наблюдается тенденция ко все большей степени упорядоченности. На это указывают исследования строения тел, магнитные их свойства и многие другие данные. Можно полагать, что упорядоченное состояние отвечает меньшей энергии частиц, образующих тело, но что установлению порядка при высоких температурах препятствует тепловое движение. Если бы можно было охладить тело до абсолютного нуля, когда тепловые движения не могут мешать установлению порядка, то в системе установился бы максимальный мыслимый порядок и этому состоянию соответствовала бы минимальная энтропия.

Возникает, однако, вопрос: как бы вело себя тело при абсолютном нуле, если бы над ним совершалась внешняя работа (например, было бы приложено давление)? Может ли изменяться энтропия тела, находящегося при абсолютном нуле?

На основании многих опытов, проводившихся при низких температурах, можно сделать важный вывод, который формулируется в следующем виде (Нернст, 1906 г.): *при абсолютном нуле температуры любые изменения состояния происходят без изменения энтропии.*

Это утверждение обычно называют *теоремой Нернста*. Иногда его возводят в ранг *третьего начала термодинамики*.

Как мы видели выше, вероятностная трактовка понятия энтропии позволяет сделать вывод о том, что энтропия при абсолютном нуле температуры равна нулю, что, конечно, не противоречит формулировке Нернста.

Из того факта, что при  $T = 0$  и энтропия равна нулю, следует, что абсолютный нуль принципиально недостижим, так как нетрудно показать, что если бы существовало тело с температурой, равной нулю, то можно было бы построить вечный двигатель второго рода, что противоречит второму началу термодинамики. Иногда третье начало термодинамики и формулируют как *принцип недостижимости абсолютного нуля*.

Из третьего начала термодинамики (так будем его называть) следуют важные выводы о поведении вещества при очень низких температурах. Так, например, из него вытекает, что с понижением температуры теплоемкость тел должна стремиться к нулю вместе с температурой, а при абсолютном нуле она должна быть равна нулю. Опыт хорошо подтверждает эту тенденцию. Можно показать, что должны стремиться к нулю (а при  $T = 0$  стать равными нулю) коэффициент теплового расширения тел, коэффициент сжимаемости и т. д. Все это, впрочем, относится к системам, находящимся в равновесном состоянии. У тел, не находящихся в равновесном состоянии, энтропия при абсолютном нуле может и отличаться от нуля.

## § 94. Отрицательные температуры

Если исходить из того определения температуры, которое было дано в начале этой книги, т. е. что температура пропорциональна средней кинетической энергии частиц, то название этого параграфа как будто бы лишено смысла: ведь кинетическая энергия не может быть отрицательной! И для тех атомных систем, у которых энергия содержит в себе только кинетическую энергию движения частиц, отрицательная температура в самом деле не имеет физического смысла.

Но вспомним, что помимо молекулярно-кинетического определения температуры мы в гл. I отметили также роль температуры как величины, определяющей распределение частиц по энергиям (см. стр. 55). Если воспользоваться этим более общим понятием температуры, то мы придем к возможности существования (по крайней мере принципиальной) и отрицательных температур.

Нетрудно видеть, что формула Больцмана (9.2)

$$\frac{n}{n_0} = e^{-U/kT}$$

формально «позволяет» температуре принимать не только положительные, но и отрицательные значения.

В самом деле, в этой формуле  $n/n_0$  — это доля частиц, находящихся в состоянии с энергией  $U$ , причем  $n_0$  — это число частиц в состоянии с некоторой начальной энергией, от которой ведется отсчет энергии  $U$ . Из формулы видно, что чем выше  $U$ , тем меньше доля частиц  $n/n_0$ , обладающих этой энергией. Так, например,  $n$  при  $U = kT$  в  $e$  раз меньше, чем  $n_0$  ( $e = 2,71\ldots$  — основание натуральных логарифмов). А энергией  $U = 2kT$  обладает уже значительно меньшая доля частиц: в этом случае  $n$  в  $e^2$  раз меньше  $n_0$ . Ясно, что в равновесном состоянии, к которому, как мы знаем, и относится закон Больцмана,  $n$  всегда меньше, чем  $n_0$ .

Логарифмируя равенство (9.2), получим:  $\ln \frac{n}{n_0} = -\frac{U}{kT}$ , откуда

$$T = -\frac{U}{k \ln (n/n_0)}. \quad (94.1)$$

Из этого выражения для  $T$  видно, что если  $n < n_0$ , то  $T > 0$ .

Если бы, однако, оказалось, что существует такая атомная система, в которой  $n$  может быть и *больше*, чем  $n_0$ , то это означало бы, что температура может принимать и отрицательные значения, так как  $T$  при  $n > n_0$  становится отрицательной.

Нам будет легче понять, при каких обстоятельствах это возможно, если мы рассмотрим не классическую систему (в которой отрицательная температура не может быть реализована), а квантовую, и воспользуемся, кроме того, концепцией энтропии, которая,

как мы только что видели, является величиной, определяющей степень беспорядка в системе.

Пусть система представлена схемой ее энергетических уровней (см., например, рис. 1, стр. 17). При абсолютном нуле температуры все частицы нашей системы находятся на своих низших энергетических уровнях, а все остальные уровни пустуют. Система в таких условиях максимально упорядочена и ее энтропия равна нулю (нулю равна и ее теплоемкость).

Если теперь повышать температуру системы путем подвода к ней энергии, то частицы будут переходить и на более высокие уровни энергии, которые, таким образом, тоже оказываются частично заселенными, причем чем выше температура, тем больше «заселенность» более высоких энергетических уровней. Распределение частиц по энергетическим уровням определяется формулой Больцмана. Значит, оно будет таким, что на высших уровнях будет меньше частиц, чем на низших. «Расселение» частиц по многим уровням увеличивает, конечно, беспорядок в системе и энтропия ее возрастает вместе с ростом температуры. Наибольший беспорядок, а значит, и максимум энтропии был бы достигнут при таком распределении частиц по энергиям, при котором они равномерно распределены по всем энергетическим уровням. Такое распределение означало бы, что в формуле (94.1)  $n = n_0$  и, значит,  $T = \infty$ . Следовательно, равномерное распределение частиц по энергиям соответствует бесконечно высокой температуре и максимальной энтропии.

Однако в квантовой системе, о которой здесь идет речь, такое распределение невозможно, потому что число уровней бесконечно большое, а число частиц — конечное. Поэтому энтропия в такой системе не проходит через максимум, а монотонно растет с температурой. При бесконечно высокой температуре энтропия тоже будет бесконечно высокой.

Представим себе теперь такую систему (квантовую), у которой существует верхний предел ее внутренней энергии, а число энергетических уровней конечное. Это, разумеется, возможно только в такой системе, в которой энергия не включает в себя кинетическую энергию движения частиц.

В такой системе при абсолютном нуле температуры частицы тоже будут занимать только наинизшие энергетические уровни, а энтропия при этом будет равна нулю. С ростом температуры частицы «расселяются» и на более высоких уровнях, вызывая соответственный рост энтропии. На рис. 99, а представлена система с двумя энергетическими уровнями. Но, так как число энергетических уровней системы, как и число частиц в ней, теперь конечное, то в конце концов может быть достигнуто такое состояние, при котором частицы равномерно распределяются по энергетическим уровням. Как мы только что видели, этому состоянию соответствуют бесконечно высокая температура и максимальная энтропия.

Энергия системы при этом тоже будет некоторой максимальной, но не бесконечно большой, так что наше старое определение температуры, как средней энергии частиц, становится неприменимым.

Если теперь каким-нибудь образом сообщить системе, уже находящейся при бесконечно высокой температуре, дополнительную

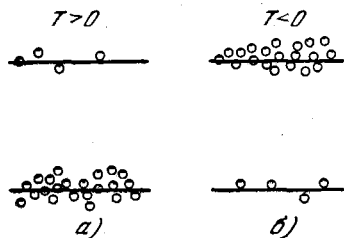


Рис. 99.

энергию, то частицы будут продолжать переходить на более высокий энергетический уровень, а это приведет к тому, что «заселенность» этого высокого уровня энергии станет больше, чем у нижнего (рис. 99, б). Ясно, что такое преимущественное скопление частиц на высоких уровнях означает уже некоторое упорядочение по сравнению с тем полным беспорядком, который существовал при  $T = \infty$ ,

т. е. при равномерном распределении частиц по энергиям. Энтропия, достигшая максимума при  $T = \infty$ , начинает, следовательно, уменьшаться при дальнейшем подводе энергии. Но если с ростом энергии энтропия не растет, а падает, то это значит, что температура не положительная, а отрицательная.

Чем больше энергии будет подводиться к системе, тем больше частиц окажется на самых высоких энергетических уровнях. В пределе можно себе представить состояние, при котором все частицы соберутся на самых высоких уровнях. Такое состояние, очевидно, тоже является вполне упорядоченным. Оно ничем не «хуже» того состояния, когда все частицы занимают наинизшие уровни: и в том и в другом случаях в системе господствует полный порядок, и энтропия равна нулю. Мы можем поэтому обозначить температуру, при которой устанавливается это второе вполне упорядоченное состояние, через  $-0$ , в отличие от «обычного» абсолютного нуля ( $+0$ ). Разница между этими двумя «нулями» заключается в том, что к первому из них мы приходим со стороны отрицательных, а ко второму — со стороны положительных температур.

Таким образом, мыслимые температуры системы не ограничиваются интервалом от абсолютного нуля до бесконечности, а простираются от  $+0$  через  $+\infty$ ,  $-\infty$  до  $-0$ , причем  $+\infty$  и  $-\infty$  совпадают друг с другом. На рис. 100 представлена кривая зависимости энтропии от энергии системы. Часть кривой слева от максимума соответствует положительным температурам, справа от него — отрицательным. В точке максимума значение температуры равно  $\pm\infty$ ,

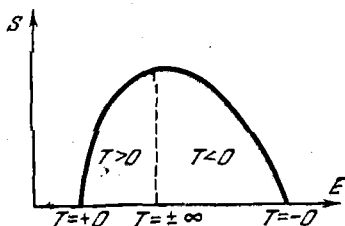


Рис. 100.

С точки зрения упорядоченности, а значит, и энтропии возможны, следовательно, такие три крайние состояния:

1. Полное упорядочение — частицы сконцентрированы на наименьших уровнях энергии. Это состояние соответствует «обычному» абсолютному нулю ( $+0$ ).

2. Полный беспорядок — частицы равномерно распределены по всем энергетическим уровням. Этому состоянию соответствует температура  $\pm\infty$ .

3. Снова полное упорядочение — частицы занимают только самые высшие энергетические уровни. Температуре, соответствующей этому состоянию, приписывается значение  $-0$ .

Мы имеем здесь дело, следовательно, с парадоксальной ситуацией: чтобы прийти к отрицательным температурам, нам пришлось не охлаждать систему ниже абсолютного нуля, что невозможно, а, наоборот, увеличивать ее энергию; отрицательная температура ( $T < 0$ ) оказывается выше бесконечно высокой температуры!

Существует очень важное различие между двумя вполне упорядоченными состояниями, о которых мы только что упоминали, — состояниями с температурами  $+0$  и  $-0$ .

Состояние «обычного» абсолютного нуля, если бы оно могло быть создано в системе, сохранялось бы в ней сколь угодно долго при условии, что она надежно изолирована от окружающей среды, изолирована в том смысле, что от этой среды к системе не подводится энергия. Это состояние является состоянием устойчивого равновесия, из которого система сама по себе, без вмешательства извне, не может выйти. Это связано с тем, что энергия системы в этом состоянии имеет минимальное значение.

С другой стороны, состояние отрицательного абсолютного нуля является состоянием крайне неравновесным, так как энергия системы максимальная. Если бы можно было довести систему до этого состояния, а затем предоставить ее самой себе, то она бы немедленно вышла из этого неравновесного, неустойчивого состояния. Его можно было бы сохранить только при непрерывном подводе энергии к системе. Без этого частицы, находящиеся на высших энергетических уровнях, непременно «упадут» на более низкие уровни.

Общим свойством обоих «нулей» является их недостижимость: для их достижения требуется затрата бесконечно большой энергии.

Впрочем, неустойчивым, неравновесным является не только состояние, соответствующее температуре  $-0$ , но и все состояния с отрицательными температурами. Всем им соответствуют значения  $n > n_0$ , а для равновесия необходимо обратное соотношение  $n$  и  $n_0$ .

Мы уже отмечали, что отрицательные температуры — это более высокие температуры, чем положительные. Поэтому, если привести

тело, нагретое (нельзя сказать: охлажденное) до отрицательных температур, в соприкосновение с телом, температура которого положительна, то энергия будет переходить от первого ко второму, а не наоборот, а это и значит, что его температура выше, хотя она и отрицательна. При контакте двух тел с отрицательной температурой энергия будет переходить от тела с меньшей по абсолютному значению температурой к телу с большим численным значением температуры.

Находясь в крайне неравновесном состоянии, тело, нагретое до отрицательной температуры, очень охотно отдает энергию. Поэтому для того, чтобы такое состояние могло быть создано, система должна быть надежно изолирована от других тел (во всяком случае от систем, не похожих на нее, т. е. не имеющих конечного числа энергетических уровней)<sup>1)</sup>.

Впрочем, состояние с отрицательной температурой в такой степени неравновесно, что даже если система, находящаяся в этом состоянии, изолирована и передавать энергию ей некому, она все же может отдавать энергию в виде излучения, пока не перейдет в состояние (равновесное) с положительной температурой.

Остается еще добавить, что атомные системы с ограниченным набором энергетических уровней, в которых, как мы видели, можно осуществить состояние с отрицательной температурой, — это не только мыслимое теоретическое построение. Такие системы реально существуют и в них в самом деле может быть получена отрицательная температура. Излучение, возникающее при переходе из состояния с отрицательной в состояние с обычной температурой, практически используется в специальных приборах: молекулярных генераторах и усилителях — мазерах и лазерах. Но мы здесь не можем останавливаться на этом вопросе более подробно.

---

<sup>1)</sup> Ранее было показано, что понятие о температуре органически связано с равновесием. Поэтому, строго говоря, в рассматриваемом случае можно только формально говорить о температуре. Напомним, что и уравнение Больцмана дает равновесное распределение частиц по энергиям.

## Глава VII

### СВОЙСТВА ЖИДКОСТЕЙ

Рассмотрение свойств газов при повышенных давлениях, когда их нельзя считать идеальными, привело нас к заключению о том, что и свойства жидкостей не должны от них существенно отличаться. Это следует уже из факта существования критической температуры, при которой исчезает различие между жидкостью и ее паром, и из существующей благодаря этому возможности непрерывного перехода из газообразного состояния в жидкое. Уравнение же состояния реальных газов по самому своему смыслу описывает как газообразное, так и жидкое состояния и переход между ними. Все, следовательно, как будто бы указывает на то, что между жидкостью и газом существует лишь количественное различие в плотности.

В известной мере это верно. Однако количественное различие между жидкостью и газом столь велико (по плотности вдали от критической температуры они отличаются друг от друга почти в тысячу раз), что поведение и свойства жидкостей и газов оказываются и качественно различными.

Главными особенностями жидкости являются способность ее сохранять объем (в отличие от газов, объем жидкости не определяется объемом сосуда) и существование у жидкости свободной поверхности.

Как мы уже знаем, уравнение Ван-дер-Ваальса является уравнением приближенным и им нельзя пользоваться для столь же точных расчетов различных явлений, какие можно было бы делать для идеальных газов с помощью уравнения Клапейрона. Однако некоторые свойства жидкостей можно рассмотреть, по крайней мере качественно, на основе уравнения состояния. К их числу относятся, например, тепловое расширение и сжимаемость. С этих объемных явлений мы и начнем рассмотрение свойств жидкостей. Затем мы рассмотрим другие объемные свойства жидкостей, сравнивая их с соответствующими свойствами газов. После этого будут рассмотрены поверхностные явления, т. е. явления, обусловленные существованием у жидкостей свободной поверхности.



## § 95. Объемные свойства жидкостей

Рассмотрим сначала те свойства жидкостей, которые могут быть изучены непосредственно из уравнения состояния: сжимаемость и тепловое расширение.

**Сжимаемость жидкостей.** Коэффициентом сжимаемости  $\chi$  тела называется, как известно, относительное изменение объема  $dV$  при изменении давления  $p$  на единицу, т. е. величина

$$\chi = \frac{1}{V} \frac{dV}{dp}. \quad (95.1)$$

Для идеальных газов, как было показано в гл. I (стр. 36),

$$\chi = -1/p,$$

так что, например, при  $p = 1$  атм имеем  $\chi = -1$  атм<sup>-1</sup>: при увеличении давления от одной до двух атмосфер объем газа уменьшается вдвое.

У жидкостей, в отличие от газов, сжимаемость очень мала. Это сразу видно из кривой уравнения Ван-дер-Ваальса (рис. 101), на которой жидкому состоянию соответствует участок АВ. Крутизна этого участка свидетельствует о том, что производная  $\frac{dV}{dp}$ , а значит, и сжимаемость, очень мала: для незначительного изменения объема требуется очень большое изменение давления.

Опыт показывает, что коэффициент сжимаемости жидкостей в самом деле очень мал и у большинства из них лежит в пределах от  $10^{-4}$  до  $10^{-6}$  атм<sup>-1</sup>. Он, следовательно, в десятки и сотни тысяч раз меньше, чем в газах. Среди всех жидкостей наибольшей сжимаемостью обладает жидкий гелий, у которого при давлении в несколько атмосфер коэффициент  $\chi$  равен  $8 \cdot 10^{-3}$  атм<sup>-1</sup>. Коэффициент сжимаемости воды равен  $4,53 \cdot 10^{-5}$ , ртути —  $3,95 \cdot 10^{-6}$  атм<sup>-1</sup>.

Коэффициент сжимаемости зависит от давления, уменьшаясь с ростом последнего. Это вполне естественно, так как по мере того, как жидкость сжимается, уменьшаются расстояния между ее частицами и увеличиваются силы отталкивания между ними, что, разумеется, затрудняет дальнейшее сближение частиц. Следует отметить, что если при обычных давлениях сжимаемости различных жидкостей могут сильно отличаться друг от друга, то при очень высоких давлениях коэффициенты сжимаемости всех жидкостей оказываются почти одинаковыми.

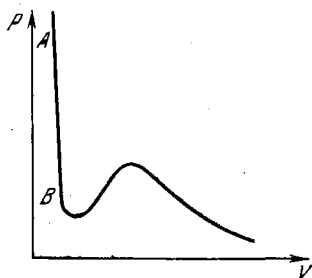


Рис. 101.

Коэффициент сжимаемости жидкости зависит от температуры. Ведь при нагревании вследствие теплового расширения объем жидкости увеличивается и расстояния между молекулами возрастают. Из-за этого силы отталкивания между частицами уменьшаются и сжатие жидкости облегчается. Поэтому коэффициент сжимаемости с повышением температуры возрастает. Повышение температуры производит, таким образом, действие, обратное действию повышения давления (это, впрочем, относится не только к жидкостям и не только к свойству сжимаемости).

Только что описанные особенности явления сжимаемости могут быть получены непосредственно из уравнения Ван-дер-Ваальса. Поскольку это уравнение связывает давление, объем и температуру, из него, разумеется, можно вычислить величину  $\frac{1}{V} \frac{dV}{dp}$ , определяющую коэффициент сжимаемости [см. формулу (95.1)]. При расчете необходимо только учитывать, что постоянные  $a$  и  $b$ , входящие в уравнение состояния, на самом деле не являются постоянными, а зависят от температуры (постоянная  $b$  зависит, кроме того, от удельного объема вещества), причем вид этой зависимости можно определить только из опыта. Совокупность опытных данных позволила получить следующую эмпирическую формулу для коэффициента сжимаемости жидкости:

$$\chi = \frac{A}{V(p + p_T)}, \quad (95.2)$$

где  $A$  — некоторая функция, возрастающая с температурой,  $p$  — внешнее давление и  $p_T$  — давление, связанное с силами Ван-дер-Ваальса ( $a/V^2$ ) при температуре  $T$ . Формула (95.2) показывает, что коэффициент сжимаемости в самом деле растет с повышением температуры и уменьшается с ростом давления.

Формула (95.2) является, конечно, приближенной формулой, пригодной для сравнительно ограниченной области давлений.

**Опытное определение сжимаемости жидкости.** Приборы и установки, служащие для измерения сжимаемости, называются *пьезометрами*. Один из простейших пьезометров, пригодный для измерения коэффициента сжимаемости жидкости при не очень больших давлениях, схематически представлен на рис. 102. Исследуемая жидкость заполняет сосуд  $A$  так, что она входит и в тонкую трубку (капилляр)  $a$ . Последний в свою очередь помещается в камеру  $B$ , в которой может быть создано повышенное давление, измеряемое манометром  $M$ .

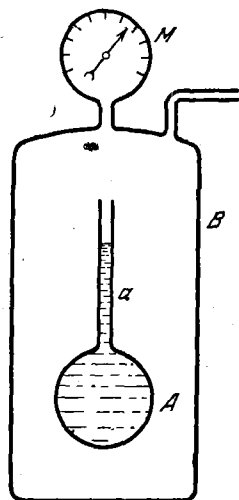


Рис. 102.

Так как на стенки сосуда  $A$  с жидкостью снаружи и изнутри действует одинаковое давление, то объем сосуда от приложенного внешнего давления не изменяется (об этом необходимо заботиться при измерениях сжимаемости).

Под действием приложенного давления объем жидкости в сосуде  $A$  несколько уменьшается и это уменьшение становится заметным по понижению уровня в капилляре  $a$ . Ввиду малости коэффициента сжимаемости жидкости заметить изменение объема в сосуде без капилляра нельзя было бы.

Если площадь сечения капилляра равна  $S$ , а уровень жидкости в нем понизился на величину  $\Delta h$ , то изменение объема равно  $S \Delta h$ . Зная начальный объем жидкости и отсчитав по манометру изменение давления, можно вычислить коэффициент сжимаемости по формуле (95.1).

**Тепловое расширение жидкости.** Тепловое расширение вещества характеризуется, как известно, коэффициентом объемного расширения

$$\alpha = \frac{1}{V} \frac{dV}{dT}, \quad (95.3)$$

т. е. относительным изменением объема  $V$  при изменении температуры  $T$  на 1 К.

В гл. I было показано, что для идеальных газов  $\alpha = 1/T$ . При температуре таяния льда ( $T = 273$  К), следовательно,  $\alpha = 1/273$  ( $3,66 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ ). У жидкостей коэффициент объемного расширения значительно меньше по своему численному значению и несколько слабее зависит от температуры.

В табл. 15 приведены значения  $\alpha$  для некоторых жидкостей при комнатной температуре.

Таблица 15

Коэффициент объемного расширения некоторых жидкостей  
при комнатной температуре

Вещество	$\alpha, \text{K}^{-1}$	Вещество	$\alpha, \text{K}^{-1}$
Спирт этиловый	$1,1 \cdot 10^{-1}$	Оливковое масло	$7,2 \cdot 10^{-4}$
Эфир	$1,63 \cdot 10^{-3}$	Вода (при 15°C)	$1,5 \cdot 10^{-4}$
Глицерин	$5,3 \cdot 10^{-4}$	Вода (при 90°C)	$7,0 \cdot 10^{-4}$
Ртуть	$1,8 \cdot 10^{-4}$		

Из сказанного выше о действии давления и температуры следует, что коэффициент объемного теплового расширения должен уменьшаться с повышением давления (которое, конечно, препятствует расширению) и расти с повышением температуры.

Явление теплового расширения, так же как и сжимаемости, может быть рассмотрено на основе уравнения состояния Ван-дер-Ваальса, из которого можно получить значение величины  $\frac{dV}{dT}$ , определяющей коэффициент  $\alpha$  (см. гл. VIII).

Заметим здесь, что из закона соответственных состояний следует, что для всех жидкостей при одинаковых приведенных температурах коэффициент теплового расширения должен быть одним и тем же. То же относится и к коэффициенту сжимаемости. Опыт очень хорошо (лучше, чем другие следствия уравнения Ван-дер-Ваальса) подтверждает этот вывод.

**Соотношение между коэффициентами сжимаемости и объемного теплового расширения.** Из самых общих соображений, даже не зная вида уравнения состояния вещества, можно установить соотношения между следующими величинами:

1)  $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$  — изменение объема тела, приходящееся на единицу изменения температуры при постоянном давлении (тепловое расширение);

2)  $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$  — изменение объема тела, приходящееся на единицу изменения давления, испытываемого телом при постоянной температуре (сжимаемость);

3)  $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$  — изменение давления, приходящееся на единицу изменения температуры при постоянном объеме тела (тепловое напряжение).

Что между этими величинами должна существовать связь, ясно из следующих соображений. Если тело, подвергнутое нагреванию, расширяется, т. е. увеличивает свой объем  $V$ , то, увеличив внешнее давление  $p$ , можно сжать его до первоначального объема. Значит, одновременным повышением температуры и давления можно сохранить объем постоянным. Легко понять, что увеличение давления, приходящееся на единицу увеличения температуры,  $\frac{\partial p}{\partial T}$ , потребное для компенсации увеличения объема, вызванного этим изменением температуры, тем больше, чем больше тепловое расширение  $\frac{\partial V}{\partial T}$  и чем меньше сжимаемость тела  $\frac{\partial V}{\partial p}$ . Этим условием и определяется связь между указанными тремя величинами.

Попытаемся установить эту связь количественно. Соотношение между давлением, объемом и температурой определяется уравнением состояния

$$p = f(V, T). \quad (95.4)$$

Каков бы ни был вид зависимости (95.4), можно утверждать, что если перевести тело из состояния, определяемого значениями

$V$  и  $T$ , в бесконечно близкое состояние со значениями объема и температуры  $V + dV$  и  $T + dT$ , то обусловленное этим изменение давления  $dp$  не зависит от того, каким путем было достигнуто это изменение состояния. Это означает, что

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dT \quad (95.5)$$

есть полный дифференциал, т. е. полное изменение давления равно сумме изменений давления, вызванных отдельно изменением объема и изменением температуры.

Напомним еще раз, что при постоянной температуре ( $dT = 0$ ) изменение давления противоположно по знаку изменению объема. Если же объем сохраняется постоянным ( $dV = 0$ ), то знак изменения давления совпадает со знаком изменения температуры.

Если подобрать отношение изменения объема  $dV$  к изменению температуры  $dT$  таким, чтобы давление осталось постоянным, т. е. чтобы  $dp = 0$ , то это отношение, согласно определению частной производной, должно быть записано в виде:  $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ . Тогда из уравнения (95.5) тождественно следует (при  $dp = 0$ ):

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = - \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V}{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T}, \quad (95.6)$$

или, приняв во внимание, что

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V},$$

получаем следующее симметричное тождество:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = -1, \quad (95.7)$$

которое и является количественным выражением связи между интересующими нас величинами.

Это соотношение справедливо, разумеется, для всех тел.

Перепишем равенство (95.7) так, чтобы в него входили измеряемые на опыте коэффициент объемного расширения  $\alpha$  и коэффициент сжимаемости (изотермический)  $\chi$ :

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \quad \chi = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T.$$

Получаем:  $\alpha V \frac{1}{\chi V} \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = -1$ , или

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = - \frac{\alpha}{\chi}. \quad (95.8)$$

Уравнение (95.8) показывает, что если изменять температуру жидкости (в равной мере это относится к любому веществу) при неизменном объеме, то изменение давления, вызванное изменением температуры на один градус, равно отношению коэффициентов объемного теплового расширения и сжимаемости.

Если, например, запаянная трубка целиком заполнена ртутью, то при изменении температуры на 1 К давление изменится на величину  $\Delta p$ , равную  $\alpha/\chi$  (коэффициент теплового расширения твердого материала трубки значительно меньше, чем у ртути, так что изменением объема трубки можно пренебречь). Для ртути  $\alpha = 1,8 \cdot 10^{-4}$ , а  $\chi = -3,9 \cdot 10^{-4}$ . Следовательно,  $\Delta p = 46,5$  атм, т. е. при этом возникает весьма значительное давление. Этим, в частности, объясняется, почему нельзя перегревать ртутный термометр настолько, чтобы ртуть, расширяясь, заполнила весь объем капилляра; при дальнейшем даже незначительном повышении температуры капилляр разрушается.

Из (95.8) следует, что если известен коэффициент объемного теплового расширения жидкости, то можно определить и коэффициент сжимаемости. Для этого можно, например, воспользоваться прибором, схема которого представлена на рис. 103. Исследуемой жидкостью наполняют сосуд, снабженный тонкой трубкой, и помещают его в нагреватель, с помощью которого можно изменять температуру жидкости. Трубка присоединяется к баллону со сжатым газом (азотом или аргонem — во избежание химических изменений жидкости). При нагревании уровень жидкости в трубке должен повыситься вследствие теплового расширения, но этот подъем компенсируется повышением давления над жидкостью. Измерив термометром  $t$  изменение температуры жидкости и манометром  $M$  то изменение давления, которое поддерживает неизменным уровень жидкости в трубке, можно, пользуясь уравнением (95.8), вычислить коэффициент сжимаемости.

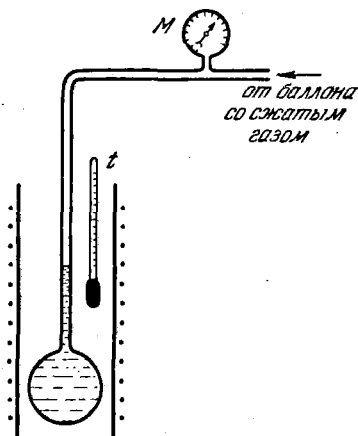


Рис. 103.

**Опытное определение коэффициента объемного теплового расширения жидкости.** Приборы, предназначенные для измерения коэффициента теплового расширения тел, называются *дилатометрами*. Самый простой из методов, применяемых в дилатометрии, состоит в следующем.

Исследуемую жидкость помещают в сосуд с термометрической трубкой так, чтобы жидкость заполняла и часть трубки. Если с

помощью нагревателя, в котором помещен сосуд (см. рис. 104), повысить температуру жидкости, то уровень ее вследствие теплового расширения повысится на  $\Delta h$ . Измерив термометром  $t$  изменение температуры  $\Delta t$  и зная начальный объем  $V_0$  жидкости, можно вычислить коэффициент объемного расширения по формуле

$$\alpha = \frac{1}{V_0} \frac{\Delta V}{\Delta t} = \frac{S \Delta h}{V_0 \Delta t}, \quad (95.9)$$

где  $S$  — площадь сечения трубки. Начальный объем  $V_0$  жидкости легко определяется по ее массе  $M$  и плотности  $\rho$ :

$$V_0 = M/\rho.$$

Площадь сечения трубки также определяется по массе жидкости известной плотности, заполняющей определенную часть (длиной  $l$ ) трубки:

$$S = M/\rho l.$$

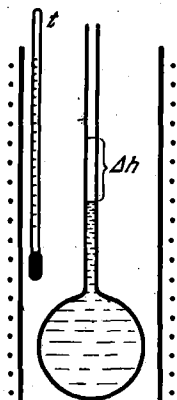


Рис. 104.

Описанный метод не отличается особой точностью, прежде всего потому, что не учитывается изменение объема сосуда, содержащего жидкость.

Поэтому при пользовании этим методом необходимо вносить соответствующую поправку.

От этого недостатка свободен другой способ определения коэффициента объемного расширения — классический способ, предложенный Дюлонгом и Пти и усовершенствованный Реньо. Метод основан на использовании равновесия двух столбов жидкости в сообщающихся сосудах; когда жидкости в них имеют различную температуру. В этом случае высоты столбов обратно пропорциональны плотностям жидкости в них.

Схема прибора показана на рис. 105. Исследуемая жидкость заполняет трубку  $A$ , которой придана показанная на рисунке форма. Открытые концы трубки сведены вместе для удобства отсчета разности уровней. Оба вертикальных колена трубки помещаются в термостаты  $B_1$  и  $B_2$ , представляющие собой сосуды, через которые пропускается вода с заданной температурой. С помощью этих сосудов-«рубашек» устанавливается требуемая разность температур жидкости в обоих коленах трубки. Благодаря этому и плотности жидкости в них будут

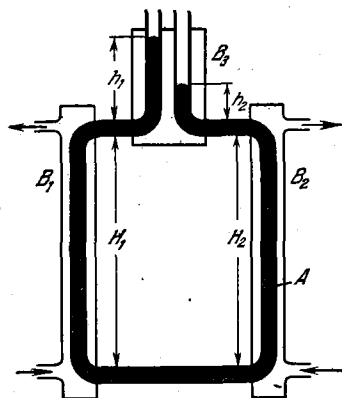


Рис. 105.

различны. Концы трубки тоже помещают в термостат  $B_3$ , поддерживающий их при температуре более холодного колена.

На нашем рисунке, как это видно из разности уровней, правое колено ( $B_2$ ) более холодное, чем левое. Для простоты будем полагать, что высоты обоих колен одинаковы, так что  $H_1 = H_2 = H$ .

Имея в виду, что давление столба жидкости равно произведению плотности жидкости на ускорение свободного падения  $g$  и на высоту столба, мы можем написать, что разность давлений в вертикальных коленах равна  $H(\rho_2 - \rho_1)g$ , где  $\rho_1$  и  $\rho_2$  — плотности жидкости в правом (холодном) и левом (горячем) коленах. Эта разность давлений уравнивается разностью уровней  $h_1 - h_2$ , благодаря которой возникает разность давлений  $(h_1 - h_2)g\rho_2$ . Можно, следовательно, написать очевидное равенство:

$$H(\rho_2 - \rho_1) = (h_1 - h_2)\rho_2. \quad (95.10)$$

Объем жидкости при некоторой температуре  $t$  связан с объемом  $V_0$  той же жидкости при некоторой другой температуре  $t_0$  известным соотношением

$$V_t = V_0(1 + \alpha\Delta t),$$

где  $\Delta t = t - t_0$  и  $\alpha$  — коэффициент теплового расширения. В применении к нашему случаю эта формула примет вид:

$$V_{t_1} = V_{t_2}(1 + \alpha\Delta t), \quad \text{или} \quad \frac{V_{t_1}}{V_{t_2}} = 1 + \alpha\Delta t,$$

где  $t_1$  и  $t_2$  — температуры левого и правого колен, а  $\Delta t = t_1 - t_2$ .

Отношение плотностей жидкости в обоих коленах, конечно, обратно отношению объемов. Поэтому

$$\frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{1}{1 + \alpha\Delta t}, \quad \text{или} \quad \rho_1 = \frac{\rho_2}{1 + \alpha\Delta t}.$$

Подставив это значение  $\rho_1$  в формулу (95.10), мы без труда получим:

$$H - \frac{H}{1 + \alpha\Delta t} = h_1 - h_2,$$

откуда для  $\alpha$  получается выражение:

$$\alpha = \frac{h_1 - h_2}{[H - (h_1 - h_2)]\Delta t}. \quad (95.11)$$

Таким образом, для определения  $\alpha$  нужно тщательно измерить разность уровней  $h_1 - h_2$ , высоту столбов  $H$  и разность температур  $\Delta t$ . При измерениях необходимо обеспечить строгое равенство высот обоих колен. В экспериментальных установках обычно имеется специальное устройство, которым можно регулировать значения высот  $H_1$  и  $H_2$ . Можно, впрочем, вести измерения и в том



случае, когда высоты вертикальных частей трубки и не равны. В этом случае формула для вычисления  $\alpha$  имеет вид:

$$\alpha = \frac{(H_1 - H_2) - (h_1 - h_2)}{[H_2 + (h_1 - h_2)] \Delta t}.$$

Так как давление столба жидкости зависит только от его высоты и от плотности жидкости, но не зависит от его диаметра, то поправку на тепловое расширение материала трубки не приходится вводить.

**Аномалия воды.** Большинство жидкостей, как и других тел, при повышении температуры увеличивает свой объем, уменьшая при этом свою плотность. Вода отличается известной аномалией; состоящей в том, что в области температур от 0°C до 4°C повышение температуры вызывает не повышение, а уменьшение объема, так что при 4°C вода обладает максимальной плотностью.

Эта аномалия объясняется тем, что молекулы воды частично *ассоциируют*, т. е. собираются в группы из нескольких молекул, образуя своеобразные большие молекулы. По-видимому, вода состоит из трех видов молекул, соответствующих формулам  $H_2O$ ,  $(H_2O)_2$  и  $(H_2O)_3$ , удельный объем которых различен. При разных температурах соотношение концентраций этих групп молекул различное. Этим и объясняется, что при определенной температуре (4°C) удельный объем воды имеет минимальное значение.

Сходной по характеру аномалией обладает и жидкий гелий, плотность которого максимальна при 2,186 К. Однако здесь аномалия объясняется тем, что при температуре максимума плотности жидкий гелий претерпевает фазовое превращение, так что выше и ниже этой температуры мы имеем две различные фазы жидкого гелия, которые называют He I и He II (см. гл. VIII), свойства которых, как мы увидим ниже, разительным образом отличаются друг от друга. Интересно отметить, что жидкий гелий — единственная в природе жидкость, в которой происходит фазовый переход.

## § 96. Теплоемкость жидкостей

Те простые закономерности, которые были получены для теплоемкостей идеальных газов из уравнений кинетической теории, не могут быть справедливы для жидкостей (как и для реальных газов), так как их внутренняя энергия определяется не только кинетической энергией тепловых движений частиц, но и их потенциальной энергией взаимодействия.

Опыт показывает, что теплоемкость жидкостей зависит от температуры, причем вид зависимости у разных жидкостей различный. У одних (и таких большинство) жидкостей теплоемкость с повышением температуры увеличивается, у других, наоборот, уменьшается (ртуть). У некоторых жидкостей теплоемкость с повышением температуры сначала падает, а затем, пройдя через минимум, начинает

расти. Такой именно ход теплоемкости наблюдается у воды (это еще одна из ее многочисленных аномалий).

Как и в газах, у жидкостей следует различать теплоемкость при постоянном объеме и при постоянном давлении. Разность молярных теплоемкостей  $C_p - C_v$  равна, конечно, работе расширения  $p dV$  ( $p$  — молекулярное давление) моля жидкости при его нагревании на один градус, поэтому численное значение этой разности зависит от значения коэффициента объемного теплового расширения жидкости. В отличие от идеальных газов значение  $C_p - C_v$  у жидкостей не равно универсальной постоянной  $R$ , а может быть и больше и меньше в зависимости от значения  $\alpha$  и от величины внутренних сил взаимодействия частиц жидкости, против которых и совершается работа расширения (давление  $p$  в выражении  $p dV$  связано именно с этими силами).

Так, например, у жидкого аргона при 140 К теплоемкость  $C_p = 15,4$  кал/моль·К, а  $C_v = 4,65$  кал/моль·К и, следовательно, разность теплоемкостей  $C_p - C_v = 10,75$  кал/моль·К. У воды же при температуре около 0°C теплоемкость  $C_p = 18,1$ , а  $C_v = 18,09$  кал/моль·К, так что  $C_p - C_v = 0,01$  кал/моль·К.

Таким образом, теплоемкость жидкостей не может быть выражена такими простыми формулами, как теплоемкость идеальных газов. Численные значения теплоемкостей могут быть самыми разнообразными. Исключение составляют жидкие металлы, у которых молярная теплоемкость обычно близка к значению  $3R \approx 6$  кал/моль·К.

## § 97. Явления переноса в жидкостях

В жидкостях, как и в газах, наблюдаются явления диффузии, теплопроводности и вязкости. Но механизм этих процессов в жидкостях иной, чем в газах.

Явления переноса в газах определяются длиной свободного пробега молекул. Именно поэтому выражения для всех коэффициентов переноса содержат в качестве множителя длину свободного пробега. Но в жидкостях, как и в очень плотных газах, понятие длины свободного пробега теряет смысл. В жидкостях среднее расстояние между молекулами такого же порядка, как размеры самих молекул, поэтому и «свободного» пробега у молекул нет. Молекулы жидкости могут лишь совершать малые колебания в пределах, ограниченных межмолекулярными расстояниями.

Однако время от времени колеблющаяся молекула в результате флуктуации может получить от соседних молекул избыточную энергию, достаточную для того, чтобы совершить скачок на некоторое расстояние  $\delta$ . В новом месте частица проведет некоторое время, совершая колебания, пока снова не получит, опять в результате флуктуации, нужную для скачка энергию; она вновь совершит

скачок, и т. д. Такие колебания, сменяющиеся скачками, — это и есть тепловые движения молекул жидкости.

Как часто происходят молекулярные скачки? Сколько времени проходит между скачками? Это зависит от свойств молекул, от сил взаимодействия между ними, от плотности жидкости. Хотя силы взаимодействия между молекулами имеют очень сложный характер, но все же некоторые соображения о движениях частиц и о связанных с этим явлениях переноса можно высказать.

Для явления *диффузии* в жидкости, как и в любом веществе, остается справедливым закон Фика (см. стр. 146). Выражение же для коэффициента диффузии  $D$  можно получить из следующих соображений.

Если время между скачками молекул (его можно назвать временем «оседлой» жизни молекулы) обозначить через  $t$ , то величина  $\delta/t$  представляет собой скорость молекулы. Это позволяет нам сравнить  $\delta$  со средней длиной свободного пробега, а  $\delta/\bar{t}$  — со средней скоростью молекул. Тогда по аналогии с идеальными газами, у которых коэффициент диффузии определяется произведением длины свободного пробега на среднюю скорость молекул [см. формулу (42.1)], мы можем и для жидкости написать, что коэффициент диффузии (точнее — самодиффузии) жидкости выражается равенством

$$D = \frac{1}{6} \bar{\delta} \cdot \frac{\bar{\delta}}{\bar{t}} = \frac{1}{6} \frac{\bar{\delta}^2}{\bar{t}}. \quad (97.1)$$

Множитель  $1/6$  (а не  $1/3$ ) здесь появляется потому, что движения молекул носят характер случайных блужданий, для которых существует шесть равновозможных направлений (три оси координат и два направления вдоль каждой из них), так что в некотором избранном направлении движется  $1/6$  всех молекул. По причинам, которые мы имели случай разъяснить в связи с рассмотрением броуновских движений (см. стр. 44), в формулу входит среднее значение квадрата  $\bar{\delta}^2$ , а не квадрат среднего значения  $(\bar{\delta})^2$ .

Коэффициент самодиффузии  $D$  сильно зависит от температуры прежде всего потому, что с повышением температуры уменьшается длительность  $t$  «оседлой» жизни молекулы, что и приводит к резкому увеличению  $D$  с температурой. Длительность пребывания молекулы в данном месте жидкости определяется вероятностью для молекулы получить энергию  $\omega$ , достаточную для скачка. А вероятность эта, как всегда в таких случаях, выражается законом Больцмана:

$$\frac{n}{n_0} = e^{-\omega/kT}.$$

Здесь  $n$  — число молекул в единице объема, энергия которых равна  $\omega$ , а  $n_0$  — число молекул в том же объеме, чья энергия порядка

средней тепловой, т. е.  $kT$ . Чем больше вероятность получения молекулой энергии  $\omega$ , тем меньше будет время «оседлости»  $\bar{t}$ . Поэтому для среднего времени  $\bar{t}$  можно написать выражение:

$$\bar{t} = A e^{\omega/kT}.$$

Множитель  $A$  имеет ясный физический смысл. Ведь до того, как молекула совершает скачок, она колеблется с некоторой частотой  $\nu$ . Каждое колебание можно рассматривать как «попытку» молекулы совершить скачок. Поэтому вероятность совершить его тем больше, а время оседлости молекулы тем меньше, чем больше частота колебаний  $\nu$ . Множитель  $A$  и связан с этой частотой:  $A = 1/\nu$ . Следовательно, множитель  $A$  имеет смысл периода колебаний молекулы.

Если подставить только что написанное выражение для  $\bar{t}$  в формулу для коэффициента диффузии, мы получим:

$$D = B e^{-\omega/kT}. \quad (97.2)$$

Здесь  $B = \frac{1}{6} \bar{\delta}^2 \nu$ , а  $\omega$  — энергия, необходимая для скачка молекулы, называемая *энергией активации* молекулы.

Численное значение коэффициента диффузии у жидкостей много меньше, чем у газов. Так, например, коэффициент диффузии NaCl в воде при комнатной температуре равен  $1,1 \cdot 10^{-9}$  м<sup>2</sup>/с, в то время как для диффузии аргона в гелий он равен  $7 \cdot 10^{-5}$  м<sup>2</sup>/с.

*Внутреннее трение (вязкость)* жидкостей, как и газов, возникает при движении жидкости из-за переноса импульса в направлении, перпендикулярном к направлению движения. Перенос импульса из одного слоя в другой осуществляется при скачках молекул, о которых говорилось выше. Общий закон внутреннего трения — это закон Ньютона, с которым мы уже познакомились на стр. 172. Коэффициент же вязкости  $\eta$  может быть получен на основе тех же соображений о движениях молекул, которые мы уже приводили. Очевидно, что жидкость будет тем более текучей (с тем меньшей вязкостью), чем меньше время  $\bar{t}$  «оседлости» молекул и значит чем чаще происходят скачки. Эти соображения приводят к выражению для коэффициента вязкости, называемому *уравнением Френкеля — Андраде*:

$$\eta = C e^{\omega/kT}. \quad (97.3)$$

Множитель  $C$ , входящий в это уравнение, зависит от дальности скачка  $\bar{\delta}$ , частоты колебаний  $\nu$  и температуры. Однако температурный ход вязкости определяется множителем  $e^{\omega/kT}$ . Как следует из этой формулы, с повышением температуры вязкость быстро уменьшается. Так, вязкость воды при изменении температуры от 0°C до 100°C уменьшается от  $1,8 \cdot 10^{-3}$  до  $2,8 \cdot 10^{-4}$  кг/м·с.

О численных значениях коэффициента вязкости жидкостей при комнатной температуре можно судить по данным таблицы 16.

Таблица 16

## Коэффициент вязкости некоторых жидкостей

Вещество	$\eta \cdot 10^3$ , кг/м·с	Вещество	$\eta \cdot 10^3$ , кг/м·с
Вода	1	Серная кислота	22
Спирт этиловый	1,19	Глицерин	830
Масло касторовое	986	Бензин	0,65
Эфир	0,23		

*Теплопроводность* в жидкостях, как и в газах, имеет место при наличии градиента температуры. Однако, если в газах передача энергий осуществляется при столкновениях частиц, совершающих поступательные движения, то в жидкостях энергия переносится в процессе столкновений колеблющихся частиц. Частицы, имеющие более высокую энергию, совершают колебания с большей амплитудой и при столкновениях с другими частицами как бы раскачивают их, передавая им энергию. Такой механизм передачи энергии, так же как и механизм, действующий в газах, не обеспечивает ее быстрого переноса, и поэтому теплопроводность жидкостей очень мала, хотя превосходит в несколько раз теплопроводность газов.

Так, коэффициент теплопроводности этилового спирта равен 1,76 Вт/м·К, а у воздуха (1 атм) он равен 0,23 (в тех же единицах). Исключение составляют жидкие металлы, коэффициенты теплопроводности которых близки к значениям для твердых металлов. Это объясняется тем, что в жидких металлах тепло переносится не только вместе с передачей колебаний от одних частиц к другим, но и с помощью подвижных электрически заряженных частиц — электронов, имеющих в металлах, но отсутствующих в других жидкостях.

**Опытное определение коэффициента вязкости жидкостей.** Приборы, используемые для измерения коэффициента вязкости, называются *вискозиметрами*. Существует большое число различных по устройству вискозиметров. В большинстве случаев измерение в вискозиметрах основано на наблюдении истечения жидкости через капилляры, скорость которого зависит от вязкости по известному закону Пуазейля:

$$V = \frac{\pi r^4 \Delta p}{8\eta l}, \quad (97.4)$$

где  $V$  — объем жидкости, протекающей в единицу времени через капилляр радиусом  $r$  под действием разности давления  $\Delta p$  при длине капилляра  $l$ .

В некоторых вискозиметрах для определения  $\eta$  измеряется скорость падения шарика в исследуемой жидкости. Скорость падения  $v$  связана с коэффициентом вязкости  $\eta$  формулой:

$$v = \frac{2}{9} \frac{\rho_1 - \rho_2}{\eta} g a^2. \quad (97.5)$$

Здесь  $a$  — радиус шарика,  $\rho_1$  — его плотность,  $\rho_2$  — плотность жидкости и  $g$  — ускорение силы тяжести. Формула (97.5) легко получается из формулы Стокса (см. стр. 44).

Наконец, во многих вискозиметрах в качестве явления, связанного с вязкостью, используется затухание колебаний диска или цилиндра в исследуемой жидкости.

Во всех случаях измерения вязкости скорость движения самой жидкости или тел, движущихся относительно нее, должна быть небольшой, чтобы в жидкости не образовывались вихри. Именно поэтому и применяются капилляры.

На рис. 106 показана схема часто употребляемого капиллярного вискозиметра. Он представляет собой U-образную трубку, в одном из колен которой впаян капилляр  $K$ , переходящий в верхней части в резервуар  $A$ . Другое колено представляет собой обычную (не капиллярную) трубку, также с расширенной внизу частью. Перед опытом жидкость наливается в резервуар  $B$ , а затем она всасывается в резервуар  $A$ . После этого жидкости предоставляют возможность течь под действием ее веса и измеряют время, в течение которого уровень жидкости понизится от отметки  $m_1$  до отметки  $m_2$  (см. рис. 106). Зная плотность жидкости и размеры вискозиметра, можно определить вязкость.

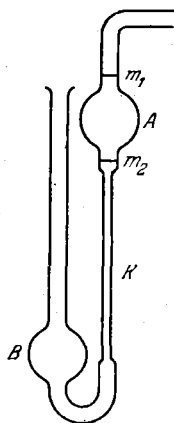


Рис. 106.

Особенно просты относительные измерения вязкости, когда сравниваются исследуемая жидкость и жидкость, вязкость которой хорошо известна. В этом случае нужно лишь измерить время протекания той и другой жидкости.

## § 98. Явления на границе жидкости

**Коэффициент поверхностного натяжения.** Поверхность жидкости, соприкасающейся с другой средой, например с ее собственным паром, с какой-либо другой жидкостью или с твердым телом (в частности, со стенками сосуда, в котором она содержится), находится в особых условиях по сравнению с остальной массой жидкости.

Возникают эти особые условия потому, что молекулы пограничного слоя жидкости, в отличие от молекул в ее глубине, окру-

жены молекулами той же жидкости не со всех сторон. Часть «соседей» поверхностных молекул — это частицы второй среды, с которой жидкость граничит. Она, эта среда, может отличаться от жидкости как природой, так и плотностью частиц. Имея же разных соседей, молекулы поверхностного слоя и взаимодействуют с ними различным образом. Поэтому силы, действующие на каждую молекулу в этом слое, оказываются неуравновешенными: существует некоторая равнодействующая сила, направленная либо в сторону объема жидкости, либо в сторону объема граничащей с ней среды. Вследствие этого перемещение молекулы из поверхностного слоя в глубь жидкости или в глубь среды, с которой она граничит, сопровождается совершением работы (внутри жидкости молекулы, со всех сторон окруженные точно такими же частицами, находятся в равновесии, и их перемещение не требует затраты работы). Величина и знак этой работы зависят от соотношения между силами взаимодействия молекул поверхностного слоя со «своими» же молекулами и с молекулами второй среды.

В случае, если жидкость граничит со своим собственным паром (насыщенным), т. е. в случае, когда мы имеем дело с одним веществом, сила, испытываемая молекулами поверхностного слоя, направлена *внутрь* жидкости. Это объясняется тем, что плотность молекул в жидкости много больше, чем в насыщенном паре над жидкостью (вдали от критической температуры), и поэтому сила притяжения, испытываемая молекулой поверхностного слоя со стороны молекул жидкости, больше, чем со стороны молекул пара.

Отсюда следует, что, перемещаясь из поверхностного слоя внутрь жидкости, молекула совершает *положительную* работу. Наоборот, переход молекул из объема жидкости к поверхности сопровождается *отрицательной* работой, т. е. требует затраты внешней работы.

Представим себе, что по тем или иным причинам поверхность жидкости увеличивается (растягивается). Это значит, что некоторое количество молекул переходит из объема жидкости в поверхностный слой. Для этого, как мы только что видели, надо затратить внешнюю работу. Другими словами, увеличение поверхности жидкости сопровождается отрицательной работой. Наоборот, при сокращении поверхности совершается *положительная* работа.

Если при постоянной температуре обратимым путем изменить поверхность жидкости на бесконечно малую величину  $dS$ , то необходимая для этого работа

$$dA = - \sigma dS. \quad (98.1)$$

Знак минус указывает на то, что увеличение поверхности ( $dS > 0$ ) сопровождается отрицательной работой.

Коэффициент  $\sigma$  является основной величиной, характеризующей свойства поверхности жидкости, и называется *коэффициентом*

том поверхностного натяжения ( $\sigma > 0$ ). Следовательно, коэффициент поверхностного натяжения измеряется работой, необходимой для увеличения площади поверхности жидкости при постоянной температуре на единицу.

Очевидно, в системе СИ  $\sigma$  имеет размерность Дж/м<sup>2</sup>, а в системе СГС — эрг/см<sup>2</sup>.

Из сказанного ясно, что молекулы поверхностного слоя жидкости обладают избыточной по сравнению с молекулами, находящимися в объеме жидкости, *потенциальной энергией*. Обозначим ее  $U_S$ . Эта энергия, как всегда, измеряется работой, которую могут совершить молекулы поверхности, перемещаясь внутрь жидкости под действием сил притяжения со стороны молекул в объеме жидкости.

Поскольку энергия  $U_S$  обязана своим происхождением наличию *поверхности* жидкости, то она должна быть пропорциональна площади  $S$  поверхности жидкости:

$$U_S = \sigma S. \quad (98.2)$$

Тогда изменение площади поверхности  $dS$  повлечет за собой изменение потенциальной энергии

$$dU_S = \sigma dS,$$

которое сопровождается работой

$$dA = -dU_S = -\sigma dS$$

в полном соответствии с (98.1).

Если, как было указано, изменение поверхности  $S$  осуществляется при постоянной температуре, т. е. изотермически (и обратимо), то, как известно (см. § 88), потребная для этого работа равна изменению свободной энергии  $F$  поверхности:

$$dA = -dF.$$

(Если изменение поверхности жидкости произвести адиабатно, то ее температура изменится. Например, увеличение поверхности приведет к ее охлаждению.) Значит, избыточная потенциальная энергия поверхности жидкости, о которой говорилось выше, является *свободной энергией* поверхности и, следовательно,

$$\sigma = F/S, \quad (98.3)$$

т. е. коэффициент поверхностного натяжения жидкости можно определить как свободную энергию единицы площади этой поверхности.

Теперь ясно, в чем заключаются указанные выше особые условия, в которых находится поверхность жидкости. Они заключаются в том, что поверхность жидкости обладает избыточной по



сравнению с остальной массой жидкости потенциальной (свободной) энергией.

Посмотрим, к чему это приводит.

Известно, что всякая система при равновесии находится в том из возможных для нее состояний, при котором ее энергия имеет минимальное значение. Применительно к рассматриваемому случаю это означает, что жидкость в равновесии должна иметь *минимально возможную поверхность*. Это в свою очередь означает, что должны существовать силы, *препятствующие увеличению поверхности* жидкости, т. е. стремящиеся сократить эту поверхность.

Очевидно, что эти силы должны быть направлены вдоль самой поверхности, по *касательной* к ней. Жидкость ведет себя так, как будто по касательной к ее поверхности действуют силы, сокращающие (стягивающие) эту поверхность. Эти силы называются *силами поверхностного натяжения*.

Нужно, однако, помнить, что первопричиной возникновения сил поверхностного натяжения являются силы, испытываемые молекулами поверхностного слоя, направленные внутрь жидкости, а в некоторых случаях внутрь той среды, с которой она граничит, т. е. перпендикулярно к поверхности.

Для разрыва, или, как говорят, для раздела поверхности необходимо приложить внешние силы, параллельные к поверхности и перпендикулярные к той линии, вдоль которой предполагается разрыв (раздел).

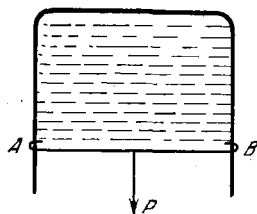


Рис. 107.

Это особенно ясно видно из опытов с тонкими пленками жидкости. Некоторые жидкости, как, например, мыльная вода, сапонины и др., обладают свойством образовывать тонкие пленки. Если, например, опустить проволочную рамку, одна из сторон которой подвижна (рис. 107), в мыльный раствор, то вся она затянется пленкой жидкости.

Силы поверхностного натяжения принуждают пленку сокращаться, и подвижная перекладина  $AB$  вслед за пленкой перемещается вверх. Чтобы сохранить ее в равновесии, к перекладине нужно приложить силу  $P$  в виде груза (сюда входит и вес самой перекладины).

Таким образом, сила поверхностного натяжения, действующая в пленке, перпендикулярна к линии  $AB$ , которая в данном случае и является линией раздела. Такие же силы действуют, конечно, и на другие стороны рамки. Но здесь они уравниваются силами притяжения жидкости к веществу жесткой рамки.

Описанный опыт может быть использован для определения численного значения коэффициента поверхностного натяжения жидкости, образующей пленку. Действительно, поверхностная сила  $f$ , с учетом того, что пленка имеет две поверхности (ведь пленка на

самом деле представляет собой тонкий слой жидкости), равна при равновесии весу груза  $P$ :

$$2f = P \quad \text{и} \quad f = P/2.$$

Если под действием этой силы перекадина, увлекаемая пленкой, переместилась на расстояние  $dh$  из положения  $AB$ , то работа, совершенная силой, равна:

$$dA = f dh.$$

Работа эта равна уменьшению свободной энергии пленки, которое, как мы знаем [см. (98.3)], равно:  $dF = \sigma dS$ . В данном случае  $dS = l dh$ , где  $l$  — длина рамки. Отсюда

$$dA = \sigma l dh = f dh = \frac{P}{2} dh$$

и

$$\sigma = P/2l. \quad (98.4)$$

Из (98.4) следует, что коэффициент поверхностного натяжения может быть определен как величина, равная силе, действующей по касательной к поверхности жидкости, приходящейся на единицу длины линии раздела.

Определенный таким образом коэффициент поверхностного натяжения измеряется в системе СИ в единицах Н/м, а в системе СГС в дин/см.

Следующие простые опыты дополнительно поясняют сущность сил поверхностного натяжения.

Кольцо из проволоки с прикрепленной к нему в двух точках свободно подвешенной (не натянутой) нитью (рис. 108) погружается в мыльный раствор. При этом кольцо затягивается тонкой пленкой жидкости, а нить находится в равновесии, приняв случайную форму. Если теперь разрушить пленку по одну сторону от нити, прикоснувшись к пленке нагретой иглой, то нить натянется, приняв форму дуги окружности. Натяжение нити произошло под действием силы поверхностного натяжения со стороны сокращающейся пленки, силы, приложенной к нити, которая в данном случае является линией раздела. Сила эта, разумеется, во всех точках перпендикулярна к нити. Эта сила действовала на нить и до разрушения пленки, но при этом на нее действовали одинаковые с обеих сторон силы. После же прорыва одной части пленки другая получила возможность уменьшить свою площадь и, как показывает форма натянувшейся нити, площадь эта стала минимальной.

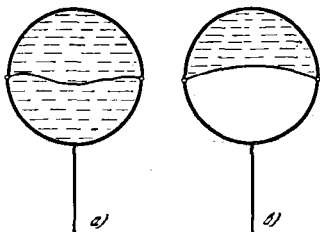


Рис. 108.

Этот опыт можно провести и в следующем, несколько измененном виде (рис. 109). На мыльную пленку в таком же кольце помещается замкнутая петля из гибкой нити, которая принимает случайную форму. Разрушим теперь пленку внутри петли. Тогда оставшаяся часть пленки, сокращаясь, растягивает нить в окружность, что

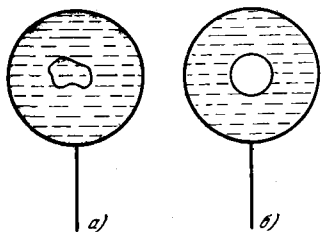


Рис. 109.

опять ясно показывает, что силы поверхностного натяжения перпендикулярны к линии раздела.

Описанные опыты показывают, что силы поверхностного натяжения возникают как результат стремления жидкости уменьшить свою поверхность, а следовательно, и поверхностную энергию.

Такого рода опыты проводятся с жидкостями, которые в силу специфического строения своих молекул легко образуют тонкие пленки. Следует от-

метить, что способность к образованию таких пленок связана не с величиной коэффициента поверхностного натяжения, а с формой молекул. У мыльного раствора, например, коэффициент поверхностного натяжения примерно в три раза меньше, чем у чистой воды, которая, однако, устойчивых пленок не образует.

Но поверхностное натяжение проявляется не только в опытах с тонкими пленками. Оно проявляется в целом ряде других явлений, некоторые из которых мы здесь рассмотрим.

**Опыт Плато.** Стремление к уменьшению площади поверхности характерно, разумеется, не только для тонких пленок, но и для любых объемов жидкости. И если бы поверхностная энергия была единственным видом энергии, определяющим поведение жидкости, то любая масса жидкости всегда должна была бы принимать такую форму, при которой ее поверхность наименьшая. Такой формой, очевидно, является шар, так как именно шар обладает минимальной поверхностью при данном объеме.

Однако кроме внутренних сил взаимодействия между частицами, из-за которых и возникают силы поверхностного натяжения, на жидкость обычно действуют еще и внешние силы. Это, во-первых, сила тяжести и, во-вторых, силы взаимодействия частиц жидкости с частицами твердых стенок сосуда, в котором она содержится. Поэтому действительная форма, которую принимает жидкость, определяется соотношением этих трех сил.

Рассмотрим сначала роль силы тяжести. Это сила объемная, действующая на весь объем жидкости. Так как с изменением массы жидкости ее объем изменяется быстрее, чем ее поверхность, то при достаточно большой массе роль поверхностных сил очень мала по сравнению с силами объемными; поверхностная энергия в этом случае почти не играет роли и форма жидкости опреде-

ляется главным образом потенциальной энергией, обусловленной силой тяжести. Под действием силы тяжести жидкость стремится разлиться и принять форму тонкого слоя — это соответствует минимальной потенциальной энергии в поле сил тяжести.

Но если тем или иным путем исключить или существенно уменьшить действие силы тяжести, то определяющими окажутся уже силы поверхностного натяжения, даже если они малы. В известном опыте Плато действие силы тяжести исключается тем, что жидкость помещается в другую, не смешивающуюся с нею жидкость с такой же плотностью. Тогда вес жидкости уравнивается подъемной силой Архимеда и поверхностные силы оказываются единственными определяющими геометрическую форму, которую примет жидкость. В таких случаях жидкость принимает форму шара.

Опыт Плато проводится следующим образом: в сосуд, содержащий раствор поваренной соли в воде, вливают некоторое количество анилина, который не растворяется в растворе NaCl (рис. 110). Концентрацию раствора подбирают так, чтобы его плотность была равна плотности анилина. Тогда анилин собирается в шар, плавающий в растворе.

Очень эффектно наблюдали поверхностные силы наши космонавты в полете, когда невесомость обеспечивала шаровую форму жидкости вне сосуда.

**Капли жидкости.** Жидкость принимает сферическую форму не только при искусственной компенсации силы тяжести (как это делается в опыте Плато). Малый объем жидкости сам по себе принимает форму, близкую к шару, так как благодаря малой массе жидкости мала и сила тяжести, действующая на нее. Поверхностная энергия и в этом случае превышает потенциальную энергию силы тяжести и форма жидкости определяется именно ею.

Этим объясняется шарообразная форма небольших капель жидкости. Хорошо известна, например, шаровидная форма капель ртути, у которой коэффициент поверхностного натяжения, как и у многих других расплавленных металлов, довольно велик — около 500 дин/см. Этим же объясняется почти строго шаровидная форма капель жидкости, вытекающих из узкой трубки.

При выходе из трубки размер капли постепенно нарастает, но отрывается она только тогда, когда достигает вполне определенного размера. Это происходит потому, что пока капля недостаточно велика, силы поверхностного натяжения достаточны для того, чтобы противостоять силе тяжести и предотвратить отрыв.

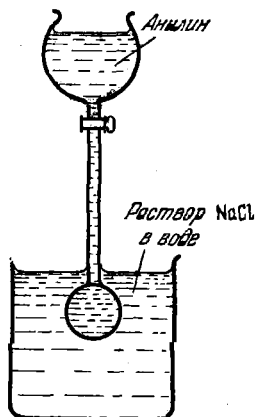


Рис. 110.

Отрыв же произойдет тогда, когда вес капли станет равным силе поверхностного натяжения, удерживающей ее. Отсюда следует, что из наблюдений над отрывом капель можно определить численное значение коэффициента поверхностного натяжения.

На рис. 111 показан процесс образования капли. Перед отрывом образуется шейка, радиус которой несколько меньше радиуса

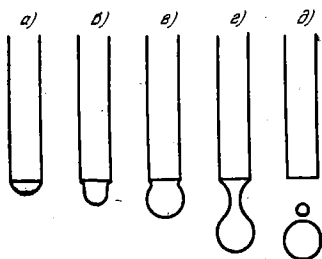


Рис. 111.

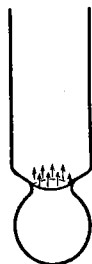


Рис. 112.

трубки. Вдоль окружности этой шейки и действует сила поверхностного натяжения (рис. 112), которая в момент отрыва должна быть равна силе тяжести.

Если радиус шейки  $r$ , а коэффициент поверхностного натяжения жидкости  $\sigma$ , то сила поверхностного натяжения равна, очевидно,  $2\pi r\sigma$ . Следовательно, отрыв капли происходит при условии:

$$2\pi r\sigma = P. \quad (98.5)$$

Измерив вес  $P$  оторвавшейся капли и радиус шейки в момент отрыва, можно вычислить коэффициент поверхностного натяжения жидкости. Для достижения необходимой точности в определении радиуса шейки отрывающуюся каплю проектируют с известным увеличением на экран, где и производится измерение диаметра. Вес  $P$  отрывающейся капли измеряется на аналитических весах. Обычно в целях повышения точности измерения отсчитывают определенное число капель и измеряют их общий вес.

Описанный способ экспериментального определения коэффициента поверхностного натяжения дает хорошие результаты, несмотря на то, что в действительности отрыв капли происходит не совсем так, как описано выше. На самом деле капля не отрывается по линии окружности шейки. В момент, когда размер капли достигает значения, определяемого равенством (98.5), шейка начинает быстро сужаться, как это показано на рис. 111, г, причем ей сопутствует еще одна маленькая капля, как это показано на рис. 111, д.

**Влияние второй среды.** Выше было указано, что поверхностная энергия жидкости зависит не только от свойств самой жидкости, но и от свойств среды, с которой жидкость граничит. И если мы,

тем не менее, ввели понятие о коэффициенте поверхностного натяжения, относя его только к жидкости, то при этом имелось в виду, что жидкость соприкасается с собственным паром. Впрочем, поверхностная энергия практически не изменится, если с жидкостью граничит любой газ малого давления. Это объясняется тем, что взаимодействие молекул жидкости с молекулами газа из-за малой его плотности значительно слабее взаимодействия между молекулами самой жидкости.

Иное дело, когда жидкость граничит с другой жидкостью или с твердым телом или с газом под большим (несколько сот атмосфер) давлением. В этом случае плотности веществ сравнимы между собой и пренебрегать взаимодействием частиц жидкости с частицами соприкасающейся среды уже нельзя.

Из-за этого взаимодействия значения коэффициентов поверхностного натяжения жидкости, граничащей со своим паром и с другим более плотным веществом, значительно различаются между собой. Поэтому, определяя коэффициент поверхностного натяжения, необходимо учитывать свойства веществ по обе стороны от поверхности.

В табл. 17 приведены данные о коэффициентах поверхностного натяжения, иллюстрирующие это обстоятельство.

Таблица 17

**Коэффициент поверхностного натяжения некоторых жидкостей при комнатной температуре**

Вещество	$\sigma \cdot 10^3$ , Н/м	Вещество	$\sigma \cdot 10^3$ , Н/м
Вода — бензол	33,6	Ртуть — спирт	399
Вода — эфир	12,2	Вода	73
Ртуть — вода	427	Ртуть	490

Из этой таблицы видно, что коэффициент поверхностного натяжения на границе двух жидкостей всегда меньше, чем в случае свободной поверхности жидкости. Это вполне естественно, так как силы взаимодействия молекул поверхностного слоя с молекулами граничащей среды и со «своими» молекулами направлены в противоположные стороны.

### § 99. Условия равновесия на границе двух сред. Краевой угол

Рассмотрим более подробно условия, возникающие на границе соприкосновения двух несмешивающихся друг с другом жидкостей.

Пусть, как это показано на рис. 113, капля жидкости 2 помещена на поверхности другой жидкости 1 (например, масло на

воде). Вес капли заставляет ее несколько углубиться в жидкость 1, образуя чечевицу.

Заметим, однако, что далеко не всегда капли одной жидкости на поверхности другой образуют чечевицу. Так, например, бензин и керосин на поверхности воды образуют не чечевицу, а тонкие пленки с цветными радужными пятнами (последние обязаны своим происхождением явлению интерференции при отражении солнечного света).

Рассмотрим, при каких условиях образуется чечевица и при каких — тонкая пленка.

Из рис. 113 видно, что в рассматриваемом случае друг с другом граничат следующие среды: жидкость 1

граничит с жидкостью 2; жидкости 1 и 2 граничат со средой 3. Среда 3 — это смесь паров жидкостей 1 и 2 с воздухом, если опыт проводится на воздухе. Впрочем, как мы уже указывали, присутствие газообразной среды существенной роли не играет.

Границей соприкосновения трех сред является окружность, ограничивающая чечевицу. На элемент длины  $dl$  этой окружности действуют три силы поверхностного натяжения:

$F_{12} = \sigma_{12}dl$  — сила на границе между жидкостями 1 и 2;

$F_{13} = \sigma_{13}dl$  — сила на границе «жидкость 1 — газ»;

$F_{23} = \sigma_{23}dl$  — сила на границе «жидкость 2 — газ».

Каждая из них направлена по касательной к поверхности соприкосновения соответствующих двух сред;  $\sigma_{12}$ ,  $\sigma_{13}$  и  $\sigma_{23}$  — соответствующие коэффициенты поверхностного натяжения (практически можно считать, что  $\sigma_{13} = \sigma_1$  и  $\sigma_{23} = \sigma_2$ , поскольку газообразная среда мало влияет на поверхностную энергию жидкостей).

Чтобы жидкость 2 находилась в равновесии, необходимо, чтобы сумма проекций всех трех сил на оси координат равнялась нулю, т. е. (см. рис. 113)

$$F_{13} = F_{23} \cos \theta_1 + F_{12} \cos \theta_2, \quad 0 = F_{23} \sin \theta_1 - F_{12} \sin \theta_2, \quad (99.1)$$

или

$$\sigma_{13} = \sigma_{23} \cos \theta_1 + \sigma_{12} \cos \theta_2, \quad 0 = \sigma_{23} \sin \theta_1 - \sigma_{12} \sin \theta_2. \quad (99.1a)$$

Возведя оба равенства (99.1a) в квадрат и сложив их, получим:

$$\sigma_{13}^2 = \sigma_{23}^2 + \sigma_{12}^2 + 2\sigma_{23}\sigma_{12}(\cos \theta_1 \cos \theta_2 - \sin \theta_1 \sin \theta_2),$$

или

$$\sigma_{13}^2 = \sigma_{23}^2 + \sigma_{12}^2 + 2\sigma_{23}\sigma_{12} \cos(\theta_1 + \theta_2).$$

Обозначив  $\theta_1 + \theta_2$  через  $\theta$ , получим:

$$\sigma_{13}^2 = \sigma_{12}^2 + \sigma_{23}^2 + 2\sigma_{23}\sigma_{12} \cos \theta. \quad (99.2)$$

Уравнениями (99.1) и (99.2) определяются углы  $\theta_1$ ,  $\theta_2$  и  $\theta = \theta_1 + \theta_2$ . Углы  $\theta_1$  и  $\theta_2$ , т. е. углы между касательными к поверхностям капли жидкости 2 и поверхностью жидкости 1, с которой она соприкасается, называются *краевыми углами*.

Краевые углы (при равновесии) определяются соотношением трех коэффициентов  $\sigma_{12}$ ,  $\sigma_{13}$  и  $\sigma_{23}$  на границе соприкосновения жидкостей, т. е. соотношением молекулярных сил взаимодействия внутри каждой жидкости и между жидкостями.

В частности, соотношение между коэффициентами  $\sigma_{12}$ ,  $\sigma_{13}$  и  $\sigma_{23}$  может быть таким, что  $\cos \theta = 1$  и, значит,  $\theta = 0$ . Тогда жидкость 2 растекается тонким слоем по поверхности жидкости 1 (так ведет себя бензин на воде). В этом случае говорят, что жидкость 1 *полностью смачивается* жидкостью 2 (или наоборот). Физически это означает, что сила  $F_{13}$  по величине больше равнодействующей сил  $F_{12} + F_{23}$ :

$$F_{13} \geq F_{12} + F_{23}. \quad (99.3)$$

Из рис. 113 видно, что результирующая сила в этом случае направлена так, что она растягивает каплю. Если же  $F_{13} < F_{23} + F_{12}$ , то жидкость будет стягиваться до тех пор, пока  $F_{13}$  не станет равной  $F_{23} + F_{12}$ . Это и есть условие образования чечевицы:

$$F_{13} = F_{23} + F_{12}. \quad (99.4)$$

Всем известное неприятное ощущение, возникающее при падении касторового масла в рот, хотя это масло и безвкусно и лишено запаха, объясняется тем, что для него и слюны выполняется условие (99.3). Поэтому касторовое масло, придя в соприкосновение со слюной, растекается тонким слоем и заполняет всю полость рта, попадая и в околоушные полости, куда обычно посторонние вещества не попадают. Это и вызывает неприятное физиологическое ощущение.

**Граница жидкости и твердого тела.** Аналогичные явления имеют место и при соприкосновении жидкости с твердым телом. Форма, которую в этом случае принимает жидкость, определяется соотношением трех действующих на жидкость сил: силы тяжести, сил взаимодействия молекул жидкости и сил взаимодействия между частицами жидкости и частицами твердого тела, с которым она контактирует. Характеристикой соотношения двух последних из перечисленных сил служит *краевой угол*  $\theta$ , т. е. угол, образованный касательной к поверхности жидкости у ее границы с твердым телом и поверхностью твердого тела.



Пусть жидкость 2 (см. рис. 114) граничит с плоской поверхностью твердого тела 1. Величина краевого угла, как и в рассмотренном выше случае, определяется из условия равновесия (сумма проекций сил, приложенных к любому элементу длины линии соприкосновения трех сред 1, 2 и 3, должна равняться нулю):

$$F_{13} = F_{23} \cos \theta + F_{12},$$

откуда

$$\cos \theta = \frac{F_{13} - F_{12}}{F_{23}} = \frac{\sigma_{13} - \sigma_{12}}{\sigma_{23}}; \quad (99.5)$$

здесь  $\sigma_{12}$ ,  $\sigma_{13}$ ,  $\sigma_{23}$  — соответствующие коэффициенты поверхностного натяжения, которыми обладают и твердые тела. Если

$$\sigma_{13} - \sigma_{12} = \sigma_{23}, \quad \text{т. е.} \quad \theta = 0,$$

то жидкость растекается тонким слоем по поверхности твердого тела. Это же будет наблюдаться и при  $\sigma_{13} - \sigma_{12} > \sigma_{23}$ .

Явление полного растекания жидкости называется *полным смачиванием*. Оно характерно, например, для воды на чистом стекле.

Случай  $\theta = \pi$  (когда  $\sigma_{13} + \sigma_{23} = \sigma_{12}$ ) соответствует полному несмачиванию твердого тела жидкостью. Оно наблюдается, например, для воды на парафине.

Большей же частью наблюдаются промежуточные случаи *частичного смачивания* ( $\theta < \pi/2$ ), как это показано на рис. 115, а, или *частичного несмачивания* ( $\theta > \pi/2$ ), как это показано на рис. 115, б.

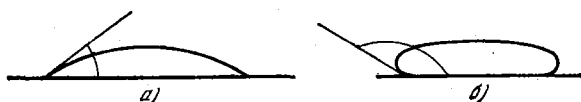


Рис. 115.

Взаимодействие частиц жидкости с частицами твердого тела влияет и на форму поверхности жидкости, налитой в сосуд. Если большое количество жидкости налито в широкий сосуд, то форма ее поверхности определяется силой тяжести, которая, естественно, обеспечивает плоскую и горизонтальную поверхность (зеркало).

Однако у самых стенок сосуда поверхность жидкости все же искривлена, так что образуется *мениск*, вогнутый у смачивающих жидкостей (рис. 116, а) и выпуклый у несмачивающих (рис. 116, б). Искривление поверхности жидкости, связанное со смачиваемостью, делает иногда возможным удерживание на поверхности жидкости тел, плотность которых больше плотности жидкости и которые поэтому должны в ней тонуть.

Это своеобразное «плавание» легко объяснить, пользуясь рис. 117, а, на котором показаны силы, испытываемые бруском прямоугольного сечения на поверхности жидкости, не смачивающей материал бруска. Если длина бруска в направлении, перпендикулярном к плоскости чертежа, равна  $l$ , то поверхностная сила в сечении равна  $2\sigma l$  и направлена вверх. Эта сила

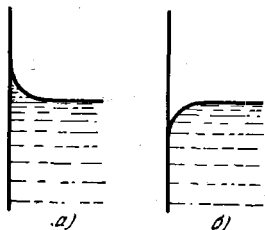


Рис. 116.

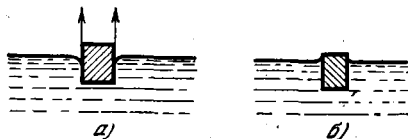


Рис. 117.

уравновешивается весом бруска за вычетом силы Архимеда. При достаточно малом весе бруска он будет удерживаться на поверхности. Если материал бруска смачивается жидкостью, то, как это показано на рис. 117, б, сила поверхностного натяжения может заставить брусок погрузиться в жидкость, даже если плотность вещества бруска меньше плотности жидкости.

## § 100. Силы, возникающие на кривой поверхности жидкости

Мы видели, что во многих случаях поверхность жидкости оказывается искривленной. Можно даже сказать, что нормальной для жидкости является именно не плоская поверхность, так как для того, чтобы поверхность жидкости была плоской, необходимо действие внешней силы — силы тяжести или силы взаимодействия с частицами вещества, граничащего с жидкостью (растекание жидкости при смачивании).

Кривизна поверхности жидкости приводит к появлению сил, действующих на жидкость под этой поверхностью. В этом нетрудно убедиться из следующих простых соображений. Представим себе сферическую каплю жидкости с радиусом сферы  $r$  (рис. 118). При увеличении радиуса сферы растет площадь ее поверхности, а вместе с ней и поверхностная энергия. Ясно, что это может быть достигнуто только ценой затраты работы. Наоборот, при уменьшении радиуса капли поверхностная энергия уменьшается. Это значит, что работа производится силами, действующими в самой капле. Отсюда следует, что объем жидкости под сферической поверхностью всегда несколько сжат, т. е. испытывает дополнительное давление, направленное радиально, т. е. перпендикулярно к по-

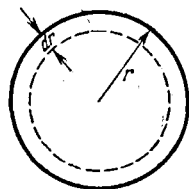


Рис. 118.

верхности. Эти соображения позволяют вычислить и величину этого дополнительного давления, связанного с кривизной поверхности.

Действительно, пусть под действием этого давления жидкий шар уменьшит свой объем на  $dV$ , как это показано на рис. 118. Работа сжатия жидкости произведена, очевидно, за счет уменьшения поверхностной энергии<sup>1)</sup>. Работа сжатия  $dA$  равна, как известно,  $p dV$ , где  $p$  — давление, т. е.

$$dA = p dV. \quad (100.1)$$

Уменьшение же поверхностной энергии

$$dF = \sigma dS, \quad (100.2)$$

где  $dS$  — уменьшение поверхности шара, соответствующее уменьшению радиуса на  $dr$ . Из известных формул для поверхности и объема шара  $S = 4\pi r^2$  и  $V = \frac{4}{3}\pi r^3$  получаем очевидные выражения:

$$dS = 8\pi r dr, \quad dV = 4\pi r^2 dr.$$

Подставляя эти значения для  $dS$  и  $dV$  в уравнения (100.1) и (100.2) и принимая во внимание, что  $|dA| = |dF|$ , получаем:

$$p \cdot 4\pi r^2 dr = \sigma \cdot 8\pi r dr,$$

откуда для давления, оказываемого на жидкость ее кривой поверхностью, получается следующее выражение:

$$p = \frac{2\sigma}{r}. \quad (100.3)$$

Если поверхность жидкости не сферическая, а цилиндрическая, то дополнительное давление, вызванное кривизной, определяется формулой

$$p = \frac{\sigma}{r}. \quad (100.4)$$

Действительно, для цилиндра длиной  $l$  и радиусом  $r$  имеем:  $V = \pi r^2 l$ ,  $S = 2\pi r l$  и соответственно

$$dV = 2\pi l r dr, \quad dS = 2\pi l dr,$$

откуда

$$dA = p dV = 2\pi p l r dr, \quad dF = \sigma dS = 2\pi \sigma l dr.$$

Из условия  $|dA| = |dF|$  непосредственно получается выражение (100.4).

---

<sup>1)</sup> При сжатии уменьшается и свободная энергия жидкости, зависящая от объема, которая компенсируется увеличением свободной энергии насыщенного пара, находящегося над жидкостью.

В общем случае поверхности любой формы (не сферической и не цилиндрической) давление, обусловленное кривизной поверхности, выражается уравнением, известным под названием *уравнения Лапласа*:

$$p = \sigma \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right), \quad (100.5)$$

где  $r_1$  и  $r_2$  — главные радиусы кривизны в данной точке поверхности, или, точнее, для данного элемента поверхности.

Легко видеть, что формулы (100.3) и (100.4) являются частными случаями уравнения (100.5). Для сферы оба главных радиуса кривизны совпадают и равны радиусу сферы, т. е.  $r_1 = r_2 = r$ , и (100.5) переходит в (100.3). У цилиндра один из главных радиусов кривизны равен  $\infty$ , а другой совпадает с радиусом цилиндра; подстановка в (100.5) приводит к (100.4).

Дополнительное давление, определяемое формулой Лапласа, направлено, очевидно, к центру кривизны поверхности. Поэтому в случае выпуклой поверхности оно направлено внутрь жидкости и добавляется к нормальному давлению жидкости. В случае же вогнутой поверхности жидкость будет находиться под давлением меньшим, чем та же жидкость под плоской поверхностью. Математически это соответствует тому, что радиус кривизны для вогнутой поверхности, когда центр кривизны находится вне жидкости, считается отрицательным, а выпуклой поверхности — положительным.

Нужно помнить, что дополнительное давление, создаваемое кривизной поверхности и определяемое уравнением (100.5), нельзя отождествлять с поверхностными силами, которые, как мы знаем, направлены по касательной к поверхности, в то время как дополнительное давление Лапласа направлено перпендикулярно к ней. Оно возникает лишь в результате действия сил поверхностного натяжения, искривляющих поверхность жидкости.

Некоторой аналогией этому давлению может служить давление под резиновой камерой надуваемого воздухом мяча. Чем больше давление, направленное, конечно, нормально к поверхности камеры, тем больше растягивается оболочка камеры. Но давление направлено перпендикулярно к поверхности камеры, а силы, растягивающие оболочку, действуют по касательной к ней (только такие силы и могут растягивать материал камеры).

Возникновение дополнительного давления особенно ясно видно из рис. 119, на котором изображена часть сферической поверхности жидкости. К любому элементу длины окружности  $ABCD$  приложены силы поверхностного натяжения, направленные касательно

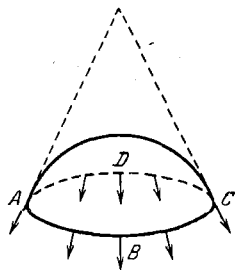


Рис. 119.

к поверхности сферы. Из рисунка видно, что равнодействующая этих сил направлена к центру сферы. Отнесенная к единице площади поверхности эта равнодействующая сила и является тем дополнительным давлением, которое испытывает жидкость под искривленной поверхностью и которое выражается формулой Лапласа.

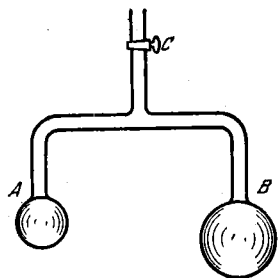


Рис. 120.

Простой опыт позволяет легко наблюдать это давление и проследить качественную зависимость этого давления от радиуса кривизны. Два конца *А* и *В* стеклянного тройника (рис. 120) опускаются в раствор мыльной воды. После того как оба они затянутся мыльной пленкой, тройник вынимается и через отросток *С* выдуваются два мыльных пузыря. Вследствие неизбежных случайных обстоятельств эти пузыри всегда несколько отличаются друг

от друга диаметром. После закрытия отверстия *С* пузыри не находятся в равновесии. Пузырь большего радиуса еще больше раздувается, а пузырь меньшего радиуса соответственно сокращается. Это непосредственно показывает, что давление, вызванное кривизной поверхности, увеличивается с уменьшением радиуса кривизны.

## § 101. Капиллярные явления

Мы видели, что поверхность жидкости, налитой в сосуд, имеет некоторую кривизну вблизи границы между жидкостью и твердой стенкой сосуда, т. е. там, где заметную роль играют силы взаимодействия между молекулами жидкости и твердого тела. В остальной своей части поверхность плоская, так как сила тяжести здесь подавляет молекулярные силы взаимодействия. Однако, если общая величина поверхностных сил невелика, например в случае, когда жидкость находится в узком сосуде, влияние стенок простирается на всю поверхность жидкости, и она оказывается искривленной на всем своем протяжении (сосуд может считаться узким, когда его размеры сравнимы с радиусом кривизны поверхности жидкости, соприкасающейся со стенками сосуда).

Если размеры сосуда, в котором находится жидкость, или, в более общем случае, если расстояние между поверхностями, ограничивающими жидкость, сравнимы с радиусом кривизны поверхности жидкости, то такие сосуды называются *капиллярными* (волосными). Явления, происходящие в таких сосудах, называются *капиллярными явлениями*.

Рассмотрим некоторые, наиболее характерные явления, связанные с капиллярностью.

Так как для капиллярных сосудов характерна, прежде всего, кривизна поверхности жидкости в них, то естественно, что здесь больше всего сказывается влияние дополнительного давления, вызванного кривизной поверхности (давление Лапласа). Непосредственным следствием этого дополнительного давления является так называемый *капиллярный подъем*.

На рис. 121 изображена узкая трубка, опущенная в широкий сосуд с жидкостью. Пусть стенки трубки смачиваются жидкостью. Тогда жидкость, проникшая в трубку, образует вогнутый мениск. Пусть трубка настолько узка, что ее радиус  $r$  сравним с радиусом  $r_0$  мениска.

Вследствие давления, вызванного кривизной поверхности, жидкость, заполняющая трубку, испытывает давление  $p$ , направленное к центру кривизны мениска, т. е. вверх, и равное  $2\sigma/r_0$ , где  $r_0$  — радиус мениска и  $\sigma$  — коэффициент поверхностного натяжения жидкости. Под действием этого давления жидкость поднимается по трубке до уровня  $h$ , при котором гидростатическое давление  $\rho gh$  столба жидкости высотой  $h$  уравнивает давление  $p$ . Условием равновесия будет, следовательно, равенство

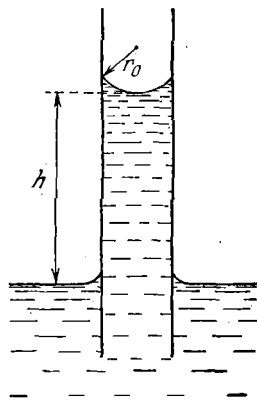


Рис. 121.

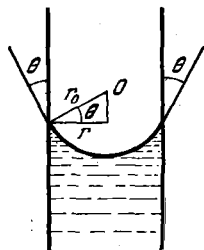


Рис. 122.

$$\frac{2\sigma}{r_0} = \rho gh,$$

где  $\rho$  — плотность жидкости, а  $g$  — ускорение силы тяжести. Это равенство определяет высоту подъема жидкости в капилляре.

Нетрудно установить связь между высотой подъема  $h$  и радиусом трубки  $r$ . Обратимся для этого к рис. 122, на котором мениск и капилляр изображены в крупном масштабе. Центр сферы, частью которой является мениск, находится в точке  $O$ . Краевой угол жидкости, соприкасающейся со стенками капилляра, равен  $\theta$ . Из чертежа непосредственно следует, что  $r_0 = r/\cos \theta$ . Поэтому равенство  $2\sigma/r_0 = \rho gh$  переписывается в виде:

$$\frac{2\sigma \cos \theta}{r} = \rho gh, \text{ откуда}$$

$$h = \frac{2\sigma \cos \theta}{\rho gr}. \quad (101.1)$$

В частности, для жидкости, которая полностью смачивает стенки капилляра и для которой, следовательно,  $\theta = 0$ , а  $\cos \theta = 1$ , имеем:

$$h = 2\sigma/\rho gr. \quad (101.2)$$

Как и следовало ожидать, высота подъема жидкости в капилляре (капиллярный подъем) растет с уменьшением радиуса капилляра и с увеличением коэффициента поверхностного натяжения жидкости.

Если жидкость не смачивает капилляра, картина будет обратной, так как мениск теперь выпуклый, а центр кривизны находится не вне, а внутри жидкости, и давление Лапласа окажется направленным вниз. Уровень жидкости в капилляре будет теперь ниже уровня в сосуде, в который опущен капилляр (отрицательный капиллярный подъем).

Разность уровней  $h$  и в этом случае определяется уравнением (101.1) или (101.2).

Капиллярным подъемом объясняется ряд широко известных явлений: впитывание жидкости фильтровальной бумагой, изготовляемой так, чтобы в ней были узкие извилистые поры; перенос керосина вдоль фитиля, волокна которого также являются тонкими капиллярами, и т. п. Капиллярные силы обеспечивают и подъем воды из почвы по стволам деревьев: волокна древесины играют роль очень тонких капилляров.

Капиллярный подъем может, конечно, наблюдаться не только в цилиндрических капиллярах. Жидкость поднимается вверх и между двумя пластинками, разделенными узким зазором (рис. 123). Если пластины параллельны друг другу, то мениск имеет цилиндрическую форму. Высота капиллярного подъема в этом случае определяется формулой

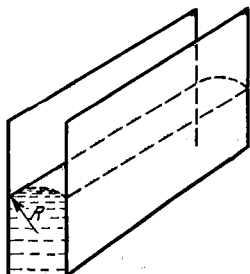


Рис. 123.

$$h = \frac{2\sigma \cos \theta}{\rho g d}, \quad (101.3)$$

где  $d$  — расстояние между пластинами. Формула (101.3) получается точно таким же образом, как и (101.1). Необходимо только учесть, что под *цилиндрической поверхностью* жидкость испытывает давление, равное  $\sigma/R$ , где  $R$  — радиус мениска (см. рис. 123), связанный с расстоянием  $d$  между пластинами очевидным соотношением:

$$R = \frac{d}{2 \cos \theta}.$$

Формула (101.3) иллюстрируется следующим простым демонстрационным опытом (рис. 124). Две тщательно промытые стеклянные пластинки располагают под углом друг к другу так, чтобы образовался клин, и помещают в воду. Вода, смачивающая чистое стекло, поднимается вверх, но высота подъема в соответствии с формулой

(101.3) будет убывать по мере увеличения расстояния между пластинками. Это расстояние растет с увеличением расстояния  $x$  от ребра клина. Если  $\varphi$  — угол между пластинами, то расстояние между ними  $d = \varphi x$ . Поэтому высота уровня жидкости  $h$  изменяется с изменением  $x$  по формуле

$$h = \frac{2\sigma \cos \theta}{\rho g \varphi x} = \frac{c}{x}, \quad (101.4)$$

где  $c = \frac{2\sigma \cos \theta}{\rho g \varphi}$  — постоянная, характерная для данной пары «твердое тело — жидкость» и данного угла клина. Уравнение (101.4) есть уравнение гиперболы. Именно такую форму, как это хорошо известно, и имеет линия пересечения поверхности жидкости и пластин.

То обстоятельство, что у самого основания клина уровень жидкости не уходит очень высоко, объясняется тем, что невозможно вполне плотно соединить пластины. Между ними всегда остается небольшой зазор, ширина которого и определяет высоту уровня у основания клина, где  $x = 0$ .

**Силы сцепления между смачиваемыми пластинами.** Если сложить вместе две пластины, смоченные жидкостью, так что пространство между ними заполнено жидкостью, то пластины окажутся прижатыми друг к другу (рис. 125). Нетрудно вычислить силу притяжения между такими пластинами. Любой элемент свободной поверхности жидкости в силу смачивания представляет собой вогнутый цилиндр. Давление, возникающее из-за кривизны поверхности, будет в данном случае отрицательным. Значит, давление

в жидкости будет на величину  $\sigma/r$  меньше нормального [см. (100.4)]. Поэтому пластины будут испытывать избыток внешнего давления, равный  $\sigma/r$ . Это избыточное давление и будет сжимать пластины. Следовательно, давление, испытываемое пластинами, равно  $\sigma/r$ .

Представление о величине возникающих при этом сил можно получить из следующего числового примера. Пусть толщина слоя воды между пластинами стекла площадью  $10 \text{ см}^2$  равна  $10^{-4} \text{ см}$  (1 микрон). Давление, сжимающее пластины,

$$p = \frac{\sigma}{r} = \frac{70}{0,5 \cdot 10^{-4}} = 1,4 \cdot 10^6 \text{ дин/см}^2 \approx 1,4 \text{ атм}$$

(при полном смачивании радиус мениска  $r = d/2$ , где  $d$  — толщина слоя жидкости). При площади пластин  $S = 10 \text{ см}^2$  сила притяжения между ними

$$f = pS \approx 137 \text{ Н.}$$

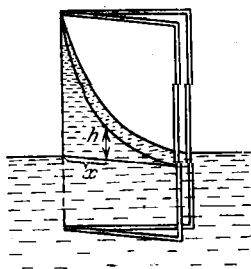


Рис. 124.



Рис. 125.



Такую именно силу, направленную перпендикулярно к плоскости пластин, нужно приложить, чтобы оторвать их друг от друга.

Но под действием даже небольшой силы, приложенной параллельно пластинам, они легко соскальзывают.

### § 102. Некоторые методы измерения коэффициента поверхностного натяжения

Кроме элементарных методов определения коэффициента поверхностного натяжения жидкостей, которые были приведены выше (измерение силы, удерживающей тонкую пленку жидкости; метод отрыва капель), существуют многие другие, более точные методы. Некоторые из них описываются ниже.

**Метод капиллярных волн.** Капиллярные волны — это другое название известного всем явления «ряби» на поверхности жидкости. Образуются эти волны под влиянием небольших возмущений и их возникновение связано с силами поверхностного натяжения. Механизм образования капиллярных волн в общих чертах следующий. Под действием тех или иных внешних воздействий поверхность жидкости в данном месте «вдавливается», становясь

вогнутой (рис. 126, а). Давление на слое жидкости под этой вогнутой поверхностью становится меньше (на величину  $\sigma/r$ ), чем давление в соседних слоях, где поверхность осталась

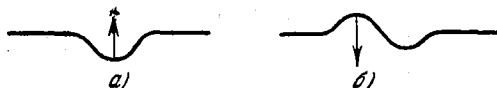


Рис. 126.

плоской. Возникшая таким образом разность давлений заставляет жидкость из соседних слоев приливать под вогнутую поверхность, и жидкость снова поднимается к начальному уровню, но проходит его по инерции за счет накопленной кинетической энергии. Поверхность поэтому станет выпуклой, и давление, обусловленное кривизной поверхности, будет теперь направлено вниз (рис. 126, б).

Ясно, что такого рода колебания жидкости в одном месте заставят и соседние точки совершать такие же колебания. Это и значит, что явление имеет волновой характер. Капиллярные волны отличаются малой амплитудой и малой длиной волны. Из-за малости амплитуды можно пренебречь влиянием силы тяжести, которая может вызывать такое же действие (силе тяжести обязаны своим происхождением крутые морские волны).

Волны только в тех случаях и называются капиллярными, когда в их образовании участвуют только силы поверхностного натяжения и они образуются за счет значительной кривизны на гребне и впадине волны.

Расчет показывает, что параметры капиллярных волн связаны с коэффициентом поверхностного натяжения следующим уравнением:

$$n^2 \lambda^3 \rho = 2\pi \sigma, \quad (102.1)$$

где  $n$  — частота колебаний в волне,  $\lambda$  — длина волны и  $\rho$  — плотность жидкости. Формула (102.1) и может быть использована для определения коэффициента поверхностного натяжения жидкости, плотность которой известна. Для этого необходимо измерить частоту колебаний и длину волны. Обычно измеряют скорость распространения волн, с которой частота колебаний связана простым соотношением.

**Метод капли и пузырька.** Этот метод основан на наблюдении крупной капли жидкости на плоской поверхности и воздушного пузырька (тоже большого размера) в той же жидкости.

Пусть на горизонтальной плоскости (рис. 127, а) образована большая капля исследуемой жидкости, настолько большая, что ее поверхность всюду, кроме краев, плоская, и пусть  $\theta$  — краевой угол у границы капли. Условием равновесия капли является равенство абсолютных значений сил, стремящихся превратить ее в тонкую пленку, и сил, стремящихся придать ей сферическую форму. Растянуть каплю в тонкую пленку стремится, во-первых, сила тяжести и, во-вторых, сила поверхностного натяжения на границе между жидкостью и твердой подложкой. Сферическую же форму капле стремится придать сила поверхностного натяжения на поверхности жидкости.

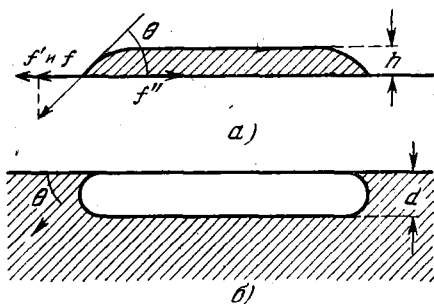


Рис. 127.

Рассмотрим вертикальное сечение капли, перпендикулярное к плоскости чертежа, и выделим в этом сечении площадку высотой  $h$  (высота капли) и длиной в 1 см. Благодаря силе тяжести на этом сечении действует гидростатическое давление. Среднее его значение равно  $\rho g \frac{h}{2}$ , где  $\rho$  — плотность жидкости и  $g$  — ускорение свободного падения. Сила же  $f$ , вызванная им, равна  $\rho g \frac{h}{2} \cdot h = \frac{\rho g h^2}{2}$  (площадь выделенной площадки равна  $h \cdot 1$ ). Направление этой силы показано на рис. 127, а.

Горизонтальная составляющая  $f'$  поверхностного натяжения на границе жидкости и подложки, отнесенная к единице длины,

равна  $\sigma \cos \theta$ . Направлена она так же, как сила  $f$ , и вместе с ней стремится превратить каплю в пленку. Этим двум силам противостоит сила поверхностного натяжения на поверхности жидкости  $f''$ , направленная против них и равная  $\sigma$  (на единицу длины).

Таким образом, условие равновесия капли можно записать в виде

$$\sigma = \sigma \cos \theta + \frac{\rho g h^2}{2},$$

или

$$\sigma (1 - \cos \theta) = \rho g \frac{h^2}{2}. \quad (102.2)$$

Рассмотрим теперь воздушный пузырек в той же жидкости (рис. 127, б). Если пузырек достаточно велик, чтобы его «дно» было плоским, то рассуждения, подобные только что приведенным, показывают, что условием равновесия пузырька будет равенство

$$\sigma (1 + \cos \theta) = \rho g \frac{d^2}{2}, \quad (102.3)$$

где  $d$  — высота пузырька. Складывая (102.2) и (102.3), получим:

$$2\sigma = \frac{h^2 + d^2}{2} \rho g. \quad (102.4)$$

Следовательно, для определения коэффициента поверхностного натяжения  $\sigma$  достаточно измерить высоты капли и пузырька.

Интересно, что этот же опыт может быть использован и для определения краевого угла  $\theta$ . В самом деле, если вычесть (102.2) из (102.3), то получим:

$$2\sigma \cos \theta = \frac{d^2 - h^2}{2} \rho g.$$

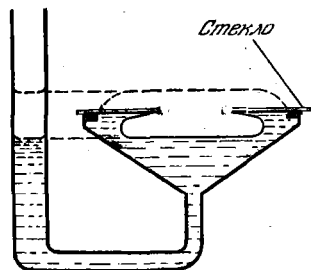


Рис. 128.

Но по уравнению (102.4)  $2\sigma = \frac{h^2 + d^2}{2} \rho g$ , следовательно, для  $\theta$  получается равенство

$$\cos \theta = \frac{d^2 - h^2}{d^2 + h^2}.$$

Значит, для определения  $\theta$  тоже требуется измерить только  $d$  и  $h$ .

Экспериментально  $d$  и  $h$  определяются с помощью манометра особой формы, показанной на рис. 128. После тщательной очистки манометр наполняется исследуемой жидкостью, после чего часть жидкости отсасывается так, чтобы образовался пузырек достаточного размера. Затем делается отсчет по манометру и этим определяется положение «дна» пузырька. После этого в прибор добав-

ляют жидкость, чтобы на поверхности стекла, покрывающего широкое колено манометра, образовалась большая капля жидкости (на рис. 128 показана пунктиром). Новый отсчет по манометру даст положение основания капли. Наконец, с помощью специального прибора (сферометра) определяют высоту капли  $h$ . Зная толщину стекла, можно теперь из двух отсчетов по манометру определить  $d$  и вычислить как коэффициент поверхностного натяжения, так и краевой угол.

### § 103. Зависимость коэффициента поверхностного натяжения от температуры

Из общих соображений легко догадаться, что с повышением температуры коэффициент поверхностного натяжения должен уменьшаться. Это следует из того, что при критической температуре он должен быть равен нулю, так как при этой температуре исчезает разница между жидкостью и ее паром, а значит, исчезает и поверхность, разделяющая обе фазы. Однако точный вид зависимости коэффициента поверхностного натяжения от температуры не может быть установлен теоретически. Приблизненно зависимость коэффициента поверхностного натяжения от температуры выражается следующим равенством:

$$\sigma = B (T_k - T - \tau) \left( \frac{\rho}{\mu} \right)^{2/3}, \quad (103.1)$$

где  $B$  — постоянный коэффициент,  $T_k$  — критическая температура,  $\rho$  — плотность жидкости,  $\mu$  — ее молекулярный вес и  $\tau$  — небольшая величина, конечно, размерности температуры.

Формула (103.1) неприменима, разумеется, вблизи самой критической точки, так как при  $T = T_k$  должно быть  $\sigma = 0$ , что противоречит формуле (103.1).

Из (103.1) следует, что температурная зависимость поверхностного натяжения, т. е. изменение его при изменении температуры на один градус, выражается равенством

$$\frac{d\sigma}{dT} = -B \left( \frac{\rho}{\mu} \right)^{2/3}. \quad (103.2)$$

Из этой формулы видно, что зависимость коэффициента поверхностного натяжения от температуры тем сильнее, чем больше плотность жидкости и чем меньше ее молекулярный вес.

Несмотря на приближенный характер уравнений (103.1) и (103.2), они настолько хорошо оправдываются на опыте, что ими пользуются для определения молекулярного веса жидкостей. Коэффициент  $B$  практически одинаков для всех жидкостей и равен 2,1 (в системе единиц СГС).

## § 104. Испарение и кипение жидкостей

При рассмотрении уравнения Ван-дер-Ваальса мы видели, что жидкость может находиться в равновесии со своим паром. Это равновесие с паром, который в таком случае называется насыщенным паром, устанавливается само собой, если жидкость находится в закрытом сосуде.

Процесс установления такого равновесия сводится к следующему.

С поверхности жидкости вылетает часть молекул, образуя над жидкостью пар. Для выхода из жидкости испаряющиеся молекулы должны преодолеть силы притяжения со стороны оставшихся молекул, т. е. совершить работу против этих сил. Кроме того, должна быть совершена работа против внешнего давления  $p$  уже образовавшегося пара, равная  $p\Delta V$ , где  $\Delta V$  — изменение объема, занимаемого данным количеством молекул при переходе из жидкости в пар (ясно, что при переходе в парообразное состояние молекулы занимают больший объем). Очевидно, что вся эта работа может быть совершена только за счет кинетической энергии теплового движения молекул.

Очевидно также, что не все молекулы способны совершить эту работу, а только те из них, которые обладают достаточной для этого кинетической энергией. Поэтому переход части молекул в пар приводит к обеднению жидкости быстрыми молекулами, т. е. к ее охлаждению.

Если, однако, внешним источником тепла поддерживать температуру жидкости постоянной, то число молекул, покидающих жидкость, будет со временем непрерывно нарастать. Но одновременно с переходом молекул из объема жидкости в газовую фазу происходит и обратный процесс: в силу хаотичности движения молекул пара часть молекул, покинувших жидкость, снова в нее возвращается.

Переход молекул из жидкости в пар называется *испарением*. Обратный переход молекул из пара в жидкость называется *конденсацией*. Ясно, что число конденсирующихся молекул пропорционально плотности молекул в паре. Поэтому, если сосуд закрыт, то непременно наступит момент, когда число частиц, покидающих в единицу времени жидкость, станет равным числу частиц, возвращающихся за это же время в жидкость. При этом наступит равновесие, т. е. количества жидкости и пара станут постоянными.

Установившаяся таким образом постоянная плотность пара отвечает вполне определенному давлению. Это давление, как мы уже знаем, называется *упругостью насыщенного пара*.

Нетрудно видеть, что упругость насыщенного пара растет с повышением температуры. Чем выше температура, тем большее число молекул жидкости обладает энергией, достаточной для

испарения, и тем большей, следовательно, должна быть плотность пара, чтобы конденсация могла сравняться с испарением, т. е. чтобы установилось равновесие.

К выводу о возрастании упругости насыщенного пара с ростом температуры нас привел и анализ уравнения Ван-дер-Ваальса.

**Скрытая теплота испарения.** Процесс испарения жидкости, как уже указывалось, должен сопровождаться ее охлаждением. Ощущение сильного охлаждения кожи, смоченной летучей (т. е. быстро испаряющейся) жидкостью, например эфиром, является следствием этого эффекта. С другой стороны, при испарении, например, воды, налитой в стакан, мы не замечаем понижения ее температуры. В подобных случаях температура жидкости поддерживается постоянной за счет тепла, заимствованного из окружающего воздуха. Значит, для того, чтобы было возможно испарение жидкости без изменения ее температуры, к ней необходимо подводить тепло.

Количество тепла, которое необходимо подвести для того, чтобы испарить определенное количество жидкости без изменения ее температуры (изотермически), при внешнем давлении, равном упругости ее насыщенных паров, является характеристикой жидкости и называется *скрытой теплотой испарения*. Обычно эту величину относят либо к одному грамму, либо к одному молю жидкости. «Скрытой» она называется потому, что подвод этой теплоты не сопровождается таким «явным» эффектом, как повышение температуры. Количество теплоты, необходимое для изотермического испарения одного моля жидкости, называется *молярной скрытой теплотой испарения*.

Соответственно *удельная скрытая теплота испарения* получается делением молярной теплоты испарения на молекулярный вес.

Обратный испарению процесс конденсации сопровождается выделением тепла. Скрытая теплота конденсации, разумеется, равна скрытой теплоте испарения.

Испарение жидкости является одним из видов фазовых переходов. Поэтому скрытая теплота испарения часто называется теплотой перехода. Скрытая теплота испарения является, очевидно, количественной характеристикой сил связи между молекулами жидкости. Чем больше эти силы, тем больше скрытая теплота испарения.

**Измерение скрытой теплоты испарения.** Существует ряд методов измерения скрытой теплоты испарения (или конденсации) жидкости. В большинстве своем эти методы основаны на применении калориметров, при помощи которых измеряется количество тепла, выделяемого при конденсации или поглощаемого при испарении. Ниже будет описан метод вычисления скрытой теплоты испарения по температурной зависимости упругости насыщенного пара жидкости.

На рис. 129 показана одна из установок, при помощи которых можно непосредственно измерить скрытую теплоту испарения жидкости.

Исследуемая жидкость наливается в сосуд  $A$  и нагревается при помощи электрической печи, обмотка которой  $O$  помещена внутри сосуда.

Благодаря нагреву, жидкость кипит и пары ее поступают в вертикальную трубку  $T$ , окруженную охлаждающей рубашкой  $C$ , через которую с постоянной скоростью протекает вода. Направление потока воды указано на рисунке стрелками. Пар конденсируется на охлаждаемых водой стенках трубки  $T$  и стекает вниз через выходное отверстие  $B$ . За счет скрытой теплоты, выделяющейся при конденсации, проточная вода нагревается. Поэтому температура  $t_1$  воды, выходящей из рубашки, выше температуры  $t_0$  воды на входе в нее. Кроме того, нагревание воды происходит еще за счет охлаждения уже сконденсировавшейся жидкости.

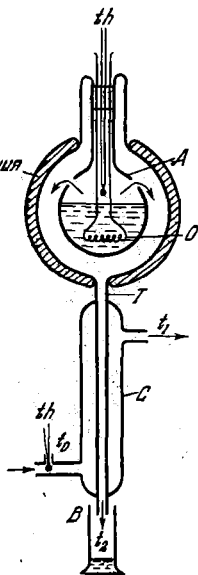


Рис. 129.

Для составления теплового баланса всего процесса необходимо, очевидно, измерить следующие величины: температуру  $t_0$  входящей в трубку  $T$  воды; температуру  $t_1$  выходящей воды (можно также измерять непосредственно разность этих температур с помощью двух термпар  $th$ , включенных дифференциально), температуру кипения жидкости  $t_k$  и температуру  $t_2$  жидкости, стекающей через отверстие  $B$ . Кроме того, необходимо измерить массу  $m$  испаряющейся

в единицу времени жидкости, взвешивая жидкость, вытекающую из  $B$  за определенное время, и массу  $M$  протекающей за единицу времени охлаждающей воды (тоже взвешиванием).

Уравнение теплового баланса имеет, очевидно, следующий вид:

$$M(t_1 - t_0) = mL + mc(t_k - t_2), \quad (104.1)$$

где  $L$  — скрытая удельная теплота испарения исследуемой жидкости, а  $c$  — ее удельная теплоемкость. Левая часть уравнения (104.1) представляет собой количество тепла, поглощенного охлаждающей жидкостью в единицу времени. Первый член правой части представляет собой количество скрытой теплоты, выделившейся в единицу времени при конденсации жидкости. Второй же член правой части определяет количество тепла, выделившегося при

охлаждении сконденсировавшейся жидкости от температуры кипения  $t_k$  до температуры  $t_2$ , которую она имеет на выходе из трубки  $T$ .

Из уравнения (104.1) легко вычисляется скрытая теплота испарения  $L$ .

Прибор, изображенный на рис. 129, позволяет определить  $L$  и несколько иным способом. Благодаря тепловой изоляции сосуда можно считать, что вся теплота  $Q$ , выделенная нагревателем  $O$ , потрачена только на испарение жидкости. А так как вся испарившаяся жидкость конденсируется в трубке  $T$  и вытекает через отверстие  $B$ , то можно написать:

$$Q = mL,$$

где  $m$  — масса вытекшей через  $B$  жидкости. Значит, для определения  $L$  нужно измерить  $Q$  и  $m$ . Количество тепла можно вычислить, если измерить силу тока через нагреватель  $O$  и разность потенциалов на его концах.

Скрытая теплота испарения у большинства жидкостей достаточно велика и поэтому сравнительно легко измеряется.

**Температурная зависимость скрытой теплоты испарения.** При критической температуре  $T_k$ , когда различие между паром и жидкостью исчезает, скрытая теплота испарения, очевидно, равна нулю. Отсюда следует, что с повышением температуры скрытая теплота испарения должна убывать. На рис. 130 представлена опытная кривая зависимости скрытой теплоты испарения углекислоты от температуры. Из кривой видно, что при критической температуре ( $31,4^\circ\text{C}$ ) скрытая теплота становится равной нулю.

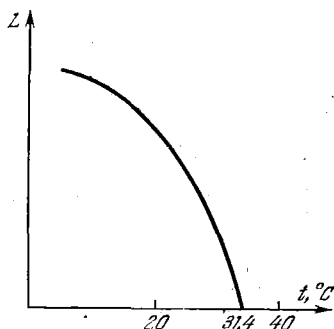


Рис. 130.

## § 105. Температурная зависимость упругости насыщенных паров

Мы уже знаем (например, из анализа уравнения Ван-дер-Ваальса), что упругость насыщенных паров весьма быстро возрастает с повышением температуры. Найдем теперь вид этой температурной зависимости. Приблизительно это можно сделать, воспользовавшись законом Больцмана (см. § 9), согласно которому число молекул  $n$  (в единице объема), обладающих при равновесии потенциальной энергией  $U$ , определяется равенством

$$n = n_0 e^{-\frac{U}{kT}}, \quad (105.1)$$



где  $n_0$  — плотность (число в единице объема) молекул, обладающих нулевой (по отношению к энергии  $U$ ) энергией,  $T$  — абсолютная температура,  $k$  — постоянная Больцмана. Уравнение (105.1) можно применить к интересующему нас случаю равновесия жидкости с соприкасающимся с ней насыщенным паром. Молекулы, покидающие жидкость при испарении, совершают работу против сил притяжения со стороны других молекул, и их энергия изменяется по сравнению с первоначальной на величину совершенной работы. Средняя энергия молекулы, вылетевшей из жидкости, отличается от энергии молекулы внутри жидкости на величину  $L/N_0$ , где  $L$  — молярная скрытая теплота испарения и  $N_0$  — число Авогадро. Величина  $L/N_0$  (за вычетом работы против внешнего давления) и есть энергия  $U$ , входящая в формулу (105.1). Поэтому плотность молекул пара  $n_n$  определяется равенством

$$n_n = n_{ж} e^{-\frac{L}{N_0 k T}}, \quad (105.2)$$

где  $n_{ж}$  — плотность молекул жидкости, потенциальную энергию которых принимаем равной нулю. Согласно известной формуле кинетической теории газов (см. стр. 33) плотность молекул пара связана с его давлением равенством

$$n_n = p/kT.$$

Подставляя это выражение для  $n_n$  в (105.2), получим:

$$p = n_n kT = n_{ж} kT e^{-\frac{L}{N_0 k T}}. \quad (105.3)$$

Это уравнение и определяет температурную зависимость упругости насыщенного пара. Значит, упругость насыщенного пара экспоненциально растет с температурой. При строгом рассмотрении уравнения (105.3) необходимо учитывать, что входящие в него величины  $L$  и  $n_{ж}$  сами зависят от температуры.

Для практического использования уравнение (105.3) удобнее переписать в виде (имея в виду, что  $N_0 k = R$ ):

$$\ln p = -\frac{L}{RT} + \ln T + \ln(kn_{ж})$$

или

$$\ln p = -\frac{L}{RT} + \ln T + C, \quad (105.4)$$

где  $C = \ln(kn_{ж})$  — константа, характерная для данной жидкости. Так как второй член правой части (105.4) есть медленно изменяющаяся функция температуры, то в первом приближении ее можно считать постоянной величиной и включить в константу  $C$ . Тогда уравнение (105.4) примет вид:

$$\ln p = -\frac{L}{RT} + C. \quad (105.5)$$

При графическом изображении этой функции удобно по оси абсцисс откладывать не значения  $T$ , а  $1/T$ . Тогда функция (105.5) изображается прямой (рис. 131). Зависимость упругости насыщенного пара от температуры исследована для очень многих веществ, и результаты этих исследований подтверждают правильность уравнения (105.5) и соответственно графика 131.

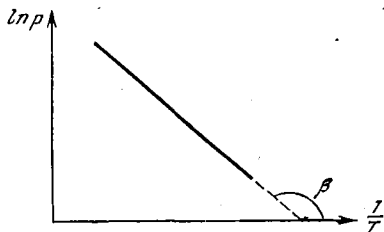


Рис. 131.

Тангенс угла  $\beta$  наклона прямой рис. 131 равен, очевидно,  $L/R$ . Значит, из измерений температурной зависимости упругости насыщенного пара данного вещества можно, пользуясь графиком рис. 131, определить значение скрытой теплоты испарения (молярной) этого вещества. Это один из наиболее употребительных методов определения скрытой теплоты испарения.

**Термодинамический вывод температурной зависимости упругости насыщенных паров.** Уравнение (105.5) имеет, как мы видели, приближенный характер. Выражение, аналогичное (105.4), можно получить и другим путем. Проведем мысленно следующий круговой процесс Карно, в котором рабочим веществом является интересующая нас жидкость.

Пусть исходное состояние характеризуется температурой  $T$  и давлением  $p$ , и пусть при этом жидкость заполняет весь объем сосуда (паровой фазы нет). Молярный объем равен  $V_1$ . Состояние это графически изображается точкой  $A$  на горизонтальной части изотермы реального газа (рис. 132), соответствующей температуре  $T$  (на рис. 132 по оси абсцисс отложен молярный объем). С экспериментальной точки зрения это означает, что наша жидкость, помещенная в снабженный поршнем сосуд (рис. 133), находится в контакте с нагревателем, температура которого равна  $T$ . За счет теп-

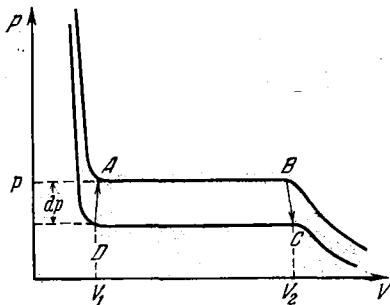


Рис. 132.

лоты нагревателя жидкость начинает испаряться, в результате чего поршень поднимается — происходит изотермическое расширение пара (см. рис. 133, а). Давление при этом сохраняется прежним, равным  $p$  (потому что пар насыщенный).

Будем продолжать процесс до тех пор, пока испарится один моль жидкости. Для этого от нагревателя надо заимствовать коли-

чество теплоты  $Q_0$ , равное молярной скрытой теплоте испарения  $L$ . В результате объем пара увеличится до значения  $V_2$  объема, занимаемого одним молем пара при давлении  $p$  и температуре  $T$ . Графически это соответствует расширению до точки  $B$  на рис. 132. После этого отделим систему от нагревателя (рис. 133, б) и дополнительно расширим пар *адиабатно* так, чтобы его температура

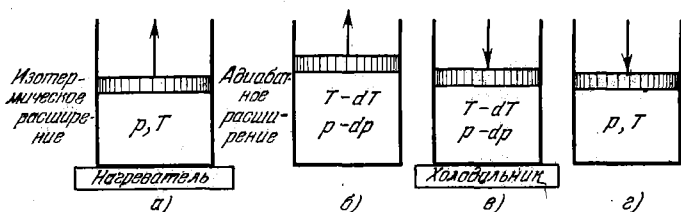


Рис. 133.

понижилась на  $dT$  и давление на  $dp$ . Эта часть цикла изображается на рис. 132 участком  $BC$ . Точка  $C$  изображает состояние пара при давлении  $p - dp$  и температуре  $T - dT$ .

В этом состоянии приведем нашу систему в контакт с холодильником (рис. 133, в), обладающим температурой  $T - dT$ , и произведем изотермическое сжатие пара при постоянном давлении  $p - dp$  до полной его конденсации, т. е. переведем пар в состояние, соответствующее точке  $D$  вдоль прямой  $CD$  новой изотермы (см. рис. 132), передав при этом часть теплоты  $Q_1$  холодильнику. Наконец, дополнительным адиабатным сжатием (рис. 133, г) повысим давление и температуру пара до исходных значений  $p$  и  $T$ , завершив, таким образом, цикл Карно. Работа  $dA$ , произведенная за цикл, равна, как известно, площади  $ABCD$ , которую приблизительно можно считать равной площади параллелограмма (см. рис. 132):

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

Количество же тепла  $Q_0$ , полученного от нагревателя, равно, как было показано,  $L$ . Поэтому коэффициент полезного действия проведенного цикла, определяемый отношением полученной работы к затраченному количеству теплоты (т. е. к количеству теплоты, полученному от нагревателя), равен

$$\eta = \frac{V_2 - V_1}{L} dp.$$

С другой стороны, коэффициент полезного действия цикла Карно во всех случаях определяется равенством

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

Приравнивая оба эти выражения для  $\eta$ , получим:

$$\frac{V_2 - V_1}{L} dp = \frac{dT}{T},$$

или

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(V_2 - V_1)}. \quad (105.6)$$

Уравнение (105.6), определяющее вид температурной зависимости упругости насыщенного пара, называется уравнением *Клапейрона — Клаузиуса*. Оно справедливо не только для перехода жидкость — пар, но и для всех других фазовых переходов, выражая собой изменение давления, при котором фазы находятся в равновесии, с изменением температуры.

Уравнение (105.6) можно привести в соответствие с полученным выше уравнением (105.5). Действительно, в уравнении (105.6)  $V_2$  и  $V_1$  представляют собой молярные объемы пара и жидкости. Известно, что если вещество находится в состоянии, далеком от критического, то молярный объем жидкости значительно меньше молярного объема пара (см. стр. 213). Поэтому величиной  $V_1$  в уравнении (105.6) можно пренебречь по сравнению с  $V_2$ . Если, кроме того, учесть, что при сравнительно небольших давлениях насыщенного пара (вдали от критического состояния)  $V_2$  может быть выражено через давление по уравнению Клапейрона:

$$V_2 = RT/p,$$

то уравнение (105.6) можно переписать в виде:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T \frac{RT}{p}}, \quad \text{или} \quad \frac{dp}{p} = \frac{L}{R} \frac{dT}{T^2}.$$

Интегрируя последнее уравнение в предположении, что  $L$  не зависит от температуры, получаем:

$$\ln p = -\frac{L}{RT} + C,$$

что совпадает с (105.5).

## § 106. Упругость насыщенного пара над кривой поверхностью жидкости

Испарение жидкости происходит с ее поверхности. Поэтому изменение свойств поверхностного слоя должно изменить условия равновесия между жидкостью и паром над ней. В частности, на условиях равновесия, а значит, и на упругости насыщенного пара должна сказаться кривизна поверхности жидкости. Это значит,

что упругость насыщенного пара над кривой поверхностью жидкости должна отличаться от упругости его над плоской поверхностью. В этом нетрудно убедиться из самых общих соображений.

В самом деле, при испарении жидкости с плоской поверхности ее поверхностная энергия не изменяется, поскольку остается неизменной площадь ее поверхности. Но представим себе испаряющуюся сферическую каплю жидкости. По мере испарения радиус капли, а вместе с ним и площадь ее поверхности уменьшаются. Следовательно, уменьшается и поверхностная энергия жидкости в капле.

Известно, что всякая система стремится перейти в состояние равновесия, при котором ее энергия минимальна (совершив соответствующую работу). Поэтому, если в одном замкнутом сосуде находится жидкость с плоской поверхностью и сферическая капля той же жидкости, то равновесие установится только после того, как капля целиком испарится и сконденсируется на плоской поверхности. Это означает, что упругость насыщенных паров над сферической каплей больше, чем над плоской поверхностью остальной жидкости.

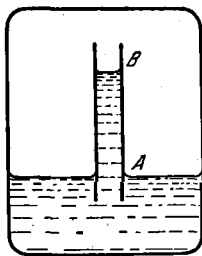


Рис. 134.

Это, разумеется, относится не только к сферической капле, но и вообще ко всякой жидкости с выпуклой поверхностью. Наоборот, над вогнутой поверхностью упругость насыщенных паров всегда меньше, чем над плоской поверхностью.

Нетрудно вычислить, насколько упругости насыщенного пара над кривой и плоской поверхностями отличаются друг от друга.

Представим себе закрытый сосуд (рис. 134) с жидкостью, в которую частично погружена капиллярная трубка, полностью смачиваемая жидкостью. Под действием капиллярных сил жидкость в трубке поднимется на высоту  $h$ , определяемую формулой (101.2):

$$h = 2\sigma / \rho g r,$$

где  $\sigma$  и  $\rho$  — коэффициент поверхностного натяжения и плотность жидкости и  $r$  — радиус кривизны вогнутого мениска в капилляре.

Так как сосуд закрытый, то после установления равновесия над вогнутой поверхностью жидкости в капилляре и над плоской в сосуде находится насыщенный пар. Но давление насыщенного пара над вогнутой поверхностью жидкости в капилляре должно быть меньше, чем над плоской. В самом деле, давление  $p$  насыщенного пара на высоте  $h$  (у точки B) согласно барометрической формуле равно

$$p = p_0 e^{-\frac{\mu g h}{RT}}, \quad (106.1)$$

где  $p_0$  — давление у поверхности жидкости в сосуде (у точки A).

Если бы давление насыщенного пара над вогнутой поверхностью в капилляре было таким же, как над плоской, то оно было бы больше, чем давление пара в окружающем пространстве, и возник бы непрерывный поток пара из капилляра, что невозможно при равновесии и что сделало бы наше устройство вечным двигателем. Отсюда следует, что давление насыщенного пара над мениском в капилляре должно быть равно  $p$ , а не  $p_0$ .

Подставив в (106.1) значение  $h$  из (101.2), получаем:

$$p = p_0 e^{-\frac{\mu}{\rho RT} \frac{2\sigma}{r}},$$

или

$$\ln \frac{p}{p_0} = -\frac{\mu}{\rho RT} \frac{2\sigma}{r}. \quad (106.2)$$

Соотношение между  $p$  и  $p_0$ , т. е. между значениями давления над вогнутой и плоской поверхностями жидкости (разумеется, при одной и той же температуре), можно представить более удобной, хотя и приближенной формулой, справедливой лишь при малых значениях  $p - p_0$ , а именно, при  $|p - p_0| \ll p_0$ . Разность давлений пара у точек  $A$  и  $B$  приближенно можно считать равной давлению столба насыщенного пара высотой  $h$ :

$$p_A - p_B = p_0 - p = \rho_0 g h,$$

где  $\rho_0$  — плотность насыщенного пара. Но  $h = 2\sigma / \rho g r$ , так что

$$p = p_0 - \frac{2\sigma \rho_0}{r \rho}. \quad (106.3)$$

Мы видим, таким образом, что давление насыщенного пара над вогнутой поверхностью меньше, чем над плоской, на величину

$$\frac{2\sigma \rho_0}{r \rho}.$$

Очевидно, что точно таким же образом, поместив капилляр в несмачивающую жидкость, можно показать, что над *выпуклой* поверхностью жидкости давление ее насыщенного пара больше, чем над плоской, на ту же величину  $\frac{2\sigma \rho_0}{r \rho}$ .

Различие в значениях давлений насыщенного пара над плоской и кривой поверхностями связано исключительно с кривизной поверхности. Ни сила тяжести, ни разность высот здесь не играют роли. Это видно уже из того, что в формулы (106.2) и (106.3) не входят ни величина  $g$ , ни высота  $h$ , но входит радиус кривизны поверхности  $r$ . Эти формулы поэтому относятся не только к случаю, когда поверхность жидкости кривая из-за того, что она находится в капилляре, но и к таким случаям, как капли жидкости (выпуклая

поверхность) или газовые пузырьки в жидкости (вогнутая поверхность жидкости).

Приведем пример, показывающий влияние кривизны поверхности жидкости.

Рассмотрим условие равновесия сферической капли воды с ее насыщенным паром при температуре окружающей среды  $27^{\circ}\text{C}$  ( $300\text{ K}$ ). При этой температуре  $\sigma = 7,3 \cdot 10^{-2}\text{ Н/м}$  ( $73\text{ дин/см}$ ). Плотность воды  $\rho$  равна  $1000\text{ кг/м}^3$  ( $1\text{ г/см}^3$ ), масса моля  $\mu = 18 \cdot 10^{-3}\text{ кг/моль}$ . Тогда по (106.2) находим:

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{2 \cdot 7,3 \cdot 10^{-2} \cdot 18 \cdot 10^{-3}}{8,31 \cdot 300 \cdot r} = \frac{1,05 \cdot 10^{-2}}{r}.$$

При радиусе капли  $r$ , равном, например,  $10^{-5}\text{ м}$  (капли тумана),

$$p/p_0 = 1,01,$$

т. е. упругость насыщенных паров только на один процент отличается от нормальной (для плоской поверхности). Но уже при радиусе капли  $r = 10^{-7}\text{ см}$  имеем:  $p/p_0 = 3$ , т. е. упругость пара втрое больше нормальной.

Это обстоятельство играет существенную роль в таких явлениях, как образование дождевых капель, кипение жидкости и др.

Действительно, в атмосфере часто создаются такие условия, при которых парциальное давление паров воды превосходит упругость насыщенного пара при той же температуре. Для того чтобы установилось равновесие, пары должны конденсироваться и образовывать капли жидкости. Это, однако, далеко не всегда происходит. Ведь в самом начале процесса конденсации капли, естественно, очень малы по размерам. А это значит, что упругость паров над ними много больше нормальной. Больше она и парциального давления паров воды в атмосфере. Поэтому капельки испаряются еще до того, как они достигнут достаточного для выпадения дождя размера. Рост образовавшихся капель возможен только в том случае, если парциальное давление паров воды в воздухе больше не только упругости насыщенного пара при той же температуре, но и упругости паров над поверхностью капли малого радиуса. В противном случае для роста капель необходимо, чтобы они с самого начала имели достаточно большие размеры.

Этим объясняется тот факт, что находящиеся в атмосфере маленькие пылинки (аэрозоли) существенно облегчают конденсацию паров и образование достаточно крупных капель, выпадающих затем в виде дождя. Пылинки, на которых начинается конденсация паров воды, обеспечивают с самого начала значительный радиус образующихся на них капель. Упругость паров над ними лишь немного превышает упругость пара над плоской поверхностью. В этих условиях достаточно даже небольшого пересыщения

воздуха влагой, чтобы капли могли образовываться и беспрепятственно расти, пока они не выпадут в виде дождя.

Пылинки служат, таким образом, центрами конденсации пара. Ясно, что пересыщенный пар, т. е. пар, упругость которого превосходит упругость насыщенного пара, может существовать только в том случае, если отсутствуют центры конденсации. Существование таких зародышей (центров) является необходимым условием конденсации паров. Иногда удается даже вызвать дождь, если искусственно ввести в атмосферу пылинки, которые становятся центрами конденсации. Правда, запыленность воздуха чаще приводит к образованию густых туманов, чем дождей.

Центрами конденсации могут, как показывает опыт, служить не только пылинки, но и электрически заряженные частицы, в частности ионизированные атомы, присутствующие в газе.

**Камера Вильсона.** На явлении образования капель на ионизированных атомах основано действие камеры Вильсона — замечательного прибора, имеющего важнейшее значение в ядерных исследованиях. Она представляет собой сосуд, разделенный на две не

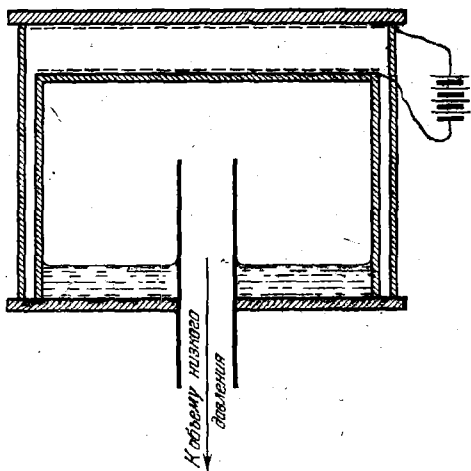


Рис. 135.

сообщающиеся между собой части поршнем или упругой, например резиновой, мембраной (см. рис. 135). Объем над поршнем наполнен газом, содержащим насыщенные пары какой-нибудь жидкости, — обычно аргоном и смесью паров спирта и воды. Если каким-нибудь образом быстро опустить поршень или мембрану, то смесь, заполняющая камеру, быстро (адиабатно) расширится и охладится. Пар при этом станет пересыщенным, но конденсироваться не будет, так как специальными приемами обеспечивается отсутствие центров конденсации в камере. Но если в момент расширения камеры через нее пролетит быстрая частица, способная ионизировать атомы (молекулы), то на ее пути появится цепочка ионов. На этих ионах, как на зародышах, тотчас начнется конденсация паров и образование капель тумана. Если рабочий объем камеры сильно осветить, то цепочка капель на пути частицы становится видимой и она может быть сфотографирована. Таким образом наблюдаются и изучаются частицы космических лучей и ядерные частицы.



## § 107. Кипение жидкостей

Хорошо известно, что каждое вещество при определенных значениях температуры и внешнего давления кипит.

Кипением называется процесс испарения жидкости, сопровождающийся быстрым образованием и ростом пузырьков пара, прорывающихся через поверхность жидкости наружу.

Рассмотрим, при каких условиях происходит процесс кипения.

Пузырек пара в жидкости может образоваться в том случае, если в каком-то месте жидкости образуется область пониженной плотности. Принципиально такая область образоваться может, так как из-за хаотичности тепловых движений случайные отклонения от в среднем равномерного распределения частиц в объеме не только возможны, но и неизбежны. Такие отклонения от среднего, как уже указывалось, называются флуктуациями. Пузырьки в паре и образуются в порядке флуктуаций. Но при этом нужно иметь в виду следующее.

Плотность пара при температуре, далекой от критической, в тысячи раз меньше плотности жидкости. Поэтому для того, чтобы образовался пузырек, нужна весьма значительная флуктуация: случайно должна образоваться область, в которой плотность частиц в тысячи раз меньше, чем в остальном объеме! Понятно, что вероятность такой флуктуации очень мала. Тем более мала вероятность того, что она охватит сколько-нибудь значительный объем. В подавляющем большинстве случаев пузырьки, если они и образуются, очень малы по размерам. Но в таком случае они не имеют условий для роста. Ведь пузырек — это сосуд с насыщенным паром (потому что сосуд замкнут), а стенками сосуда является вогнутая поверхность жидкости, окружающей пузырек. Из-за кривизны же поверхности возникает сила, направленная к центру кривизны. Эта сила и раздавит пузырек, потому что при малых размерах пузырька она очень велика.

Казалось бы, при таких условиях пузырьки пара в жидкости фактически вовсе не могут образоваться, а значит, невозможно и кипение. Однако положение существенно изменяется, если в самой жидкости или в стенках сосуда, в котором она заключена, имеется растворенный или поглощенный (адсорбированный) воздух (или какой-нибудь другой газ). В этом случае в жидкости при ее нагревании образуются пузырьки газа, и их образование не связано с флуктуациями плотности жидкости. Поэтому они с самого начала могут быть не слишком малых размеров и давление, связанное с кривизной поверхности, не обязательно должно их раздавливать.

Газовые пузырьки, следовательно, играют в явлении парообразования (кипения) такую же роль, какую в явлении конденсации играют пылинки или ионы, т. е. роль зародышей.

Итак, пусть по тем или иным причинам в жидкости образовался газовый пузырек. После своего образования он сразу же наполняется насыщенным паром окружающей жидкости и будет находиться в равновесии с ней. Упругость пара внутри пузырька определяется, очевидно, температурой жидкости. Пока температура жидкости такова, что давление насыщенного пара внутри пузырька меньше внешнего давления над жидкостью, пузырек не может расти, потому что и теперь нет недостатка в силах, стремящихся его раздавить. По-прежнему существует сила, связанная с кривизной поверхности жидкости в пузырьке. Кроме того, на пузырек действует гидростатическое давление столба жидкости над ним. Наконец, на пузырек действует внешнее давление, под которым находится вся жидкость, и именно оно играет главную роль. Остальные две силы лишь облегчают раздавливание пузырька внешним давлением.

Но когда температура жидкости достигает значения, при котором упругость ее насыщенного пара станет равна внешнему давлению, давление пара внутри пузырька тоже будет равно внешнему (если мы пока не будем принимать во внимание гидростатическое давление и давление, вызванное кривизной поверхности). Тогда достаточно самого незначительного повышения температуры для того, чтобы давление пара внутри пузырька превысило внешнее: под действием этой разности давлений пузырек начнет быстро раздуваться и он, в конце концов, всплывет и прорвется наружу.

Значит, при кипении жидкость испаряется не только с поверхности жидкости, но и с поверхности пузырьков внутри жидкости. Для того чтобы жидкость кипела, необходимо довести ее температуру до значения, при котором упругость насыщенных паров этой жидкости равна внешнему давлению (точнее говоря — несколько больше).

Ясно, что чем ниже внешнее давление, тем ниже температура кипения жидкости. Этим объясняется хорошо известный факт, что на больших высотах, где атмосферное давление пониженное, жидкости кипят при температурах более низких, чем на уровне моря. Измеряя температуру кипения какой-нибудь жидкости, можно определить барометрическое давление, а значит, и высоту над уровнем моря. Соответствующий прибор называется гипсотермометром.

Вода, нормально (т. е. при внешнем давлении в 1 атм) кипящая при  $100^{\circ}\text{C}$  (именно при этой температуре упругость насыщенных паров воды равна 1 атм), может кипеть и при комнатной температуре, если интенсивной откачкой воздуха и паров над ее поверхностью в достаточной степени понизить внешнее давление над ней.

Легко установить вид зависимости температуры кипения жидкости от внешнего давления. В самом деле, выше мы получили

формулу (105.6), определяющую зависимость упругости насыщенных паров жидкости от температуры:

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

(формула Клапейрона — Клаузиуса). Так как при кипении внешнее давление как раз равно упругости насыщенного пара жидкости, то ясно, что если обратить уравнение Клапейрона — Клаузиуса, то мы и получим зависимость температуры кипения жидкости от внешнего давления. Следовательно, эта зависимость имеет вид:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{(V_2 - V_1)T}{L}. \quad (107.1)$$

**Перегрев жидкости.** Из того, что было сказано выше, ясно, что явление кипения может происходить только в том случае, если в жидкости могут образовываться газовые пузырьки, а для этого жидкость должна содержать растворенные в ней газы. Можно сказать, что подобно тому, как конденсация возможна лишь при наличии центров конденсации (пылинки, ионы), кипение, т. е. интенсивное парообразование, требует присутствия центров парообразования, которыми и являются газовые пузырьки. (Фазовые переходы, происходящие лишь при наличии зародышей, называются фазовыми переходами первого рода.)

При отсутствии центров конденсации можно, как мы видели, получить пересыщенный пар. Точно так же при отсутствии в жидкости растворенных газов, могущих образовать пузырьки, можно получить *перегретую жидкость*, т. е. жидкость, температура которой выше температуры кипения при данном внешнем давлении, но которая, тем не менее, не кипит.

Возможность перегрева жидкости связана с дополнительным давлением, которое испытывает жидкость под кривой поверхностью. Действительно, сферическая поверхность жидкости, окружающей пузырек, стремится сократиться. Возникающее благодаря этому давление

$$\Delta p = 2\sigma/r$$

направлено к центру пузырька, т. е. добавляется к внешнему давлению, раздавливающему пузырек. А при малых размерах пузырька  $\Delta p$  достигает весьма значительной величины. Поэтому, если нагреваемая жидкость и стенки сосуда, в котором она содержится, тщательно очищены от растворенных газов, то образование пузырьков в жидкости настолько затруднено, что ее можно нагреть без того, чтобы она закипела, до температуры, значительно более высокой, чем температура кипения. Точнее говоря, жидкость можно перегреть до такой температуры, при которой упругость насыщен-

ного пара в пузырьках не превышает внешнее давление плюс давление, вызванное кривизной поверхности самых малых пузырьков.

Как мы видели, образование пузырьков пара при низких температурах практически невозможно из-за того, что для этого требуются большие флуктуации плотности, вероятность которых очень мала. Но по мере повышения температуры различие в плотностях жидкости и пара уменьшается (при критической температуре оно вовсе исчезает). Поэтому флуктуации плотности, необходимые для образования пузырьков, становятся все менее значительными. Соответственно увеличивается их вероятность. При достаточно высокой температуре (высокая — значит близкая к критической температуре) пузырьки могут образоваться и расти даже при отсутствии зародышей в виде газовых пузырьков. Значит, и в этом случае возможно кипение жидкости, но только перегретой. И чем тщательнее очищена жидкость, тем сильнее ее можно перегреть.

Когда перегретая жидкость все же, в конце концов, закипает, то кипение происходит очень бурно, напоминая взрыв. При этом жидкость быстро охлаждается до нормальной при данном давлении температуры кипения.

Перегрев жидкости и следующее за ним бурное вскипание представляют большую опасность для сосуда, в котором жидкость заключена. Поэтому принимают специальные меры для предотвращения перегрева. Для этого в жидкость помещают пористые тела, из которых при нагревании в изобилии выделяется воздух. Такими телами служат керамические трубки (необожженный фарфор, например) или обрезки капиллярных трубок.

Нетрудно определить размеры пузырьков, гарантирующие от заметного перегрева жидкости. Проведем такую оценку для воды. Будем при этом считать, что перегрев воды при нормальном внешнем давлении на 0,1 градуса является допустимым.

Каковы должны быть размеры пузырьков, чтобы перегрев не превышал этой величины?

Для этого необходимо определить, насколько повысится упругость пара при повышении температуры от 100 до 100,1°C. Это можно сделать, пользуясь кривой температурной зависимости упругости паров воды. Из этой кривой можно определить, что изменение температуры на 0,1° вызывает изменение упругости пара на  $\approx 3 \cdot 10^{-3}$  атм  $\approx 3 \cdot 10^3$  дин/см<sup>2</sup>. Следовательно, для того, чтобы перегрев не превышал 0,1°, необходимо, чтобы средний радиус пузырьков был не меньше

$$r = \frac{2\sigma}{\Delta p} \approx \frac{2 \cdot 70}{3 \cdot 10^3} \approx 0,5 \text{ мм.}$$

Оценим еще влияние на перегрев жидкости гидростатического давления, испытываемого пузырьками.

На глубине  $h$  под поверхностью жидкости газовый пузырек испытывает давление

$$\Delta p' = \rho g h.$$

Оно добавляется к внешнему давлению (так же как и давление, вызванное кривизной поверхности пузырька), и на эту величину должна быть увеличена упругость пара внутри пузырька для того, чтобы он мог всплыть. Из той же кривой можно найти, насколько температура воды при кипении изменяется с изменением глубины под поверхностью. При  $h = 1$  см, например,

$$\Delta p' = 1 \cdot 1 \cdot 981 \approx 10^3 \text{ дин/см}^2 \approx 10^{-3} \text{ атм.}$$

Это соответствует повышению температуры кипения на  $0,03^\circ\text{C}$ .

Температура кипящей воды не является, как мы видим, вполне определенной величиной. Из-за причин, только что нами рассмотренных, она в небольших пределах колеблется. Вполне определенной температурой обладает не сама кипящая вода, а водяной пар над ней, так как, что бы ни происходило внутри жидкости, пар, выходящий из лопающихся на ее поверхности пузырьков, имеет вполне определенную температуру — температуру, при которой упругость насыщенных паров равна внешнему давлению. Именно поэтому при градуировке термометров их помещают не в кипящую воду, а в пары над ней.

**Пузырьковая камера.** В камере Вильсона, как мы видели, используется пересыщение пара и конденсация пересыщенного пара на ионах как центрах конденсации. Подобно этому и для тех же целей, т. е. для регистрации быстрых частиц, может быть использовано и явление перегрева жидкости с последующим образованием в ней пузырьков. На этом принципе основано действие так называемой пузырьковой камеры, получившей в последнее время большое распространение при исследованиях в области ядерной физики и физики частиц высоких энергий.

Пузырьковая камера представляет собой сосуд с жидкостью, которая с помощью нагревателя может быть перегрета. Сосуд этот соединен с устройством, позволяющим создавать над жидкостью повышенное давление и быстро снимать это давление. Если сначала нагреть жидкость и сжать ее внешним давлением, а затем снять внешнее давление, то жидкость, естественно, окажется перегретой, но в течение времени, достаточного для опыта (несколько десятков секунд), она не кипит. Если в этот момент в камеру влетит быстрая частица, то на своем пути в жидкости она потеряет часть своей энергии, которая перейдет главным образом в тепло. Так как жидкость перегрета, то этого добавочного тепла достаточно для интенсивного образования пузырьков на пути частицы. Образовавшиеся пузырьки быстро растут до размеров, при которых они

становятся видимыми, так что цепочку пузырьков — след частицы — можно сфотографировать.

Если камеру Вильсона, наполненную неплотным паром, частица может пронизать насквозь, то в пузырьковой камере, наполненной плотным веществом — жидкостью, частица проходит весь свой путь, не покидая камеры, что облегчает изучение свойств этой частицы. В этом одно из важных преимуществ пузырьковой камеры.

## § 108. Жидкие растворы

Сравнительно редко приходится иметь дело с жидкостями чистыми, т. е. содержащими частицы одного единственного вида. В большинстве случаев встречаются жидкости, представляющие собой смесь различных веществ. Если одно из них содержится в такой смеси в количестве много большем, чем другие, то смесь называется *раствором*, а преобладающее вещество является *растворителем*. В этом параграфе мы познакомимся с некоторыми свойствами *жидких* растворов, причем мы ограничимся лишь случаем *бинарных* растворов, состоящих только из двух веществ — *растворителя* и *растворенного вещества*.

**Концентрация.** Количественно растворы характеризуются *концентрацией*, определяющей содержание той или иной части раствора. Существует много способов выражать концентрацию. Мы приведем здесь только важнейшие.

1. *Весовая доля* — отношение веса данной составной части к весу всего раствора. Если выразить ее в процентах, то мы получим *весовую концентрацию*.

2. *Молярная доля* — отношение числа молей растворенного вещества к общему числу молей в растворе. Выраженная в процентах, она называется *молярной концентрацией*. Такой способ задания концентрации особенно удобен, так как он в то же время определяет соотношение чисел молекул, составляющих раствор веществ. Для веществ, состоящих не из молекул, а из атомов, точно таким же образом определяется *атомная концентрация*. Если раствор содержит  $n_1$  молей одного вещества и  $n_2$  молей второго, то молярные концентрации первого и второго веществ выражаются следующим образом:

$$N_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}, \quad N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}.$$

3. *Моляльность* — число молей растворенного вещества в 1000 граммах растворителя.

Разумеется, различные значения полученных таким образом концентраций могут быть легко переведены одно в другое.

В некоторых особых случаях концентрацию раствора характеризуют величиной его плотности и выражают в особых условных

единицах: в делениях прибора для измерения плотности — *ареометра*.

При изучении свойств растворов концентрация, наряду с давлением и температурой, является основным параметром состояния.

В некоторых случаях вещества могут растворяться друг в друге неограниченным образом, т. е. концентрация раствора может быть любой. Примером может служить раствор спирта в воде или воды в спирте. Существуют, однако, и такие вещества, которые в данном растворителе способны растворяться только до определенной наивысшей концентрации. Дальнейшее же растворение при данных температуре и давлении невозможно. Эта максимальная равновесная концентрация называется *растворимостью*. Раствор с максимальной концентрацией (т. е. с концентрацией, равной растворимости) называется *насыщенным раствором*. Растворимость обычно зависит от температуры и давления, вообще говоря, возрастающая с повышением температуры и уменьшаясь с повышением давления.

**Механизм растворения.** Многие свойства растворов, даже при малых концентрациях растворенного вещества, заметно отличаются от свойств чистых жидкостей, в частности и от свойств чистого растворителя. Это связано с тем, что в растворах мы имеем дело с более сложными взаимодействиями частиц. Если свойства обычных жидкостей определяются взаимодействиями частиц между собой, то это верно и для растворов.

Но в чистых жидкостях все частицы одинаковы, а в растворах имеются частицы разных веществ. Если, например, в жидкости *A* растворено вещество *B*, то в таком растворе играют роль взаимодействия частиц *A* между собой (взаимодействия  $A - A$ ), частиц *B* между собой ( $B - B$ ) и частиц *A* с частицами *B* (взаимодействия  $A - B$ ). Все эти взаимодействия различны, величина и относительная роль каждого из них зависят от концентрации, и поэтому понятно, что жидкий раствор является значительно более сложной системой, чем обычная жидкость, хотя растворенное вещество *равномерно* распределено в растворителе, так что *раствор представляет собой однофазную систему*.

Само растворение является следствием взаимодействия частиц растворенного вещества с частицами растворителя. Именно они ослабляют силы притяжения, которые удерживают вместе частицы растворяемого вещества, так что благодаря тепловым движениям они расходятся и постепенно (механизмом диффузии) распределяются по всему объему растворителя. Во многих случаях растворение сопровождается изменением самой природы частиц растворенного вещества. Так происходит, например, при растворении в воде солей, кислот и щелочей. Молекулы таких веществ в растворе распадаются на отдельные части — ионы, несущие положительный и отрицательный электрический заряды, так что в рас-

творе уже нет тех молекул, которые составляли вещество до его растворения.

**Теплота растворения.** Разделение частиц растворенного вещества и перевод их в раствор требуют затраты энергии. Ведь эти частицы до растворения связаны друг с другом силами притяжения. Против этих сил и должна быть совершена работа. Работа эта и совершается силами взаимодействия между частицами растворенного вещества и растворителя. Энергию растворения принято называть *теплотой растворения*. Ее относят к одному молю растворенного вещества и измеряется она в *джоулях на моль*.

Так как расходуемая на растворение (разделение частиц растворенного вещества) теплота заимствуется из запасов внутренней энергии растворителя, то растворение должно приводить к охлаждению растворителя, а значит, и всего раствора. Так именно и обстоит дело во многих случаях, например при растворении солей в воде. Однако растворение часто приводит не к охлаждению, а, наоборот, к нагреванию раствора. Всем известно, например, сильное нагревание жидкости, сопровождающее растворение серной кислоты в воде. Объясняется это тем, что между частицами растворителя и растворенного вещества могут действовать особенно большие силы притяжения, благодаря которым они с большими скоростями устремляются друг к другу и соединяются в особые комплексы. Выделяющееся за этот счет тепло не только компенсирует, но и значительно превосходит эффект охлаждения при растворении.

Мыслимы и такие растворы, при образовании которых теплота не выделяется и не поглощается. Для этого нужно, чтобы силы взаимодействия любых частиц в растворе были одинаковы. Это значит, что все три вида взаимодействия ( $A - A$ ,  $B - B$  и  $A - B$ ) должны быть одинаковы. Такие растворы называются *идеальными растворами*. К ним близки некоторые реальные растворы, например метиловый спирт ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) в этиловом спирте ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ), бензол в толуоле и т. д. По некоторым признакам идеальными могут считаться и любые реальные растворы, если концентрация растворенного вещества в них достаточно мала.

**Упругость насыщенных паров над идеальным раствором.** Благодаря присутствию растворенного вещества число молекул растворителя на его поверхности (равно как и в объеме) меньше, чем их было бы в чистом растворителе. Соответственно этому число испаряющихся с такой поверхности молекул растворителя, а значит и давление его насыщенных паров над раствором, будет меньше, чем над поверхностью чистого вещества (если растворенное вещество тоже может испаряться, то речь здесь идет о парциальном давлении паров растворителя).

Нетрудно понять, что эта упругость пара должна быть пропорциональна концентрации растворителя в растворе. Если в



растворителе  $A$  растворено вещество  $B$ , причем концентрация  $A$  равна  $N_A$ , то давление пара  $p_A$  определяется очевидным равенством:

$$p_A = N_A p_A^0 = \frac{n_A}{n_A + n_B} p_A^0, \quad (108.1)$$

где  $n_A$  и  $n_B$  — числа молей веществ  $A$  и  $B$  соответственно и  $p_A^0$  — давление насыщенных паров чистого вещества  $A$  при той же температуре. Те же рассуждения относятся, конечно, и к растворенному веществу, для которого справедливо аналогичное равенство

$$p_B = N_B p_B^0 = \frac{n_B}{n_A + n_B} p_B^0, \quad (108.2)$$

где  $p_B^0$  — давление насыщенных паров над чистым веществом  $B$ .

Простая закономерность, выражаемая равенствами (108.1) и (108.2), называется *законом Рауля* (1884 г.). Как уже указывалось, этот закон справедлив для идеальных растворов. Но он хорошо выполняется и для любых *слабых* растворов. Только в последнем случае речь обычно идет об упругости паров растворителя (именно для этого случая и был открыт закон Рауля). В частном случае, когда в жидком растворителе растворено нелетучее вещество, пар над раствором состоит исключительно из частиц растворителя.

Заметим, что, как нетрудно убедиться, равенства (108.1) и (108.2) могут быть записаны и в таком виде:

$$\frac{p_A^0 - p_A}{p_A^0} = \frac{n_B}{n_A + n_B}, \quad \frac{p_B^0 - p_B}{p_B^0} = \frac{n_A}{n_A + n_B}. \quad (108.3)$$

В левой части этих равенств стоит относительное изменение давления пара одного из компонентов в результате того, что он входит в состав раствора. Из формул видно, что относительное изменение равновесного давления пара одного из компонентов равно концентрации другого компонента. В частности, когда растворенное вещество нелетуче, первая из формул (108.3) означает, что относительное изменение упругости насыщенного пара растворителя равно концентрации растворенного вещества.

В реальных растворах изменение давления пара компонентов по сравнению с соответствующими чистыми веществами происходит не только из-за изменения относительного числа испаряющихся частиц. Здесь, кроме того, играет роль то обстоятельство, что силы притяжения между различными частицами ( $A - B$ ) отличаются от сил взаимодействия одинаковых частиц ( $A - A$  и  $B - B$ ). Ясно, что если, например, силы  $A - B$  превосходят силы  $A - A$  и  $B - B$ , то они будут препятствовать испарению частиц из раствора и упругость насыщенного пара будет меньше, чем это следует из закона Рауля. С другой стороны, может случиться и так, что присутствие

частиц  $B$  уменьшает силы  $A - A$ , а частицы  $A$  ослабляют силы притяжения  $B - B$ . В таком случае частицы обоих компонентов будут испаряться из раствора с большей легкостью, чем из чистых веществ, и давление пара над раствором будет больше, чем требуется по закону Рауля.

Таким образом, в реальных растворах всегда наблюдаются отклонения от закона Рауля, и по этим отклонениям можно судить о характере сил взаимодействия между частицами раствора.

**Закон Генри.** Как мы видели, закон Рауля применительно к идеальным растворам в равной мере относится к растворителю и к растворенному веществу. Согласно этому закону упругость насыщенного пара растворенного вещества  $p_{рв}$  над раствором пропорциональна концентрации этого вещества в растворе:

$$p_{рв} = KN_{рв} = p_{рв}^0 N_{рв}, \quad (108.4)$$

где  $K$  — постоянная, равная (для идеальных растворов) давлению насыщенного пара над чистым веществом при той же температуре.

Здесь идет речь о насыщенном паре. Это значит, что число частиц, переходящих из раствора в пар, равно числу частиц, возвращающихся из пара обратно в раствор. Поэтому с равным правом можно говорить об испарении растворенного вещества из раствора и о растворении его пара в растворителе. Если рассматривать именно этот последний процесс, т. е. процесс растворения пара (или вообще любого газа) в жидкости, то равенство (108.4) следует переписать в виде:

$$N_{рв} = \frac{1}{p_{рв}^0} p_{рв} = K' p_{рв}.$$

Это означает, что *концентрация газа, растворенного в жидкости, пропорциональна его давлению над раствором.*

Это положение называется *законом Генри* (1803 г.). Закон этот строго справедлив только для идеальных растворов, т. е. таких, для которых выполняется закон Рауля. В реальных растворах всегда наблюдаются отклонения от закона Генри.

**Температура кипения растворов.** В том случае, когда растворенное вещество нелетуче и оно из раствора не испаряется, пар над раствором состоит только из частиц растворителя. Из того, что говорилось выше, ясно, что упругость такого насыщенного пара над раствором меньше, чем упругость того же пара над чистым растворителем при той же температуре, и это понижение давления пара определяется законом Рауля.

Следствием такого изменения упругости насыщенного пара является и изменение температуры кипения раствора по сравнению с температурой кипения чистого растворителя. Мы уже знаем, что точка кипения — это та температура, при которой давление насыщенных паров жидкости равно внешнему давлению (например,

атмосферному). А так как давление насыщенного пара над раствором меньше, чем над чистым веществом, то раствор нужно нагреть до более высокой температуры, для того чтобы это давление стало равно внешнему. Это значит, что температура кипения раствора выше, чем чистого растворителя.

Пользуясь законом Рауля, определяющим понижение упругости пара над раствором, и уравнением Клаузиуса — Клапейрона, связывающим температуру кипения жидкости с внешним давлением, можно получить следующее равенство для понижения точки кипения раствора:

$$\Delta T_{\text{кип}} = \frac{RT^2}{L} N_{\text{рв}}. \quad (108.5)$$

Здесь  $\Delta T_{\text{кип}}$  — разность между точками кипения раствора и чистого растворителя,  $L$  — молярная скрытая теплота испарения чистого растворителя и  $N_{\text{рв}}$  — концентрация раствора (молярная доля растворенного вещества).

Если вместо молярной концентрации воспользоваться моляльностью, то равенство (108.5), как нетрудно убедиться, принимает (для слабых растворов) вид

$$\Delta T_{\text{кип}} = \frac{RT^2 \mu m}{1000L}, \quad (108.6)$$

где  $\mu$  — молекулярный вес растворенного вещества и  $m$  — моляльность раствора. Это равенство может быть использовано для определения молекулярного веса  $\mu$  растворенного вещества по измерениям изменения точки кипения раствора, в котором оно содержится (эбуллиоскопия).

Уравнения (108.5) и (108.6) особенно хорошо выполняются для слабых растворов.

## § 109. Осмотическое давление

Представим себе, что в одном и том же сосуде находятся, соприкасаясь друг с другом, раствор и чистый растворитель. Очевидно, что частицы растворенного вещества будут переходить из раствора в растворитель, и этот процесс диффузии закончится только тогда, когда будет достигнуто равновесие, т. е. когда растворенное вещество равномерно распределится по всему объему растворителя. Точно так же, если соседствуют не раствор и чистый растворитель, а два раствора разных концентраций, то и в этом случае будет происходить диффузия частиц растворенного вещества из более концентрированного в более слабый раствор, пока концентрация не станет одинаковой во всем объеме. Растворенное вещество как бы расширяется, стремясь занять весь доступный ему объем растворителя.

теля, совершенно так же, как расширяется газ, чтобы занять весь предоставленный ему объем.

Подобно тому, как газ оказывает давление на стенки сосуда, а при расширении может совершить работу перемещения стенки, если она подвижна (поршень), растворенное вещество тоже должно оказывать давление на ту границу, которая разделяет раствор и чистый растворитель или два раствора с различными концентрациями (разность концентраций здесь играет такую же роль, какую в газах играет разность давлений). Давление это можно наблюдать, если поместить между раствором и чистым растворителем *полупроницаемую перегородку*, т. е. перегородку, через которую легко проходит растворитель, но не проходит растворенное вещество (рис. 136). Тогда растворитель будет переходить в раствор и уровень жидкости в той части сосуда, где находится раствор, будет повышаться. Частицы растворенного вещества как бы стремятся продвинуть перегородку сквозь растворитель, но фактически смещается не жестко закрепленная перегородка, а уровень жидкости (если бы можно было сделать полупроницаемый подвижный поршень, то смещался бы именно он).

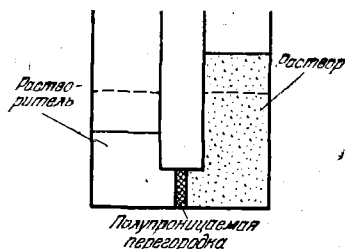


Рис. 136.

Давление, которое растворенное вещество оказывает на полупроницаемую перегородку, называется *осмотическим давлением*, а вызванное этим проникновением растворителя в раствор называется *осмосом*. Подъем уровня жидкости раствора будет продолжаться до тех пор, пока возникшее гидростатическое давление не окажется равным осмотическому давлению. Можно не допустить подъема уровня, если приложить к раствору внешнее давление. То значение этого давления, которое требуется для сохранения равенства уровней по обе стороны перегородки, очевидно, и равно осмотическому давлению.

Осмотическое давление, как показывает опыт, пропорционально концентрации раствора и обратно пропорционально его объему. Оно зависит также от температуры. Вант-Гофф показал (1887 г.), что связь между этими величинами имеет вид:

$$\pi V = nRT.$$

Здесь  $\pi$  — осмотическое давление,  $V$  — объем раствора,  $n$  — число молей растворенного вещества,  $R$  — универсальная газовая постоянная и  $T$  — температура. Закон, выражаемый этим уравнением, называется *законом Вант-Гоффа*.

Полное сходство уравнения закона Вант-Гоффа с уравнением состояния идеальных газов показывает, что частицы растворенного

вещества в слабом растворе ведут себя так же, как молекулы идеального газа, так что закон Вант-Гоффа можно сформулировать так: *осмотическое давление, оказываемое растворенным веществом, равно давлению, которое производило бы это же вещество в газообразном состоянии в том же объеме и при той же температуре.*

Осмотическое давление, разумеется, не зависит от вида полупроницаемой перегородки или от рода растворителя. Понятно, что любые растворы с одинаковой молярной концентрацией оказывают одинаковое осмотическое давление.

Сходство в поведении растворенного вещества и идеального газа обусловлено тем, что в сильно разбавленном растворе частицы растворенного вещества не взаимодействуют между собой, так же как не взаимодействуют частицы идеального газа.

Следует отметить, что закон Вант-Гоффа оказывается несправедливым в тех случаях, когда растворенное вещество при растворении разлагается на ионы (диссоциирует). Это, следовательно, относится ко всем растворам кислот, солей и щелочей (электролитам).

Осмотическое давление играет большую роль в жизни животных и растений. Им в значительной степени определяется распределение воды и растворенных в ней веществ в тканях. Это связано с тем, что оболочки многих органов представляют собой полупроницаемые перегородки.

## Глава VIII

### НИЗКИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ

Непрерывные хаотические тепловые движения, в которых всегда участвуют частицы любого вещества и интенсивность (энергия) которых определяет его температуру, оказывают существенное влияние на все происходящие в веществе явления. Они являются как бы фоном, на котором разыгрываются любые процессы внутри вещества. Именно поэтому почти всякое свойство вещества так или иначе зависит от температуры, т. е. от интенсивности тепловых движений частиц в нем.

Естественно, что изучение свойств вещества при очень низких температурах, когда молекулярные движения в большей или меньшей степени ослаблены, представляет большой интерес. Только при низких температурах можно исследовать те или иные явления в условиях, когда постоянный фон тепловых движений не влияет на них.

При низкотемпературных исследованиях изучаемое тело приводят в контакт с телом достаточно низкой температуры, с так называемым хладагентом. Задачей техники низких температур и является создание таких хладагентов. Ими обычно являются различные сжиженные газы, находящиеся в состоянии кипения. Они особенно удобны тем, что контакт с охлаждаемым телом не изменяет их температуру, а приводит лишь к более интенсивному испарению. Именно сжижение газов открыло для исследования область низких температур, в том числе и самых низких — близких к абсолютному нулю.

Ниже мы кратко познакомимся с физикой и техникой сжижения газов.

#### § 110. Сжижение газов

Уравнение состояния реальных газов Ван-дер-Ваальса показывает, что всякий газ может быть переведен в жидкое состояние, но необходимым условием для этого является предварительное охлаждение газа до температуры ниже критической. Углекислый газ, например, можно сжигать при комнатной температуре,

поскольку его критическая температура равна  $31,1^{\circ}\text{C}$ . То же можно сказать и о таких газах, как аммиак и хлор (см. табл. 13).

Но есть и такие газы, которые при комнатной температуре нельзя перевести в жидкое состояние, какие бы ни применять давления и до каких бы плотностей их ни доводить. К таким газам относятся, например, воздух (а также его составные части — азот, кислород и аргон), водород и гелий, у которых критические температуры значительно ниже комнатной. До открытия критической температуры (Каньяр-де-ла-Тур, 1822 г.) их даже считали постоянными газами, т. е. газами, вообще не способными сжижаться.

Для сжижения таких газов их необходимо предварительно охладить, по крайней мере до температуры несколько ниже критической, после чего повышением давления газ может быть переведен в жидкое состояние. Сжиженные таким образом газы удобнее хранить под атмосферным давлением (в открытом сосуде), но в этом случае их температура должна быть еще более низкой — такой, при которой давление, соответствующее горизонтальному участку изотермы реального газа, равно 1 атм. Для азота такая изотерма соответствует температуре 77,4 К, в то время как критическая температура азота равна 126,1 К. Для кислорода эти цифры соответственно равны 90 К и 154,4 К, для водорода 20,5 К и 33 К и, наконец, для гелия 4,4 К и 5,3 К. Мы упомянули эти четыре газа потому, что именно они широко используются практически: и как средства получения низких температур (хладоагенты), и для других целей.

Из приведенных цифр как критических температур, так и тех конечных температур, до которых должны быть охлаждены сжижаемые газы, видно, что охлаждение требуется весьма значительное, какое нигде в природе (в земных условиях) не встречается. Для достижения столь сильного охлаждения обычно используются два метода (по отдельности и комбинированно), которые мы здесь и рассмотрим.

Первый из них связан с использованием так называемого эффекта Джоуля — Томсона.

### § 111. Эффект Джоуля — Томсона

В гл. II было указано, что расширение идеального газа в пустоту не сопровождается изменением его температуры. Небольшое изменение температуры, наблюдаемое при точных измерениях, объясняется *неидеальностью* газа. Следующее видоизменение опыта по расширению газа, предложенное Джоулем и Томсоном, позволяет достичь заметного изменения температуры газа, в частности охлаждения, обусловленного его неидеальностью.

Газ при достаточно большом, но постоянном давлении вынуждают протекать через теплоизолированную пористую перегородку. Это значит, что протекание газа происходит *адиабатно*,

Гидродинамическое сопротивление перегородки приводит к тому, что на ней теряется часть давления газа и газ выходит из перегородки при более низком давлении. Газ, следовательно, расширяется или, как говорят в технике, *дросселируется*. Дросселем называется любое устройство, представляющее сопротивление для протекания газа. В технических установках для охлаждения газов вместо пористой перегородки часто используются достаточно узкие сопла.

Для того чтобы течение газа было *стационарным*, т. е. происходило при постоянных значениях давлений по обе стороны дросселя, необходим какой-либо насос (компрессор), который поддерживал бы постоянными эти давления. Этот компрессор производит внешнюю работу сжатия газа, которая расходуется на преодоление сопротивления дросселя. Этим процесс дросселирования отличается от расширения газа в пустоту, при котором внешняя работа равна нулю.

Мы покажем, что для *неидеального газа* процесс Джоуля — Томсона, т. е. процесс дросселирования, вообще говоря, должен сопровождаться изменением его температуры. Такое же расширение *идеального газа* не вызывает никакого изменения температуры.

*Явление изменения температуры газа при его адиабатном расширении дросселированием от одного постоянного давления к другому называется эффектом Джоуля — Томсона.*

Изменение температуры неидеального газа в процессе Джоуля — Томсона объясняется тем, что при расширении газа увеличивается расстояние между молекулами и, следовательно, совершается внутренняя работа против сил взаимодействия между молекулами. За счет этой работы изменяется кинетическая энергия молекул, а следовательно, и температура газа. В идеальном газе, где силы взаимодействия молекул равны нулю, эффекта Джоуля — Томсона нет.

Количественно эффект Джоуля — Томсона характеризуется дифференциальным коэффициентом Джоуля — Томсона  $\mu$ , который определяется отношением изменения температуры газа  $\Delta T$  к вызвавшему его изменению давления  $\Delta p$ :

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

Вычислим коэффициент Джоуля — Томсона, пользуясь выведенными ранее термодинамическими соотношениями. Это вычисление явится полезной иллюстрацией применения термодинамики для решения конкретных задач. Но прежде чем приступить к этим вычислениям, проанализируем детальнее процесс Джоуля — Томсона. Для этой цели несколько схематизируем этот процесс.

Представим себе, что определенная масса, например 1 моль газа, протекает слева направо через пористую перегородку  $L$  (рис. 137), помещенную в теплоизолированный цилиндр.



Пусть 1 моль газа занимает объем  $V_1$  между перегородкой  $L$  и точкой  $M$  слева (см. рис. 137, а), а после прохождения перегородки, т. е. после расширения, — объем  $V_2$  между перегородкой и точкой  $N$  справа (см. рис. 137, б). Для наглядности поместим мысленно в точке  $M$  поршень  $K_1$ , перемещение которого вправо и вызывает протекание газа через перегородку под постоянным давлением  $p_1$ . После прохождения через перегородку этот же газ перемещает воображаемый поршень  $K_2$ , испытывающий противодействие (тоже постоянное)  $p_2$ , до положения  $N$ . В действительности роль поршней  $K_1$  и  $K_2$  выполняет упомянутый выше компрессор.

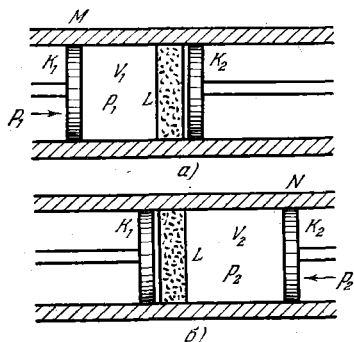


Рис. 137.

Вычислим внешнюю работу, совершенную газом. При перемещении поршня  $K_1$  от положения  $M$  до перегородки  $L$  объем газа изменяется от значения  $V_1$  до нуля. При постоянном давлении совершенная работа равна произведению этого давления на изменение объема, следовательно, работа перемещения моля газа слева от перегородки равна  $-p_1 V_1$ . По тем же причинам работа, совершенная газом справа от перегородки, равна  $p_2 V_2$ . Общая работа  $\Delta A$  расширений газа

равна произведению этого давления на изменение объема, следовательно, работа перемещения моля газа слева от перегородки равна  $-p_1 V_1$ . По тем же причинам работа, совершенная газом справа от перегородки, равна  $p_2 V_2$ . Общая работа  $\Delta A$  расширений газа

$$\Delta A = p_2 V_2 - p_1 V_1.$$

Согласно первому началу термодинамики, работа, совершенная газом, должна быть равна изменению его внутренней энергии с обратным знаком, поскольку процесс расширения проведен адиабатно, так что  $\Delta Q = 0$ . Поэтому, если  $U_1$  и  $U_2$  — внутренняя энергия моля газа до и после его расширения, то

$$p_2 V_2 - p_1 V_1 = U_1 - U_2, \quad \text{или} \quad U_1 + p_1 V_1 = U_2 + p_2 V_2.$$

Функция  $U + pV = I$  называется *тепловой функцией* или *энтальпией* газа. Это функция состояния, которая при изобарическом процессе играет такую же роль, какую при адиабатном процессе играет внутренняя энергия  $U$ , а при изотермическом — свободная энергия  $F$ . Значит, процесс Джоуля—Томсона происходит так, что тепловая функция газа остается *постоянной* по обе стороны перегородки (дросселя):

$$d(U + pV) = 0. \quad (111.1)$$

Для идеального газа как внутренняя энергия, так и произведение  $pV$  зависят *только от температуры* (они пропорциональны  $T$ ); потому и тепловая функция  $U + pV$  зависит только от темпера-

туры. Равенство тепловых функций идеального газа по обе стороны перегородки одновременно означает и равенство температур. Значит, для идеального газа коэффициент Джоуля—Томсона равен нулю.

Для неидеального газа, как мы знаем, внутренняя энергия зависит не только от температуры, но и от объема  $V$ , занимаемого газом [см., например, (85.10)]. Поэтому равенство тепловых функций в случае реальных газов еще не свидетельствует о равенстве температур.

Действительно, опыт показывает, что большинство газов (азот, кислород, углекислота и др.) в процессе дросселирования при комнатной температуре охлаждаются. Но такие газы, как водород и гелий, при тех же условиях нагреваются. Это означает, что в первом случае коэффициент Джоуля—Томсона  $\mu = \frac{\Delta T}{\Delta p}$  положительный (при  $\Delta p < 0$  и  $\Delta T < 0$ ), во втором он отрицательный.

Заметим еще, наконец, что процесс Джоуля—Томсона является существенно необратимым, следовательно, он сопровождается увеличением энтропии,  $dS > 0$ .

После приведенных замечаний нетрудно вычислить коэффициент Джоуля—Томсона.

Уравнение (111.1) может быть переписано в виде:

$$d(U + pV) = dU + p dV + V dp = 0,$$

но  $dU + p dV = TdS$ ; следовательно,

$$TdS + V dp = 0. \quad (111.2)$$

Теперь необходимо выразить изменение энтропии  $dS$  через изменение температуры  $dT$  и изменение давления  $dp$ . Это сделано в гл. VI, где было показано [см. (85.8)], что

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

Подставив это значение  $dS$  в (111.2), получаем:

$$C_p dT - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp + V dp = 0, \quad (111.3)$$

откуда и получается интересующий нас коэффициент Джоуля — Томсона:

$$\mu = \frac{dT}{dp} = \frac{T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V}{C_p} = \frac{V}{C_p} (\alpha T - 1), \quad (111.4)$$

где  $\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$  — коэффициент расширения газа.

Все величины, входящие в (111.4), могут быть определены, если известно уравнение состояния газа, и во всяком случае могут быть измерены. Следовательно, коэффициент  $\mu$  может быть определен.

Из уравнения (111.4) видно, что знак коэффициента  $\mu$  зависит от величины  $\alpha T$ . При  $\alpha T > 1$  коэффициент  $\mu > 0$ ; при  $\alpha T < 1$  имеем  $\mu < 0$ .

Для идеальных газов

$$\alpha = 1/T \quad \text{и} \quad \mu = 0,$$

в чем мы убедились выше.

Для реальных газов  $\mu$  может быть как положительным, так и отрицательным. Больше того, для одного и того же газа в одной области температур  $\mu$  может быть положительным, а в другой — отрицательным. Другими словами, существует температура  $T_i$ , характерная для данного газа, при которой коэффициент Джоуля—Томсона *меняет свой знак*. Эта температура  $T_i$  называется *температурой инверсии*.

Если состояние газа описывается уравнением Ван-дер-Ваальса, то, пользуясь (111.4), нетрудно найти и численное значение коэффициента Джоуля—Томсона. Для этого нужно вычислить производную  $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ , входящую в (111.4).

Раскрыв скобки в левой части уравнения Ван-дер-Ваальса

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

получаем:

$$pV + \frac{a}{V} - \frac{ab}{V^2} - bp = RT.$$

Дифференцирование обеих частей уравнения по  $T$  при  $p = \text{const}$  дает:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(p - \frac{a}{V^2} + \frac{2ab}{V^3}\right) = R.$$

Подставив вместо  $p$  его значение из уравнения Ван-дер-Ваальса

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}, \quad \text{получаем:}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{RV^3(V-b)}{RTV^3 - 2a(V-b)^2},$$

откуда

$$\mu = \frac{T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V}{C_p} = \frac{V}{C_p} \frac{2a(V-b)^2 - bRTV^2}{RTV^3 - 2a(V-b)^2} = \frac{1}{C_p} \frac{\frac{2a}{RT} \left(1 - \frac{b}{V}\right)^2 - b}{1 - \frac{2a}{RTV} \left(1 - \frac{b}{V}\right)^2}. \quad (111.5)$$

Если давление газа не очень велико (порядка 100—200 атм), то

$$\frac{b}{V} \ll 1 \quad \text{и} \quad \frac{2a}{RTV} \ll 1,$$

и в (111.5) ими можно пренебречь; тогда

$$\mu \approx \frac{1}{C_p} \left( \frac{2a}{RT} - b \right). \quad (111.6)$$

Из этой формулы сразу видно, что коэффициент Джоуля—Томсона положителен, пока  $\frac{2a}{RT} > b$ , или  $T < \frac{2a}{bR}$ . При  $T > \frac{2a}{bR}$  коэффициент  $\mu < 0$ , т. е. газ при дросселировании нагревается.

Очевидно, что температура инверсии  $T_i$  определяется равенством

$$T_i = 2a/bR. \quad (111.7)$$

Сопоставив (111.7) с выражением для критической температуры

$$T_k = 8a/27bR,$$

получаем следующее простое соотношение между температурой инверсии и критической температурой:

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

Это соотношение, полученное в очень грубом приближении, довольно удовлетворительно подтверждается опытом. Во всяком случае, чем ниже критическая температура  $T_k$ , тем ниже и  $T_i$ . Для кислорода, например, температура инверсии равна 893 К ( $T_k = 154,36$  К). У водорода же и гелия температуры инверсии равны соответственно 204,6 и 40 К (критические температуры 33 К и 5,2 К).

Тот факт, что в опыте Джоуля и Томсона, который ставился при комнатной температуре, водород при расширении нагревался, в то время как другие газы охлаждались, не является, конечно, особым свойством водорода. Любой газ обнаружит такое же свойство, если ставить опыт при температуре более высокой, чем температура инверсии. Как мы увидим ниже, эффект Джоуля—Томсона используется именно для охлаждения водорода и гелия при их сжижении.

Рассмотрим теперь второй способ охлаждения газов, также применяемый для их сжижения.

## § 112. Адиабатное расширение газа с совершением внешней работы

При дросселировании газа (эффект Джоуля—Томсона) охлаждение достигается за счет *внутренней* работы, совершаемой газом против сил притяжения между молекулами. Как известно (см. § 48), охлаждение газа происходит и в том случае, когда он адиабатно

расширяется, совершая *внешнюю* работу (например, поднимая поршень). Это непосредственно следует из первого начала термодинамики

$$dQ = dU + p dV,$$

из которого видно, что при адиабатном ( $dQ = 0$ ) расширении

$$dU = -p dV.$$

Это значит, что газ, расширяясь и совершая при этом работу, уменьшает свою внутреннюю энергию, а значит, и температуру. Это в равной мере относится и к идеальному, и к реальному газам. Как было указано в гл. II, причиной охлаждения газа при совершении им внешней работы является уменьшение скоростей молекул при их ударах об удаляющийся от них поршень, которому они передают часть своей кинетической энергии.

Вообще говоря, охлаждение при адиабатном расширении с совершением внешней работы должно быть более эффективным, чем при дросселировании, так как адиабатное расширение — процесс обратимый (или, по крайней мере, могущий быть обратимым), в то время как эффект Джоуля—Томсона — процесс необратимый. Нам уже известно, что обратимость процессов в машине обеспечивает большой коэффициент полезного действия. Правда, этот вывод относился к машине, преобразующей тепло в механическую работу, а не к холодильной машине. Но все, что говорилось о к. п. д. тепловой машины, полностью относится и к холодильным аппаратам, которые можно считать устройствами, обратными тепловым двигателям.

Напомним, что в холодильной машине тепло отбирается от холодного тела и передается более нагретому. При этом затрачивается механическая работа, за счет которой и происходит передача тепла от холодного тела к тепловому. Сам собой такой процесс, как мы знаем, не может идти. «Теплым» телом для холодильника служит окружающая среда, которая для теплового двигателя служит холодильником. Ей и передается тепло от того тела, которое требуется охладить.

Холодильная машина является, таким образом, обращенным двигателем. Коэффициентом полезного действия холодильной машины мы должны считать отношение количества тепла  $Q$ , отнятого от охлаждаемого тела, к затраченной при этом работе  $A$ :

$$\varepsilon = Q/A.$$

В применении к холодильным аппаратам он называется *холодильным коэффициентом*. Легко показать, что для холодильной машины, работающей по циклу Карно, холодильный коэффициент равен

$$\varepsilon = \frac{T_1}{T_2 - T_1},$$

где  $T_1$  — температура охлаждаемого тела и  $T_2$  — температура тела, которому тепло передается. Холодильный коэффициент, разумеется, может быть и больше единицы. Лучшей машиной считается та, которая для отнятия данного количества тепла от охлаждаемого тела тратит наименьшую работу.

Подобно тому, как в тепловом двигателе его цель — совершение работы — достигается при расширении газа, в холодильном аппарате его цель — охлаждение — тоже достигается при расширении (адиабатном) газа. Поэтому самой существенной частью такой машины является та часть, в которой происходит расширение газа. Она называется *детандером*. Устройство его может быть самым разнообразным.

Чтобы газ можно было подвергнуть расширению (в детандере), он должен быть сперва сжат компрессором. Работа, совершаемая компрессором, и есть та работа, за счет которой становится возможной передача тепла от холодного тела к тепловому. Но при сжатии газа он нагревается, что, конечно, уменьшает эффективность последующего охлаждения при расширении. Поэтому тепло, выделяемое при сжатии, отводится (например, проточной водой), так что процесс сжатия может считаться изотермическим.

С термодинамической точки зрения сущность работы рассматриваемой нами холодильной машины, использующей адиабатное расширение газа, яснее всего видна из диаграммы зависимости энтропии от температуры. Такая диаграмма показана на рис. 138, на котором изображена зависимость энтропии газа  $S$  от температуры  $T$  при постоянном давлении для двух различных давлений — высокого  $p_1$  и низкого  $p_2$ .

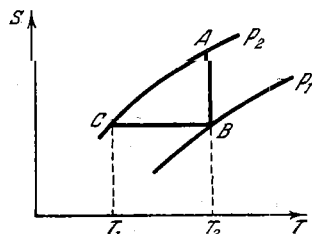


Рис. 138.

Легко видеть, что кривые правильно передают особенности энтропии как меры беспорядка. Ясно, что беспорядок (а значит и энтропия) тем больше, чем выше температура, и тем меньше, чем выше давление. Именно это и отражает график рис. 138.

Процесс изотермического сжатия от давления  $p_2$  до  $p_1$  изображается на рис. 138 вертикальной прямой  $AB$  (энтропия уменьшается). Обратимому адиабатному расширению от давления  $p_1$  до  $p_2$  соответствует горизонтальная прямая  $BC$ , так как при этом процессе энтропия остается постоянной. Из рис. 138 видно, что расширение сопровождается понижением температуры от  $T_2$  до  $T_1$ . Это значит, что рост энтропии, вызванный расширением, как бы компенсируется уменьшением ее, сопровождающим охлаждение.

Рассмотренное только что охлаждение газа его расширением в детандере используется, как и эффект Джоуля—Томсона, для понижения температуры газов с низкими критическими температурами

перед их сжижением. Обычно расширение в детандере служит лишь для предварительного охлаждения сжижаемых газов до возможно более низкой температуры (во всяком случае ниже критической). Самое же сжижение осуществляется с помощью дросселирования уже охлажденного газа. Можно, разумеется, добиться сжижения газа в самом детандере, не прибегая к дросселированию, но при очень низких температурах сжижаемых газов это создает очень тяжелые условия для его работы. Поэтому в тех машинах, в которых применяется метод адиабатного расширения в детандерах, он комбинируется с методом дросселирования.

Рассмотрим теперь некоторые примеры машин, в которых используются описанные нами методы охлаждения — метод Джоуля—Томсона и метод адиабатного расширения с совершением внешней работы.

### § 113. Сжижение газов с использованием эффекта Джоуля — Томсона (метод Линде)

В исторически первой машине для сжижения газов (воздуха) в технических масштабах (Линде и Гэмпсон, 1895 г.) для охлаждения газов ниже критической температуры и последующего сжижения использовался метод дросселирования. В настоящее время для этой цели применяются главным образом машины с расширением в детандерах. Но мы все же приведем здесь схему машины Линде, поскольку в ней наряду с использованием эффекта Джоуля—Томсона был применен важный конструктивный принцип *противоточного теплообмена*, в той или иной форме и теперь применяемый во всех ожижительных машинах.

Схема машины Линде представлена на рис. 139.

Воздух поступает в компрессор  $K$ , в котором он сжимается до 200 атм. После этого он проходит через змеевик, охлаждаемый проточной водой, где он отдает тепло, выделившееся при сжатии. Таким образом, в дальнейший путь к сжижению идет сжатый газ с температурой такой же, как и до сжатия. Этот газ проходит затем через змеевик  $ab$  к дроссельному вентилю (крану)  $V_1$  и расширяется через него в приемник  $f$  до давления в 1 атм. При этом расширении газ несколько охлаждается, но, конечно, не настолько, чтобы превратиться в жидкость.

Охлажденный, но не сжижившийся газ возвращается затем обратно через змеевик  $cd$ . Оба змеевика,  $ab$  и  $cd$ , расположены друг относительно друга так, что между ними, а также между порциями газа, проходящими по ним, существует тепловой контакт. Благодаря этому испытывший расширение и охлаждение газ охлаждает идущую ему навстречу порцию сжатого газа, которой еще предстоит расшириться через вентиль  $V_1$ . В этом и заключается метод противоточного обмена теплом. Ясно, что вторая порция

газа подойдет к расширительному вентилю  $V_1$ , имея более низкую температуру, чем первая, а после дросселирования она еще более понизится. Проходя в свою очередь через теплообменник, этот уже дважды охлажденный газ снова поглотит тепло от новой встречной порции сжатого газа, и т. д. Таким образом к вентилю будет подходить все более холодный газ. Через некоторое время после начала работы машины постепенное охлаждение газа холодными встречными потоками приведет к тому, что газ при очередном дросселировании начнет частично сжижаться и накапливаться в приемнике  $f$ , откуда он может быть слит через кран  $V_2$  в сосуд Дьюара.

При установившемся процессе работы машины в разных ее местах наблюдаются приблизительно такие температуры: у входа в змеевик  $ab$  температура 293 К (комнатная); на выходе из этого змеевика 170 К; после дросселирования 80 К, у входа в змеевик  $cd$  (в точке  $c$ ) 80 К; на выходе из него — комнатная температура. Давление перед вентилем 200 атм, после дросселирования 1 атм.

Устройство, включающее оба змеевика  $ab$  и  $cd$ , в котором происходит охлаждение газа встречным потоком охлажденного газа, называется *теплообменником*. В машине Линде теплообменник осуществляется в виде вставленных одна в другую трубок, которым вместе придавалась форма змеевика. Газ высокого давления поступает по внутренней трубке (рис. 140). Встречный поток охлажденного газа низкого давления проходит по внешней трубке, омывая внутреннюю и охлаждая, таким образом, газ в ней.

Описанный принцип противотока применяется во всех холодильных машинах, хотя конструкции теплообменников подверглись значительным изменениям. В современных установках они обеспечивают лучший теплообмен и, кроме того, делают возможной очистку сжижаемого газа от примесей.

На наших схемах мы будем изображать теплообменники расположенными рядом змеевиками, причем жирными линиями показываются трубки, по которым проходит газ под высоким давлением, тонкими — трубки, в которых проходит газ низкого давления.

Как мы уже упоминали, в настоящее время машины типа Линде для сжижения воздуха применяются редко. Однако для сжижения водорода и гелия машины этого типа, действие которых основано

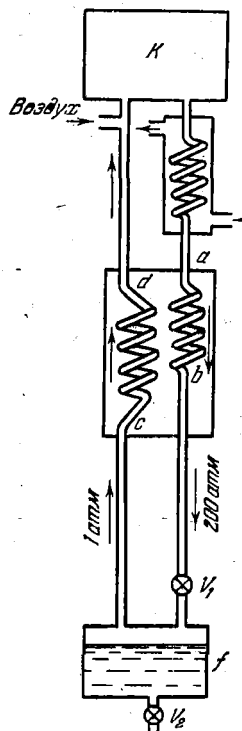


Рис. 139.





такой температуре гелий подвергается дросселированию через вентиль  $V$  и сжижается.

Весь аппарат помещается в вакуумный чехол, обеспечивающий надежную тепловую изоляцию.

Приведенные выше цифры для температур в разных частях установки относятся, конечно, к установившемуся режиму работы. Во время разгона машины температура гелия перед дросселированием выше, чем 5,8 К (но, конечно, не выше 14,5 К), так как в это время в приемнике еще нет жидкого гелия. Машина обладает производительностью около 10 литров жидкого гелия в час, что является сравнительно высокой цифрой.

### § 114. Сжижение газов методом адиабатного расширения в детандерах (метод Клода)

Применение детандеров, в которых газ охлаждается при адиабатном расширении с совершением внешней работы, повышает, как мы уже видели, эффективность ожижительных машин. В машинах для сжижения гелия использование расширения в детандерах позволяет, кроме того, отказаться от предварительного охлаждения газа жидким водородом — веществом, легко воспламеняющимся и взрывоопасным. Обе эти причины привели к широкому использованию детандерных машин.

Впервые такая машина была построена Клодом (1902 г.) для сжижения воздуха. Схема машины представлена на рис. 142.

Газ подвергается изотермическому сжатию в компрессоре  $K$ , откуда он поступает в теплообменник  $E_1$ . Здесь он разделяется на два потока (в точке  $O$ ). Первый идет через теплообменник  $E_2$  к дроссельному вентилю и подвергается дросселированию с охлаждением за счет эффекта Джоуля — Томсона; второй поток (на его долю приходится 80% газа) поступает в детандер, расширяется в нем, совершая работу, и за этот счет охлаждается.

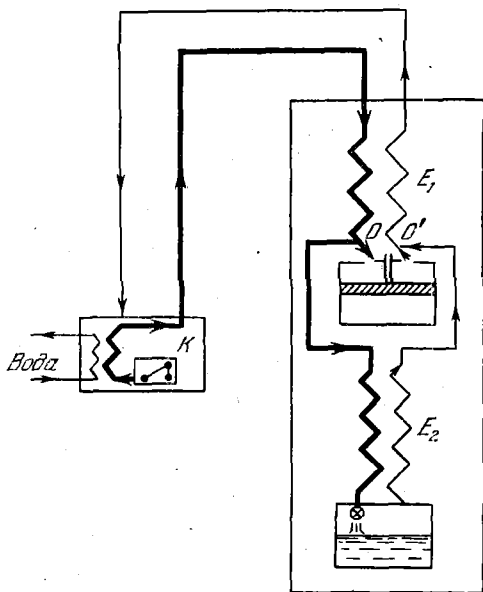


Рис. 142.

Из детандера охлажденный газ возвращается в теплообменник  $E_1$ , охлаждая встречную очередную порцию сжатого газа. К нему в точке  $O'$  присоединяется и тот газ, который охладился в результате дросселирования. До этого он, проходя через теплообменник  $E_2$ , тоже охлаждал встречный газовый поток.

Из приведенного краткого описания видно, что охлаждение в детандере используется для предварительного охлаждения перед дросселированием.

В первой машине Клода детандер представлял собой поршневую машину. Работу, которую в ней совершает сжатый газ, можно использовать для облегчения работы компрессора, для принудительной смазки машины и т. д.

Условия, характерные для машины Клода (ожижающей воздуха), примерно таковы: давление на выходе из компрессора 40 атм, температура на входе в детандер (т. е. после охлаждения в теплообменнике  $E_1$ ) 200 К; температура после расширения в детандере 110 К при давлении в 1 атм.

Существует много различных по конструкции машин типа Клода для сжижения воздуха. Одной из самых интересных является машина П. Л. Капицы, в которой поршневой детандер заменен турбиной (*турбодетандер*). Другой особенностью этой машины является низкое давление, под которым газ поступает в детандер. Оно равно лишь 6,5 атм. Зато в этой машине почти весь газ (а не 80%, как в машине Клода) проходит через детандер. В результате расширения в турбодетандере газ охлаждается до 86 К и сжижает ту часть газа, которая миновала детандер. Получившаяся жидкость находится под повышенным давлением и дросселируется через соответствующий вентиль к более низкому давлению.

Расширение в детандерах (исключительно поршневых) используется также в машинах для сжижения водорода и гелия. Первая детандерная машина для сжижения гелия также была построена П. Л. Капицей (1934 г.). Она была рассчитана на предварительное охлаждение гелия не жидким водородом, а *жидким азотом*. Недостающее охлаждение создавалось расширением в детандере. Самое ожижение газа производилось дросселированием.

При использовании детандеров в гелиевых ожижительных машинах возникает острая проблема смазки, так как при тех низких температурах, которые создаются в таких машинах, все смазочные средства твердеют. В детандере П. Л. Капицы смазкой служил сам гелий, для которого между поршнем и цилиндром оставлялся зазор около 0,05 мм. Впоследствии Коллинз (1947 г.) построил детандерную машину для сжижения гелия, усовершенствовав детандер П. Л. Капицы (зазор в детандере Коллинза не превышает 10 микрон). Машина Коллинза снабжена двухступенчатым детан-

дером и может работать без предварительного охлаждения гелия. Производительность машины сравнительно велика — до 10 литров в час, а с предварительным охлаждением жидким азотом — до 30 литров в час.

### § 115. Некоторые свойства сжиженных газов

Сжиженные газы, о которых шла речь выше, — азот, кислород, водород и гелий, — позволяют получить низкие температуры в интервалах температур, простирающихся от температур их кипения под атмосферным давлением до температур их отвердевания, до которого их можно довести, откачивая пары над ними (исключение составляет гелий, не твердеющий ни при каком охлаждении). В твердом состоянии эти газы не могут служить хладагентами, так как трудно создать надежный тепловой контакт между ними и охлаждаемыми телами.

Таблица 18

Термодинамические параметры некоторых сжиженных газов

	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	He <sup>4</sup>
Температура кипения под давлением 1 атм, К	77,32	90,12	20,39	4,21
Температура отвердевания, К	63,14	54,36	14,04	не твердеет
Упругость пара при температуре отвердевания, мбар	129	1,50	75,8	—
Плотность при температуре кипения при 1 атм, кг/м <sup>3</sup>	800	1150	71	125
Теплота испарения при температуре кипения при 1 атм, кДж/кг	200	212,8	456,2	23
Плотность в твердом состоянии, кг/м <sup>3</sup>	1026	1425	80	—

В табл. 18 приведены данные, показывающие, какие именно интервалы температур перекрываются этими сжиженными газами. Там же приведены и некоторые другие сведения о них. Из таблицы видно, что сжиженные газы позволяют непосредственно получать низкие температуры в следующих интервалах:

63,14—77,32 К — жидкий азот,

54,36—90,12 К — жидкий кислород,

14,04—20,39 К — жидкий водород,

0,7—4,21 К — жидкий гелий (0,7 К — наинизшая температура, достигаемая откачкой паров жидкого гелия He<sup>4</sup>).

С помощью этих сжиженных газов могут быть получены и любые промежуточные температуры, хотя это требует применения особых, иногда весьма сложных устройств.

Устройства эти, служащие для проведения исследований как внутри, так и вне приведенных выше температурных интервалов, называются *криостатами*. Они позволяют не только получить любую нужную температуру, но и поддерживать ее во время исследования постоянной. Они снабжаются также тем или иным термометром для измерения температуры.

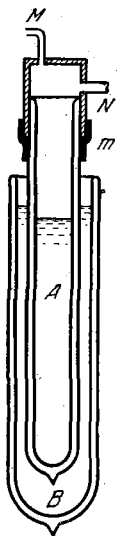


Рис. 143.

На рис. 143 показан простейший криостат для исследований в области гелиевых температур.

Он состоит из двух, помещенных один в другой сосудов Дьюара — внутреннего А и внешнего В. Первый из них наполняется жидким гелием, второй — жидким азотом. Такое азотное «окружение» необходимо для уменьшения подвода тепла извне, что позволяет замедлить испарение и продлить тем самым «срок службы» налитого жидкого гелия. Внутренний сосуд вакуумно плотно закрывается крышкой (уплотнение обеспечивается резиновой манжетой *m*, охватывающей крышку и сосуд). Трубка *N* в крышке служит для откачки паров гелия, что позволяет изменять его температуру. Поддерживая упругость паров постоянной (с помощью особого устройства вне криостата, не показанного на рисунке), можно поддерживать постоянной и температуру жидкости. Манометр (также не показанный на рисунке), присоединенный к криостату через трубку *M*, служит для измерения упругости паров, а по ней судят о температуре жидкости. Исследуемое тело, помещаемое в жидкий гелий, крепится к крышке тонкостенными трубками из материала, плохо проводящего тепло.

## § 116. Сверхнизкие температуры

Данные, приведенные в табл. 18, показывают, что сжиженные газы позволяют получить температуры вплоть до 4,21 К (жидкий гелий).

Если заставить жидкий гелий кипеть под пониженным давлением (для этого нужно откачивать пары над ним), то его температуру можно понизить примерно до 1 К. Рекордно низкая температура, полученная таким образом, равна 0,69 К. Дальнейшее понижение температуры жидкого гелия откачкой его паров оказывается практически невозможным, так как упругость паров гелия в этой области температур становится очень малой. Если при 0,7 К упругость паров гелия равна  $2,2 \cdot 10^{-3}$  мм рт. ст., то при 0,5 К она становится равной  $1,6 \cdot 10^{-5}$ , а при 0,3 К —  $3,2 \cdot 10^{-10}$  мм рт. ст. Имея в виду легкость, с какой испаряется жидкий гелий (теплота испарения 23 кДж/кг), ясно, что насосы не могут «успевать» откачивать пары до столь малых давлений.

Поэтому для получения еще более низких температур (их называют сверхнизкими) используется другой способ — так называемый *магнитный метод охлаждения*. Сущность его легко понять из второго начала термодинамики.

В качестве хладагента в этом методе используется особый вид веществ — так называемые парамагнитные соли. Это сложные химические соединения, примером которых может служить соль  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  (железоаммониевые квасцы). Вещества эти замечательны тем, что каждая их молекула обладает магнитным моментом, т. е. ведет себя как свободный маленький постоянный магнит. В обычных условиях, т. е. в отсутствие магнитного поля, эти микроскопические магнетики ориентированы совершенно беспорядочно из-за тепловых движений, в которых участвуют молекулы соли (рис. 144, а). С этим магнитным беспорядком, так же как с беспорядком тепловым, связана определенная энтропия.

Если поместить парамагнитное вещество в магнитное поле, то магнитные моменты частично повернутся в направлении поля, так что в их расположении появится некоторый порядок (рис. 144, б). Этот процесс называется намагничиванием. Значит, магнитное поле приводит к тому, что степень беспорядка (магнитного) уменьшается. Уменьшается поэтому и связанная с ним энтропия.

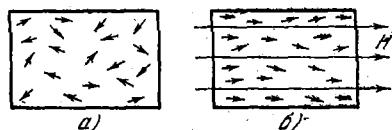


Рис. 144.

Представим себе теперь, что парамагнитное вещество намагничивается в *адиабатных условиях* (обратимым образом). Энтропия в этом случае остается, как мы знаем, постоянной. Но так как магнитная часть энтропии при намагничивании уменьшается, то тепловая часть должна соответственно увеличиваться, т. е. должна повыситься температура. Наоборот, если предварительно намагниченный образец *адиабатно* размагнитить, то он должен охладиться: вызванное размагничиванием увеличение магнитного беспорядка, а значит, и связанной с ним энтропии должно скомпенсироваться уменьшением тепловой части энтропии, что и происходит при охлаждении. Размагничивание играет в магнитном методе такую же роль, какую при охлаждении газа играет его расширение.

Опыт с магнитным охлаждением ставится так: сначала парамагнитную соль охлаждают с помощью жидкого гелия до возможно более низкой температуры. Затем, не прерывая контакта соли с жидким гелием, ее намагничивают в возможно более сильном магнитном поле. Выделяющееся при этом тепло поглощается жидким гелием, так что намагничивание производится в изотермических условиях. После этого соль изолируют от жидкого гелия и размагничивают ее (адиабатно), удаляя из магнитного поля.

В результате соль оказывается охлажденной. Этим способом удается получить рекордно низкие температуры — порядка ста тысячных долей градуса.

Полученная таким образом охлажденная соль используется для охлаждения других исследуемых тел. Существуют различные способы создания теплового контакта между солью и исследуемыми образцами.

### § 117. Свойства вещества при низких температурах

При низких температурах, когда интенсивность тепловых движений оказывается ослабленной, должны, конечно, наблюдаться существенные изменения свойств вещества. Однако при рассмотрении этих изменений нужно прежде всего установить, какие именно температуры должны считаться низкими. Нетрудно видеть, что по отношению к разным веществам и для различных свойств этих веществ «низкими» должны считаться совершенно различные температуры. Так, например, если речь идет о свойствах жидкостей, то ясно, что для них не имеет смысла говорить о температурах более низких, чем температура их отвердевания  $T_{\text{отв}}$  (об исключительном случае жидкого гелия см. ниже). Для воды, например, комнатная температура может считаться весьма низкой, так как отношение ее к  $T_{\text{отв}}$  мало отличается от единицы.

Нет возможности описать здесь сколько-нибудь подробно все особенности поведения веществ при низких температурах. Поэтому ограничимся лишь некоторыми общими замечаниями о низкотемпературных явлениях и о свойствах различных классов веществ в этих условиях.

При самых низких температурах — тех, которые получаются с помощью жидкого гелия («гелиевые» температуры) и тем более магнитным способом, — тепловые движения оказываются настолько ослабленными, что они во многих случаях не играют большой роли. Благодаря этому как бы вскрываются те сложные взаимодействия между атомами и молекулами, которые обусловлены их строением и которые при более высоких температурах полностью или частично маскируются влиянием тепловых движений. А так как атомы и молекулы состоят из частиц, подчиняющихся законам квантовой механики, то при температурах, близких к абсолютному нулю, квантовые эффекты становятся весьма заметными, а некоторые явления имеют чисто квантовый характер. С одним из таких явлений мы познакомимся в конце этой главы.

**Газы при низких температурах.** При обычных температурах и давлениях газы с большой точностью могут считаться идеальными. Это значит, что молекулы газа ведут себя так, как будто они совершенно не взаимодействуют между собой, и поэтому каждой молекуле приписывается только кинетическая энергия тепловых движений.

В действительности, однако, взаимодействие между частицами всегда существует и молекулы газа на самом деле обладают не только кинетической, но и потенциальной энергией, обусловленной силами взаимодействия и зависящей от их взаимных расстояний. Но при высоких температурах, когда кинетическая энергия молекул велика, потенциальной энергией можно по сравнению с ней пренебречь и считать газ идеальным. При низкой же температуре относительная роль потенциальной энергии возрастает, что и вызывает отклонения свойств газов от идеальности.

Закон соответственных состояний (§ 70), основанный на приведенном уравнении Ван-дер-Ваальса

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

позволяет сразу определить, является ли данная температура высокой или низкой для того или иного вещества. Низкими, очевидно, должны считаться температуры, при которых  $\theta = T/T_k$  близко к единице или меньше единицы.

Так, например, для паров воды ( $T_k = 647,1$  К) комнатная температура ( $T = 290$  К) — это очень низкая температура, потому что

$$\frac{T}{T_k} = \frac{290}{647,1} = 0,45.$$

Ее можно считать низкой и для ксенона ( $T_k = 289,1$  К):

$$\frac{T}{T_k} = \frac{290}{289,1} \approx 1.$$

Но для кислорода ( $T_k = 154,2$  К) комнатная температура должна уже считаться высокой, так как  $\theta$  значительно больше единицы:

$$\frac{T}{T_k} = \frac{290}{154,2} = 1,88.$$

Сложность сил взаимодействия между молекулами газа приводит к тому, что при низких температурах уравнение Ван-дер-Ваальса оказывается недостаточно точным. Как было указано в гл. V, при температурах вблизи и ниже критической лучше всего согласуется с опытом уравнение состояния в виде ряда (для 1 моля)

$$p = \frac{RT}{V} \left(1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \dots\right), \quad (117.1)$$

в котором силы взаимодействия находят свое отражение в зависящих от температуры *вириальных коэффициентах*  $B$ ,  $C$  и т. д.

Первый член ряда соответствует отсутствию сил взаимодействия: если ограничиться этим членом, то, как видно из уравнения



(117.1), мы получим уравнение состояния идеального газа. Второй вириальный коэффициент  $B$  отражает такие взаимодействия, в которых участвуют две сближающиеся молекулы (*парное взаимодействие*), третий учитывает взаимодействия, связанные с одновременным сближением трех частиц, и т. д.

Если давление газа не слишком велико, то играет роль только второй член ряда, т. е. второй вириальный коэффициент, так как вероятность встречи (столкновения) трех частиц (тем более четырех и больше) может стать заметной только при больших плотностях газа. Точное вычисление второго вириального коэффициента может быть произведено только с учетом строения атомов и квантовых законов.

Как упоминалось в гл. V, при определенных приближениях уравнение (117.1) переходит в уравнение Ван-дер-Ваальса.

При самых низких температурах только два вещества — водород и гелий — могут находиться в газообразном состоянии с заметным давлением. Все прочие газы при значительно более высоких температурах твердеют, а упругости их паров становятся ничтожно малыми. Но в обоих «низкотемпературных» газах обнаруживаются заметные квантовые эффекты. Строго говоря, низкие критические температуры водорода и гелия сами по себе являются квантовыми эффектами.

**Жидкости при низких температурах.** Область существования жидкого состояния ограничена критической точкой со стороны высоких и точкой отвердевания со стороны низких температур (последняя зависит от давления — см. гл. IX). Изменения свойств жидкостей при переходе к низким температурам (близким к точке отвердевания) сводятся к росту коэффициента поверхностного натяжения и к сильному увеличению коэффициента внутреннего трения. У некоторых веществ рост вязкости приводит даже к тому, что жидкость приобретает некоторые признаки твердого тела и прежде всего способность сохранять не только объем, но и форму.

Как уже упоминалось, при самых низких температурах наблюдаются некоторые специфические квантовые явления, которые нельзя считать результатом постепенного изменения свойств вещества с понижением температуры. Явления эти возникают скачком при вполне определенной температуре и не имеют аналогов при высоких температурах. Мы имеем в виду явления сверхпроводимости и сверхтекучести. Первое из них заключается в скачкообразном исчезновении электрического сопротивления в металлах и наблюдается у довольно большого числа чистых металлов и сплавов. Второе относится к одному-единственному в природе веществу — жидкому гелию.

В следующем параграфе мы расскажем об этом необычном свойстве жидкого гелия и о связанных с ним явлениях.

## § 118. Жидкий гелий

Жидкий гелий замечателен прежде всего тем, что это самая холодная жидкость в природе. Обычный гелий ( $\text{He}^4$ ), состоящий из атомов с атомным весом 4, имеет критическую температуру 5,25 К. Следовательно, в жидком состоянии он может существовать только ниже этой температуры. Под давлением в 1 атм он кипит при 4,21 К. Еще более низкую критическую температуру имеет редкий изотоп гелия с атомным весом 3 ( $\text{He}^3$ ). Она равна 3,35 К, а под давлением своих паров, равным 1 атм, жидкий  $\text{He}^3$  кипит при 3,195 К.

Все другие вещества уже при значительно более высоких температурах переходят в твердое состояние. Жидкий же гелий не твердеет и при температурах, еще более близких к абсолютному нулю, и все указывает на то, что и при абсолютном нуле нормальным состоянием гелия является жидкое состояние. Это, однако, не значит, что гелий вообще не может быть твердым. Но в твердое состояние он может быть переведен только под повышенным давлением, тем более высоким, чем выше температура. Даже при абсолютном нуле для кристаллизации гелия потребовалось бы давление в 25,27 атмосфер.

Наиболее важной особенностью жидкого гелия является существование двух его модификаций, переходящих одна в другую при 2,186 К (при этой температуре переход происходит при давлении паров в одну атмосферу; под повышенным давлением температура перехода более низкая). Эти две модификации называются  $\text{He I}$  и  $\text{He II}$ . Точка перехода  $\text{He I} - \text{He II}$  обычно называется  $\lambda$ -точкой. Название это принято из-за вида кривой температурной зависимости теплоемкости жидкого гелия, напоминающей букву  $\lambda$  (рис. 145). Скачок теплоемкости в точке перехода является важной чертой этого перехода, отличающей его от таких, например, превращений, как парообразование или плавление, которые не сопровождаются скачком теплоемкости, но при которых выделяется скрытая теплота (см. гл. IX). Переход  $\text{He I}$  в  $\text{He II}$  происходит без выделения или поглощения скрытой теплоты.

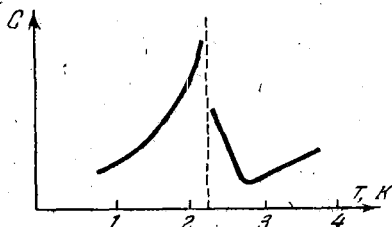


Рис. 145.

Жидкий  $\text{He I}$ , т. е. жидкий гелий выше  $\lambda$ -точки, обладает нормальными для сжиженных газов свойствами, если не считать его очень низкой температуры. Внешне это бесцветная жидкость, бурно кипящая с обильным выделением пузырьков. Плотность жидкого гелия около 0,12 г/см<sup>3</sup>. Низкотемпературная же модификация жидкого  $\text{He II}$  по своим свойствам резко отличается как

от He I, так и от всех других жидкостей в природе. Даже внешне жидкий He II резко отличается от He I тем, что тотчас после понижения температуры ниже  $\lambda$ -точки прекращается бурное кипение и образование пузырьков. О причинах этого явления будет сказано ниже.

**Жидкий гелий II. Сверхтекучесть.** Самой разительной особенностью жидкого He II является сверхтекучесть. Это свойство, которым ни одно другое вещество (не исключая и легкого изотопа гелия) не обладает, заключается в том, что жидкий He II при своем течении через тонкие капилляры, щели и т. д. не испытывает никакого трения. Течение жидкого He II происходит так, как будто бы вязкость его равна нулю (П. Л. Капица, 1940 г.).

Как известно, вязкость (внутреннее трение) связана с переносом количества движения (импульса) от одного слоя движущейся жидкости или газа к другому. Этот процесс происходит при столкновении молекул, совершающих тепловые движения при одновременном упорядоченном движении всей жидкости или газа как целого.

Жидкий He I, как и всякая другая жидкость, обладает вязкостью, хотя и очень малой, не больше, чем у газообразного гелия (около  $2 \cdot 10^{-5}$  пуаз). Течение He I происходит таким же образом, как и течение обычных жидкостей. Но при переходе через  $\lambda$ -точку вязкость гелия внезапно уменьшается по крайней мере в миллион раз и становится меньше  $10^{-11}$  пуаз, т. е. практически равной нулю (напомним, что вязкость воды равна  $10^{-2}$  пуаз). Это значит, что жидкий He II может свободно протекать через самые тонкие капилляры, щели и отверстия, непроницаемые даже для газа. И именно в самых тонких капиллярах течение жидкого He II характеризуется закономерностями, коренным образом отличающимися от законов течения обычных жидкостей.

У обычных жидкостей скорость течения определяется, как известно, уравнением Пуазейля

$$V = \frac{\pi r^4 \Delta p}{8\eta l},$$

где  $V$  — объем жидкости, протекающей за 1 с через сечение трубки,  $\Delta p$  — перепад давления,  $l$  и  $r$  — длина и радиус трубки,  $\eta$  — вязкость жидкости. Скорость течения, следовательно, при данной вязкости растет с увеличением  $\Delta p$  и падает с ростом  $l$ .

Скорость же течения жидкого He II в тонких капиллярах ( $10^{-4}$ — $10^{-5}$  см) от разности давлений и от длины капилляра вообще не зависит, а с увеличением толщины капилляра скорость не растет, а уменьшается. Это и показывает, что движение He II в таких капиллярах является вполне безвязкостным. Существует, однако, определенная скорость течения, так называемая *критическая скорость*, выше которой начинают действовать силы трения и движение становится вязким. Величина критической скорости растет с пони-

жением температуры и только при самых низких температурах становится постоянной величиной.

В широких капиллярах («широкими» для жидкого He II являются капилляры шире  $10^{-3}$  см) течение жидкого He II происходит несколько иначе. Здесь нет определенной критической скорости, выше которой появляются силы трения. Скорость течения в широких капиллярах пропорциональна разности давлений. Это означает, что если в узких капиллярах силы трения вплоть до критической скорости вовсе отсутствуют, то в широких такие силы почти при всех скоростях существуют, но они достаточно малы, чтобы не препятствовать росту скорости с увеличением разности давлений. В широких капиллярах, следовательно, нет вполне безвязкостного течения He II. Однако и здесь закономерности течения сильно отличаются от обычных.

Удивительное свойство сверхтекучести, наблюдающееся у He II, нельзя объяснить с помощью обычных представлений о жидком состоянии вещества. Ведь эти представления относятся к обычным молекулярным системам, в которых тепловые движения играют очень большую роль. Жидкий же гелий существует только при самых низких температурах, когда энергия тепловых движений становится очень малой. Неудивительно, что в этих условиях могут происходить явления, которые при более высоких температурах не наблюдаются. Свойство сверхтекучести, как, впрочем, и все другие явления, происходящие при температурах, близких к абсолютному нулю, оказалось квантовым эффектом, т. е. явлением, которое может быть объяснено только квантовой механикой. Такое объяснение было дано в 1941 г. Л. Д. Ландау.

Сущность теории Л. Д. Ландау заключается в следующем.

При абсолютном нуле жидкий гелий, как и всякое другое вещество, находится в состоянии, в котором энергия (и импульс) его атомов не может измениться. Поэтому при движении относительно какого-нибудь тела, например стенки капилляра (или, что то же, при движении тела относительно жидкости), жидкость не может увеличить свой импульс или энергию (возбудиться), если скорость этого относительного движения меньше некоторой критической. Ясно, что жидкость, частицы которой не могут обмениваться импульсом с другими атомами, не обладает вязкостью, является сверхтекучей.

При температуре же, отличной от абсолютного нуля, жидкий гелий возбуждается, но происходит это так, как будто бы возбуждается только часть жидкости. Остальная же часть остается невозбужденной, т. е. остается в таком же состоянии, в каком она была бы при абсолютном нуле. Таким образом, при всех температурах выше абсолютного нуля и ниже  $\lambda$ -точки жидкий гелий представляет собой как бы смесь двух компонент — возбужденной и невозбужденной. Первая обладает, а вторая не обладает вязкостью. Каждая

из компонент обладает своей плотностью, но на опыте измеряется, конечно, полная плотность жидкости. Если обозначить плотность нормальной компоненты  $\rho_n$ , сверхтекучей  $\rho_s$ , а суммарную плотность через  $\rho$ , то, зная температурную зависимость  $\rho$  и одной из составляющих  $\rho_n$  или  $\rho_s$ , можно определить и эти последние.

Опытным путем можно, как оказывается, определить отношение  $\frac{\rho_n}{\rho} = f(T)$ . Поэтому, зная  $\rho$  и  $\frac{\rho_n}{\rho}$  и полагая, что  $\rho = \rho_n + \rho_s$ , можно вычислить значения  $\rho_n$  и  $\rho_s$  и их зависимость от температуры. Очевидно, что при изменении температуры от абсолютного нуля до  $\lambda$ -точки значение  $\rho_n$  изменяется от нуля до  $\rho$ , а  $\rho_s$  — от  $\rho$  до нуля: при абсолютном нуле вся жидкость сверхтекучая, а выше  $\lambda$ -точки вся она нормальная, вязкая. С этой точки зрения переход He I — He II состоит в том, что в нормальном жидком гелии появляется сверхтекучая компонента, количество которой с дальнейшим понижением температуры возрастает. Жидкий гелий — вещество, которое фактически можно наблюдать как бы в условиях абсолютного нуля (который, как мы знаем, недостижим). И это — единственное такое вещество в природе.

Описанная только что картина жидкого He II позволяет понять те особенности течения этой жидкости через капилляры, о которых было рассказано выше.

В самом деле, течение жидкого гелия через капилляры осуществляется, конечно, обеими компонентами жидкости. Но нормальная компонента испытывает при этом действие силы трения, на сверхтекучую же компоненту такая сила не действует. Чем уже капилляр, тем меньше участие нормальной компоненты, испытывающей в таких капиллярах наибольшее трение. В самых узких капиллярах нормальная компонента практически в течении участвовать не может и оно оказывается безвязкостным. В широких же капиллярах роль нормальной компоненты становится более заметной и вполне безвязкостное течение уже не может наблюдаться. Однако благодаря присутствию сверхтекучей компоненты обычные законы гидродинамики все же не выполняются и в этом случае.

В последнее время экспериментально установлено, что явление сверхтекучести наблюдается и в жидком He<sup>3</sup>. Но это вещество становится сверхтекучим лишь при температуре в несколько милликельвинов.

**Тонкие пленки в жидком гелии II.** В тесной связи с описанным свойством сверхтекучести жидкого гелия находится другое явление — образование тонкой движущейся пленки жидкого He II на поверхности всякого твердого тела, соприкасающегося с ним.

Явление это заключается в том, что когда какое-нибудь тело частично погружено в жидкий He II, причем верхняя часть тела имеет более высокую температуру, чем жидкость, то вдоль непогруженной части поднимается тонкая пленка жидкости и доходит

до той части поверхности тела, где температура выше  $\lambda$ -точки. Здесь большая часть пленки испаряется. Разумеется, такая пленка образуется и на стенках самого сосуда, в котором хранится He II, выше его уровня. Заметим, что эта пленка увеличивает площадь поверхности, с которой происходит испарение жидкого гелия, и затрудняет откачку его паров.

Как уже указывалось, пленка жидкого гелия подвижна и движется она в ту сторону, где температура выше. Если же поверхность тела на всем своем протяжении имеет одинаковую температуру (ниже  $\lambda$ -точки), то непогруженная часть поверхности покрывается неподвижной пленкой.

Интересными примерами образования и движения пленки He II могут служить опыты, схематически изображенные на рис. 146.

Если погрузить в жидкий He II пустую пробирку так, как это показано на рис. 146, а, то на наружной стенке пробирки образуется пленка жидкости. Двигаясь вверх по стенке, она проникает внутрь пробирки, и в конце концов жидкость наполняет пробирку, так что уровни жидкости в пробирке и в сосуде, в который она погружена, оказываются одинаковыми.

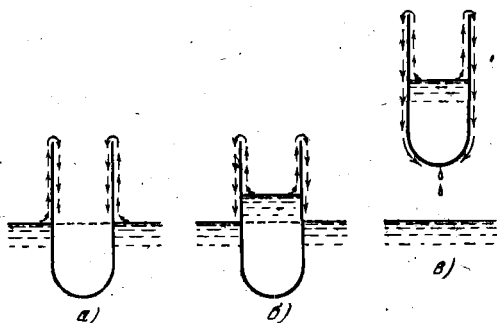


Рис. 146.

Если, наоборот, в резервуар погружена пробирка, в которой уровень жидкого гелия выше, чем в самом резервуаре, то жидкий гелий, двигаясь по пленке, образующейся на внутренней поверхности пробирки, вытекает из нее, пока не выравняются уровни жидкости в пробирке и вне ее (рис. 146, б).

Наконец, если пробирку с жидким гелием подвесить над уровнем жидкости в резервуаре (рис. 146, в), то, благодаря пленке, гелий будет переходить по стенкам пробирки и каплями стекать в резервуар, пока весь гелий не вытечет из пробирки. Благодаря пленке, следовательно, жидкий гелий не может храниться в открытом сосуде, все части которого находятся при температуре ниже  $\lambda$ -точки.

Толщина пленки, как показали измерения, равна приблизительно  $2 \cdot 10^{-6}$  см, т. е. около 100 атомных слоев (А. Кикоин и Б. Лазарев, 1939 г.).

Интересно, что зависимость скорости течения жидкого He II по пленке от температуры имеет такой же вид, как и для скорости течения в узких капиллярах. Так же, как и для этого последнего,

скорость движения в пленке не зависит от разности высот. Наконец, для течения по пленке, так же как для течения через узкие капилляры, существует определенная критическая скорость, выше которой течение перестает быть безвязкостным. Все это позволяет считать, что течение жидкого гелия в узких капиллярах не является объемным, а происходит главным образом в пристенном слое и именно это течение и осуществляется сверхтекучей компонентой жидкого He II.

Явление образования пленок жидкости само по себе не является исключительным свойством жидкого He II. Многие другие жидкости также образуют такие пленки (керосин является наиболее известным примером). Причиной их образования являются силы взаимодействия между частицами жидкости и твердого тела. Но в обычных жидкостях вязкость препятствует образованию и движению пленок. В гелии же, благодаря сверхтекучести, пленка легко образуется и беспрепятственно движется. Таким образом, пленочные явления в жидком He II — это следствие главной его особенности — сверхтекучести.

**Термомеханический эффект в жидком гелии II.** Мы уже отмечали, что движение жидкого гелия в пленке происходит при наличии разности температур и притом в направлении более высокой температуры. Это движение, как оказывается, является частным случаем так называемого *термомеханического эффекта*, который состоит в том, что когда в тонком капилляре с жидким гелием существует поток тепла, то в направлении, противоположном этому потоку, возникает поток жидкости.

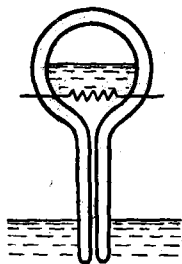


Рис. 147.

Это явление легко наблюдать, например, в простом устройстве, схематически показанном на рис. 147. Сосуд с нагревателем внутри, снабженный капилляром, погружен в ванну с жидким гелием (на рис. 147 сосуд изображен закрытым сверху, но он может быть и открытым). При отсутствии тока в нагревателе уровни жидкости в сосуде и вне его одинаковы. Но при включении тока в нагреватель создается поток тепла через гелий в капилляре, направленный к жидкости в ванне. Навстречу ему возникает поток жидкого He II, и в результате уровень жидкости в сосуде повышается.

Особенно ярко термомеханический эффект проявляется в так называемом явлении *фонтанирования*. Соответствующее устройство для его наблюдения изображено на рис. 148. Оно представляет собой узкую длинную капиллярную трубку, нижняя часть которой расширена и полностью заполнена мелким темным порошком (например, наждачным). Трубка погружена в жидкий He II, как показано на рис. 148. Если направить на нижнюю широкую

часть трубки пучок света, так чтобы порошок нагрелся, то тепло через жидкий гелий, заполняющий тончайшие каналы между частицами порошка, передается наружному гелию. Тогда в обратном направлении из ванны в трубку устремляется жидкий гелий и выходит в виде фонтана из ее верхнего открытого конца. Этот своеобразный гелиевый насос может поднимать жидкость на высоту до 30 см.

Термомеханический эффект может наблюдаться и в таком устройстве, в котором роль тонкого капилляра играет пленка  $\text{He II}$ . Такой прибор показан на рис. 149.

Открытый цилиндрический сосуд, снабженный электрическим нагревателем, погружается в гелиевую ванну. Благодаря пленке он быстро наполняется жидким гелием, так что уровни жидкости

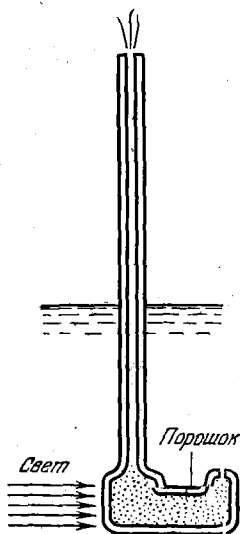


Рис. 148.

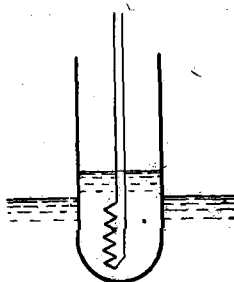


Рис. 149.

в сосуде и вне его выравниваются. Если теперь пропустить через нагреватель электрический ток, то вдоль по пленке к наружному гелию пойдет поток тепла, а в противоположном направлении возникнет поток жидкости. В результате уровень жидкости в сосуде повысится.

Только что описанное удивительное явление также может быть объяснено свойством сверхтекучести жидкого  $\text{He II}$ . В самом деле, нагревание жидкого  $\text{He II}$  приводит к обеднению нагреваемой части сверхтекучей компонентой. Поэтому по обе стороны капилляра или пленки образуется разность концентраций этой компоненты. Поскольку вязкость ее равна нулю, то через капилляр или пленку происходит выравнивание концентраций.

Термомеханический эффект, таким образом, несколько напоминает явление осмоса, причем капилляр или пленка играют роль полупроницаемой перегородки.



**Механотермический эффект.** Наряду с только что описанным термомеханическим эффектом существует и обратный ему эффект, который можно назвать *механотермическим* (или *механокалорическим*) эффектом. Он заключается в том, что если по капилляру или по пленке течет жидкий  $\text{He II}$ , то в направлении, обратном этому *потoku жидкости*, возникает *поток тепла*. Вследствие этого появляется разность температур между той частью жидкости, откуда гелий вытекает, и той, куда он втекает. Явление это можно наблюдать, например, в приборе, показанном на рис. 150.

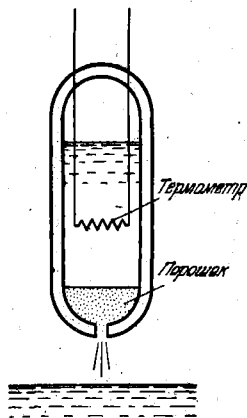


Рис. 150.

Закрытый (за исключением небольшого отверстия) сосуд, снабженный термометром сопротивления, погружается в резервуар с жидким  $\text{He II}$ . Через множество тончайших капилляров в порошке, закрывающем отверстие в нижней части сосуда, жидкий гелий проникает в сосуд и наполняет его до уровня жидкости в резервуаре. Если теперь приподнять сосуд над жидкостью в резервуаре, то жидкий гелий будет вытекать из сосуда через тонкие каналы в порошке. При этом термометр показывает повышение температуры жидкого гелия в верхней части сосуда. Это объясняется тем, что через тонкие каналы протекает главным образом сверхтекучая ком-

понента, т. е. та часть жидкости, которая не обладает энтропией и, значит, находится в условиях абсолютного нуля.

Очевидно, что если измерять температуру там, куда попадает вытекающий гелий, то окажется, что в этом месте температура понижается. Таким образом, «процеживание» жидкого гелия через тонкие капилляры может, по крайней мере принципиально, служить методом получения температур более низких, чем температура жидкого гелия.

Механотермический эффект в термодинамическом отношении, очевидно, обратен термомеханическому.

**Теплопроводность жидкого гелия II.** Теплопроводность относится к числу тех свойств жидкого гелия, которые в  $\lambda$ -точке претерпевают резкое изменение. Жидкий  $\text{He I}$  по своей теплопроводности (как и по вязкости) сходен с газами, и не только по численному значению коэффициента теплопроводности, но и потому, что для жидкого гелия, как и для газов, справедливо соотношение

$$\frac{\kappa}{\eta} = c_V,$$

где  $\kappa$  — коэффициент теплопроводности,  $\eta$  — коэффициент вязкости и  $c_V$  — удельная теплоемкость при постоянном объеме.

Но при переходе через  $\lambda$ -точку теплопроводность жидкого гелия внезапно возрастает приблизительно в  $5 \cdot 10^6$  раз, так что теплопроводность жидкого гелия оказывается в сотни раз больше, чем у лучших металлических проводников тепла. Жидкий He II, следовательно, не только сверхтекуч, но и «сверхтеплопроводен».

Однако легко видеть, что наблюдаемая теплопроводность вовсе не является теплопроводностью в обычном смысле этого слова и что перенос тепла в жидком He II осуществляется более сложным, чем теплопроводность, механизмом. В самом деле, для переноса тепла необходима, как мы знаем, разность температур. Но в жидком He II при наличии разности температур возникает поток сверхтекучей компоненты, направленный против потока тепла (термомеханический эффект). Передача тепла в жидком He II поэтому непременно сопровождается переносом массы жидкости, чего при обычной теплопроводности, конечно, не происходит. Значит, теплопередача в жидком гелии осуществляется не столько теплопроводностью, сколько своеобразной конвекцией особыми потоками жидкости.

Существование таких потоков при переносе тепла было очень наглядно показано в опытах П. Л. Капицы (1941г.). Один из таких опытов схематически показан на рис. 151.

Небольшой стеклянный сосуд с впаянными нагревателем и термометром заканчивается в нижней своей части тонкой трубкой. Сосуд помещается в сосуд Дьюара с жидким гелием, а напротив конца трубки помещается легкое крылышко на тонком подвесе: На нити подвеса укреплено зеркальце, позволяющее наблюдать за закручиванием нити.

При пропускании тока через нагреватель и нагреве жидкости наблюдается поворот крылышка вместе с нитью подвеса. Это означает, что оно испытывает действие силы, которая может исходить только от струи жидкости, выходящей из трубки. Струя эта состоит, очевидно, из нормальной компоненты жидкого He II, так как сверхтекучая компонента, неспособная изменять свой импульс, не может вызывать и силу.

Выходящая из сосуда струя нормальной компоненты должна, конечно, компенсироваться обратной струей сверхтекучей компоненты (протекающей, по-видимому, в пристенном слое трубки). Но эта струя, направленная в сторону источника тепла, на крылышко не действует и непосредственно не обнаруживается.

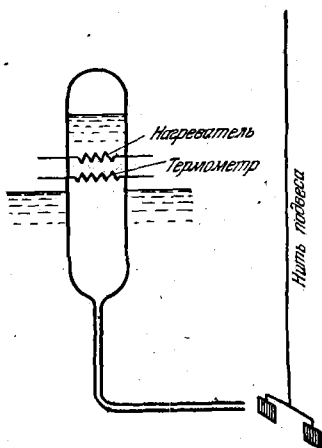


Рис. 151.

Таким образом, перенос тепла в жидком He II связан со сложными движениями в жидкости, и именно они обеспечивают необычайно высокую кажущуюся теплопроводность жидкого He II. Этими движениями, по-видимому, объясняется и прекращение видимого кипения жидкого гелия при переходе через  $\lambda$ -точку.

Естественно, что характер потоков жидкости, а значит и теплопередача в жидком He II должны зависеть от толщины капилляров, так как в очень тонких трубках возможно течение только сверхтекучей компоненты. Теплопередача должна зависеть также от скорости потоков, так как при скорости выше критической течение перестает быть безвязкостным даже для сверхтекучей компоненты.

## Глава IX

### ТВЕРДОЕ ТЕЛО

#### § 119. Введение

Для твердого тела характерна, как известно, способность сохранять не только объем, как это наблюдается у жидкости, но и форму. За одним-единственным исключением (гелий) все вещества при достаточно низких температурах переходят в твердое состояние. Это означает, что когда скорости тепловых движений частиц становятся малыми, силы взаимодействия между ними настолько ограничивают перемещения атомов, что тело приобретает способность сохранять свою форму и восстанавливать ее после того, как действие внешней силы изменит ее. Способность сохранять форму (упругость формы) является главным внешним отличием твердых тел от жидких и газообразных веществ. Наряду с этим твердые тела обладают многими другими свойствами, отличающими их от жидких тел. И отличия эти во многих отношениях более глубокие, чем те, что разделяют жидкости и газы.

Это, впрочем, относится не ко всем твердым телам. Существуют вещества, которые по признаку сохранения формы должны быть отнесены к твердым телам, но которые во всем остальном не отличаются от жидкостей. К числу таких веществ, называемых *аморфными* веществами, относятся стекло, различные смолы, пластмассы. Вещества этого типа ведут себя как жидкости с аномально большой вязкостью, благодаря которой они при обычных или низких температурах не могут течь. Однако при повышении температуры вязкость их уменьшается, они постепенно, как говорят, размягчаются и приобретают обычную для жидкостей способность течь.

В противоположность этому у «настоящих» твердых тел такое размягчение не происходит, хотя и они при повышении температуры переходят в жидкое состояние. Но происходит этот переход не при постепенном повышении температуры, а скачком, при вполне определенной для данного вещества температуре — температуре плавления. Это — одна из важных особенностей, отличающих «настоящие» твердые тела от аморфных. Эта и другие

особенности твердого состояния указывают на какие-то внутренние особенности в строении твердых тел, которых нет в жидких и аморфных телах.

Термодинамически состояние твердого тела, так же как жидкости и газа, определяется известными уже нам параметрами состояния — объемом, давлением и температурой. Для идеального газа уравнение, связывающее эти три параметра, т. е. уравнение состояния, было выведено достаточно строго на основе определенных предположений о свойствах и поведении газовых молекул. Для реальных газов и жидкостей точное уравнение состояния уже не могло быть получено из-за сложности учета сил взаимодействия между частицами. Здесь пришлось довольствоваться приближенными уравнениями, в частности уравнением Ван-дер-Ваальса. Неудивительно, что для объяснения и описания многих явлений в жидкостях эти уравнения не могут быть непосредственно использованы.

В случае твердых тел задача оказывается еще более трудной, и уравнение состояния для них в явном виде тоже не может быть написано.

Связь между параметрами состояния можно, однако, установить для отдельных конкретных задач опытным путем. Но полученные таким образом уравнения не носят универсального характера. Так, например, из опыта известна связь между объемом тела и его температурой при постоянном давлении, т. е. вид функции  $V = f(T)$ . Она описывает известное явление теплового расширения тел. Из опыта же известна связь между объемом тела и давлением при постоянной температуре:  $V = f(p)$ . Она описывает всевозможные деформации твердых тел под действием внешних сил. Законы термодинамики, справедливые, разумеется, и для твердых тел, позволяют найти и более сложные связи между параметрами состояния.

Однако, в силу чрезвычайного многообразия условий, в твердых телах нельзя составить такое универсальное уравнение, связывающее  $p$ ,  $V$  и  $T$ , которое могло бы дать для описания твердых тел то, что, например, уравнение Клапейрона дает для идеального газа.

Мы начинаем изучение свойств твердого тела с рассмотрения тех особенностей, которые отличают его от жидкости и газа, и тех свойств, которые являются следствием этих особенностей.

Сейчас можно считать установленным, что свойства твердых тел обусловлены главным образом тем, что атомы (или другие частицы) расположены в них не хаотически, как в жидких и газообразных веществах, а в определенном, характерном для каждого вещества порядке, причем в твердом теле такое упорядоченное расположение атомов простирается на весь объем тела (так называемый *дальний порядок*). Такие тела с правильным расположением частиц называются *кристаллическими*. Только они и должны счи-

таться твердыми телами. В аморфных же и, по-видимому, в жидких телах упорядоченное расположение частиц распространяется только на соседние атомы (так называемый *ближний порядок*).

Причиной перехода атомов к упорядоченному расположению при образовании твердого тела являются, разумеется, силы взаимодействия между ними. Поскольку образование кристалла при охлаждении происходит само по себе, атомы располагаются в кристалле так, чтобы их потенциальная энергия в поле сил взаимодействия была минимальна, а сама сила — равна нулю.

Природа сил взаимодействия между атомами хорошо известна. Это электрические силы притяжения и отталкивания положительно и отрицательно заряженных частиц (электронов и ядер), имеющих в каждом атоме. Силы эти очень сложны — уже потому, что здесь идет речь о взаимодействиях всех электронов и ядер всех атомов тела. Но дело даже не в множественности сил, а в том, что, как оказывается, классическая физика их вообще описать не может. Даже такой простой случай, как взаимодействие всего двух атомов в молекуле водорода, нельзя описать и объяснить на основе классической физики.

Решение задачи дает лишь квантовая механика, но это выходит за рамки нашего курса. Мы здесь заметим лишь, что зависимость

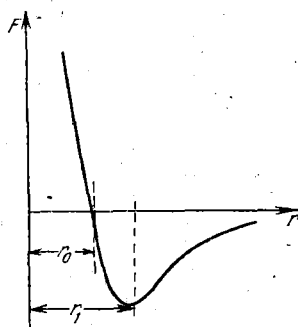


Рис. 152.

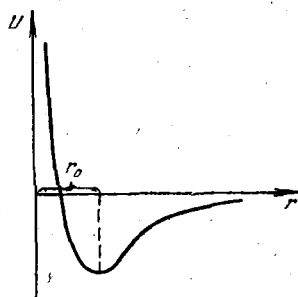


Рис. 153.

силы взаимодействия  $F$  двух атомов от расстояния  $r$  между ними имеет вид, представленный на рис. 152. На больших расстояниях атомы практически не взаимодействуют друг с другом, так что сила может считаться равной нулю. При уменьшении расстояния  $r$  возникает сила *притяжения* между атомами (отрицательный знак силы и означает, что она имеет характер силы притяжения). По абсолютному значению сила эта растет с уменьшением  $r$  вплоть до некоторого расстояния  $r_1$ . Затем сила уменьшается и при расстоянии  $r_0$  между атомами она становится равной нулю. При дальнейшем уменьшении  $r$  сила вновь появляется, но уже как сила *отталкивания*,

быстро растущая с уменьшением расстояния между атомами, стремясь к бесконечности при  $r \rightarrow 0$ .

Этой кривой  $F(r)$  соответствует похожая на нее кривая зависимости потенциальной энергии  $U$  взаимодействия атомов от  $r$ , представленная на рис. 153. Сходство кривых не должно удивлять, так как  $F$  и  $U$  связаны, как известно, соотношением

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

При расстоянии между атомами, равном  $r_0$ , когда сила взаимодействия равна нулю, потенциальная энергия проходит через минимум. Об атоме в таком положении принято говорить, что он находится на дне «потенциальной ямы». Ясно, что это — положение равновесия. Ведь равновесие частицы как раз и характеризуется тем, что сумма сил, приложенных к ней, равна нулю, а потенциальная энергия минимальна.

## § 120. Кристаллическая решетка

В кристаллах атомы или другие частицы, образующие кристаллы (ионы, молекулы), располагаются, как мы уже говорили, в правильном порядке. Одним из важных следствий такого порядка в расположении атомов является

неодинаковость свойств кристалла в различных направлениях, или, как такую неодинаковость обычно называют, *анизотропия*.

При правильном расположении атомов они вдоль различных направлений неизбежно размещаются с различной плотностью. Это ясно видно на рис. 154, на котором изображена одна из возможных схем расположения атомов в кристалле (об обозначениях, примененных на этой схеме, будет сказано ниже; см. стр. 411). Нужно только

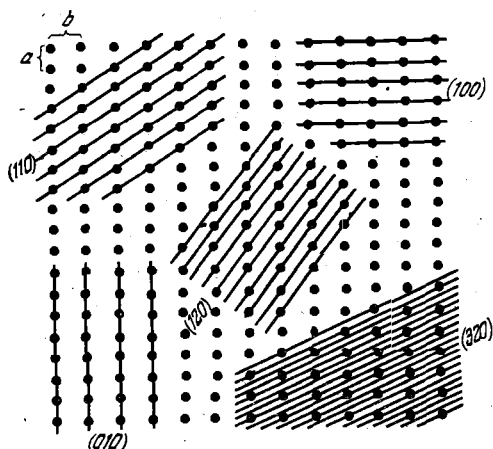


Рис. 154.

представить себе, что таким же образом атомы расположены и вне плоскости чертежа, образуя *пространственную решетку*, в узлах которой находятся атомы. Если провести через узлы решетки плоскости в разных направлениях (на нашем рисунке — прямые линии), то видно, что густота расположения атомов на этих плоско-

стях различна. В кристалле, следовательно, существуют плоскости, различным образом «населенные» атомами. Этим, главным образом, и объясняется анизотропия кристаллов — наиболее характерное их свойство.

Анизотропия проявляется, например, в том, что когда кристалл образуется в таких условиях, что никакие внешние воздействия не влияют на его рост, то он принимает определенную форму с характерным для данного кристалла ограничением. Кристалл оказывается ограниченным плоскими гранями, образующими между собой углы, тоже свойственные только данному виду кристаллов. Грани эти как раз и представляют собой те плоскости, в которых частицы размещены с наибольшей плотностью, так как при росте кристалла именно к этим плоскостям, а не к другим, преимущественно присоединяются новые атомы. Разумеется, в наиболее плотно заполненных атомами плоскостях атомы сильнее всего связаны друг с другом, так как здесь взаимные расстояния между ними относительно меньше.

С другой стороны, из рис. 154 видно, что плотно заполненные плоскости отстоят друг от друга относительно дальше, чем менее густо «заселенные» плоскости. Значит, атомы в плотно заполненных плоскостях прочно связаны друг с другом, но сила взаимодействия между такими плоскостями невелика, и они сравнительно легко отделяются одна от другой. Из-за этого при механическом разрушении кристалла всегда можно наблюдать, что он раскалывается по некоторым определенным плоскостям, так называемым *плоскостям спайности*. Кристалл каменной соли, например, раскалывается на куски, имеющие форму прямоугольных параллелепипедов. Осколки кристалла исландского шпата имеют форму параллелепипедов, но не прямоугольных; слюда и графит расщепляются на тонкие пластинки, и т. д.

Можно думать, что плоскости излома кристаллов (плоскости спайности) — это как раз те плоскости, которые содержат наибольшее число атомов. Существование плоскостей спайности — одна из характерных особенностей кристаллов. В тех случаях, когда по условиям роста кристалла на нем не могут образоваться правильные грани и форма его поэтому произвольна, в нем сохраняются все другие особенности кристалла и, в частности, спайность.

**Геометрия кристаллической решетки.** Характерной особенностью кристалла, как уже указывалось, является геометрически правильное расположение составляющих его частиц (атомов, молекул, ионов). Кристалл, следовательно, имеет прерывную периодическую структуру. С геометрической точки зрения такое периодически повторяющееся расположение частиц можно осуществить с помощью операции параллельного перемещения, которое называется *трансляцией*.



Представим себе, что мы перемещаем некоторую точку  $p_0$  (рис. 155) (пусть это будет, например, центр тяжести частицы) вдоль прямой на расстояние  $a$  в положение  $p_1$ , затем на такое же расстояние в положение  $p_2$  и т. д. С помощью трансляции  $a$  мы получаем, таким образом, ряд точек, или одномерную цепочку точек. Трансляция  $a$  может быть представлена вектором, имеющим определенное направление и численное значение, равное  $a$ , называемое *периодом трансляции*.

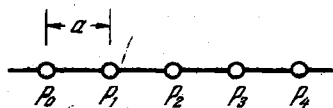


Рис. 155.

Понятно, что при помощи вектора трансляции  $a$  можно представить бесчисленное множество параллельных перемещений —  $2a$ ,  $3a$  и т. д., в общем случае  $ta$  трансляций, из которых  $a$  — наименьшая.

Если подвергнуть точку  $p_0$  действию одновременно двух операций трансляции  $a$  и  $b$ , то в результате получится не ряд точек, а плоская сетка (рис. 156). Положение любой точки на этой сетке определяется векторной суммой

$$ta + nb,$$

где  $t$  и  $n$  — целые числа (включая нуль).

Если, наконец, точка  $p_0$  подвергается одновременно трем различным трансляциям  $a$ ,  $b$  и  $c$ , то получится так называемая *пространственная решетка*. Положение любой точки определяется в этом случае соответствующей комбинацией перемещений

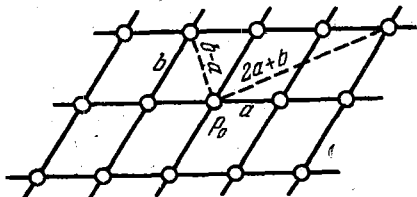


Рис. 156.

$$ta + nb + pc.$$

Комбинация трех векторов  $a$ ,  $b$  и  $c$  называется трансляционной группой. Параллелепипед, образованный векторами  $a$ ,  $b$  и  $c$ , называется *элементарной ячейкой* (рис. 157).

В каждой плоскости, проходящей через любые три точки пространственной решетки, точки (частицы) расположены в правильном порядке, образуя плоскую сетку. Они и представляют собой кристаллические плоскости, упоминавшиеся ранее. Некоторые из них (наиболее густо «населенные») являются плоскостями спайности.

Векторы трансляции  $a$ ,  $b$  и  $c$  — это межатомные расстояния в кристаллической решетке. Их численные значения обычно порядка  $10^{-8}$  см.

**Симметрия кристаллов. Элементы симметрии.** Благодаря правильной, периодически повторяющейся картине расположения атомов в кристалле последний обладает определенной *симметрией*.

Понятие симметрии вполне привычно в обыденной жизни. Всем привычно, что человеческое тело симметрично, что шар симметричен и т. п. Чем же характеризуется симметрия тела? В чем, например, заключается симметрия человеческого тела? Обычный

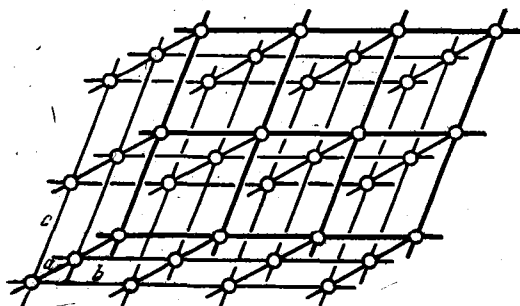


Рис. 157.

ответ, что симметрия нашего тела определяется тем, что оно состоит из двух одинаковых частей — правой и левой, не может считаться точным. Например, правая и левая руки вовсе не одинаковы, нельзя надеть правую перчатку на левую руку и наоборот. Одинаковыми обе руки станут, если одну из них отразить в плоском зеркале. Зеркальное изображение левой перчатки можно было бы надеть на правую руку! Если мысленно провести плоскость вдоль нашего тела через его середину и представить себе эту плоскость зеркально отражающей с обеих сторон, то любая точка одной половины (внешней) тела при ее отражении от этой плоскости совместится с такой же точкой другой половины тела. Это мысленное зеркало называется *плоскостью симметрии* тела. Симметрия человеческого тела заключается в том, что если произвести операцию отражения одной половины тела от плоскости симметрии, то она совмещается с другой половиной; принято говорить, что *элементом симметрии* человеческого тела является плоскость симметрии.

Симметричной является и фигура, изображенная на рис. 158. Симметрия ее заключается в том, что она совмещается сама с собою при повороте ее около оси, проходящей через ее центр перпендикулярно к плоскости чертежа на угол  $60^\circ$ . Эта ось называется *осью симметрии* фигуры и является ее *элементом симметрии*.

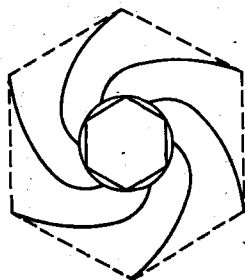


Рис. 158.

Вообще говоря, свойство симметрии кристалла (или любой фигуры) заключается в том, что в результате некоторых мыслен-

ных операций система частиц кристалла (или вообще любая система точек) совмещается сама с собой, переходит в положение, не отличающееся от исходного.

Удобно представить ту или иную симметрию кристалла как совокупность отдельных элементов симметрии, каждому из которых соответствует какая-нибудь из только что упомянутых операций. Для кристалла как целого таких элементов симметрии имеется четыре. Они носят следующие названия: ось симметрии, плоскость симметрии, центр симметрии и зеркально-поворотная ось симметрии.

*Ось симметрии.* Если кристалл обладает осью (или, как ее иногда называют, поворотной осью) симметрии, то он может быть совмещен сам с собой, т. е. приведен в состояние, не отличающееся от исходного, путем поворота на некоторый угол около этой оси.

В зависимости от симметрии кристалла величина угла поворота, необходимого для совмещения кристалла с самим собой, может составлять 360, 180, 120, 90 и 60 градусов (т. е.  $2\pi/n$ , где  $n = 1, 2, 3, 4$  или 6). В соответствии с этим ось симметрии называется осью первого, второго, третьего, четвертого или шестого порядка. Из чисто геометрических соображений можно показать, что поворот около оси на любой другой угол не может привести кристалл к совмещению, не может поэтому быть оси пятого порядка, соответствующей повороту на угол  $360/5 = 72^\circ$ , или оси более высокого порядка, чем шестой. Это связано с тем, что при повороте системы для совмещения ее с самой собой необходимо, чтобы все пространство было заполнено без оставления пустых промежутков. Между тем известно, что можно сплошь заполнить плоскость треугольниками, параллелограммами, шестиугольниками, но нельзя этого сделать пятиугольниками, семиугольниками, восьмиугольниками и т. д.

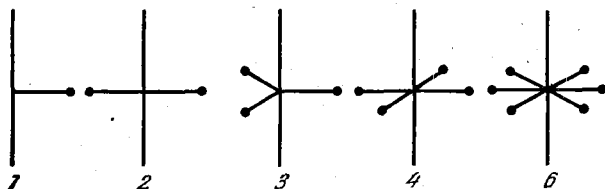


Рис. 159.

На рис. 159 представлены все возможные оси симметрии; цифрами указан порядок симметрии.

Фигура, изображенная на рис. 158, обладает, очевидно, осью симметрии шестого порядка. Поворот фигуры на угол  $360/6 = 60^\circ$  вокруг оси, проходящей через ее центр перпендикулярно плоскости чертежа, приводит ее в положение, совпадающее с исходным.

*Плоскость симметрии.* Если одна половина кристалла совмещается с другой при отражении в некоторой плоскости, как в зеркале,

то такая плоскость является элементом симметрии кристалла и называется *плоскостью симметрии*. Для фигуры, изображенной на рис. 160, такими элементами симметрии являются, например, плоскости 1—1 и 2—2: части фигуры по обе стороны плоскости являются зеркальным отражением друг друга.

Но плоскость 3—3, также делящая эту фигуру пополам, плоскостью симметрии не является, так как отражение в этой плоскости не совмещает одну половину с другой.

**Центр симметрии.** Если в кристалле существует точка, обладающая тем свойством, что при замене радиуса-вектора  $\mathbf{r}$  любой из частиц, составляющих кристалл, проведенного из этой точки, на обратный ему вектор  $-\mathbf{r}$ , кристалл переходит в состояние, не отличающееся от исходного, то эта точка, называемая *центром симметрии* (или центром инверсии), является элементом симметрии кристалла.

**Поворотно-зеркальная ось.** К этому элементу симметрии приводит одновременное применение двух операций: поворота вокруг оси и зеркального отражения в плоскости, перпендикулярной к оси. Это значит, что кристалл обладает поворотно-зеркальной осью симметрии, если его можно совместить с самим собой, повернув его на некоторый угол вокруг оси (рис. 161) и отразив затем в плоскости, перпендикулярной к этой оси. Если угол поворота равен  $2\pi/n$ , то  $n$  определяет порядок поворотной-зеркальной оси.

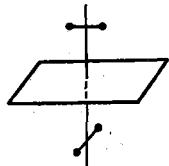


Рис. 161.

Симметрия любого кристалла может быть описана с помощью перечисленных четырех элементов симметрии.

**Классы симметрии.** Перечисленные элементы симметрии в различных кристаллах могут по-разному комбинироваться. Другими словами, различные кристаллы могут обладать несколькими элементами симметрии. Очевидно, что чем большим числом элементов симметрии располагает данное тело, тем оно симметричнее. Шар, обладающий бесконечным числом осей симметрии, плоскостей симметрии и центром симметрии, является наиболее симметричной фигурой.

Подробное рассмотрение показывает (это сделал А. В. Гадолин в 1867 г.), что существуют всего 32 возможные комбинации элементов симметрии. Каждая из таких возможных комбинаций элементов симметрии называется *классом симметрии*.

В природе могут существовать только кристаллы, относящиеся к одному из 32-х классов симметрии, что было подтверждено опытом. Так, например, кристаллы, обладающие одной осью сим-

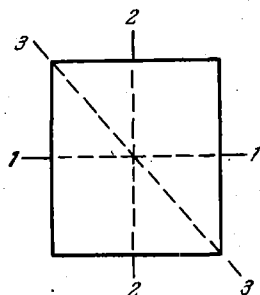


Рис. 160.

метрии, образуют пять классов симметрии (из 32-х), соответствующих пяти порядкам этих осей, включая и ось первого порядка, когда симметрии вовсе нет. Четыре класса образуют кристаллы, обладающие кроме указанной оси симметрии еще и перпендикулярными к ней осями второго порядка.

Отдельный класс симметрии образуют кристаллы, обладающие только центром симметрии, и т. д.

В кристаллографии принято объединять указанные 32 класса симметрии в 7 *систем симметрии* (или *сингоний*), которые носят следующие названия в порядке возрастания симметрии:

- триклинная система, объединяющая два класса симметрии;
- моноклинная система, куда входят три класса;
- ромбическая система, также с тремя классами симметрии;
- тригональная система, объединяет семь классов;
- гексагональная система — пять;
- тетрагональная система с семью классами;
- кубическая система, наиболее симметричная, объединяет пять классов.

**Решетка Браве.** Рассмотренные в предыдущем параграфе элементы симметрии и классификация их относились к кристаллическим телам. Эти элементы симметрии характеризуют симметрию кристаллического тела как целого; это так называемая макроскопическая симметрия.

Вернемся снова к строению кристаллической решетки.

Выше было установлено, что решетка может быть совмещена сама с собою (т. е. приведена в положение, не отличное от исходного) путем трансляции, т. е. параллельного переноса на определенные расстояния в определенных направлениях. Для кристаллической решетки трансляция является основным элементом симметрии.

Всякая кристаллическая решетка, как было указано, может быть представлена в виде правильно уложенных параллелепипедов — элементарных ячеек. Все элементарные ячейки, составляющие решетку, очевидно, одинаковы по форме и по объему и в каждой из них находится одинаковое число атомов. Во всех вершинах элементарных ячеек находятся одинаковые атомы или группы атомов; все эти вершины поэтому эквивалентны друг другу и являются *узлами решетки*.

Каждый из этих узлов, т. е. вершин элементарных ячеек, может быть совмещен с любым другим путем параллельного переноса на один из периодов решетки. Однако эти узлы не являются единственными в решетке. В решетке могут быть точки, которые совмещаются друг с другом при помощи элементов симметрии, присутствующих кристаллу как целому, т. е. путем поворотов и отражений.

Другими словами, в кристаллической решетке параллельные переносы могут комбинироваться с макроскопическими элементами

симметрии. Если, например, кристалл обладает какой-либо осью симметрии или плоскостью симметрии, то путем параллельного переноса (трансляции) их на период решетки возникает бесконечное множество таких параллельных между собой осей и соответственно плоскостей симметрии.

Кроме того, сочетание трансляции и поворота около оси, совпадающей с направлением этой трансляции, приводит к новому элементу симметрии, который называется *винтовой осью*.

Аналогично, если точка решетки может быть совмещена с другой путем сочетания трансляции этой точки и отражения ее от плоскости, параллельной направлению трансляции, то возникает соответствующий элемент симметрии, называемый *плоскостью зеркального скольжения*. Совокупность эквивалентных узлов решетки, которые могут быть совмещены друг с другом только путем *параллельного переноса* (трансляции), образует так называемую *трансляционную решетку*, или *решетку Браве* кристалла.

Решетка Браве, следовательно, представляет собой параллелепипед, построенный путем параллельного переноса какого-нибудь из узлов решетки по трем направлениям. В качестве таких направлений (координатных осей) выбирают направления, параллельные осям симметрии кристалла или перпендикулярные к его плоскостям симметрии. В кристаллографии эти направления выбирают обычно в качестве кристаллографических осей. В таком образом построенных параллелепипедах эквивалентные узлы (атомы) могут располагаться не только в вершинах, но и в центре граней, и в центре диагональной плоскости.

В первом случае решетка Браве называется *гранецентрированной*, во втором — *объемноцентрированной*.

Соотношение длин ребер  $a$ ,  $b$ , с решетке Браве и углы между ними могут быть различными. При этом возникает вопрос: сколько различных типов решеток Браве могут существовать?

Можно показать, что всего существует 14 различных типов решеток Браве. Так как в качестве координатных осей, на которых строятся эти элементарные параллелепипеды, выбраны кристаллографические оси кристалла, то каждая из решеток Браве может быть отнесена к одной из семи кристаллических систем, указанных выше. На рис. 162 представлены все 14 элементарных параллелепипедов решеток Браве в порядке возрастания их симметрии. На первом месте поставлена наименее симметричная триклинная решетка 1, в которой узлы расположены в вершинах параллелепипеда с произвольными длинами ребер  $a \neq b \neq c$  и углами между ними  $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ . Далее следуют: простая моноклинная 2, гранецентрированная моноклинная 3, простая ромбическая 4, ромбическая с центрированными основаниями 5, ромбическая объемноцентрированная 6, ромбическая гранецентрированная 7.

В гексагональной решетке 8 узлы расположены в вершинах правильных шестигранных призм и в центрах их шестиугольных оснований. Далее следуют: ромбоэдрическая решетка Браве 9, элементарный параллелепипед которой представляет собой куб, растянутый или сжатый вдоль пространственной диагонали (ромбоэдр); тетрагональная простая 10, тетрагональная объемноцентрированная 11.

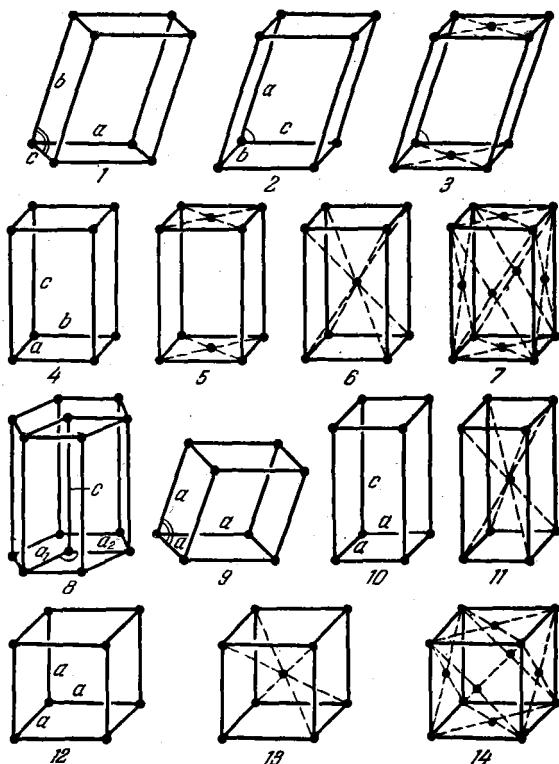


Рис. 162.

К системе, обладающей максимальной симметрией — кубической, относятся три типа решеток Браве: простая кубическая 12, объемноцентрированная 13 и гранецентрированная 14.

Решетка Браве, как было указано, строится для вполне определенного узла кристаллической решетки путем параллельного переноса его по трем кристаллографическим осям. Если выбрать в качестве исходного другой какой-нибудь узел (атом), мы получим другую решетку Браве. Отсюда следует, что могут быть кристаллические решетки, представляющие собой систему нескольких решеток Браве, смещенных относительно друг друга. Так, например,

кристаллическая решетка поваренной соли  $\text{NaCl}$  состоит из двух решеток Браве (рис. 163) соответственно тому, что ионы  $\text{Na}$  (черные кружки) и ионы  $\text{Cl}$  (белые кружки) каждый по отдельности образуют кубическую гранецентрированную решетку Браве. Обе эти решетки смещены относительно друг друга на половину ребра куба.

**Пространственные группы.** Полная симметрия кристаллической решетки, т. е. симметрия расположения составляющих ее атомов, определяется, как было указано в предыдущем пункте, сочетанием трансляционной симметрии и элементов симметрии, связанных с поворотами и отражениями. Это сочетание приводит к элементам симметрии: винтовым осям и плоскостям

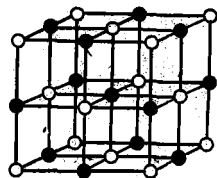


Рис. 163.

зеркального скольжения. Совокупность *всех* элементов симметрии, которой обладает данная кристаллическая решетка, называется *пространственной группой* этой решетки.

Для определения пространственной группы кристаллической решетки нужно, очевидно, указать ее решетку Браве и те ее элементы симметрии, которые связаны с поворотами и отражениями, т. е. расположение плоскостей и осей симметрии. Любая пространственная группа может быть отнесена к одному из 32 кристаллических классов.

Как показывает детальное рассмотрение, всего возможны 230 различных пространственных групп, которые и распределяются по указанным кристаллическим классам. Эти 230 пространственных групп были впервые найдены знаменитым кристаллографом Е. С. Федоровым.

**Символические обозначения плоскостей и направлений в кристалле.** Анизотропия кристалла делает необходимым выделять и определенным образом обозначать различные плоскости (грани) и направления (например, ребра) в кристалле. Для этого пользуются специальной системой координат, связанной с кристаллом так, что координатные оси обычно проводятся параллельно осям симметрии или перпендикулярно к плоскостям симметрии, а начало координат совпадает с одним из узлов решетки. Координаты в такой системе измеряются в единицах, равных межатомным расстояниям в данном направлении (эти расстояния называются постоянными решетки или *параметрами решетки*). Положение какой-либо плоскости однозначно определяется координатами любых трех точек этой плоскости, например тех, в которых она пересекается тремя осями координат.

Пусть оси  $I$ ,  $II$  и  $III$  являются координатными осями и нужно определить плоскость  $S$  (рис. 164). Если, например, плоскость пересекает ось  $I$  в точке на расстоянии в 4 единицы (т. е. в четыре межатомных расстояния в направлении оси  $I$ ), ось  $II$  на расстоянии



в 1 единицу и ось  $III$  на расстоянии в две единицы, то положение плоскости задается тройкой чисел: 4, 1 и 2.

Однако принято пользоваться для обозначения плоскостей в кристалле не этими числами, а особыми *индексами Миллера*, которые определяются так: находим координаты трех точек пересечения плоскости с координатными осями (в единицах постоянных решеток). Обратные значения полученных чисел приводим к одному знаменателю и знаменатель отбрасываем. Числители дробей и дают индексы Миллера.

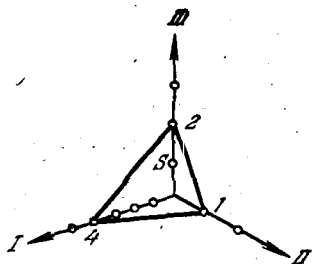


Рис. 164.

Так, например, для только что рассмотренной плоскости, пересекающей оси координат в точках 4, 1 и 2, обратные величины координат будут соответствен-

но  $1/4$ ,  $1$  и  $1/2$ , общий знаменатель этих дробей равен 4 и индексы Миллера окажутся, таким образом, равными 1, 4 и 2. Эти числа заключаются в круглые скобки, так что интересующая нас плоскость символически обозначается (142) (читается не «сто сорок два», а «один, четыре, два»).

Данный набор индексов определяет, очевидно, не одну плоскость, а все семейство параллельных плоскостей. Буквами индексы Миллера обозначаются через  $h$ ,  $k$ ,  $l$ . Если плоскость параллельна одной из осей координат, т. е. пересекает ее в бесконечности, то соответствующий индекс равен нулю.

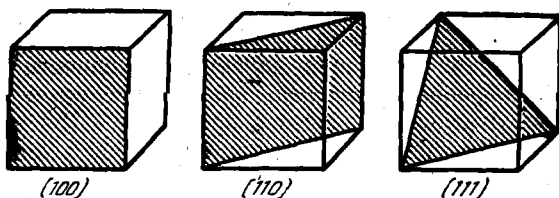


Рис. 165.

На рис. 165 указаны индексы некоторых наиболее важных плоскостей кубического кристалла.

*Направления* в кристалле также задаются индексами, которые определяются следующим образом: вдоль определяемого направления выбирают некоторый вектор произвольной длины и определяют величины составляющих этого вектора по осям координат в единицах постоянной решетки. Тогда индексами этого направления будут три наименьших целых числа, отношения которых между собой равны отношениям составляющих вектора. Напри-

мер, если компоненты вектора равны соответственно 6, 4 и 8 единицам, то индексами соответствующего этому вектору направления будут 3, 2 и 4! Эти числа заключаются в квадратные скобки — [324]. Буквами индексы направлений обозначаются через  $u$ ,  $v$  и  $w$ .

Направление, определяемое данным набором индексов  $[u, v, w]$ , иногда (а для кубического кристалла всегда) оказывается перпендикулярным к плоскости с таким же набором индексов  $(h, k, l)$ .

### § 121. Дефекты в кристаллах

В реальных кристаллах нельзя наблюдать тот безупречный порядок и строгую периодичность в расположении атомов, о которых шла речь выше. Самые разнообразные эксперименты указывают на то, что в кристаллах обычно в той или иной мере нарушается правильность в расположении атомов.

Прежде всего, необходимо отметить, что хотя атомы в кристаллической решетке располагаются в таких местах, которые соответствуют их равновесию, это не значит, что они находятся в покое. Атомы в твердом теле, так же как в жидкости и газе, совершают непрерывные тепловые движения, энергия которых определяет температуру тела. Как мы увидим ниже, движения эти имеют характер малых колебаний около положения равновесия, которое и является узлом решетки. Даже если бы кристалл имел идеально правильное строение, тепловые движения атомов сами по себе нарушали бы строгую периодичность решетки. Ведь в каждый данный момент некоторая часть атомов находится в положении крайнего отклонения от положения равновесия, другая — в положении, близком к среднему, третья — в каком-то промежуточном положении, и т. д. А так как размах колебаний атомов даже при умеренных температурах может достигать нескольких процентов от межатомного расстояния, то это приводит к заметному нарушению периодичности решетки.

С изменением температуры изменяется и степень нарушения периодичности решетки.

Такие тепловые нарушения правильности строения решетки существуют всегда, и они являются как бы фоном, на котором разыгрываются все явления в кристаллах. Этим и объясняется, что практически все свойства кристаллов так или иначе зависят от температуры. Только при абсолютном нуле кристалл был бы свободен от таких нарушений периодичности и был бы вполне упорядочен. Только при абсолютном нуле возможно вполне равновесное состояние, но только в том случае, если в кристалле нет каких-либо других нарушений структуры или, как принято говорить, *дефектов*.

А такие дефекты, которые не сводятся к тепловым движениям, хотя обычно именно из-за них и появляются, тоже практически всегда существуют, и мы здесь перечислим некоторые наиболее

важные виды дефектов. Все они оказывают весьма существенное влияние на свойства кристаллов.

Первый вид дефектов, называемый дефектами типа Шоттки, заключается в том, что какие-либо узлы решетки, в которых должны находиться атомы, оказываются незанятыми. Естественно, что такие «вакансии» (отсутствие атома в узле решетки) вызывают смещение соседних атомов относительно их нормального положения, и это приводит к значительному нарушению правильности строения решетки в районе вакансии.

Другой тип дефектов, их называют дефектами по Френкелю, возникает в том случае, когда какая-нибудь частица покидает свое место в узле решетки и помещается где-нибудь между узлами (в «междоузлии») в окружении атомов, занимающих свои «законные» места в решетке. В этом случае образуются, следовательно, сразу

два дефекта (пара Френкеля), так как пустой узел и атом в междоузлии в равной мере нарушают правильность решетки.

На рис. 166 показана схема обоих только что описанных видов дефектов.

Дефекты описанного типа, т. е. вакансии и внедренные в междоузлия атомы, называются *точечными* дефектами.

Третий вид дефектов в кристалле заключается в том, что неко-

торые места в решетке заняты посторонними атомами, образующими небольшую примесь к основному веществу. Дефекты этого вида в некоторых случаях оказывают сильнейшее влияние на свойства кристалла. Это особенно относится к полупроводникам, свойства которых в значительной степени определяются именно такими примесными дефектами.

Если кристалл образован веществом, представляющим собой химическое соединение, соответствующее определенной химической формуле, то могут возникнуть дефекты, связанные с тем, что имеется некоторый избыток или недостаток одного из компонентов. В этом случае дефекты могут иметь различный характер: избыточные атомы могут, например, разместиться в междоузлиях, они могут вести себя подобно примесным атомам, и т. д.

Весьма важным видом дефектов в кристалле являются так называемые *дислокации*. Характер этого вида дефектов виден из схемы рис. 167. Дефект заключается в том, что в одной части кристалла (на рисунке — в верхней части, над горизонтальной пунктирной линией) появляется одной атомной плоскостью больше, чем в другой. «Лишняя» атомная плоскость является, конечно,



Рис. 166.

искажением решетки, причем, как видно из рис. 167, больше всего искажена та часть кристалла, которая непосредственно прилегает к краю дополнительной плоскости. По мере удаления от этого места искажения постепенно сглаживаются, так что область сильного нарушения правильности кристалла обычно не превышает нескольких межатомных расстояний.

Существует и другой вид, называемый винтовой дислокацией, который мы здесь описывать не будем. Отметим лишь, что дислокации играют важную роль в кристаллах, особенно в явлениях, связанных с деформацией кристаллов, так как присутствие дислокаций приводит к уменьшению их прочности. Образование дислокаций сильно влияет также на процесс роста кристаллов (вообще говоря, облегчает этот рост). Число дислокаций в кристаллах довольно велико, достигает даже в хороших естественных кристаллах значения  $10^8$  на  $1 \text{ см}^3$ .

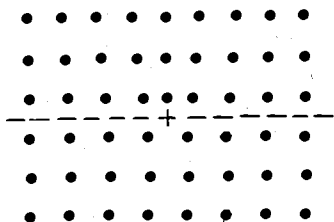


Рис. 167.

Дислокации, разумеется, — не точечные дефекты, а *линейные*, правильность расположения атомов здесь нарушена вдоль *линии* — края «лишней» атомной плоскости.

Существуют в кристаллах также *поверхностные* (двумерные) дефекты. Это, во-первых, поверхность самого кристалла. Во-вторых, это границы между отдельными частями кристалла, несколько по-разному ориентированными, — так называемыми *блоками мозаики*. В-третьих, это границы между кристаллитами в поликристалле (границы зерен).

Существуют, наконец, и *объемные* (трехмерные) дефекты в виде пор и трещин, также иногда встречающиеся в кристаллах.

**Равновесная концентрация дефектов в кристалле.** Узлы кристаллической решетки, в которых располагаются атомы в кристалле, — это точки, в которых потенциальная энергия атома минимальна. Поэтому кристалл, совершенно лишенный дефектов, должен, как будто бы, находиться в состоянии устойчивого равновесия. Наоборот, любой дефект в кристалле должен увеличивать энергию кристалла и делать его менее устойчивым, и в любом дефектном кристалле должен происходить процесс самопроизвольного «исправления» кристалла.

В действительности, однако, это не так. Вполне совершенные кристаллы не существуют и не могут существовать. С порядком в расположении атомов неизбежно связана известная степень беспорядка, не только не мешающая кристаллу быть в состоянии равновесия, но и делающая такое равновесие возможным. Дело в том, что атомы в узлах кристаллической решетки, как уже указывалось,

совершают хаотические движения, имеющие характер малых колебаний. Энергия этих колебаний определяет температуру кристалла, так что по величине эта энергия — порядка  $kT$ . Так как атомы взаимодействуют друг с другом, то атомные колебания подобны колебаниям связанных маятников. В таких условиях по законам случайности не только возможно, но и неизбежно флуктуационное перераспределение энергии между колеблющимися атомами, в результате чего отдельные атомы получают энергию значительно большую, чем  $kT$ , энергию, которая может оказаться достаточной для того, чтобы атом мог покинуть «свой» узел решетки.

Он может при этом перейти в междоузлие (дефект Френкеля), покинуть кристалл (дефект Шоттки), присоединиться к дислокации, уйти на поверхность трещины или поры. Какова бы ни была «судьба» атома, покинувшего свое место в решетке, при этом всегда образуется *вакансия*. Часть образующихся таким образом вакансий исчезает в результате попадания в них атомов из междоузлий, дислокаций и т. д. Это появление и исчезновение вакансий в конце концов приводит к установлению равновесия, подобного тому, которое устанавливается при испарении и конденсации атомов над жидкостью. Равновесная концентрация вакансий определяется, как всегда в подобных случаях, формулой Больцмана:

$$\frac{n}{n_0} = e^{-w/kT}.$$

Здесь  $n_0$  — число молекул в единице объема кристалла,  $n$  — число атомов, которые в результате флуктуаций обладают энергией  $w$ , т. е. энергией, достаточной для выхода атома из узла решетки (энергия образования вакансии).

Приведенная формула позволяет оценить относительную концентрацию вакансий при той или иной температуре. Так, при  $T = 1000$  К отношение  $n/n_0$  оказывается близким к  $10^{-5}$ : на каждые сто тысяч атомов, занимающих свои «законные» места в решетке, приходится один пустой узел — вакансия.

Концентрация атомов в междоузлиях много меньше, так как далеко не каждый атом, покинувший узел решетки и создавший тем самым вакансию, попадает в междоузлие.

## § 122. Механические свойства твердых тел. Деформации

Механическими свойствами называются те свойства твердых тел, которыми определяется их способность изменять свою форму (деформироваться) под действием внешних механических сил и противостоять разрушению этими силами.

Деформация твердого тела является результатом изменения под действием внешней силы взаимного расположения частиц, из которых тело состоит, и расстояний между ними.

Деформация называется *упругой*, если она исчезает после прекращения действия вызвавшей ее силы, и *пластической*, если она сохраняется и после прекращения нагрузки. Все твердые тела могут быть деформированы и упруго, и пластически, в зависимости от величины приложенных сил. При достаточно малых силах твердые тела деформируются упруго. Очевидно, что в деталях различного рода технических сооружений, машин и т. д., предназначенных для длительной работы, допускаются только упругие деформации.

**Упругая деформация.** Когда к твердому телу приложены внешние силы и силы эти таковы, что различные части тела совершают различные движения, то частицы в кристалле смещаются одни относительно других. В этом и состоит явление *деформации* тел. Так как при этом изменяются взаимное расположение частиц и их взаимные расстояния, то это приводит к изменению формы тела или его объема, или того и другого. Впрочем, деформация, связанная с изменением объема, возможна не только у твердых, но и у жидких и газообразных тел: расширение и сжатие и есть деформации с изменением объема.

Изменения взаимного расположения частиц и их взаимных расстояний вызывают появление *сил упругости*, направленных так, что они как бы стремятся восстановить первоначальную форму и объем, а значит и первоначальную конфигурацию частиц. Силы эти действуют как внутри деформируемого тела, между его частями, так и на другие тела, соприкасающиеся с ними. Направлены эти силы против внешних сил, вызвавших движение частиц, и если тело в целом, несмотря на действие внешней силы, не получает при этом ускорения, то силы упругости уравнивают внешние силы, называемые нагрузкой. В этом случае деформации называются *статическими*. Они и будут рассмотрены в этом параграфе.

Соотношение между величиной деформации и силами, которые из-за нее возникают (или, что то же, внешними силами, которым они по абсолютному значению равны), определяется *законом Гука*, который кратко может быть выражен так: *сила пропорциональна деформации*. Чтобы выразить этот закон в количественной форме, нужно условиться о том, какими величинами характеризуются деформации и силы.

Опыт показывает, что если в деформированном теле выделить некоторую произвольную поверхность, то деформация определяет не силу, действующую на эту поверхность, а отношение этой силы к площади поверхности. Это отношение  $p$ , равное  $F/S$ , где  $F$  — сила,  $S$  — площадь поверхности, называется *напряжением*. Измеряется оно в таких же единицах, как и давление. Под словом «сила» в законе Гука мы и будем понимать напряжение. Следует отметить, что мы здесь ограничимся рассмотрением деформаций изотропных тел.

Если обозначить величину, характеризующую деформацию, буквой  $\epsilon$  (для различных видов деформаций это будут различные величины), то закон Гука может быть записан в виде:

$$\frac{P}{\epsilon} = \text{const.} \quad (122.1)$$

Константа, равная отношению напряжения к величине деформации, называется *модулем* соответствующего вида упругой деформации (термин этот был введен Юнгом, придавшим закону Гука математическую форму).

Деформации, которые может испытывать твердое тело под действием приложенной нагрузки, сводятся к двум основным видам, соответственно тому, что всякая сила, приложенная к поверхности тела, может быть разложена на две составляющие: одну — перпендикулярную к поверхности и другую — параллельную ей. Первая из них вызывает деформацию, называемую *растяжением* или *сжатием*. Этот вид деформации характеризуется тем, что изменяется объем, но не изменяется форма тела. Вторая составляющая (параллельная поверхности) создает деформацию *сдвига*. При деформации сдвига изменяется форма тела, но не изменяется его объем.

Если составляющая напряжения, параллельная поверхности, равна нулю, то будет происходить деформация чистого растяжения или сжатия. Если равна нулю нормальная составляющая напряжения, то деформация будет чистым сдвигом.

Кроме рассмотренных основных видов деформаций часто встречаются и играют большую роль еще два вида деформаций: кручение и изгиб. Первая из них сводится к деформации сдвига, а вторая — к деформации растяжения и сжатия.

### § 123. Деформация растяжения и сжатия. Сдвиг

**Одностороннее растяжение и сжатие.** Пусть цилиндрический стержень, имеющий длину  $l$  и площадь поперечного сечения  $S$ , подвергается действию силы  $F$ , направленной параллельно его оси,



Рис. 168.

как показано на рис. 168. Под действием этой силы длина стержня увеличивается на некоторую величину  $\Delta l$  (если изменить направление сил на обратное, то длина не увеличивается, а уменьшается). Но это удлинение  $\Delta l$  не может быть принято за характеристику

деформации. Ведь сила действует на каждую единицу длины стержня, поэтому общее удлинение будет зависеть от длины  $l$  и, таким образом, будет определяться не только действующим напряжением, но и первоначальной длиной образца.

В качестве величины деформации в данном случае необходимо избрать отношение удлинения  $\Delta l$  к длине  $l$ , которое уже от  $l$  не зависит. Это отношение называется *относительным удлинением* стержня. Пользуясь такой характеристикой деформации одностороннего растяжения (сжатие означает только изменение знака деформации при изменении направления силы), мы можем записать закон Гука в виде:  $\frac{p}{\Delta l/l} = E$ , или

$$\frac{\Delta l}{l} = \frac{p}{E}. \quad (123.1)$$

Величина  $E$  называется *модулем Юнга* или модулем упругости и является одной из основных характеристик упругих свойств твердого тела. Его размерность совпадает с размерностью давления.

Иногда модуль Юнга определяют как величину напряжения, удваивающего длину растягиваемого образца. Это следует из того, что если положить в (123.1)  $\frac{\Delta l}{l} = 1$  (это и означает, что длина образца удваивается), то  $p = E$ .

Такое определение модуля Юнга носит отвлеченный характер, ибо в действительности линейная зависимость между деформацией и напряжением, выражаемая уравнением (123.1), наблюдается *только при малых деформациях* ( $\frac{\Delta l}{l} \ll 1$ ). Не может быть и речи об удвоении длины образца твердого тела, ибо задолго до достижения такой деформации образец разрушится! Больше того, задолго до разрушения образца деформация его перестает линейно меняться с напряжением и, следовательно, само понятие модуля Юнга теряет смысл.

Уравнение (123.1) может быть записано и в другом виде:

$$\frac{\Delta l}{l} = Kp, \quad \text{где} \quad K = \frac{1}{E}. \quad (123.1a)$$

Коэффициент  $K$ , равный обратной величине модуля Юнга, называется *коэффициентом упругости* (иногда его еще называют коэффициентом одностороннего растяжения). Из формулы (123.1a) видно, что он численно равен относительному удлинению стержня, которое создается напряжением, равным единице.

При одностороннем растяжении или сжатии изменяется не только длина стержня, но и его поперечные размеры, т. е. его радиус: при сжатии радиус увеличивается, при растяжении



уменьшается. Если и эту деформацию характеризовать относительным изменением радиуса  $\frac{\Delta r}{r}$ , то можно написать:

$$\frac{p}{\Delta r/r} = M',$$

где  $M'$  — коэффициент пропорциональности, который можно назвать *модулем поперечного сжатия при продольном растяжении*. Ясно, что между  $\frac{\Delta l}{l}$  и  $\frac{\Delta r}{r}$  должна быть простая связь. Она выражается в том, что их отношение есть величина, постоянная для данного вещества:

$$\frac{\Delta r}{r} / \frac{\Delta l}{l} = \mu.$$

Постоянная  $\mu$ , равная отношению поперечного и продольного удлинений, называется *коэффициентом Пуассона*. Значением коэффициента Пуассона, очевидно, определяется изменение объема деформируемого образца.

Если бы объем тела не менялся при деформации, т. е. если бы изменение длины  $\Delta l$  образца компенсировалось соответствующим изменением радиуса (для цилиндрического образца), то выполнялось бы равенство

$$\mu = \frac{1}{2}.$$

Действительно, объем образца  $V = \pi r^2 l$ , где  $r$  — радиус цилиндра,  $l$  — его длина. Изменение объема

$$\Delta V = \pi (2lr \Delta r + r^2 \Delta l).$$

Для того чтобы  $\Delta V = 0$ , необходимо, чтобы было

$$2lr \Delta r = -r^2 \Delta l,$$

откуда

$$\frac{\Delta r}{r} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta l}{l}, \quad \text{т. е.} \quad |\mu| = \frac{\Delta r}{r} / \frac{\Delta l}{l} = \frac{1}{2}.$$

В действительности для всех веществ коэффициент Пуассона меньше  $1/2$  и близок к 0,30, т. е. объем тела при линейной деформации увеличивается (у пробки коэффициент Пуассона равен нулю).

**Всестороннее растяжение и сжатие.** Этот вид деформации, по характеру своему не отличающийся от только что рассмотренного, возникает, когда сила, действующая на тело, распределена по всей его поверхности (рис. 169).

По тем же соображениям, которые были приведены раньше, в качестве величины деформации в данном случае нужно принять относительное изменение объема тела, т. е. величину  $\frac{\Delta V}{V}$ . По закону Гука мы можем поэтому написать:

$$\frac{P}{\Delta V/V} = M. \quad (123.2)$$

Постоянная  $M$  представляет собой *модуль всестороннего сжатия* (или растяжения). Подобно модулю Юнга, он численно равен напряжению, изменяющему объем тела вдвое (иногда модуль  $M$  называют еще модулем объемной деформации).

Напишем формулу (123.2) в виде:

$$\frac{\Delta V}{V} = \chi P.$$

Коэффициент  $\chi$ , равный обратной величине модуля всестороннего сжатия, называется *коэффициентом всестороннего сжатия*. Ясно, что этот коэффициент для твердых тел очень мал (порядка  $10^{-6} \text{ атм}^{-1}$ ).

Всестороннее растяжение или сжатие можно, очевидно, рассматривать как результат сложения трех деформаций одностороннего растяжения или сжатия (если они малы). Поэтому модули  $M$  и  $E$  простым образом связаны между собой. Легко убедиться в том, что если коэффициент Пуассона равен нулю, то  $E = 3M$ . Оба модуля равны друг другу при  $\mu = 1/3$ .

**Деформация сдвига.** Этот вид деформации возникает под действием сил, приложенных к двум диагонально противоположным гра-

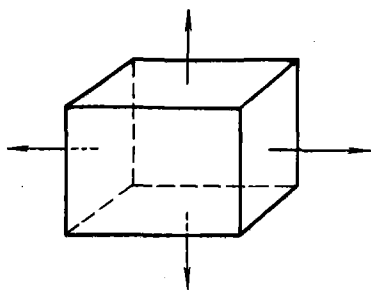


Рис. 169.

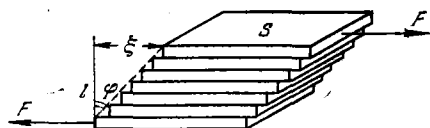


Рис. 170.

ням тела (рис. 170). Такая система сил вызывает смещение плоских слоев, параллельных направлению сил, друг относительно друга. Из рисунка видно, что при этом крайние грани смещаются на некоторое расстояние  $\xi$ . Если перво-

начальная длина образца равна  $l$ , то величина деформации может характеризоваться отношением  $\xi/l$ . Так как это отношение при малом  $\xi$  равно  $\varphi$ , где  $\varphi$  — угол сдвига плоскостей, то мерой деформации принимается именно этот угол. Закон Гука может быть поэтому написан в виде:

$$\frac{P}{\varphi} = G, \quad (123.3)$$

где  $p$  — напряжение. Постоянная  $G$  называется *модулем сдвига*. Измеряется он, так же как и другие модули упругих деформаций, в единицах давления.

Постоянная, обратная модулю сдвига, называется *коэффициентом сдвига*. Он численно равен углу сдвига, вызываемому напряжением, равным единице, в то время как модуль сдвига равен напряжению, вызывающему сдвиг на угол, равный одному радиану.

Как уже отмечалось, деформация сдвига не сопровождается изменением объема деформируемого тела.

## § 124. Связь между модулями упругости

Модули упругости и сдвига, естественно, связаны друг с другом, поскольку они являются характеристиками в сущности одного процесса — перестройки атомов в решетке под действием внешней нагрузки. Мы найдем соотношения, связывающие упругие модули, если рассмотрим общий случай действия произвольных сил на тело.

Пусть, например, к телу, имеющему форму куба, приложены произвольные силы. Каждую из них мы можем разложить на составляющие по трем осям координат. Напряжения, направленные по осям  $X$ ,  $Y$  и  $Z$ , обозначим через  $p_x$ ,  $p_y$  и  $p_z$ . Каждое из них вызывает соответствующие относительные удлинения:

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\Delta l}{l}\right)_x &= \lambda_x, & \left(\frac{\Delta l}{l}\right)_y &= \lambda_y, & \left(\frac{\Delta l}{l}\right)_z &= \lambda_z; \\ \lambda_x &= \frac{p_x}{E}, & \lambda_y &= \frac{p_y}{E}, & \lambda_z &= \frac{p_z}{E}. \end{aligned} \right\} \quad (124.1)$$

Необходимо, однако, принять во внимание, что каждое удлинение вдоль оси сопровождается поперечным сжатием вдоль двух других. Так, удлинение  $\lambda_x$  сопровождается сжатием по оси  $Y$ , равным  $\mu\lambda_x$ , и по оси  $Z$ , также равным  $\mu\lambda_x$ . Точно так же напряжение  $p_y$  вызывает не только удлинение  $\lambda_y$ , но и сжатия  $\mu\lambda_y$  по осям  $X$  и  $Z$ , но по осям  $X$  и  $Y$  оно вызывает сжатия  $\mu\lambda_z$ .

Поэтому из выражений для удлинения  $\lambda$  нужно вычесть сжатия по соответствующим перпендикулярным осям. Тогда формулы для удлинений вдоль осей примут вид:

$$\left. \begin{aligned} \lambda_x &= \frac{p_x}{E} - \mu\lambda_z - \mu\lambda_y = \frac{p_x - \mu(p_z + p_y)}{E}, \\ \lambda_y &= \frac{p_y}{E} - \mu\lambda_z - \mu\lambda_x = \frac{p_y - \mu(p_z + p_x)}{E}, \\ \lambda_z &= \frac{p_z}{E} - \mu\lambda_x - \mu\lambda_y = \frac{p_z - \mu(p_x + p_y)}{E}. \end{aligned} \right\} \quad (124.2)$$

Эти выражения дают в общем виде величины деформаций по осям  $X$ ,  $Y$  и  $Z$ .

Предположим теперь, что  $p_x = p_y = p_z$  (всестороннее сжатие). Тогда выражение для  $\left(\frac{\Delta l}{l}\right)_x$  примет вид:

$$\left(\frac{\Delta l}{l}\right)_x = \lambda_x = \frac{p - 2\mu p}{E} = (1 - 2\mu) \frac{p}{E}. \quad (124.3)$$

Аналогичный вид имеют выражения для  $\lambda_y$  и  $\lambda_z$ . Значит, при всестороннем сжатии относительное удлинение вдоль одной из осей равно  $(1 - 2\mu) \frac{p}{E}$ , в то время как при одностороннем сжатии оно равно  $p/E$  (вдоль направления напряжения).

Из формул (124.3) легко получить выражение для относительного изменения объема при любых деформациях и связь между модулем объемной деформации и модулем Юнга.

Пусть деформации подвергается тело, имеющее форму прямоугольного параллелепипеда, у которого длины ребер равны  $l_x$ ,  $l_y$  и  $l_z$ . Объем его равен, очевидно,  $V = l_x l_y l_z$ . Под действием приложенных напряжений  $p_x$ ,  $p_y$  и  $p_z$  объем тела изменится на величину:

$$\Delta V = \Delta(l_x l_y l_z) = l_y l_z \Delta l_x + l_z l_x \Delta l_y + l_x l_y \Delta l_z.$$

Относительное изменение объема будет в таком случае равно

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{\Delta l_x}{l_x} + \frac{\Delta l_y}{l_y} + \frac{\Delta l_z}{l_z}.$$

Пользуясь формулой (124.3), мы получим, что при всестороннем растяжении или сжатии, когда  $p_x = p_y = p_z = p$ , относительное изменение объема равно:

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{3(1 - 2\mu)p}{E}.$$

Но, как мы знаем,

$$\frac{p}{\Delta V/V} = M,$$

следовательно, модуль объемной деформации  $M$  связан с модулем Юнга  $E$  соотношением

$$M = \frac{E}{3(1 - 2\mu)}.$$

Деформация сдвига не сопровождается, как известно, изменением объема. Это значит, что

$$\frac{\Delta V}{V} = \lambda_x + \lambda_y + \lambda_z = 0.$$

Подставим в эту формулу вместо  $\lambda_x$ ,  $\lambda_y$  и  $\lambda_z$  их значения из формул (124.2). Тогда

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{p_x(1-2\mu) + p_y(1-2\mu) + p_z(1-2\mu)}{E} = 0,$$

или

$$p_x + p_y + p_z = 0.$$

Только при таком подборе напряжений возможна деформация сдвига. Из уравнения  $p_x + p_y + p_z = 0$  следует, что

$$p_x = -(p_y + p_z).$$

Подставив в (124.2) это выражение для  $p_x$ , получим:

$$\lambda_x = \frac{p_x + \mu p_x}{E} = \frac{1+\mu}{E} p_x. \quad (124.4)$$

$\lambda_x = \left(\frac{\Delta l}{l}\right)_x$  представляет собой отношение смещения грани при сдвиге к длине этой грани. Оно, как легко видеть, равно половине угла сдвига (при малых смещениях) и характеризует деформацию сдвига, так что формулу (124.4) можно записать в виде:

$$\frac{\varphi}{2} = \frac{1+\mu}{E} p_x,$$

или

$$G = \frac{p_x}{\varphi} = \frac{E}{2(1+\mu)}.$$

Эта формула и дает связь между модулем сдвига, модулем Юнга и коэффициентом Пуассона.

В табл. 19 приведены значения модулей упругости различных веществ.

Таблица 19

Вещество	Модуль Юнга $E \cdot 10^{-10}$ , Н/м <sup>2</sup>	Модуль сдвига $G \cdot 10^{-10}$ , Н/м <sup>2</sup>	Коэф-фици-ент Пу-ассона	Вещество	Модуль Юнга $E \cdot 10^{-10}$ , Н/м <sup>2</sup>	Модуль сдвига $G \cdot 10^{-10}$ , Н/м <sup>2</sup>	Коэф-фици-ент Пу-ассона
Алюминий	7,4	2,5	0,34	Никель	21	7,8	0,30
Медь	12	4,4	0,34	Сталь	22	8,0	0,28
Свинец	1,6	0,6	0,44	Бронза	12	4,4	0,38
Платина	17	6,3	0,39	Кварц	5,4	3,0	—
Вольфрам	39	15,0	—				

## § 125. Упругая деформация и тепловое расширение

Упругие свойства твердого тела должны быть связаны с тепловым расширением, так как тепловое расширение по характеру своему тоже является деформацией, хотя и вызванной не механической нагрузкой (см. § 139). Ведь изменение размеров и объема тела в результате теплового расширения или действия внешнего напряжения в равной мере определяется в конце концов межатомными силами взаимодействия.

Связь между упругими свойствами и тепловым расширением основана на том, что изменение объема при растяжении и сжатии под действием нагрузки требует совершения работы, равной, как известно, произведению давления (напряжения) на изменение объема. Работа же эта равна разности теплосемкостей при постоянном давлении и постоянном объеме. Именно эта величина и может быть выражена через коэффициент теплового расширения и модуль Юнга. Термодинамические соображения приводят к следующей формуле, связывающей эти величины [см. (72.4) и (95.5)]:

$$C_p - C_v = TE\beta^2 V. \quad (125.1)$$

Здесь  $T$  — температура,  $E$  — модуль Юнга,  $\beta$  — коэффициент объемного теплового расширения,  $V$  — молярный объем вещества.

Так как  $\beta$  для изотропных тел равен  $3\alpha$ , где  $\alpha$  — коэффициент линейного расширения, то формула (125.1) может быть написана и в таком виде:

$$C_p - C_v = 9\alpha^2 TEV. \quad (125.2)$$

Модуль или коэффициент сдвига в формулу не входят, поскольку деформация сдвига не сопровождается изменением объема.

Формулы (125.1) и (125.2) могут служить для вычисления значения  $C_v$ , если известна теплоемкость  $C_p$ , которая только и может быть определена из опыта.

Заметим, что разность  $C_p - C_v$  в случае твердых тел, так же как и жидких и газообразных, равна работе, совершающейся при расширении 1 моля вещества (если, конечно,  $C_p$  и  $C_v$  — молярные теплоемкости) в результате нагревания на один градус. Но для твердых тел она, разумеется, не равна  $R$  (как для идеальных газов), потому что для твердых тел работа при их тепловом расширении определяется в основном молекулярными силами, а не внешним давлением.

## § 126. Зависимость деформации от напряжения

**Упругое последствие.** Рассмотренные выше упругие деформации отличаются тем, что деформации строго следуют за приложенными к телу напряжениями, возрастая вместе с ростом напряжений и вместе с ними исчезая. Такие деформации, однако, далеко

не всегда наблюдаются, даже при значениях напряжений, еще не вызывающих пластических деформаций.

В некоторых случаях можно наблюдать, что тело продолжает деформироваться и после прекращения роста приложенного напряжения, а после снятия нагрузки деформация исчезает не сразу, а постепенно. Деформация как бы отстает от вызывающего ее напряжения: тело продолжает деформироваться после того, как рост напряжения прекратился, а после снятия напряжения напряжения восстанавливает свою первоначальную форму лишь через некоторое время, называемое *временем релаксации*. Это явление называется *упругим последствием*. Величина упругого последствия и время релаксации зависят от температуры, и при достаточно низких температурах деформация после снятия нагрузки вовсе не исчезает, приобретая характер пластической деформации.

Упругое последствие, по-видимому, связано с несовершенством структуры кристаллов (даже монокристаллов). Как показал А. Ф. Иоффе, в совершенных монокристаллах упругое последствие отсутствует.

**Пластическая деформация.** Выше было указано, что упругая деформация характеризуется своей обратимостью — деформация исчезает вместе с исчезновением деформирующего напряжения. Для этой именно деформации справедлив закон Гука, выражающий линейную зависимость деформации от напряжения.

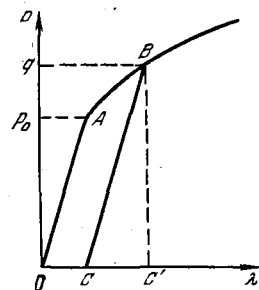


Рис. 171.

Опыт показывает, что деформация остается упругой, т. е. сохраняет свою обратимость, до вполне определенного для данного вещества значения деформирующего напряжения. Дальнейшее увеличение напряжения вызывает уже более быстрый, чем линейный, рост деформации.

Максимальное напряжение, при котором деформация еще остается упругой, называется *пределом упругости*. На рис. 171 представлена получаемая на опыте зависимость деформации от напряжения  $p$ .

Упругая деформация, очевидно, происходит до значения напряжения  $p_0$ . При напряжениях, больших  $p_0$ , прямая переходит в кривую. Закон Гука перестает действовать, деформация перестает быть упругой. Если повысить напряжение, например, до значения  $q$ , при котором деформация равна  $OC'$ , а затем постепенно уменьшать напряжение до нуля, то деформация, конечно, тоже уменьшится, однако не по кривой  $BAO$ , а по прямой  $BC$ . После того как напряжение будет полностью снято, тело останется деформированным на величину  $OC$  (*остаточная деформация*). Деформация перестала быть обратимой. Такая деформация называется *пластической*.

У многих твердых тел при напряжениях, немного больших предела упругости, деформация *растет* при *постоянном* значении напряжения, — материал, как принято говорить, «течет». Это значение напряжения называется *пределом текучести*. В этом случае зависимость напряжения от деформации имеет вид, представленный на рис. 172, в. Горизонтальный участок кривой называется *площадкой текучести*.

Дальнейшее увеличение напряжения приводит в конце концов к разрушению деформирующегося тела (при растягивающем напряжении — к разрыву). Величина этого напряжения называется *пределом прочности* вещества.

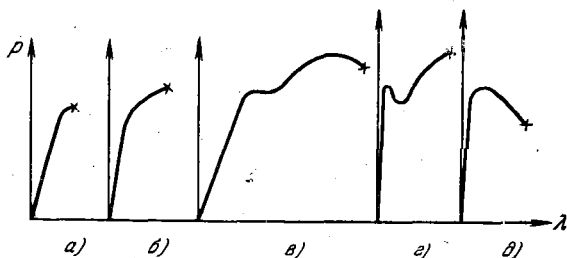


Рис. 172.

Вид кривой  $\rho = f(\lambda)$  в области, предшествующей разрушению, у различных материалов может быть различным. На рис. 172 представлены некоторые характерные примеры таких кривых (разрушение обозначено на них звездочкой). Из этих кривых видно, что у некоторых веществ (бронза, латунь) почти вовсе не наблюдается текучесть (см. рис. 172, б). У других предел упругости и предел прочности очень близки друг к другу. В таких веществах (чугун, закаленная сталь) пластические деформации практически невозможны — упругая деформация непосредственно завершается разрушением (рис. 172, а). Такие вещества называются хрупкими. Иногда кривые деформации имеют необычный вид, как на рис. 172, г и д.

Наиболее интересное явление, связанное с пластической деформацией, наблюдается при повторном нагружении тела, уже однажды (или многократно) испытывавшего пластическую деформацию. Пусть тело подвергалось деформации действием напряжения, превосходящего предел упругости, например напряжением, равным  $q$ , как это показано на рис. 171. После снятия нагрузки тело, как мы видели, оказывается деформированным с остаточной деформацией, равной  $OC$  (см. рис. 171). Если теперь это пластически деформированное тело опять подвергнуть действию напряжения, то с ростом напряжения деформация будет снова расти по закону Гюка, даже с тем же



модулем Юнга (т. е. с тем же наклоном прямой). Но предел упругости будет теперь больше, чем при первом нагружении. Новый предел упругости будет приблизительно равен тому максимальному напряжению, которым закончилось первое деформирование. На рис. 173, на котором представлено это повторное нагружение, деформация, оставшаяся после первого, принята за нуль. Пределом упругости теперь будет не  $\rho_0$ , а  $\rho$ . Часть кривой  $BD$  рис. 173 является продолжением участка  $AB$  кривой рис. 171.

Пластическая деформация приводит, таким образом, к повышению предела упругости материала, т. е. к его упрочнению. Этим

широко пользуются в практике применения металлов и сплавов.

Процесс, происходящий при пластической деформации, приводящий к упрочнению материала, называется *наклепом*, а само состояние упрочненного в результате пластической деформации тела называется состоянием *наклепа*.

**Термическая обработка.** Упрочнение, наступающее в результате пластической деформации, может быть устранено, если подвергнуть деформированное тело длительному нагреву при достаточно высокой температуре. После такой термической обработки, называемой *отжигом*,

восстанавливается прежний предел текучести и снимаются остаточные напряжения в теле, которые могли появиться, если деформация была неоднородной. Размеры и форма тела при отжиге, однако, не восстанавливаются.

Другой вид термической обработки, называемый *закалкой*, приводит для некоторых сплавов, например для стали, не к понижению, а к повышению предела текучести, т. е. к упрочнению. Закалка заключается в том, что тело нагревают до высокой температуры, а затем быстро охлаждают, обычно погружением в воду или масло.

В некоторых случаях (некоторые стали, сплавы цветных металлов) вслед за закалкой проводится еще один вид термообработки — вторичный нагрев до температуры более низкой, чем при закалке. Эта термообработка называется *отпуском* или *искусственным старением*.

Различные виды термической обработки широко применяются в металлообрабатывающей промышленности для улучшения свойств металлов и сплавов.

Интересно отметить, что закалка приводит к упрочнению только сплавов. Чистые металлы, как говорят, «не принимают закалку», т. е. не упрочняются в результате такой обработки.

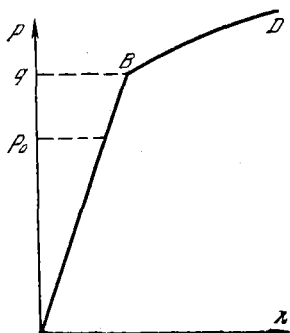


Рис. 173.

Отметим в связи с этим, что чистые металлы по своим механическим свойствам вообще сильно отличаются от металлов, содержащих примеси, и от сплавов. Эти отличия сводятся к тому, что чистые металлы очень мягки, имеют низкий предел упругости, не принимают закалки и вообще имеют значительно худшие механические свойства, чем сплавы. Это обстоятельство известно с глубокой древности; первые металлические орудия изготовлялись не из чистого металла (меди), а из сплава меди с оловом — бронзы, твердость и прочность которой значительно выше. То же следует сказать и о телах с совершенной кристаллической структурой: монокристаллы обладают худшими механическими свойствами, чем поликристаллы того же вещества.

Ниже мы увидим, в чем причина этой и многих других особенностей, связанных с пластической деформацией.

## § 127. Механизм пластической деформации

Упругая деформация сводится к тому, что при приложении внешних сил происходит небольшое смещение атомов из их нормальных равновесных положений, благодаря которому вновь восстанавливается равновесие в кристалле, на этот раз между силами притяжения и отталкивания атомов, с одной стороны, и внешними силами, с другой.

Что касается пластической деформации, то ее природа и механизм еще не вполне изучены, несмотря на то, что такие явления, как упрочнение пластически деформированных тел, термообработка и др., не только давно известны, но и используются уже в течение тысячелетий.

Можно, однако, считать установленным, что, в отличие от упругой деформации, при которой атомы лишь немного смещаются из их положений равновесия, при пластической деформации происходит скольжение одних слоев кристалла относительно других (рис. 174).

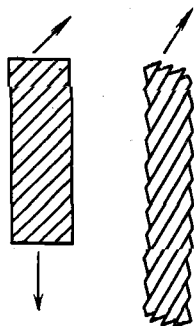


Рис. 174.

Эти скольжения по атомным плоскостям «повинны» не только в деформации сдвига, но и вообще во всех видах деформации, не исключая и деформации растяжения. На это указывают так называемые *полосы скольжения*, наблюдаемые в микроскоп на поверхности пластически деформированных монокристаллов, представляющие собой линии пересечения плоскостей скольжения с поверхностью кристалла.

Во многих случаях можно наблюдать изменение формы поперечного сечения растянутых стержней, шероховатость их поверхности, т. е. то, что следует ожидать, если при растяжении проис-

ходит соскальзывание слоев кристалла друг относительно друга. Скольжения слоев происходят преимущественно по плоскостям спайности, наиболее «населенным» атомами.

Таким образом, пластическая деформация связана со скольжениями, т. е. со сдвигом плоскостей кристалла. Для этого нужно, очевидно, чтобы действовали касательные по отношению к этим плоскостям силы. Такие силы при приложении внешней деформирующей нагрузки всегда существуют. В самом деле, как бы ни была направлена внешняя сила, в кристалле всегда найдутся такие плоскости скольжения, вдоль которых будет действовать некоторая составляющая этой внешней силы, так что возможность сдвига существует даже при растягивающем деформировании.

Пластическое течение начинается, как мы знаем, лишь с определенного значения напряжения (предел текучести). Значит и скольжения по кристаллическим плоскостям начинаются с вполне определенного критического значения напряжения, касательного к этим плоскостям. Конечно, это критическое значение напряжения (*скальвающего напряжения*, как его обычно называют) не обязательно равно пределу упругости, так как вдоль плоскостей ведь действует только некоторая составляющая внешнего напряжения. Сначала скольжение идет по той из кристаллических плоскостей, вдоль которой действует самая большая составляющая приложенной силы. По другим плоскостям скольжение начинается, когда и на них напряжение станет критическим.

Таков в общих чертах механизм пластической деформации. Поскольку пластическое течение сводится в конце концов к сдвигу атомных слоев, можно приближенно оценить, при каких напряжениях должно наступить скольжение в кристалле, а значит и пластическая деформация, т. е. каков должен быть предел упругости кристалла.

Для этого рассмотрим схему процесса скольжения в идеальном кристалле, представленную на рис. 175. На рис. 175, а представлен идеальный, еще не деформированный сдвигом кристалл. Следует себе представить, что в точках пересечения линий расположены атомы, а кристалл распространяется и в направлении, перпендикулярном к плоскости чертежа. Стрелками показаны направления скальвающих напряжений. Пунктирная линия АА обозначает плоскость скольжения. До начала скольжения (см. рис. 175, а) кристалл находится в равновесии. Когда под действием напряжений одна половина кристалла сместится относительно другой на расстояние, равное постоянной решетки (см. рис. 175, в), он снова будет находиться в равновесии, так как взаимное расположение атомов будет таким же, как в начале. И в том, и в другом положении напряжение сдвига равно нулю.

Но оно равно нулю и в том случае, когда смещающиеся атомы находятся в промежуточном положении, при симметричном поло-

жении атомов относительно их соседей. Отсюда следует, что сила (напряжение  $p$ ) сдвига есть периодическая функция  $x$  (см. рис. 175, б) с периодом, равным постоянной решетки  $a$ . Приняв в качестве периодической функции простейшую из них — синусоиду, можно в самом грубом приближении считать, что

$$p = p_{\text{макс}} \sin \frac{2\pi x}{a}.$$

Если  $p < p_{\text{макс}}$ , то при прекращении действия такого напряжения атом вернется в начальное положение и, следовательно, соскальзывание не произойдет. Произойдет оно лишь при  $p = p_{\text{макс}}$ .

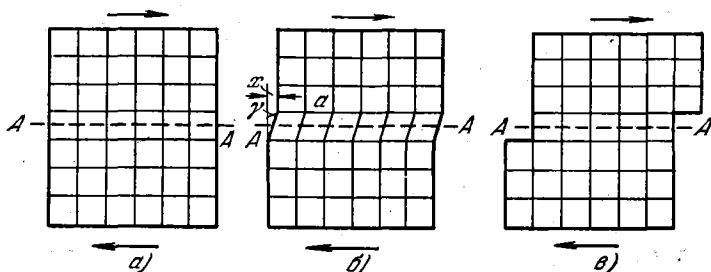


Рис. 175.

Значит,  $p_{\text{макс}}$  есть критическое скалывающее напряжение, необходимое для скольжения. Оно должно быть близко по величине к пределу упругости.

Для малых  $x/a$  можно считать, что  $\sin \frac{2\pi x}{a} = \frac{2\pi x}{a}$ . Поэтому

$$p = 2\pi p_{\text{макс}} \frac{x}{a}.$$

Но  $x/a \approx \gamma$ , где  $\gamma$  — угол сдвига (см. рис. 175, б). Значит,

$$p = 2\pi \gamma p_{\text{макс}}.$$

С другой стороны, мы знаем, что при деформации сдвига отношение  $p/\gamma$ , т. е. отношение напряжения к углу сдвига, равно модулю сдвига  $G$ . Следовательно,

$$G = 2\pi \gamma p_{\text{макс}}, \quad \text{или} \quad p_{\text{макс}} = G/2\pi.$$

Модуль же сдвига численно равен, как мы знаем, напряжению, вызывающему сдвиг на угол в 1 радиан. Это значит, что пока напряжение меньше, чем  $G/2\pi$ , скольжение не должно происходить, не должно, значит, быть и пластической деформации (ведь формула  $p/\gamma = G$  выражает собой закон Гука).

Отсюда следует, что при напряжении, равном  $G/2\pi$ , угол сдвига будет равен около  $1/6$  рад, т. е. около  $9,5^\circ$ . Если этот угол будет меньше, например  $9^\circ$ , то пластическая деформация не произойдет. Так как пластическая деформация соответствует рис. 175, *в* (соскальзывание произошло), когда угол  $\gamma = 90^\circ$ , то это значит, что возможна деформация приблизительно на  $15^\circ$  без того, чтобы возникла текучесть.

Опыт, однако, показывает, что у всех монокристаллов пластическое течение начинается при деформациях, в сотни и тысячи раз меньших только что вычисленной. Даже для значительно более прочных, чем монокристаллы, поликристаллических тел пластическое течение начинается при углах сдвига не в несколько градусов, а уже при сдвиге на десятые доли градуса.

Таким образом, теоретически вычисленная прочность кристаллов по отношению к пластической деформации оказывается во много раз больше, чем фактически наблюдаемая на опыте. Выяснение причин этого расхождения теории с опытом является одной из главных проблем в физике пластической деформации.

В следующем параграфе мы познакомимся с теорией, пытающейся объяснить это расхождение, равно как и другие явления, связанные с пластической деформацией.

## § 128. Дислокации в кристаллах

Приведенный выше расчет теоретической прочности кристалла по отношению к сдвигу исходит из того, что мы имеем дело с совершенным кристаллом, в котором атомы расположены безупречно правильно. Именно такой кристалл должен отличаться необычно большой прочностью, т. е. высоким пределом текучести (напомним, что пластическая деформация растяжения тоже сводится к множеству сдвигов в малых областях кристалла). Если опыт показывает, что предел текучести реального кристалла на самом деле много ниже, то естественно предположить, что причиной тому — несовершенство кристалла, наличие в нем каких-то искажений, т. е. того, что мы раньше называли дефектами кристалла.

Но, с другой стороны, известно, что во многих случаях заведомо дефектные кристаллы обладают более высокой прочностью, чем кристаллы менее искаженные. Не подлежит, например, сомнению, что механические свойства стали, т. е. железа с примесью углерода, выше, чем чистого железа, лишенного таких дефектов, как чужеродные атомы. Точно так же пластически деформированный кристалл — это тоже «испорченный», дефектный кристалл, а предел текучести у него выше, чем у более совершенного кристалла, еще не испытывшего наклепа. Отсюда следует, что не всякие дефекты могут считаться «повинными» в том, что прочность кристалла меньше теоретически вычисленной.

По современным представлениям многие явления, связанные с пластической деформацией, могут быть объяснены присутствием особого вида дефектов кристалла — дислокаций, кратко уже описанных нами выше (§ 121). Познакомимся теперь более подробно с дислокациями и их свойствами.

Представим себе кристалл, у которого вдоль некоторой плоскости сделан надрез на половину

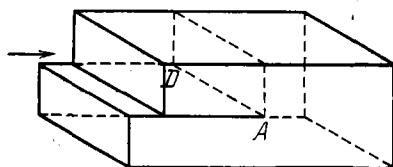


Рис. 176.

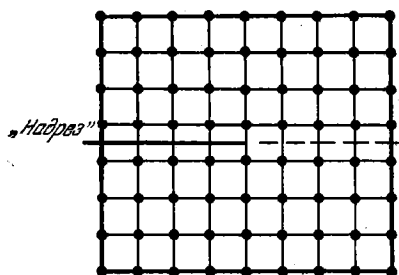


Рис. 177.

глубины кристалла (рис. 176 и 177). И пусть теперь часть кристалла, расположенная над надрезом, сжата в направлении, указанном стрелкой, так что крайняя левая атомная плоскость сдвигается на расстояние, равное постоянной решетки (см. рис. 176), а нижняя часть (под надрезом) не испытывает сдвига. Линия  $AD$  внутри кристалла является краем той части кристалла, которая испытала сдвиг. Область кристалла вдоль этой линии и называется *краевой дислокацией*. На рис. 178 представлено расположение атомов в плоскости, перпендикулярной к линии  $AD$  (см. рис. 176). Из рис. 178 видно, что дефект — дислокация — заключается в том, что атом  $C$ , расположенный непосредственно на линии дислокации, лишен нормального для атомов кристалла окружения соседних атомов.

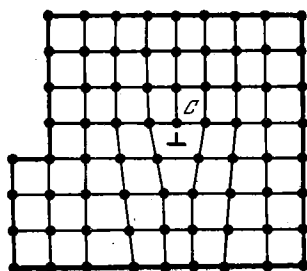


Рис. 178.

Мы изобразили здесь дислокацию как результат мысленных нереальных операций «надреза» и сжатия. На самом деле дислокации описанного вида могут появиться в кристалле и сами по себе, как следствие неравномерного движения атомов при скольжении, подобно тому как неодинаковое движение отдельных частей ковра приводит к образованию на нем складок. Дислокации могут образоваться и в процессе роста кристалла из расплава. Можно, значит, считать, что дислокации существуют во всяком кристалле, так же как в нем существуют и другие дефекты.

Важным свойством дислокаций является их способность двигаться в плоскости скольжения. Если представить себе, что дислокация,

изображенная на рис. 178, движется по направлению к правому краю кристалла, то легко видеть, что когда дислокация достигнет этого края, с кристаллом произойдет то же самое, что и при нормальном скольжении, изображенном на рис. 175, т. е. вся верхняя половина кристалла сместится относительно нижней на расстояние, равное постоянной решетки. Однако можно показать, что для перемещения дислокации требуется значительно меньшее напряжение, чем для обычного скольжения. Аналогией тут могут служить те же складки на ковре, которые легче устранить, перемещая складки, чем дергая ковер за край.

Даже если бы в кристалле была одна-единственная дислокация, то и она привела бы к многократному уменьшению предела текучести кристалла.

Таким образом, расхождение между теоретически вычисленным и экспериментально измеренным значениями предела текучести кристалла может быть объяснено существованием дислокаций в кристалле, во всех других отношениях вполне совершенном. Правильность такого объяснения, по-видимому, подтверждается опытами с монокристаллами, изготовленными в условиях, исключающих появление дислокаций. Предел текучести выращенных таким образом монокристаллов оказался очень близким к теоретическому, т. е. очень высоким.

Скоплению дислокаций в кристаллах способствуют микроскопические трещины на поверхностях. Эти трещины поэтому снижают прочность кристалла. Если каким-нибудь образом устранить такие трещины, то прочность кристалла должна резко возрасти. Это было подтверждено опытом А. Ф. Иоффе. Опыт проводился с кристаллом каменной соли, погруженным в воду. Растворяясь с поверхности, кристалл оказывался почти полностью лишенным поверхностных трещин, и измеренная прочность оказалась значительно больше, чем при измерениях в обычных условиях (эффект Иоффе).

Представление о дислокациях позволяет объяснить и ряд других особенностей, относящихся к механическим свойствам твердых тел.

**Дислокации и наклеп.** Из сказанного выше ясно, что прочность кристалла зависит от того, насколько легко перемещаются дислокации. Чем меньше помех движению дислокаций, тем меньше должен быть предел текучести кристалла.

Если, как это всегда бывает, в кристалле имеется не одна, а много дислокаций, то их взаимодействие приводит к уменьшению подвижности дислокаций. Как показали Франк и Рид, в процессе пластической деформации происходит рост числа дислокаций. Из-за этого при своем движении дислокации вынуждены проходить одна через другую, и так как каждая дислокация является местом, где порядок в кристалле нарушен, то при таком взаимном

проникновении между ними возникают силы отталкивания и притяжения. Подвижность дислокаций вследствие этого уменьшается и, следовательно, кристалл упрочняется. В этом заключается причина упрочнения кристаллов при пластической деформации.

**Дислокации и примеси.** Примеси к основному веществу обычно приводят к росту прочности и твердости. С точки зрения теории дислокаций это упрочнение должно быть тоже следствием уменьшения подвижности дислокаций. Присутствие примесей в самом деле приводит к тому, что перемещение дислокаций становится более затруднительным.

Из того, что было сказано о дислокациях (см. рис. 178), ясно, что состояние атомов кристалла по обе стороны от дислокации, выше и ниже линии скольжения, различное. Выше линии дислокации решетка несколько сжата, а ниже — расширена. Из-за этого атомы примесей скапливаются преимущественно в районе дислокаций: атомы, размеры которых меньше размеров атомов основной решетки, размещаются в сжатой части, т. е. над линией дислокации, атомы большего размера — под ней, в расширенной части. Такое скопление примесных атомов вблизи дислокаций и приводит к тому, что требуется большее напряжение для того, чтобы заставить дислокацию передвигаться. А это и значит, что тело упрочняется. Как показывает расчет, достаточно очень небольшого количества атомов примеси (порядка 0,01% и меньше), чтобы их скопление у дислокаций уже вызвало бы упрочнение. Этим объясняется сильное влияние, которое оказывают даже очень небольшие примеси на механические свойства твердых тел.

Этим объясняется и то, что в тех случаях, когда сплав представляет собой смесь двух видов атомов приблизительно одинаковых размеров (например, золото и серебро), то упрочнение выражено очень слабо, так как в этом случае атомам примеси «незачем» скапливаться у дислокаций: в любом другом месте решетки энергия их будет примерно такая же.

**Дислокации и термическая обработка.** Снятие последствий наклепа при отжиге, как и другие случаи изменения механических свойств, также связано с изменением подвижности дислокаций.

В данном случае подвижность дислокаций, очевидно, увеличивается, поскольку предел текучести уменьшается. Происходит это потому, что при высокой температуре, когда кинетическая энергия атомов увеличивается, атомы примесей, группирующиеся около дислокаций, из-за диффузии, по крайней мере частично, покидают свои места у дислокаций, стремясь выравнять свою концентрацию по всему объему тела. Это и приводит к тому, что дислокации получают большую свободу передвижения, а предел текучести вследствие этого понижается, стремясь к тому значению, которое существовало до деформации.



Несколько более сложны процессы, связанные с другими видами термической обработки (закалка, отпуск), так как они связаны с существованием различных фаз в сплавах. В задачи этой книги не входит рассмотрение этих явлений. Укажем только, что теория дислокаций оказывается очень полезной при изучении и этих процессов.

Ко всему сказанному о дислокациях добавим в заключение, что имеется много прямых и косвенных экспериментальных доказательств их реального существования в кристаллах.

## § 129. Переход в твердое состояние

Установлению идеального порядка в расположении атомов, т. е. образованию твердого тела, препятствуют тепловые движения, главной особенностью которых является, как мы знаем, хаотичность, беспорядочность. Поэтому для того, чтобы вещество могло находиться в твердом состоянии, его температура должна быть достаточно низкой — настолько низкой, чтобы энергия  $kT$  тепловых движений была меньше, чем потенциальная энергия взаимодействия атомов.

Вполне идеальным кристаллом, в котором все атомы находятся в равновесии и обладают минимальной энергией, тело может быть только при абсолютном нуле. В действительности все вещества становятся твердыми при значительно более высоких температурах. Исключение составляет только гелий, который остается жидким и при абсолютном нуле, но это связано с некоторыми квантовыми эффектами, о которых мы кратко скажем ниже.

В твердое состояние вещество может перейти как из жидкого, так и из газообразного состояния. И в том и в другом случае такой переход есть переход из состояния, лишенного симметрии, в состояние, в котором симметрия существует (это во всяком случае относится к дальнему порядку, существующему в кристаллах, но не существующему ни в жидких, ни в газообразных веществах). Поэтому переход в твердое состояние должен происходить скачком, т. е. при определенной температуре, в отличие от перехода газ — жидкость, который, как мы знаем, может происходить и непрерывным образом.

Рассмотрим сначала превращение жидкость — твердое тело. Процесс образования твердого тела при охлаждении жидкости есть процесс образования кристалла (кристаллизация), и происходит он при определенной температуре — температуре кристаллизации или отвердевания. Так как при таком превращении энергия уменьшается, то оно сопровождается выделением энергии в виде скрытой теплоты кристаллизации. Обратное превращение — плавление — также происходит скачком при той же температуре и сопровождается поглощением энергии в виде скры-

той теплоты плавления, равной по величине теплоте кристаллизации.

Это ясно видно из графика зависимости температуры охлаждающейся жидкости от времени, изображаемого на рис. 179 (кривая *a*). Участок 1 кривой *a* дает ход монотонного понижения температуры жидкости вследствие отвода тепла от нее. Горизонтальный участок 2 показывает, что при определенном значении температуры ее понижение прекращается, несмотря на то, что отвод тепла продолжается. Через некоторое время температура снова начинает понижаться (участок 3). Температура, соответствующая участку 2, это и есть температура кристаллизации. Выделяющееся при кристаллизации тепло компенсирует отвод тепла от вещества и поэтому понижение температуры временно прекращается. После окончания процесса кристаллизации температура, теперь уже твердого тела, вновь начинает понижаться.

Такой ход графика понижения температуры характерен для кристаллических тел. При охлаждении жидкости, не кристаллизующихся (аморфных веществ), скрытая теплота не выделяется и график охлаждения представляет собой монотонную кривую без *остановки* охлаждения.

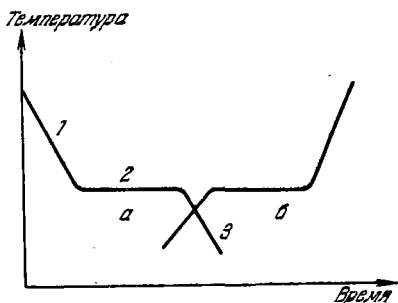


Рис. 179.

При обратном процессе перехода вещества из твердого состояния в жидкое (плавление) на кривой нагревания также наблюдается *остановка* в повышении температуры, вследствие поглощения скрытой теплоты плавления — теплоты, за счет которой происходит разрушение кристаллической решетки (кривая *б* на рис. 179).

Для начала кристаллизации необходимо присутствие центра или центров кристаллизации. Такими центрами могли бы служить случайные скопления частиц жидкости, прилипших друг к другу, к которым могли бы присоединяться все новые и новые частицы, пока вся жидкость не обратилась бы в твердое тело. Однако образование таких скоплений в самой жидкости затрудняется тепловыми движениями, которые их разрушают еще до того, как они успевают приобрести сколько-нибудь заметные размеры. Кристаллизация существенно облегчается, если в жидкости с самого начала присутствуют достаточно большие твердые частицы в виде пылинок и тел, которые становятся центрами кристаллизации.

Образование центров кристаллизации в самой жидкости облегчается, конечно, с понижением температуры. Поэтому кристаллизация чистой жидкости, лишенной посторонних образований,

начинается обычно при температуре несколько более низкой, чем истинная температура кристаллизации. В обычных условиях в кристаллизующейся жидкости имеется много центров кристаллизации, так что в жидкости образуется множество кристалликов, срастающихся вместе, и затвердевшее вещество оказывается *поликристаллическим*.

Только в особых условиях, которые обычно трудно обеспечить, можно получить одиночный кристалл — *монокристалл*, вырастающий из единственного центра кристаллизации. Если при этом для всех направлений обеспечены одинаковые условия накопления частиц, то кристалл получается правильно ограниченным соответствием его свойствам симметрии.

Переход жидкость — твердое тело, так же как и обратное превращение, является фазовым переходом, так как жидкое и твердое состояния можно рассматривать как две фазы вещества. Обе фазы при температуре кристаллизации (плавления) могут соприкасаться друг с другом, находясь в равновесии (лед, например, может плавать в воде, не плавясь), так же как могут находиться в равновесии жидкость и ее насыщенный пар.

Подобно тому как температура кипения зависит от давления, температура кристаллизации (и равная ей температура плавления) также зависит от давления, обычно возрастая с ростом давления. Растет она потому, что внешнее давление сближает атомы между собой, а для разрушения кристаллической решетки при плавлении атомы нужно отдалить друг от друга: при большем давлении для этого требуется большая энергия тепловых движений, т. е. более высокая температура.

На рис. 180 показана кривая зависимости температуры плавления (кристаллизации) от давления. Сплошная кривая делит всю

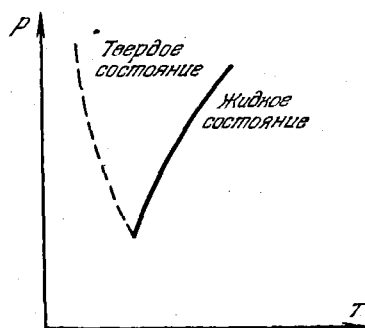


Рис. 180.

область  $p - T$  на две части. Область влево от кривой соответствует твердому состоянию, а область справа от кривой — жидкому состоянию. Любая же точка, лежащая на самой кривой плавления, соответствует равновесию твердой и жидкой фаз: при этих давлениях и температурах вещество в жидком и твердом состояниях находится в равновесии, соприкасаясь друг с другом, и при этом жидкость не твердеет, а твердое тело не плавится.

Пунктиром на рис. 180 показана кривая плавления для тех немногих веществ (висмут, сурьма, лед, германий), у которых при отвердевании объем не уменьшается, а увеличивается. У та-

ких веществ, естественно, температура плавления с повышением давления понижается.

Изменение температуры плавления  $dT$  связано с изменением давления  $dp$  соотношением Клапейрона — Клаузиуса:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T(V_2 - V_1)}{L}.$$

Здесь  $T$  — температура плавления (кристаллизации),  $V_1$  и  $V_2$  — соответственно молярные объемы жидкой и твердой фаз и  $L$  — молярная теплота плавления.

Эта формула справедлива и для других фазовых переходов. В частности, для случая испарения и конденсации формула Клапейрона — Клаузиуса была выведена в гл. VII [см. (105.6)].

Из формулы Клапейрона — Клаузиуса видно, что знак изменения температуры плавления с изменением давления определяется тем, какая из двух величин,  $V_1$  или  $V_2$ , больше. Крутизна кривой зависит также от величины скрытой теплоты перехода  $L$ : чем меньше  $L$ , тем меньше изменяется температура плавления с давлением. В табл. 20 приведены значения удельной (т. е. отнесенной к единице массы) теплоты плавления для некоторых веществ.

Таблица 20

## Удельная теплота плавления для некоторых веществ

Вещество	Удельная теплота плавления $L \cdot 10^{-3}$ , Дж/кг	Вещество	Удельная теплота плавления $L \cdot 10^{-3}$ , Дж/кг
Алюминий	3,94	Серебро	1,05
Свинец	0,23	Поваренная соль	5,19
Золото	0,66	Вода (лед)	3,32
Медь	1,71	Ртуть	0,11

Уравнение Клапейрона — Клаузиуса может быть написано и в таком виде:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(V_2 - V_1)}.$$

Это уравнение показывает, как изменяется давление, под которым находятся обе равновесные фазы, при изменении температуры.

Твердое тело может образоваться не только путем кристаллизации жидкости, но и конденсацией газа (пара) в кристалл, минуя жидкую фазу. При этом также выделяется скрытая теплота перехода, которая, однако, всегда больше скрытой теплоты плавления. Ведь образование твердого тела при определенных температуре и давлении может произойти как непосредственно из газообразного состояния, так и путем предварительного ожижения. В обоих

случаях начальное и конечное состояния одинаковы. Одинакова, значит, и разность энергий этих состояний. Между тем во втором случае выделяется, во-первых, скрытая теплота конденсации при переходе из газообразного в жидкое состояние и, во-вторых, скрытая теплота кристаллизации при переходе из жидкого в твердое состояние. Отсюда следует, что скрытая теплота при непосредственном образовании твердого тела из газообразной фазы должна быть равна сумме теплоты конденсации и кристаллизации из жидкости. Это относится только к теплотам, измеренным при температуре плавления. При более низких температурах теплота конденсации из газа возрастает.

Обратный процесс испарения твердого тела называется обычно *возгонкой* или *сублимацией*. Испаряющиеся частицы твердого тела образуют над ним пар совершенно так же, как это происходит при испарении жидкости. При определенных давлении и температуре пар и твердое тело могут находиться в равновесии. Пар,

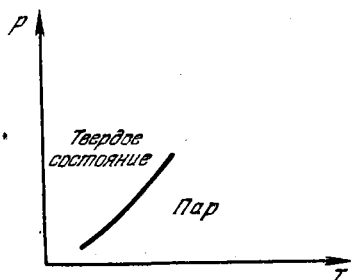


Рис. 181.

находящийся в равновесии с твердым телом, также называется *насыщенным паром*. Как и в случае жидкости, упругость насыщенного пара над твердым телом зависит от температуры, быстро уменьшаясь с понижением температуры, так что у многих твердых тел при обычных температурах упругость насыщенного пара ничтожно мала.

На рис. 181 показан вид кривой зависимости упругости насыщенного пара от температуры. Эта кривая является линией равновесия твердой и газообразной фаз. Область слева от кривой соответствует твердому состоянию, справа от нее — газообразному. Возгонка, так же как и плавление, связана с разрушением решетки и требует затраты необходимой для этого энергии. Эта энергия проявляется как скрытая теплота возгонки (сублимации), равная, разумеется, скрытой теплоте конденсации. Теплота возгонки равна поэтому сумме теплот плавления и парообразования.

### § 130. Диаграмма состояния. Тройная точка

Изобразим теперь на одном и том же графике в координатах  $p$  и  $T$  кривые плавления и сублимации. Как видно из рис. 182, обе эти кривые, обладая различной крутизной (ввиду различия скрытой теплоты плавления и сублимации), пересекаются в некоторой точке, соответствующей определенному давлению  $p$  и температуре  $T$ . Кривая плавления 2 является, как известно, кривой равновесия

твердой и жидкой фаз. Точно так же кривая сублимации 1 представляет собой кривую равновесия твердой и газообразной фаз. Значит, слева от кривых 1 и 2 находится область давлений и температур, при которых устойчивым состоянием вещества является твердое состояние. Справа от этих кривых расположены области жидкого и газообразного состояний.

В свою очередь жидкая и газообразная фазы разделяются на диаграмме  $p$ — $T$  кривой парообразования, т. е. кривой, вдоль которой жидкость и пар находятся в равновесии. Так как теплота парообразования непременно отличается от теплоты сублимации

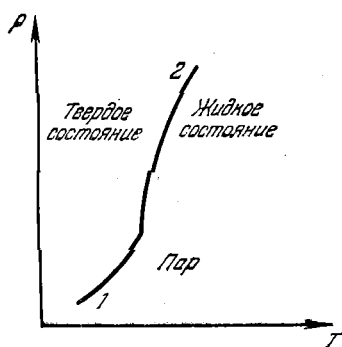


Рис. 182.

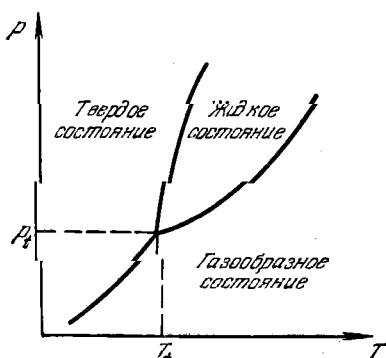


Рис. 183.

и плавления, то кривая парообразования должна пересечься кривыми плавления и возгонки. Если на рис. 182 изобразить и кривую парообразования, то она пересечет кривые плавления и сублимации в некоторой точке с координатами  $p_t$  и  $T_t$  (рис. 183). Точка пересечения этих трех кривых является точкой равновесия трех фаз вещества — твердой, жидкой и газообразной. Значит, при температуре  $T_t$  и давлении  $p_t$  все три фазы вещества, соприкасаясь друг с другом, будут находиться в равновесии, т. е. жидкость при этом не испаряется и не кристаллизуется, твердое тело не плавится, газ (пар) не конденсируется. Ни при каких других давлениях и температуре такое равновесие всех трех фаз невозможно.

Точка на диаграмме состояния, соответствующая равновесию всех трех фаз вещества, называется *тройной точкой*.

Для различных веществ давление  $p_t$  и температура  $T_t$  тройной точки различны. Так, например, для воды  $p_t = 4,6$  мм рт.ст. и  $T_t = 0,01^\circ\text{C}$ . В табл. 21 приведены значения параметров тройной точки для некоторых веществ.

Из диаграммы состояния (рис. 183) видно, что твердое тело не всегда может быть нагреванием переведено в жидкое состояние.

Если нагревать тело под давлением меньшим, чем  $p_t$ , то оно плавиться не будет, а непосредственно перейдет в газообразное состояние, минуя жидкую фазу, — вещество будет возгоняться, а не плавиться.

Плавление, т. е. переход в жидкое состояние, возможен лишь при нагревании под давлением, превышающим  $p_t$ .

Таблица 21

Вещество	Температура в тройной точке, К	Давление в тройной точке, атм
Углекислота	216,5	5,11
Аммиак	195,4	$6 \cdot 10^{-2}$
Вода	273,16	$6 \cdot 10^{-3}$
Эфир	152,9	$8,5 \cdot 10^{-6}$

Для многих веществ давление, соответствующее тройной точке, меньше 1 атм. Такие вещества при нагревании при атмосферном давлении плавятся. Существуют, однако, и такие вещества, у которых  $p_t$  превышает 1 атм. При нагревании при обычном давлении они не плавятся, а сублимируют. Так, для углекислоты ( $\text{CO}_2$ ) давление  $p_t = 5,1$  атм и температура  $T_t = -57^\circ\text{C}$ . Поэтому при атмосферном давлении твердая углекислота может существовать лишь при низкой температуре. При этом в равновесии со своим паром при атмосферном давлении углекислота находится при  $-80^\circ\text{C}$ . В таком виде твердая углекислота и используется. Это широко применяемый «сухой лед», но «лед» этот никогда не плавится, а только испаряется.

Из трех равновесных линий две — кривая сублимации и кривая парообразования — имеют начало и конец. Именно, линия сублимации начинается при абсолютном нуле и кончается в тройной точке; кривая парообразования, начинаясь в тройной точке, кончается в критической точке. Что касается кривой плавления, то начинается она тоже в тройной точке, но конца не имеет. Во всяком случае неизвестны такие опыты, которые показывали бы, что кривая плавления «естественно» заканчивается в какой-либо точке. Наоборот, опыты показывают, что с ростом давления температура плавления все время возрастает. У веществ аномальных, т. е. таких, у которых с ростом давления температура плавления уменьшается, кривая плавления при экстраполяции пересекает ось давлений. Это соответствует тому, что при достаточно больших давлениях вещество должно плавиться при очень низких температурах и может даже оставаться жидким при абсолютном нуле.

Опыты показали, например, что увеличение давления до 180 000 атм приводит к понижению температуры плавления германия от 986 до  $276^\circ\text{C}$ .

Заметим в заключение, что в веществе, состоящем из одного компонента, в равновесии не может находиться больше трех фаз (правило фаз). Поэтому, если в такого рода веществе существует больше трех различных фаз, то и тройных точек будет больше, чем одна, но в каждой из них сходятся только три кривые равновесия. С такой ситуацией мы встречаемся, например, когда одно и то же вещество может иметь несколько кристаллических модификаций, устойчивых при разных давлениях и температурах. Свойство кристаллов иметь различные модификации называется *полиморфизмом*; переход из одной такой модификации в другую называется *полиморфным переходом*.

Интересным и важным примером диаграммы состояния для вещества, испытывающего полиморфное превращение, является диаграмма состояния углерода, который встречается в двух кристаллических модификациях — в виде графита и алмаза. Диаграмма состояния имеет вид, представленный на рис. 184. Здесь тройная точка  $t$  соответствует не равновесию жидкой, твердой и газообразной фаз, а равновесию двух твердых фаз (графита и алмаза) и жидкой фазы. Тройной точке соответствуют давление 130 кбар (примерно 130 тысяч атмосфер) и температура 4000 К.

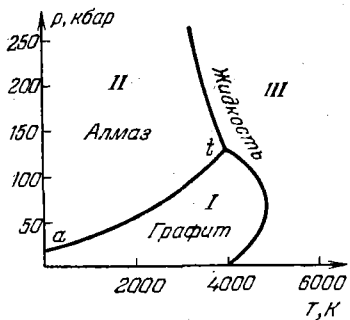


Рис. 184.

Область *I* на диаграмме — это область давлений и температур, при которых устойчивой модификацией углерода является графит; в области *II* устойчив алмаз и в области *III* — углерод в жидком состоянии. Линия *at* — это линия равновесия двух твердых фаз, алмаза и графита.

Из диаграммы следует, что при низких давлениях и температурах устойчивой модификацией углерода является графит, а алмаз устойчив при высоких давлениях — не ниже 15 тысяч атмосфер (давление, соответствующее точке *a*). Это, однако, не означает, что алмаз не может существовать при давлениях и температурах, соответствующих области *I*. Хорошо известно, что алмаз при обычных давлениях и температурах не только существует, но и как будто бы вполне устойчив. Но в действительности алмаз в этих условиях *метастабилен*, т. е. находится в состоянии неустойчивого равновесия. Однако «неустойчивость» его такова, что он в этих условиях может существовать неограниченно долго и лишь при нагреве до температуры выше 1000 К он начинает переходить в устойчивый графит. Точно так же и графит, который в области *II* неустойчив, в действительности может существовать и в этой обла-



сти, и тоже неограниченно долго. Это значит, что если повышением давления и температуры перевести графит в область II, то это не обязательно приведет к его превращению в алмаз.

Тем не менее заманчивая задача превращения часто встречающегося и дешевого графита в неизмеримо более ценный алмаз в последние 20 лет не только была решена, но и появилась целая промышленная область производства искусственных алмазов. При давлениях около 60—100 тысяч атмосфер и температурах 1500—2000 К графит (или другое углеродосодержащее вещество) превращается в алмаз, но непременно в присутствии катализаторов, которыми служат некоторые металлы (железо, тантал, никель и другие), роль которых, возможно, сводится к тому, что они растворяют графит. Впрочем, при давлениях около 200 тысяч атмосфер и при температурах около 3000 К графит и без катализаторов превращается в алмаз. Важно при этом, что снятие давления и охлаждение, т. е. возвращение в область I, не приводит к обратному превращению алмаза в графит.

Искусственные алмазы широко используются в промышленности в качестве режущей части различных инструментов для обработки изделий.

Полиморфное превращение тоже является фазовым переходом. Оно сопровождается выделением (или поглощением) скрытой теплоты перехода, так как при каждом таком переходе происходит перестройка кристаллической решетки, которая непременно связана с изменением энергии частиц в кристалле. При наличии полиморфных превращений кривая плавления может иметь начало и конец: начинаясь в одной тройной точке, она может окончиться в другой.

### § 131. Фазовые переходы первого и второго рода

Мы рассмотрели переходы из жидкого и газообразного состояния в твердое, т. е. кристаллизацию, и обратные переходы — плавление и возгонку. Ранее в гл. VII мы познакомились с переходом жидкости в пар — испарением и обратным переходом — конденсацией. При всех этих фазовых переходах (превращениях) тело либо выделяет, либо поглощает энергию в виде скрытой теплоты соответствующего перехода (теплота плавления, теплота испарения и т. д.).

*Фазовые переходы, сопровождающиеся скачкообразным изменением энергии или других величин, связанных с энергией, например плотности, называются фазовыми переходами первого рода.*

Для фазовых переходов первого рода характерно скачкообразное, т. е. происходящее в очень узком температурном интервале, изменение свойств веществ. Можно, следовательно, говорить об определенной температуре перехода или точке перехода: точка кипения, точка плавления и т. д.

Температуры фазовых переходов зависят от внешнего параметра — давления  $p$ ; при данной температуре равновесие фаз, между которыми происходит переход, устанавливается при вполне определенном давлении. Линия фазового равновесия описывается известным нам уравнением Клапейрона — Клаузиуса:

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

где  $L$  — молярная теплота перехода,  $V_1$  и  $V_2$  — молярные объемы обеих фаз.

При фазовых переходах первого рода новая фаза не возникает сразу во всем объеме. Сначала образуются зародыши новой фазы, которые затем растут, распространяясь на весь объем.

С процессом образования зародышей мы встречались при рассмотрении процесса конденсации жидкости. Для конденсации необходимо существование центров (зародышей) конденсации в виде пылинок, ионов и т. п. Точно так же для отвердевания жидкости необходимы центры кристаллизации. В отсутствие таких центров пар или жидкость могут находиться в переохлажденном состоянии. Можно, например, длительное время наблюдать чистую воду при температуре  $-10^\circ\text{C}$ .

Встречаются, однако, фазовые переходы, при которых превращение происходит сразу во всем объеме в результате непрерывного изменения кристаллической решетки, т. е. взаимного расположения частиц в решетке. Это может привести к тому, что при определенной температуре изменится симметрия решетки, например, решетка с низкой симметрией перейдет в решетку с более высокой симметрией. Эта температура и будет точкой фазового перехода, который в этом случае называется *фазовым переходом второго рода*. Температура, при которой происходит фазовый переход второго рода, называется *точкой Кюри*, по имени Пьера Кюри, который обнаружил фазовый переход второго рода в ферромагнетиках.

При таком непрерывном изменении состояния в точке перехода не будет равновесия двух *разных* фаз, поскольку переход произошел сразу во всем объеме. Поэтому в точке перехода нет и скачка внутренней энергии  $U$ . Следовательно, такой переход не сопровождается выделением или поглощением скрытой теплоты перехода. Но так как при температурах выше и ниже точки перехода вещество находится в различных кристаллических модификациях, то у них различна теплоемкость. Это значит, что в точке фазового перехода скачком меняется теплоемкость, т. е. производная от внутренней энергии по температуре  $\frac{dU}{dT}$ .

Скачком изменяется и коэффициент объемного расширения  $\frac{1}{V} \frac{dV}{dT}$ , хотя сам объем в точке перехода не изменяется.

Известны фазовые переходы второго рода, при которых непрерывное изменение состояния не означает изменения кристаллической структуры, но при которых состояние также изменяется сразу во всем объеме. Наиболее известные переходы этого типа — это переход вещества из ферромагнитного состояния в неферромагнитное, который происходит при температуре, называемой точкой Кюри; переход некоторых металлов из нормального в сверхпроводящее состояние, при котором исчезает электрическое сопротивление. В обоих случаях в точке перехода не происходят изменения структуры кристалла, но в обоих случаях состояние изменяется непрерывно и сразу во всем объеме. Переходом второго рода является и переход жидкого гелия из состояния He I в состояние He II. Во всех этих случаях в точке перехода наблюдается скачок теплоемкости. (В связи с этим температура фазового перехода второго рода имеет второе наименование: она называется  $\lambda$ -точкой, по характеру второй изменения теплоемкости в этой точке; об этом уже говорилось в § 118, в тексте о жидком гелии.)

Разберем теперь немного подробнее, как происходят фазовые переходы. Основную роль в фазовых превращениях играют флуктуации физических величин. Мы уже встречались с ними при обсуждении вопроса о причине броуновского движения твердых частиц, взвешенных в жидкости (§ 7).

Флуктуации — случайные изменения энергии, плотности и других связанных с ними величин — существуют всегда. Но вдали от точки фазового перехода они возникают в очень малых объемах и тут же снова рассасываются. Когда же температура и давление в веществе близки к критическим, то в объеме, охваченном флуктуацией, становится возможным появление новой фазы. Все различие между фазовыми переходами первого и второго рода заключается в том, что флуктуации вблизи точки перехода развиваются по-разному.

Выше уже говорилось, что при переходе первого рода новая фаза возникает в виде зародышей внутри старой фазы. Причина их появления — это случайные флуктуации энергии и плотности. По мере приближения к точке перехода флуктуации, приводящие к новой фазе, происходят все чаще и чаще, и хотя каждая флуктуация охватывает очень малый объем, все вместе они могут привести к появлению макроскопического зародыша новой фазы, если в месте их образования имеется центр конденсации.

В случае перехода второго рода ситуация гораздо более сложная. Поскольку новая фаза появляется сразу во всем объеме, обычные микроскопические флуктуации сами по себе не могут привести к фазовому переходу. Их характер существенно меняется. По мере приближения к критической температуре флуктуации, «подготавливающие» переход в новую фазу, охватывают все большую часть вещества и, наконец, в точке перехода становятся бесконечными,

т. е. происходят во всем объеме. Ниже точки перехода, когда новая фаза уже установилась, они снова начинают затухать и постепенно опять становятся короткодействующими и кратковременными.

Фазовый переход второго рода *всегда связан с изменением симметрии системы*: в новой фазе либо возникает порядок, которого не было в первоначальной (например, упорядочиваются магнитные моменты отдельных частиц при переходе в ферромагнитное состояние), либо изменяется уже существовавший порядок (при

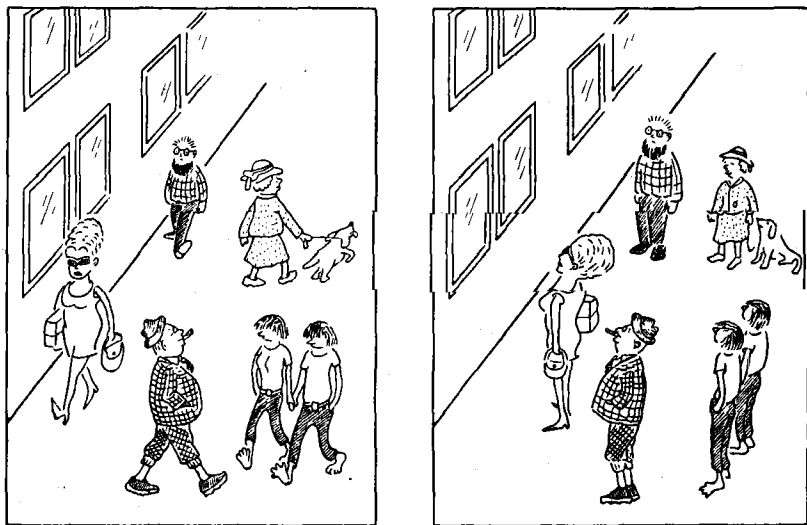


Рис. 185.

переходах с изменением кристаллической структуры). Этот новый порядок содержится и во флуктуациях вблизи точки фазового перехода.

Наглядным пояснением к описанному механизму перехода является всем известный «эффект глазющей толпы» (рис. 185). Представим себе прохожих, идущих по тротуару и глядящих в самых случайных направлениях. Это — «нормальное» состояние уличной толпы, в которой упорядоченность отсутствует. Пусть теперь один из прохожих без видимых причин усталился в пустое окно на втором этаже («случайная флуктуация»). Постепенно все большее число людей начинает смотреть в то же окно, и в конце концов все взгляды оказываются направленными в одну точку. Возникла «упорядоченная» фаза, хотя нет никаких внешних сил, способствующих установлению порядка, — за окном на втором этаже решительно ничего не происходит!

Фазовые переходы второго рода — очень сложное и интересное явление. Процессы, происходящие в непосредственной окрестности точки перехода, еще до конца не исследованы, и полная картина поведения физических величин в условиях бесконечных флуктуаций еще только создается.

## § 132. Твердый гелий

Интересным исключением среди всех веществ является гелий, единственное вещество, не твердеющее вплоть до абсолютного нуля.

Как мы уже знаем, жидкий гелий известен в двух модификациях, которые, если гелий находится под давлением своих насыщенных паров, переходят друг в друга при 2,19 К ( $\lambda$ -точка). Этот переход является фазовым переходом второго рода. В частности, при переходе He I — He II отсутствует скрытая теплота перехода.

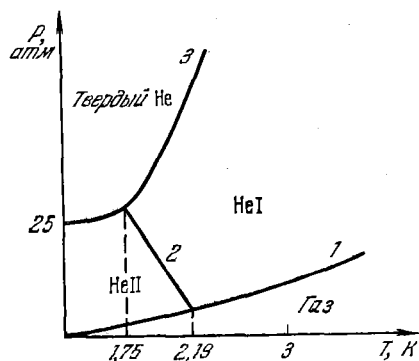


Рис. 186.

Диаграмма состояния гелия в связи с упомянутыми особенностями его жидкого состояния имеет весьма своеобразный вид и является единственной в своем роде. Она изображена на рис. 186 (масштаб на этом рисунке не вполне выдержан). Кривая 1 представляет собой кривую парообразования. Кривая 2 является линией  $\lambda$ -точек. Она показывает, как изменяется температура перехода He I — He II с повышением давления. Наконец, кривая 3 — это кривая плавления. Все эти кривые разделяют диаграмму на четыре части: на области существования газообразного гелия, жидкого He I, жидкого He II и твердого гелия. Из диаграммы видно, что область жидкого He II простирается до абсолютного нуля. Это значит, что и при абсолютном нуле устойчивым состоянием гелия является жидкое состояние. Что касается твердого гелия, то он может быть получен, как это видно из диаграммы, только под повышенным давлением, которое даже при абсолютном нуле должно быть не меньше 25 атм. И чем выше температура, тем большее давление требуется для кристаллизации гелия. Так, при 50 К гелий твердеет при 7000 атм.

Кривая плавления является, конечно, кривой равновесия твердого гелия с жидким He I (справа от линии  $\lambda$ -точек) и с жидким He II (слева от нее). Кривая парообразования также является линией равновесия газообразного гелия с обеими фазами жидкого

гелия. Кривая плавления является, конечно, кривой равновесия твердого гелия с жидким He I (справа от линии  $\lambda$ -точек) и с жидким He II (слева от нее). Кривая парообразования также является линией равновесия газообразного гелия с обеими фазами жидкого

гелия соответственно слева и справа от этой линии. Но линия  $\lambda$ -точек не является равновесной линией для обеих жидких фаз.

Очень интересной особенностью диаграммы состояния гелия является отсутствие линии равновесия между твердой и газообразной фазами. Это значит, что ни при каких условиях твердый гелий не может быть в равновесии со своим паром. Над твердым гелием может находиться только жидкий He I или He II, но не газообразный гелий. Следовательно, гелий не может возгоняться.

Все эти особенности гелия, в частности тот факт, что он остается жидким и при абсолютном нуле, могут быть объяснены только на основе квантовой теории; гелий является единственным в природе веществом, в котором эффекты, вытекающие из квантовой теории, находят свое отражение в макроскопических свойствах.

Дело в том, что согласно квантовой теории энергия частиц при абсолютном нуле не равна нулю, как это следует из классической кинетической теории вещества. Частицы и при абсолютном нуле обладают так называемой нулевой энергией, тем большей, чем меньше масса атомов. Атомы гелия обладают поэтому особенно большой нулевой энергией (после водорода наибольшей). С другой стороны, благодаря особенностям строения атома гелия силы взаимодействия между атомами гелия (как и других благородных газов) очень малы. Естественно поэтому, что при малых силах взаимодействия между атомами нулевая энергия оказывается достаточной для того, чтобы воспрепятствовать атомам гелия расположиться в правильном порядке, т. е. образовать кристаллическую решетку. И только внешним давлением можно сблизить атомы настолько, чтобы они могли образовать кристалл.

Особенностью гелия как раз и является то, что при низких температурах именно нулевая энергия, а не энергия тепловых движений определяет его поведение.

Казалось бы, нулевая энергия должна играть еще большую роль в водороде, атомы которого имеют еще меньшую массу. Действительно, нулевая энергия атомов водорода еще больше, чем у гелия. Но, как мы только что видели, решающую роль играет соотношение между нулевой энергией и энергией взаимодействия частиц. А эта последняя у атомов водорода много больше, чем у гелия. Численная оценка показывает, что в твердом водороде нулевая энергия составляет половину полной энергии, а в гелии на ее долю приходится около 80%. Именно этим объясняется и низкая температура сжижения гелия, и невозможность его кристаллизации при обычных условиях. Еще большую роль нулевая энергия играет в легком изотопе гелия He<sup>3</sup>. Здесь нулевая энергия составляет 95% полной энергии. Поэтому температура сжижения (при нормальном давлении) у He<sup>3</sup> еще ниже (3,2 К, а у обычного гелия 4,2 К). Для кристаллизации He<sup>3</sup> требуется еще более высокое давление, чем у He<sup>4</sup>, при абсолютном нуле — более 29 атм.

### § 133. Растворение и кристаллизация из раствора

Разрушение кристаллической решетки помимо плавления и испарения может происходить также путем растворения твердого тела в каком-нибудь растворителе.

Благодаря взаимодействию частиц кристалла и растворителя силы, удерживающие атомы в узлах решетки, могут уменьшиться настолько, что тепловых движений окажется достаточно для разрушения решетки. В результате растворенное вещество образует вместе с растворителем однородную смесь — раствор. Основной характеристикой раствора является его концентрация, т. е. процентное содержание массы растворенного вещества в массе раствора. Наряду с давлением и температурой концентрация — важный параметр состояния раствора (см. § 108).

Растворение твердого тела в жидкости обычно сопровождается охлаждением раствора. Происходит это потому, что растворение — это разрушение кристаллической решетки, а для такого разрушения всегда требуется некоторая энергия. Когда решетка разрушается при плавлении, энергия поставляется источником тепла. При растворении же решетка разрушается за счет внутренней энергии растворителя, что и приводит к охлаждению раствора.

Растворение может происходить и в изотермических условиях, но в таком случае необходим подвод тепла извне. Количество теплоты, потребное для изотермического растворения единицы массы вещества, называется *удельной теплотой растворения*. Чем сильнее связаны частицы кристалла между собой, тем больше теплота растворения.

Охлаждение при растворении является одним из способов получения низких температур. Общеизвестно охлаждение снега и льда при смешении с поваренной солью или с хлористым кальцием. В первом случае можно получить температуру около  $-20^{\circ}\text{C}$ , а во втором до  $-55^{\circ}\text{C}$ . Температура отвердевания раствора всегда ниже, чем у чистого растворителя, так как при растворении силы связи между частицами уменьшаются.

В данном количестве растворителя обычно может раствориться не более вполне определенного количества (максимального) растворяемого вещества, и раствор с такой максимальной концентрацией называется *насыщенным раствором*. Величина максимальной концентрации определяет *растворимость* вещества в данном растворителе. Растворимость растет с температурой, так что насыщенный при некоторой температуре раствор при более высокой температуре становится ненасыщенным, а при более низкой — пересыщенным<sup>1)</sup>. В этом последнем случае при наличии центров кристаллизации избыточная часть растворенного вещества кристал-

<sup>1)</sup> Исключением является поваренная соль ( $\text{NaCl}$ ), растворимость которой в воде практически не зависит от температуры.

лизуется из раствора, выпадая в виде кристалликов, пока раствор не станет насыщенным. Кристаллизацию из раствора можно вести и без того, чтобы пересыщать раствор понижением температуры. Выпадение кристаллов будет происходить и при выпаривании растворителя.

Кристаллизация из раствора — один из важных способов получения искусственных монокристаллов. Этим способом можно легко получать монокристаллы (иногда значительных размеров) с правильным ограничением.

**Понижение точки отвердевания в растворах.** В § 108 мы видели, что благодаря изменению сил взаимодействия между частицами в растворе изменяется упругость насыщенного пара и температура кипения раствора по сравнению с чистым растворителем. Ясно, что если силы связи в растворе уменьшаются, то это должно вести к понижению температуры отвердевания раствора сравнительно с чистым растворителем. Такое понижение в самом деле происходит и оно зависит от концентрации растворенного вещества и от теплоты плавления растворителя.

Пользуясь законом Рауля и уравнением Клапейрона—Клаузиуса, можно получить выражение для величины изменения точки отвердевания  $\Delta T_{\text{отв}}$  совершенно такое же, какое мы получили для повышения точки кипения:

$$\Delta T_{\text{отв}} = \frac{RT_{\text{отв}}^2}{L} N_{\text{рв}}, \quad \text{или} \quad \Delta T_{\text{отв}} = \frac{RT_{\text{отв}}^2}{L} \frac{m\mu}{1000}.$$

Здесь  $\Delta T_{\text{отв}}$  — разность между точками отвердевания чистого растворителя и раствора,  $T_{\text{отв}}$  — точка отвердевания чистого растворителя,  $N_{\text{рв}}$  — молярная концентрация раствора,  $\mu$  — молекулярный вес растворенного вещества,  $m$  — моляльность раствора и  $L$  — теплота плавления чистого растворителя.

Второе из написанных выражений используется для определения молекулярного веса растворенного вещества по понижению точки отвердевания раствора. Этот метод измерения  $\mu$  называется методом *криоскопии*.

Как мы увидим в следующем параграфе, раствор при охлаждении не твердеет весь целиком при определенной температуре (исключение составляет раствор определенной, так называемой *эвтектической*, концентрации). Поэтому под  $\Delta T_{\text{отв}}$  следует понимать температуру начала отвердевания, когда в жидком растворе появляются твердые кристаллы растворителя (см. ниже).

## § 134. Сплавы. Диаграммы плавкости

Сплав представляет собой смесь двух или нескольких веществ, например металлов. Сплав, значит, также представляет собой раствор одного вещества в другом.



Процессы плавления и кристаллизации сплавов удобно изображать на диаграммах состояния (иногда их называют также диаграммами плавкости). Если состояние однокомпонентных веществ мы описывали раньше двумя параметрами, например давлением и температурой (третий параметр однозначно определяется этими двумя), то в случае двухкомпонентного сплава (а только такие сплавы здесь и рассматриваются) необходимо задать еще и третий параметр, например концентрацию. Значит состояния, отвечающие равновесию каких-либо двух фаз, графически изображаются не линией, а поверхностью. Однако мы будем пользоваться двухмерной диаграммой температура — концентрация, полагая давление постоянным. Диаграмма эта является, следовательно, сечением трехмерной поверхности плоскостью  $p = \text{const}$ .

Итак, пусть жидкий сплав, содержащий два компонента (бинарный сплав), охлаждается, и при некоторой температуре начинается его кристаллизация, которая может протекать различным образом. Рассмотрим здесь только два простейших случая. Во-первых, образующиеся кристаллы могут содержать каждый только один из компонентов, так что отвердевший сплав состоит из кристалликов обеих составных частей сплава, а не является смесью атомов в одной решетке.

Во-вторых, образующиеся при отвердевании кристаллы могут состоять из атомов обоих компонентов, на равных правах располагающихся в узлах общей для них кристаллической решетки. В этом последнем случае говорят, что образуется *твердый раствор*.

Рассмотрим сначала диаграмму состояния для систем первого типа. Простейший тип такой диаграммы представлен на рис. 187. Диаграмма показывает зависимость температуры плавления от состава сплава, состоящего из двух

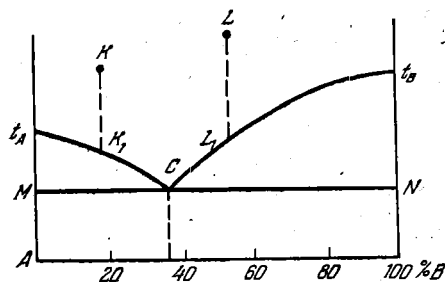


Рис. 187.

компонентов  $A$  и  $B$ . По оси абсцисс слева и справа отложены концентрации обоих компонентов, причем концентрация компонента  $A$  возрастает справа налево, так что точка  $A$  соответствует чистому веществу  $A$  (концентрация 100%), концентрация же компонента  $B$  растет слева направо, и точка  $B$  соответствует чистому веществу  $B$ .

По оси ординат отложены температуры плавления сплавов. Точки  $t_A$  и  $t_B$  представляют соответственно температуры плавления чистых компонентов  $A$  и  $B$ .

Из того, что было сказано выше о температуре кристаллизации растворов, следует, что она должна понижаться по мере роста как

концентрации  $A$ , так и концентрации  $B$ . Такой именно ход температуры отвердевания и наблюдается на опыте, как это и показано на рис. 187. Начиная от точки  $t_A$ , температура плавления компонента  $A$  понижается по мере роста концентрации компонента  $B$ . Точно так же температура кристаллизации вещества  $B$  понижается с ростом концентрации примеси  $A$ .

В некоторой точке обе кривые плавления поэтому сходятся. Эта точка  $C$  дает ту наинизшую температуру плавления (кристаллизации), которой может обладать сплав данной системы, и концентрацию компонентов этого сплава с наинизшей температурой плавления. Сплав такого состава называется *эвтектическим*. Точка  $C$  называется *эвтектической точкой*.

Если охлаждать сплав, концентрация которого соответствует некоторой точке  $K$  слева от эвтектического состава, то, когда температура достигнет точки  $K_1$ , компонент  $A$  начнет кристаллизоваться и выпадать из раствора в виде кристаллов в жидком расплаве. При этом концентрация  $B$  в оставшемся сплаве возрастает, а это вызывает дальнейшее понижение температуры отвердевания. Так, по мере понижения температуры, все время изменяется состав расплава, пока в точке  $C$  он весь не отвердеет, образуя однородную механическую смесь кристалликов обоих компонентов, характерную для эвтектики.

Точно так же при охлаждении сплава, концентрация которого соответствует точке  $L$  (справа от эвтектики), после того, как температура понизится до точки  $L_1$ , начнут выпадать кристаллы компонента  $B$ , что вызовет дальнейшее понижение температуры плавления вследствие роста концентрации  $A$ . Полностью сплав отвердеет при температуре и концентрации, соответствующих эвтектической точке  $C$ .

Если охлаждать жидкий сплав эвтектической концентрации при температуре, соответствующей точке  $C$ , он сразу весь отвердеет.

Излишне упоминать здесь, что при нагревании твердого сплава процесс идет в порядке, обратном только что описанному.

Область температур и концентраций, лежащая выше линии  $t_A C t_B$ , является областью жидкой фазы. Область между этой кривой и горизонтальной линией, проходящей через эвтектическую точку (линия  $MN$  на рис. 187), представляет собой область, в которой кристаллы компонентов  $A$  или  $B$  находятся в жидком расплаве. Наконец, область ниже линии  $MN$  — это область твердого состояния, причем в левой ее части кристаллы  $A$  вкраплены в эвтектику, а в правой в эвтектику вкраплены кристаллы компонента  $B$ .

Характерным свойством сплавов является, таким образом, то, что их отвердевание происходит не при одной определенной температуре, как у однокомпонентных веществ, а в некотором температурном интервале. Отвердевание начинается на линии  $t_A C t_B$  (ее часто называют *линией ликвидуса*) и заканчивается на линии  $MN$  —

горизонтальной прямой, проходящей через эвтектическую точку  $C$  (эта линия называется *линией солидуса*). Только сплав эвтектического состава затвердевает сразу при температуре, соответствующей точке  $C$ .

Примером бинарной системы с диаграммой состояния вида, изображенного на рис. 187, может служить система олово — цинк. Олово плавится при  $232^{\circ}\text{C}$ , цинк — при  $419^{\circ}\text{C}$ , температура плавления эвтектики (8% цинка) равна  $199^{\circ}\text{C}$ .

Для сплавов второй группы, т. е. для сплавов, образующих твердые растворы, диаграмма состояния имеет несколько иной вид. Типичная диаграмма такого вида показана на рис. 188. Здесь опять по осям координат отложены концентрации компонентов и температура плавления. Область, расположенная выше «сигарообразной» кривой  $t_A C t_B C'$ , есть область жидкого состояния сплава, а область ниже ее — твердого. Кривая  $t_A C t_B$  представляет собой зависимость температуры отвердевания жидкого сплава от его состава (линия ликвидуса). Нижняя кривая  $t_A C' t_B$  дает зависимость температуры плавления твердого сплава от концентрации. Следовательно,

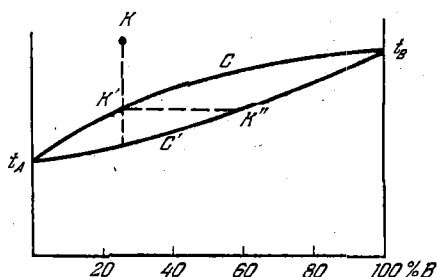


Рис. 188.

при одном и том же составе сплава его температура плавления отличается от температуры отвердевания, твердый сплав плавится при одной температуре, а жидкий твердеет при другой. Наоборот, при одной и той же температуре кристаллизуется жидкость одного состава и плавится твердый сплав другого состава.

Здесь опять отвердевание и плавление происходят не при одной определенной температуре, а в некотором интервале температур. Так, если охлаждать жидкий сплав состава, изображенного точкой  $K$ , то по достижении температуры, соответствующей точке  $K'$ , начнут выпадать кристаллы, состав которых, однако, задается не точкой  $K$ , а точкой  $K''$ . Они, значит, будут содержать больше компонента  $B$ , чем жидкий сплав. Поэтому жидкость будет обогащаться компонентом  $A$  и температура отвердевания будет понижаться вдоль кривой  $t_A C' t_B$ .

Область, заключенная внутри «сигарообразной» кривой, состоит, таким образом, из жидкого сплава и кристаллов твердого раствора.

В некоторых случаях диаграммы состояния сплавов имеют вид, показанный на рис. 189. «Сигара» здесь оказывается «помятой», так что кривые солидуса и ликвидуса имеют минимум и в точке минимума обе кривые касаются друг друга. Сплав состава, соответ-

ствующего точке касания, твердеет и плавится сразу при определенной температуре, как это происходит с эвтектикой в сплавах первого типа.

Экспериментально диаграммы состояний (плавкости) строятся на основании так называемого термического анализа, заключающегося в снятии кривых охлаждения и нагревания смесей исследуемых компонентов различных составов. Из таких измерений получают данные о температурах начала и конца кристаллизации, на основании которых и строятся описанные выше графики (см. ниже).

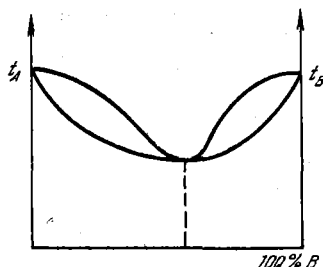


Рис. 189.

Для подробного анализа особенностей систем и взаимодействия их компонентов между собой строят, кроме того, так называемые диаграммы свойства — состав, т. е. кривые зависимости величины, характеризующей какое-либо свойство системы (твердость, электрическое сопротивление, вязкость и т. д.), от ее состава при постоянной температуре. Такие диаграммы вместе с диаграммами состояния служат основой для так называемого физико-химического анализа двойных и более сложных систем, разработанного Н. С. Курнаковым.

### § 135. Зонная очистка металлов

Приведенная на рис. 188 диаграмма состояния бинарной системы, образующей твердые растворы, показывает, что твердое и жидкое состояния вещества сплава могут находиться в равновесии,

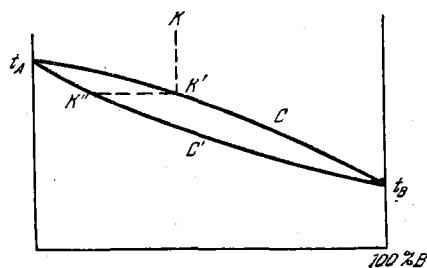


Рис. 190.

имея различные концентрации компонентов. Так, при охлаждении сплава от точки  $K$ , соответствующей жидкому раствору, до точки  $K'$ , лежащей на линии ликвидуса (см. рис. 188), в расплаве появляются твердые кристаллы с содержанием компонентов, соответствующим не точке  $K'$ , а  $K''$ . Для случая, представленного на рис. 188, содержание компонента  $B$  в твердом

кристалле, таким образом, больше, чем в жидкости, с которой он находится в равновесии.

Так бывает тогда, когда добавка компонента  $B$  повышает точку плавления вещества  $A$ . Если бы вещество  $B$  не повышало, а понижало температуру плавления  $A$ , то диаграмма состояния такой системы имела бы вид, изображенный на рис. 190. Тогда в выпадаю-

щих при охлаждении кристаллах концентрация компонента  $B$  была бы меньше, чем в жидкости, с которой они находятся в равновесии.

То обстоятельство, что концентрация одного из компонентов сплава в граничащих друг с другом твердой и жидкой фазах может быть различной, используется для очистки (рафинирования) металлов от примесей в так называемом *методе зонной плавки*.

Речь идет об удалении из металла (или какого-либо другого вещества) тех, обычно малых, посторонних примесей, которые ос-  
таются в них в процессе приготовления и которые чрезвычайно трудно уда-  
лить какими-либо другими методами.

Это очень важная задача, с которой приходится сталкиваться не только при научных исследованиях, но и в весьма важных областях техники.

Метод рафинирования зонной плавкой заключается в том, что в подлежащем очистке образце с помощью нагревателя создается узкая расплавленная зона, перемещающаяся вдоль образца (рис. 191).

Движение зоны достигается либо перемещением нагревателя вдоль образца, либо движением образца при неподвижном нагревателе.

Перемещаясь вдоль образца, расплавленная зона оставляет позади себя область отвердевшего расплава, граничащую с жидкой фазой зоны. Если примесь такова, что она понижает точку плавления основного вещества (см. рис. 190), то концентрация примеси в расплавленной зоне будет больше, чем в отвердевшей фазе позади нее. Значит, примеси частично покинули твердую фазу, перешли в жидкую и вместе с ней продвигаются вдоль образца. Максимальная концентрация примесей будет в той крайней правой части образца, куда в конце концов придет расплавленная зона (рис. 191). Левая же часть окажется обедненной примесями, т. е. частично очищенной.

При одном проходе зоны степень достигаемой очистки сравнительно невелика, да и очищенная область — это главным образом край образца. Но эффективность метода можно значительно повысить, если многократно повторять прохождение расплавленной зоны вдоль образца. Это можно осуществить, например, использованием не одного, а нескольких нагревателей, следующих один за другим, как это показано на рис. 192.

Результат очистки при зонной плавке зависит от очень многих факторов и прежде всего от свойств очищаемого вещества и примесей в нем. Одним из самых важных факторов, от которых зависит эффективность зонной очистки, является так называемый *коэффици-*

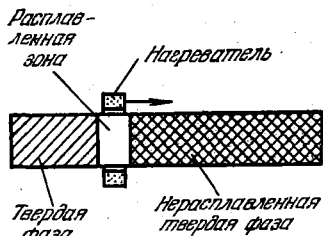


Рис. 191.

коэффициент распределения  $K$ , равный отношению концентраций примеси в твердой ( $C_T$ ) и жидкой ( $C_{ж}$ ) фазах:

$$K = C_T / C_{ж}.$$

В тех системах, в которых примесь понижает точку плавления основного вещества, коэффициент  $K$  меньше единицы. В системах же, где примесь вызывает повышение температуры плавления,  $K$  больше единицы. Когда  $K$  равен единице, то очистка зонной плавкой, конечно, невозможна, так как метод основан как раз на различии концентраций  $C_T$  и  $C_{ж}$ . Очевидно, что зонная плавка тем более эффективна, чем меньше коэффициент распределения (для систем с типом диаграмм состояния, представленных на рис. 190).

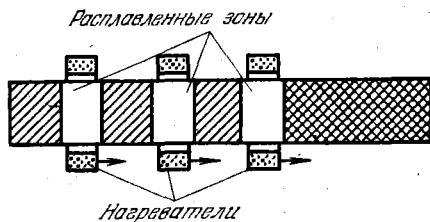


Рис. 192.

В описанном методе зонная очистка образца представляет собой периодический процесс. Но его можно сделать и непрерывным, если снабдить установку для зонной очистки источником питания очищаемым материалом и удалять в процессе работы установки очищенный и загрязненный продукт.

Схема такой установки представлена на рис. 193. Она состоит из двух вертикальных трубок  $A$  и  $B$  и ванны  $C$  с расплавленным материалом, питающим установку. В левой трубке нагреватели, создающие расплавленные зоны, двигают их вниз. Поэтому в нижней части этой трубки собирается загрязненный продукт, который и выпускается наружу. В правой трубке, наоборот, нагреватели, а вместе с ними и расплавленные зоны, движутся вверх. В нижней части этой трубки скапливается очищенный продукт, для которого здесь также

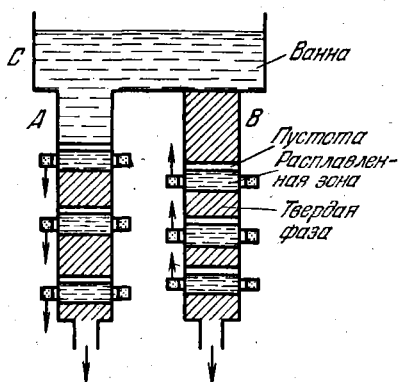


Рис. 193.

имеется выход. Возникающие при выпуске загрязненного и очищенного продуктов пустоты всплывают наверх, обеспечивая тем самым движение материала в установке. Поэтому описанный метод непрерывного рафинирования часто называют *зонно-пустотным*.

Метод зонной плавки позволяет получать весьма высокие степени очистки. Так, например, этим путем удастся получить гер-

маний (для его очистки метод зонной плавки и был впервые разработан) с концентрацией примесей около  $10^{-7}$  %. Этим методом получают и другие металлы, и полупроводники с небывало малым содержанием примесей. Им можно пользоваться для очистки не только металлов и полупроводников, но и различных органических и неорганических соединений и т. д.

Зонная плавка применяется не только для простой очистки материалов от примесей. С его помощью решаются некоторые другие задачи, в том числе и такие, которые другими средствами вообще нельзя решить. Так, например, разработан вариант зонной плавки, обеспечивающий строго равномерное распределение примесей в образце (*зонное выравнивание*), что очень важно при производстве полупроводниковых приборов. Зонная плавка позволяет также наряду с очисткой вещества выращивать из него монокристаллы, вводить и распределять в них примеси и т. д. Вообще это метод управления примесями в веществе. Неудивительно, что он находит все новые и новые применения и все время расширяется круг веществ, к которым он оказывается применимым.

### § 136. Опытное определение температуры плавления

Существует много различных способов определения температуры плавления. Одним из наиболее часто применяемых методов является снятие кривой плавления или отвердевания, т. е. кривой зависимости температуры расплавляемого или отвердевающего вещества от времени при неизменных, разумеется, внешних условиях. Как уже указывалось, на таких кривых (см. рис. 179) имеется горизонтальный участок, обозначающий остановку нагревания или охлаждения. Температура, соответствующая этому участку, и является точкой плавления вещества, совпадающая (для чистых веществ) с температурой отвердевания.

Для снятия кривой сосуд (тигель) с исследуемым веществом помещают в печь и, нагревая его, измеряют через определенные промежутки времени температуру вещества в тигле (термометр должен быть в непосредственном контакте с веществом). Обычно снимают не кривую плавления, а кривую отвердевания, начиная с температуры на  $10\text{--}20^\circ$  выше температуры плавления. Построив затем график зависимости температуры  $T_{\text{отв}}$  от времени  $t$ , легко определить точку плавления.

Для удобства измерений желательно, чтобы скорость охлаждения была небольшой — около двух градусов в минуту. Полезно во время опыта шевелить тигель, чтобы в объеме расплава не возникали градиенты температуры.

Необходимо, конечно, позаботиться о том, чтобы материалы тигля, термометра и других деталей, соприкасающихся с иссле-

двумя веществом, не загрязняли его, так как примеси могут изменить температуру плавления.

Описанный простой способ определения точки плавления может быть использован и для измерения скрытой теплоты плавления. Для этого, однако, надо снимать кривую нагревания при плавлении.

Теплота плавления определяется из ширины горизонтального участка на этой кривой, которая, очевидно, дает значение промежутка времени  $\Delta t$ , в течение которого происходит поглощение теплоты плавления. Если для опыта используется электрическая печь, то каждую секунду она выделяет количество тепла, равное  $0,239 UI$ , где  $U$  — разность потенциалов на концах обмотки печи, а  $I$  — сила тока в ней. За время  $\Delta t$  (ширина горизонтального участка) выделяется, следовательно,  $0,239 UI \Delta t$  калорий. Если масса вещества в тигле  $m$ , то скрытая удельная теплота плавления  $L$  определяется из формулы:

$$L = 0,239 UI \Delta t / m.$$

Разумеется, при определении  $L$  в электрическую цепь печи необходимо включить приборы для измерения  $U$  и  $I$ . Нужно также обеспечить надежную тепловую изоляцию печи, чтобы можно было считать, что тепло  $0,239 UI \Delta t$  действительно затрачено на плавление вещества.

Температуру плавления часто определяют также, наблюдая резкие скачкообразные изменения некоторых физических свойств вещества при переходе через точку плавления. Такими свойствами являются, например, электрическое сопротивление, удельный объем, магнитные свойства и т. д.

### § 137. Тепловые свойства твердых тел

**Тепловое движение в твердых телах.** Уже упоминалось, что тепловые движения частиц в твердом теле не таковы, как в жидкости и газе. Частицы твердого тела, связанные друг с другом силами взаимодействия, заисящими от межатомных расстояний, могут совершать только колебания около некоторого равновесного положения в узлах кристаллической решетки. Так как вещество может быть твердым только при достаточно низких температурах, когда энергия тепловых движений, т. е.  $kT$ , много меньше, чем потенциальная энергия взаимодействия частиц между собой, то колебания атомов около положений равновесия являются малыми колебаниями. Энергия этих колебаний и представляет собой внутреннюю энергию твердого тела, которая определяет его температуру.

При абсолютном нуле температуры всякие атомные движения замирают. Кристалл должен быть вполне упорядочен, так, чтобы его энтропия была равна нулю. Однако квантовая теория приводит



к выводу, что и при абсолютном нуле частицы обладают некоторой энергией, тем большей, чем меньше масса частицы. Эта энергия ни при каких условиях не может быть отнята у частиц. Наличие такой *нулевой* энергии не мешает тому, чтобы энтропия твердого тела при абсолютном нуле была равна нулю, так как энтропия связана с беспорядочными тепловыми движениями, а нулевая энергия не является тепловой. И если кристалл лишен дефектов, то его энтропия стремится к нулю при приближении к абсолютному нулю.

Нулевая энергия обычно значительно меньше энергии взаимодействия между частицами, так что она не мешает отвердеванию вещества. И только в одном-единственном случае, именно, в случае гелия, нулевая энергия играет настолько важную роль, что без действия внешнего давления отвердевание гелия становится невозможным. Все другие вещества отвердевают раньше, чем нулевая энергия сможет оказать существенное влияние на их свойства.

**Теплоемкость твердых тел.** Итак, твердое тело представляет собой совокупность колеблющихся частиц, осцилляторов. При подводе тепла к телу оно расходуется на увеличение энергии колебаний осцилляторов, которая складывается из кинетической и потенциальной энергий. Если колебания гармонические, обе эти части полной энергии равны друг другу.

Каждое колебание можно разложить на три составляющие по осям координат, и энергия каждой составляющей также выражается суммой равных друг другу потенциальной и кинетической энергии.

Из кинетической теории газов мы знаем, что средняя кинетическая энергия атома вдоль одной из осей равна  $\frac{1}{2}kT$ . Это — кинетическая энергия, приходящаяся на одну степень свободы. Но поскольку потенциальная энергия осциллятора равна кинетической, то полная энергия, приходящаяся на одну степень свободы, равна  $2 \times \frac{1}{2} kT = kT$ .

Так как каждый атом (осциллятор) обладает тремя степенями свободы, и если принять, как это мы делали в теории идеальных газов, что на каждую степень свободы приходится одна и та же кинетическая энергия  $\frac{1}{2}kT$ , то полная энергия одного атома твердого тела равна  $3 \times 2 \times \frac{1}{2}kT = 3kT$ .

Если тело содержит  $N$  атомов, то внутренняя энергия тела равна  $3NkT$ . Внутренняя энергия одного моля равна, таким образом,  $3N_0kT = 3RT$ , где  $N_0$  — число Авогадро.

При подводе тепла в условиях постоянного объема все тепло уходит на увеличение внутренней энергии. Поэтому атомная теплоемкость при постоянном объеме определяется равенством

$$C_V = \left( \frac{dU}{dT} \right)_V = 3R \approx 6 \text{ кал/К} \cdot \text{моль} \approx 25,12 \text{ Дж/К} \cdot \text{моль}. \quad (137.1)$$

Это вдвое больше молярной теплоемкости идеального газа (одноатомного). Достаточно, значит, перевести вещество из газообразного состояния в твердое, чтобы его молярная теплоемкость удвоилась. Из сказанного выше ясно, что удвоение теплоемкости происходит потому, что при нагревании твердого тела подводимая теплота расходуется на увеличение не только кинетической, но и потенциальной энергии частиц.

Из формулы (137.1) следует, что атомная теплоемкость (т. е. теплоемкость грамм-атома) твердых тел есть величина постоянная, одинаковая для всех веществ и не зависящая от температуры. Это утверждение называется *законом Дюлонга и Пти*.

Опыт показывает, что при обычных температурах атомная теплоемкость большинства твердых тел (химических элементов) в самом деле близка к значению  $6 \text{ кал/К} \cdot \text{моль}$  и почти не зависит

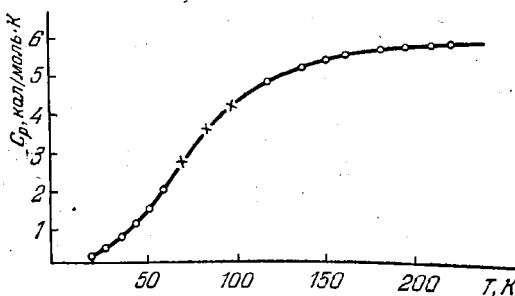


Рис. 194.

от температуры. Существуют, однако, исключения. У четырех химических элементов — бериллия, бора, кремния и алмаза — теплоемкость при обычных температурах значительно меньше, чем  $3R$ , и заметно зависит от температуры. С повышением температуры теплоемкость этих веществ растет, стремясь все же к значению  $3R$ .

Это не единственное отклонение от закона Дюлонга и Пти. При низких (значительно ниже комнатной) температурах теплоемкость всех веществ, в том числе и тех, которые при обычных температурах следуют закону Дюлонга и Пти, быстро падает, стремясь к нулю при абсолютном нуле температуры. На рис. 194 приведена экспериментальная кривая зависимости теплоемкости  $C_p$  (именно теплоемкость при постоянном давлении определяется на опыте) от температуры для серебра.

Многочисленные опыты показали, что общей для всех твердых тел закономерностью является не закон Дюлонга и Пти, а отклонения от него. В действительности теплоемкость твердых тел зависит от температуры и притом так, что с понижением температуры она уменьшается пропорционально кубу температуры и стремится

к нулю при абсолютном нуле. Значит, элементы бериллий, бор, кремний и алмаз являются не исключением, а правилом, но для них комнатная температура является уже низкой температурой.

Закон Дюлонга и Пти является, как мы видели, следствием закона равномерного распределения энергии по степеням свободы. Поэтому тот факт, что твердые тела в действительности не следуют закону Дюлонга и Пти при низких температурах, показывает, что гипотеза о равномерном распределении энергии по степеням свободы является приближением.

Наблюдаемая на опыте зависимость теплоемкости от температуры может быть объяснена на основе квантовых представлений.

Выше было указано, что молекулы твердого тела — осцилляторы. Согласно квантовой теории энергия осциллятора есть целое кратное величины  $h\nu$ , где  $\nu$  — частота колебаний осциллятора,  $h$  — универсальная постоянная Планка, равная  $6,6 \cdot 10^{-27}$  эрг·сек. Таким образом, энергия колеблющейся молекулы может быть записана в виде:

$$\omega = nh\nu, \quad (137.2)$$

где  $n$  — любое целое число. У разных молекул твердого тела  $\nu$  может быть различным, и соответственно этому и энергия их различна. Мы для простоты предполагаем, как это сделал Эйнштейн, что все молекулы колеблются с одинаковой частотой, что в действительности неверно.

Какова же средняя энергия  $\bar{\omega}$  одной молекулы?

Воспользовавшись формулой Больцмана (см. § 9), можно найти, какая часть молекул обладает энергией  $\omega = nh\nu$ :

$$N = N_0 e^{-\frac{nh\nu}{kT}}.$$

Тогда средняя энергия молекулы  $\bar{\omega}$ , равная отношению суммы энергий к сумме числа молекул, определяется выражением:

$$\bar{\omega} = \frac{\sum_n \omega N_0 e^{-\frac{nh\nu}{kT}}}{\sum_n N_0 e^{-\frac{nh\nu}{kT}}} = \frac{h\nu \sum_n n e^{-\frac{nh\nu}{kT}}}{\sum_n e^{-\frac{nh\nu}{kT}}},$$

или, обозначив  $h\nu/kT = x$ , получаем:

$$\bar{\omega} = \frac{h\nu \sum_n n e^{-nx}}{\sum_n e^{-nx}}.$$

При большом  $n$

$$\frac{\sum_n n e^{-nx}}{\sum_n e^{-nx}} = -\frac{d}{dx} \ln \sum_n e^{-nx} = -\frac{d}{dx} \ln \frac{1}{1-e^{-x}} = \frac{1}{e^x - 1}$$

и

$$\bar{\omega} = \frac{h\nu}{e^x - 1} = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}.$$

Таким образом, в отличие от классической теории, по которой средняя энергия одной молекулы  $\bar{\omega} = kT$ , согласно квантовой теории она равна:

$$\bar{\omega} = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}. \quad (137.3)$$

Легко убедиться в том, что при высоких температурах, когда  $kT \gg h\nu$ , оба выражения совпадают. Действительно, если ограничиться первыми двумя членами разложения в ряд функции  $e^{h\nu/kT}$ , получаем:

$$e^{\frac{h\nu}{kT}} = 1 + \frac{h\nu}{kT},$$

и (137.3) приводится к выражению

$$\bar{\omega} = \frac{h\nu}{1 + \frac{h\nu}{kT} - 1} = kT.$$

Энергия одного моля вместо значения  $3N_0 kT$  по классической теории принимает значение

$$U = 3N_0 \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1},$$

а теплоемкость

$$C_V = \frac{dU}{dT} = 3N_0 k \frac{\left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 e^{h\nu/kT}}{(e^{h\nu/kT} - 1)^2}. \quad (137.4)$$

При больших  $T$  выражение (137.4) дает для теплоемкости  $C_V$  значение, равное  $3R$ , т. е. закон Дюлонга и Пти, а при  $T = 0$  теплоемкость оказывается равной нулю, в полном соответствии с опытом.

Температурная зависимость теплоемкости, вычисленная из теории Эйнштейна, в общем близка к экспериментально наблюдаемой, и только при низких температурах расхождения между теорией и опытом оказываются весьма значительными. Эти расхождения

объясняются, конечно, произвольностью допущения, что все колебания молекул твердого тела совершаются с *одинаковой* частотой  $\nu$ . Эта частота подбирается так, чтобы вычисленные по (137.4) значения теплоемкости  $C_V$  были по возможности близки к опытным данным. Неудивительно, что для всех температур это сделать не удается.

Дебай, сохранив основную идею Эйнштейна, существенно усовершенствовал теорию, предположив, что в твердом теле существует целый набор частот колебаний. Набор частот колебаний системы называется *спектром*. Колебания, о которых здесь идет речь, — это те упругие колебания, которые ответственны за распространение звука в твердом теле, а скорость звука равна в первом приближении  $\sqrt{E/\rho}$  ( $E$  — модуль Юнга,  $\rho$  — плотность тела).

Со спектром частот мы встречаемся, например, при рассмотрении колебаний струны, которые представляют собой результат наложений колебаний бесконечного числа обертонов на основной тон струны.

В квантовой теории энергию звуковых колебаний  $h\nu$  рассматривают как особые частицы *фононы* (см. ниже). Число возможных частот колебаний бесконечно велико. Число же атомов в твердом теле хотя и очень велико (порядка  $10^{22}$  в  $1\text{ см}^3$ ), но конечно; поэтому необходимо принять, как это и сделал Дебай, что в твердом теле спектр колебаний ограничен некоторой максимальной частотой  $\nu_m$ . Из теории Дебая следует, что, начиная с некоторой температуры  $\Theta$  (характеристическая температура Дебая), теплоемкость начинает быстро убывать с понижением температуры. Это та температура, при которой энергия тепловых движений  $k\Theta$  становится равной максимальной энергии осцилляторов:

$$k\Theta = h\nu_m,$$

отсюда

$$\Theta = \frac{h\nu_m}{k}.$$

При температурах, значительно меньших  $\Theta$ , теплоемкость убывает пропорционально третьей степени температуры («закон  $T^3$ »), что, как мы видели, соответствует опытным данным.

Температура Дебая  $\Theta$  может считаться (и не только по отношению к теплоемкости) границей между высокими и низкими температурами.

С точки зрения квантовой теории теплоемкости тот факт, что некоторые вещества (алмаз, бор и др.) не подчиняются закону Дюлонга и Пти даже при комнатных температурах, объясняется именно тем, что у этих веществ характеристическая температура Дебая настолько высока, что комнатная температура должна считаться низкой температурой. Так, если для серебра  $\Theta = 210^\circ\text{C}$ ,

для алюминия  $\approx 400^\circ\text{C}$ , для свинца  $\approx 90^\circ\text{C}$ , то характеристическая температура для алмаза равна  $2000^\circ\text{C}$ .

Измерения теплоемкости и ее температурного хода играют большую роль в исследованиях твердых тел. Это связано с тем, что теплоемкость непосредственно определяется колебаниями атомов в кристаллической решетке. Ясно, что характер этих колебаний должен зависеть от структуры решетки, от ее симметрии и т. д. Благодаря этому во многих случаях превращения, которые могут происходить в веществе, сопровождаются различными аномалиями теплоемкости.

В частности, фазовые переходы второго рода, при которых скрытая теплота перехода не выделяется (и не поглощается), сопровождаются скачком теплоемкости, разрывом в ее монотонном изменении с температурой. Исследуя температурный ход теплоемкости, можно обнаружить такие превращения.

Отметим в заключение, что непосредственному измерению доступна только теплоемкость при постоянном давлении, а не при постоянном объеме, так как из-за теплового расширения нельзя обеспечить постоянство объема тела. Однако вследствие малости изменения объема при нагревании различие между теплоемкостями  $C_V$  и  $C_p$  мало.

### § 138. Измерение теплоемкости

Теплоемкость определяется, как известно, отношением количества теплоты  $\Delta Q$ , подведенного к телу, к вызванному этим теплом повышению температуры:

$$C = \frac{\Delta Q}{\Delta T}.$$

Следовательно, для определения теплоемкости  $C$  нужно подвести к исследуемому образцу точно измеренное количество теплоты  $\Delta Q$  и измерить последовавшее за этим изменение температуры  $\Delta T$ .

Измерение  $\Delta T$  не встречает серьезных трудностей. Современные методы измерения температур позволяют легко измерять небольшую разность температур с точностью до  $0,001^\circ$ , и этого обычно вполне достаточно. Можно также с большой точностью измерять и подводимое количество теплоты. Но при этом необходимо быть уверенным, что подведенное точно измеренное количество теплоты действительно поглощено образцом, так что измеренное изменение температуры  $\Delta T$  вызвано именно измеренным количеством теплоты  $\Delta Q$ . Между тем подводимое к образцу тепло может не полностью им поглощаться. Кроме того, образец может получать тепло от других источников или терять его, поэтому всегда сущест-

вует некоторая неопределенность в значении величины  $\Delta Q$  и, следовательно, погрешность в определении  $C$ . Усилия экспериментаторов и направлены на то, чтобы уменьшить эти погрешности в измерениях.

Приборы, служащие для измерения теплоемкости, называются калориметрами (при известной теплоемкости они служат для измерения количества теплоты).

Известно очень большое число различных по своему устройству и даже по принципу действия калориметров. В качестве примера мы приведем здесь схему одного из видов калориметров, довольно часто используемых при измерении теплоемкости (главным образом при низких температурах).

Прибор состоит (рис. 195) из собственно калориметра, которым является образец из исследуемого вещества  $A$  с намотанным на нем электрическим нагревателем  $R$ , и оболочки  $B$ , окружающей образец. Нагреватель  $R$  является в то же время термометром сопротивления, контактирующим с образцом. Роль оболочки сводится к тепловой изоляции исследуемого образца от окружающей среды. Изоляция достигается тем, что пространство внутри оболочки откачивается до высокого вакуума. Образец подвешивается на тонких металлических нитях, служащих в то же время для подвода тока к нагревателю. В идеальном калориметре оболочка должна вполне надежно ограждать образец от теплового взаимодействия с окружающей калориметр средой, так чтобы образец не получал от нее и не отдавал ей тепла. Устройства для подвода тепла и для измерения температуры не должны нарушать этой изоляции.

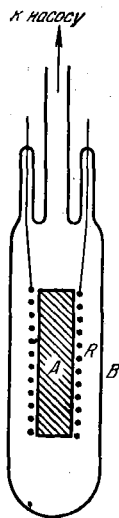


Рис. 195.

В таком идеальном калориметре измерения сводились бы к следующим простым операциям. Сначала, не создавая вакуума внутри калориметра, его помещают в термостат (например, в электрическую печь, в сосуд с жидкостью заданной температуры и т. д.), так чтобы образец был доведен до той температуры, при которой должны быть проведены измерения. После этого пространство внутри калориметра откачивают и тем самым изолируют образец от термостата. Затем через нагреватель в течение определенного времени (точно измеряемого) пропускают электрический ток, измеряя при этом разность потенциалов на его концах и силу тока в нем. Измерив теперь вызванное действием нагревателя повышение температуры, можно вычислить теплоемкость образца. Разделив полученное значение  $C$  на массу образца, выраженную в граммах или в молях, получают соответственно удельную или молярную теплоемкость вещества, из которого изготовлен образец,

### § 139. Тепловое расширение твердых тел

Общеизвестно, что твердые тела при нагревании увеличивают свой объем. Это — *тепловое расширение*. Рассмотрим причины, приводящие к увеличению объема тела при нагревании.

Очевидно, что объем кристалла растет с увеличением среднего расстояния между атомами. Значит, повышение температуры влечет за собой увеличение среднего расстояния между атомами кристалла. Чем же обусловлено увеличение расстояния между атомами при нагревании?

Повышение температуры кристалла означает увеличение энергии теплового движения, т. е. тепловых колебаний атомов в решетке (см. стр. 459), а следовательно, и рост амплитуды этих колебаний.

Но увеличение амплитуды колебаний атомов не всегда приводит к увеличению среднего расстояния между ними.

Если бы колебания атомов были строго гармоническими, то каждый атом настолько же приближался бы к одному из своих соседей, насколько удалялся от другого, и увеличение амплитуды его колебаний не привело бы к изменению среднего межатомного расстояния, а значит, и к тепловому расширению.

В действительности атомы в кристаллической решетке совершают *ангармонические* (т. е. не гармонические) колебания. Это обусловлено характером зависимости сил взаимодействия между атомами от расстояния между ними. Как было указано в начале настоящей главы (см. рис. 152 и 153), зависимость эта такова, что при больших расстояниях между атомами силы взаимодействия между атомами проявляются как силы притяжения, а при уменьшении этого расстояния меняют свой знак и становятся силами отталкивания, быстро возрастающими с уменьшением расстояния.

Это приводит к тому, что при возрастании «амплитуды» колебаний атомов вследствие нагревания кристалла рост сил отталкивания между атомами преобладает над ростом сил притяжения. Другими словами, атому «легче» удалиться от соседа, чем приблизиться к другому. Это, конечно, должно привести к увеличению среднего расстояния между атомами, т. е. к увеличению объема тела при его нагревании.

Отсюда следует, что причиной теплового расширения твердых тел является ангармоничность колебаний атомов в кристаллической решетке.

Количественно тепловое расширение характеризуется коэффициентами линейного и объемного расширения, которые определяются следующим образом. Пусть тело длиной  $l$  при изменении температуры на  $\Delta T$  градусов изменяет свою длину на  $\Delta l$ . Коэффициент линейного расширения определяется из соотношения

$$\alpha = \frac{1}{l} \frac{\Delta l}{\Delta T},$$



т. е. коэффициент линейного расширения равен относительному изменению длины при изменении температуры на один градус. Точно так же коэффициент объемного расширения  $\beta$  определяется формулой

$$\beta = \frac{1}{V} \frac{\Delta V}{\Delta T},$$

т. е. коэффициент  $\beta$  равен относительному изменению объема  $\Delta V/V$ , отнесенному к одному градусу.

Из этих формул следует, что длина  $l_T$  и объем  $V_T$  при некоторой температуре, отличающейся от начальной на  $\Delta T$  градусов, выражаются формулами (при малом  $\Delta T$ ):

$$l_T = l_0(1 + \alpha \Delta T) \quad \text{и} \quad V_T = V_0(1 + \beta \Delta T),$$

где  $l_0$  и  $V_0$  — начальные длина и объем тела.

Вследствие анизотропии кристаллов коэффициент линейного расширения  $\alpha$  может быть различным в разных направлениях. Это означает, что если из данного кристалла выточить шар, то после его нагревания он потеряет свою сферическую форму. Можно показать, что в самом общем случае такой шар при нагревании превращается в *трехосный эллипсоид*, оси которого связаны с кристаллографическими осями кристалла.

Коэффициенты теплового расширения по трем осям этого эллипсоида называются *главными коэффициентами расширения* кристалла.

Если их обозначить соответственно через  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  и  $\alpha_3$ , то коэффициент объемного расширения кристалла

$$\beta = \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3.$$

Для кристаллов с кубической симметрией, так же как и для изотропных тел,

$$\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = \alpha \quad \text{и} \quad \beta = 3\alpha.$$

Шар, выточенный из таких тел, остается шаром и после нагревания (разумеется, большего диаметра).

В некоторых кристаллах (например, гексагональных)

$$\alpha_1 = \alpha_2 \quad \text{и} \quad \beta = 2\alpha_1 + \alpha_3.$$

Коэффициенты линейного и объемного расширения практически остаются постоянными, если интервалы температур, в которых они измеряются, малы, а сами температуры высокие. Вообще же коэффициенты теплового расширения зависят от температуры и притом так же, как теплоемкость, т. е. при низких температурах коэффициенты  $\alpha$  и  $\beta$  уменьшаются с понижением температуры пропорционально кубу температуры, стремясь, как и теплоемкость,

к нулю при абсолютном нуле. Это неудивительно, так как и теплоемкость, и тепловое расширение связаны с колебаниями решетки: теплоемкость дает количество теплоты, необходимое для увеличения средней энергии тепловых колебаний атомов, зависящей от амплитуды колебаний, коэффициент же теплового расширения непосредственно связан со средними расстояниями между атомами, которые тоже зависят от амплитуды атомных колебаний.

Отсюда следует важный закон, открытый Грюнейзенем: *отношение коэффициента теплового расширения к атомной теплоемкости твердого тела для данного вещества есть величина постоянная (т. е. не зависящая от температуры).*

Коэффициенты теплового расширения твердых тел обычно очень малы, как это видно из табл. 22. Приведенные в этой таблице значения коэффициента  $\alpha$  относятся к интервалу температур между 0 и 100°C.

Таблица 22

Коэффициенты теплового расширения твердых тел

Вещество	$\alpha$	Вещество	$\alpha$
Алюминий	$26 \cdot 10^{-6}$	Латунь	$19 \cdot 10^{-6}$
Серебро	$19 \cdot 10^{-6}$	Дюралюминий	$22,6 \cdot 10^{-6}$
Кремний	$7 \cdot 10^{-6}$	Молибден	$5 \cdot 10^{-6}$
Железо	$12 \cdot 10^{-6}$	Фосфор	$124 \cdot 10^{-6}$
Вольфрам	$4 \cdot 10^{-6}$	Медь	$17 \cdot 10^{-6}$
Натрий	$80 \cdot 10^{-6}$	Цинк	$28 \cdot 10^{-6}$

Некоторые вещества имеют особенно малый коэффициент теплового расширения. Таким свойством отличается, например, кварц ( $\alpha = 0,5 \cdot 10^{-6}$ ). Другим примером может служить сплав никеля и железа (36% Ni), известный под названием инвар ( $\alpha = 1 \cdot 10^{-6}$ ). Эти вещества получили широкое применение в точном приборостроении.

## § 140. Теплопроводность

Если в твердом теле существует разность температур между различными его частями, то подобно тому, как это происходит в газах и жидкостях, тепло переносится от более нагретой к менее нагретой части.

В отличие от жидкостей и газов, в твердом теле не может возникнуть конвекция, т. е. перемещения массы вещества вместе с теплом. Поэтому перенос тепла в твердом теле осуществляется только теплопроводностью.

Механизм переноса тепла в твердом теле вытекает из характера тепловых движений в нем. Твердое тело представляет собой сово-

купность атомов, совершающих колебания. Но колебания эти не независимы друг от друга. Колебания могут передаваться (со скоростью звука) от одних атомов к другим. При этом образуется волна, которая и переносит энергию колебаний. Таким распространением колебаний и осуществляется перенос тепла.

Количественно перенос тепла в твердом теле описывается так же, как и в газе. Если через единицу площади сечения перпендикулярно к его плоскости в единицу времени переносится количество тепла  $q$ , то оно связано с разностью температур, вызывающей перенос, соотношением [см. (45.1)]

$$q = -\kappa \frac{dT}{dx},$$

где  $dT/dx$  — градиент температуры в направлении  $X$ . Величина  $q$  называется потоком тепла. Величина коэффициента теплопроводности  $\kappa$  не может быть вычислена так, как это делается для газа — системы более простой, состоящей из невзаимодействующих частиц.

Приближенно коэффициент теплопроводности твердого тела можно вычислить с помощью квантовых представлений.

**Фононы.** Квантовая теория позволяет сопоставить распространяющимся в твердом теле со скоростью звука колебаниям некоторые фиктивные частицы — фононы. Каждая частица характеризуется энергией, равной известной уже нам постоянной Планка, умноженной на ту величину, которая в классической физике называется частотой колебания  $\nu$ . Энергия фонона равна, значит,  $h\nu$ .

Если пользоваться представлением о фононах, то можно сказать, что тепловые движения в твердом теле обусловлены именно ими, так что при абсолютном нуле фононы отсутствуют, а с повышением температуры их число возрастает, но не линейно, а по более сложному закону (при низких температурах пропорционально кубу температуры).

Твердое тело мы можем теперь рассматривать как сосуд, содержащий газ из фононов, газ, который при не очень высоких температурах может считаться идеальным газом. Как и в случае обычного газа, перенос тепла в фононном газе осуществляется столкновениями фононов с атомами решетки, и все рассуждения, которые были проведены при вычислении коэффициента теплопроводности идеальных газов (см. гл. III), справедливы и здесь. Поэтому коэффициент теплопроводности твердого тела может быть выражен совершенно такой же формулой [см. (47.3)]:

$$\kappa = \frac{1}{3} \rho c_V \lambda c,$$

где  $\rho$  — плотность тела,  $c_V$  — его удельная теплоемкость, а  $c$  — скорость звука в нем.

Несколько сложнее вычислить длину свободного пробега фононов  $\lambda$ . Оценка показывает, что эта величина обратно пропорциональна абсолютной температуре. Поэтому и коэффициент теплопроводности  $\kappa$  обратно пропорционален температуре:

$$\kappa = \frac{a}{T},$$

где  $a$  — некоторая константа, различная для различных веществ.

В металлах, помимо колебаний решетки, в переносе тепла участвуют и заряженные частицы — электроны, которые вместе с тем являются и носителями электрического тока в металле. При высоких температурах электронная часть теплопроводности много больше решеточной. Этим объясняется высокая теплопроводность металлов по сравнению с неметаллами, в которых фононы — единственные переносчики тепла.

Так, коэффициент теплопроводности алюминия равен 238 Вт/м·К, в то время как у кварца он не превышает 5. Напомним, что коэффициент теплопроводности газов при нормальных условиях  $\sim 10^{-3}$  Вт/м·К. При более низких (но не самых низких) температурах начинает преобладать решеточная теплопроводность, так как она растет с понижением температуры, а электронная от температуры не зависит. При самых низких температурах электронная часть теплопроводности вновь начинает преобладать.

Однако в сверхпроводниках, в которых электрический ток не встречает сопротивления, электронная теплопроводность практически отсутствует: электроны, без сопротивления переносящие электрический ток, в переносе тепла не участвуют, и теплопередача в сверхпроводниках — чисто решеточная.

**Измерение теплопроводности.** Из уравнения теплопроводности

$$q = -\kappa \frac{dT}{dx}$$

видно, что для определения коэффициента теплопроводности нужно измерить количество тепла  $q$ , протекающего через единицу площади сечения тела в единицу времени, и градиент температуры вдоль тела.

При такого рода измерениях встречаются те же трудности, что и при измерении теплоемкости. Ведь и в том и в другом случае нужно измерять количество теплоты и изменение температуры. В обоих случаях подводимое количество теплоты может теряться и таким образом не участвовать в изучаемом процессе. Поэтому при измерении теплопроводности, так же как и теплоемкости, главное внимание нужно обращать на устранение погрешности, возникающей из-за того, что не все тепло передается через исследуемое тело путем теплопроводности, а частично может передаваться окружающей среде через боковые поверхности.

На рис. 196 представлена простейшая схема измерения теплопроводности твердого тела.

Исследуемое вещество в виде стержня  $A$  нагревается с одного конца каким-нибудь источником тепла (электрическим нагревателем, парами кипящей жидкости), а с другой стороны поддерживается при постоянной температуре (например, проточной водой).

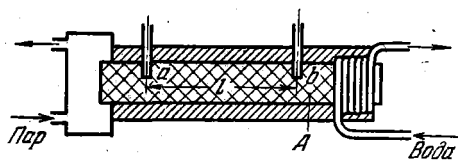


Рис. 196.

В двух точках стержня  $a$  и  $b$  в специальных углублениях помещаются термометры или термопары.

Стержень на всей его длине окружается изолирующей оболочкой для уменьшения отдачи тепла через боковые поверхности. Для этой же цели рекомендуется поверхность стержня полировать.

Через некоторое время после включения нагревателя устанавливается стационарное состояние, при котором градиент температуры становится одинаковым по всей длине стержня. Поэтому он может быть определен как  $(T_1 - T_2)/l$ , где  $T_1$  и  $T_2$  — температуры в точках  $a$  и  $b$ , а  $l$  — расстояние между этими точками. Коэффициент теплопроводности определяется из равенства

$$\kappa = \frac{ql}{T_1 - T_2}.$$

Мощность нагревателя  $q$  легко определяется из измерений силы тока и разности потенциалов.

Приведем еще один пример установки для измерения коэффициента теплопроводности, используемой для исследования веществ, плохо проводящих тепло. В этом случае исследуемому образцу удобно придать форму пластины или диска. Схема опыта представлена на рис. 197. Пластина  $A$  исследуемого вещества помещается на массивной охлаждаемой пластине  $B$ . Над образцом располагается пластина-нагреватель  $H$ , обогреваемая электрическим током.

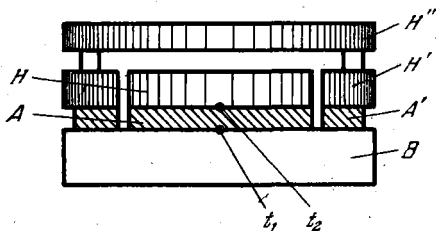


Рис. 197.

Чтобы устранить влияние краев образца, он окружается кольцом из того же материала  $A'$ . Защитным кольцом  $H'$  окружается и нагреватель. Наконец, над нагревателем помещается еще один нагреватель  $H''$ , температура которого поддерживается такой, чтобы верхняя и нижняя поверхности основного нагревателя  $H$

имели одинаковую температуру. Это значит, что тепло, идущее от  $H$  вверх, компенсируется теплом от  $H''$ . При таком устройстве прибора можно считать, что тепло от нагревателя  $H$  целиком передается через исследуемый образец, а сам образец не отдает тепла в сторону, так как он защищен кольцом, обогреваемым так же, как и сам образец.

С помощью термометров  $t_1$  и  $t_2$  измеряются температуры  $T_1$  и  $T_2$  обеих поверхностей образца.

Из измерений мощности нагревателя  $q$  и разности температур коэффициент теплопроводности вычисляется по формуле

$$\kappa = \frac{qd}{(T_1 - T_2)S},$$

где  $d$  — толщина пластины  $A$ , а  $S$  — площадь ее поверхности.

Отдачу образцом тепла в сторону можно также устранить, изготавливая образец в форме полого цилиндра или сферы и помещая нагреватель на оси цилиндра или в центре сферы.

### § 141. Диффузия в твердых телах

Несмотря на то, что для твердого тела характерно упорядоченное расположение атомов в кристаллической решетке, перемещение атомов возможно и в нем. Тепловые движения, которые в основном имеют характер малых колебаний, в некоторых случаях приводят к тому, что атомы вовсе покидают свои места в решетке. О возможности таких срывов атомов свидетельствует уже тот факт, что твердые тела могут испаряться. Правда, при испарении отрыв атомов происходит в поверхностном слое, но нет оснований утверждать, что такой отрыв невозможен и внутри тела.

Именно благодаря тому, что атомы покидают свои места в узлах решетки, возникают некоторые дефекты в кристаллах — такие, как дефекты типа Шоттки и Френкеля. С этими срывами атомов и их последующим перемещением в кристалле связана и диффузия в твердых телах.

Так же, как в газах, частицы в твердых телах имеют различные энергии тепловых движений. И при любой температуре имеется определенная часть атомов, энергия которых значительно превосходит среднюю и достаточно велика для того, чтобы они могли покинуть свое место в решетке, и перейти в новое положение. Чем выше температура, тем таких атомов больше, и поэтому коэффициент диффузии  $D$  с повышением температуры быстро возрастает (по экспоненциальному закону). Но так как число атомов с достаточно большой энергией всегда мало (если температура много ниже температуры плавления), то процесс диффузии в твердом теле оказывается еще более медленным процессом, чем в газах и жидкостях. Например, коэффициент диффузии меди в золото при

$300^{\circ}\text{C}$  равен  $1,5 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$ . Для сравнения укажем, что при диффузии водного раствора метилового спирта в воду  $D = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ , а диффузия аргона в гелий идет с  $D = 0,7 \text{ см}^2/\text{с}$ . Тем не менее диффузия в твердых телах играет большую роль в целом ряде процессов. Она наблюдается как в однокомпонентном (в этом случае говорят о самодиффузии), так и в многокомпонентных веществах, в моно- и в поликристаллах.

Опыт (в частности, исследования с помощью так называемых меченых атомов) показывает, что диффузия в твердых телах осуществляется главным образом следующими тремя способами:

1. Соседние атомы в решетке обмениваются местами в решетке, как это показано на рис. 198. Обмен этот может, например, явиться следствием поворота участвующей в ней пары атомов вокруг средней точки.

2. Атом, находящийся на «своем» месте в узле решетки, покидает его и располагается в междоузлии, а затем мигрирует в междоузлиях (рис. 199).

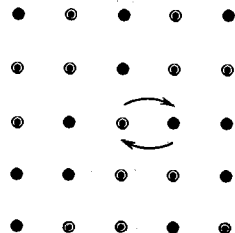


Рис. 198.

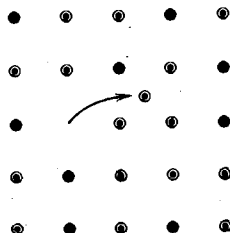


Рис. 199.

3. Атомы из узлов решетки переходят в незанятые узлы, так называемые вакансии (рис. 200). Этот последний процесс возможен только в дефектных кристаллах, так как вакансии являются,

конечно, дефектами кристалла. Очевидно, что переход атомов на вакантные места эквивалентен перемещению самих вакансий в направлении, обратном направлению движения атомов.

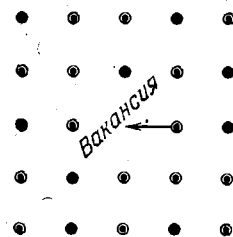


Рис. 200.

Наиболее важную роль играет, по-видимому, последний механизм диффузии. Для его осуществления в твердом теле должен существовать градиент плотности вакансий, так что атомы (а значит и вакансии) чаще перемещаются в одном направлении, чем в другом. В поликристаллах важную роль играет

процесс заполнения вакансий на границах кристалликов (зерен). По-видимому, в процессе создания вакансий, без которых невозможна диффузия, важную роль играют дислокации.

При экспериментальном изучении диффузии в твердых телах исследуемые вещества приводятся в надежный контакт друг с другом и затем длительное время выдерживаются при той или иной температуре опыта. После такой выдержки снимаются последовательно тонкие слои, перпендикулярные к направлению диффузии, и исследуются концентрации продиффундировавших веществ в зависимости от расстояния до места контакта.

В последнее время широко используются искусственные радиоактивные вещества, присутствие которых легко обнаруживается по их излучению.

Этот метод (метод меченых атомов) позволяет исследовать и явление самодиффузии, т. е. диффузии в твердом теле атомов самого этого тела.

Общий закон диффузии в твердых телах — такой же, как в газах и жидкостях. Это — закон Фика, о котором мы не раз упоминали.

Что касается коэффициента диффузии  $D$ , то выражение для него можно получить из соображений, сходных с теми, которые были приведены на стр. 318 в связи с вопросом о диффузии в жидкостях. Ведь диффузия в твердом теле тоже осуществляется скачками атомов из их положений равновесия в узлах кристаллической решетки. Но теперь о дальности скачка можно вполне определенно сказать, что она равна постоянной решетки  $a$ .

Необходимо, однако, иметь в виду, что при вакансионном механизме диффузии атом из узла решетки может совершить скачок только в том случае, если соседний узел пустует, если он представляет собой вакансию, как это показано на рис. 200. Но даже и при таком соседстве атому необходима добавочная энергия  $q$ , чтобы скачок в вакансию состоялся. Ведь в узле решетки потенциальная энергия атома минимальна. Поэтому любое смещение атома из узла, включая и смещение в соседнюю вакансию, требует добавочную энергию, которую он с некоторой вероятностью может получить в результате флуктуации. Эта вероятность, как всегда, определяется законом Больцмана:

$$\frac{n}{n_0} = e^{-q/kT}.$$

Здесь  $q$  — энергия, необходимая для скачка из узла решетки, *энергия перемещения атома в вакансию*.

По соображениям, приведенным на стр. 318, коэффициент самодиффузии в твердом теле может быть записан в виде:

$$D = \frac{1}{6} \frac{a^2}{\bar{t}},$$

где  $a$  — постоянная решетки и  $\bar{t}$  — среднее время пребывания атома в узле решетки. Это время, очевидно, тем меньше, чем больше вероятность образования вакансии рядом с атомом и чем больше веро-



ятность того, что атом получит энергию перемещения  $q$ . На стр. 319 мы видели, что вероятность образования вакансии равна  $e^{-w/kT}$ . Теперь мы видим, что вероятность того, что атом получит энергию  $q$ , равна  $e^{-q/kT}$ . Поэтому выражение для коэффициента диффузии может быть записано в виде:

$$D = D_0 e^{-\frac{w}{kT}} e^{-\frac{q}{kT}} = D_0 e^{-\left(\frac{w+q}{kT}\right)} = D_0 e^{-\frac{W}{kT}}.$$

Множитель  $D_0$  (так называемый предэкспоненциальный множитель) — постоянная, характерная для данного вещества. Величина  $W$ , равная сумме энергии образования вакансии  $w$  и энергии  $q$  перемещения атома в вакансию, называется *энергией активации диффузии* и тоже является величиной, характерной для вещества.

Коэффициент диффузии в твердых телах очень мал. Для золота, например, при комнатной температуре он порядка  $10^{-35}$ . Даже вблизи температуры плавления золота он достигает значения лишь в  $10^{-9}$  см<sup>2</sup>/с. Это показывает, как сильно зависит коэффициент диффузии от температуры.

Малость коэффициента диффузии в твердых телах объясняется тем, что для того, чтобы диффузионный скачок атома в вакансию состоялся, необходимо, чтобы практически одновременно произошли два, вообще говоря, маловероятных события; чтобы рядом с атомом образовалась вакансия и чтобы сам атом получил в результате флуктуации энергию, достаточную для скачка.

При других механизмах диффузии, при диффузии одних веществ в другие, коэффициент диффузии вычисляется иначе. Об этом читатель узнает из специальных курсов. Но во всех случаях коэффициенты диффузии по абсолютному значению малы. Так, например, коэффициент диффузии серы в железо даже при температуре, близкой к  $1000^\circ\text{C}$ , равен приблизительно  $2,7 \cdot 10^{-13}$  м<sup>2</sup>/с. Но несмотря на малость коэффициентов диффузии в твердых телах, роль диффузии в твердых телах очень велика. Именно диффузия обеспечивает такие явления и процессы в твердых телах, как отжиг для устранения неоднородностей в сплавах, насыщение поверхностей деталей углеродом, азотом и т. д., спекание порошков и другие процессы обработки металлов.

# ПРИЛОЖЕНИЕ

## ПЕРЕВОДНЫЕ МНОЖИТЕЛИ, СВЯЗЫВАЮЩИЕ ЕДИНИЦЫ СИСТЕМЫ СИ С ЕДИНИЦАМИ ДРУГИХ СИСТЕМ И ВНЕСИСТЕМНЫМИ ЕДИНИЦАМИ

Название величины	Число единиц	нужно умно- жить на	чтобы получить число
Сила	дин	$10^{-5}$ $1,02 \cdot 10^{-6}$	Н кгс
	кгс	9,80665 $9,80 \cdot 10^5$	Н дин
	Н	$10^5$ 0,102	дин кгс
Работа, энергия, коли- чество теплоты	эрг	$10^{-7}$ $1,02 \cdot 10^{-8}$ $2,39 \cdot 10^{-8}$	Дж кгм кал
	Дж	$10^7$ 0,239 0,102	эрг кал кгм
	кал	4,1868 $4,1868 \cdot 10^7$ 0,427	Дж эрг кгм
	кгм	9,80665 $9,80665 \cdot 10^7$ 2,34	Дж эрг кал
Давление	Н/м <sup>2</sup> (Па)	10 $10^{-5}$ $9,87 \cdot 10^{-6}$ $7,52 \cdot 10^{-3}$	дин/см <sup>2</sup> бар атм тор
	атм	$1,013 \cdot 10^5$ $1,013 \cdot 10^6$ 1,013 760	Па дин/см <sup>2</sup> бар тор

Продолжение

Название величины	Число единиц	нужно умножить на	чтобы получить число
	тор (мм рт. ст.)	$1,31 \cdot 10^{-3}$ $1,33 \cdot 10^{-3}$ $1,33 \cdot 10^2$ $1,33 \cdot 10^3$	атм бар Па дин/см <sup>2</sup>
Давление	бар	$10^5$ $10^6$ 0,987 750,24	Па дин/см <sup>2</sup> атм тор
	дин/см <sup>2</sup>	0,1 $10^{-6}$ $9,87 \cdot 10^{-7}$ $7,52 \cdot 10^{-4}$	Па бар атм тор
Удельная теплоемкость	Дж/кг · К кал/г · °С	$2,39 \cdot 10^{-4}$ $4,1868 \cdot 10^3$	кал/г · °С Дж/кг · К
Молярная теплоемкость	Дж/моль · К кал/моль · °С	0,239 4,1868	кал/моль · °С Дж/моль · К
Вязкость (коэффициент внутреннего трения)	Н · с/м <sup>2</sup> пуаз (дин · с/см <sup>2</sup> )	10 0,1	пуаз (дин · с/см <sup>2</sup> ) Н · с/м <sup>2</sup>
Коэффициент теплопроводности	Вт/м · К кал/см · с · °С	$2,39 \cdot 10^{-3}$ 418,68	кал/см · с · °С Вт/м · К
Коэффициент диффузии	м <sup>2</sup> /с см <sup>2</sup> /с	$10^4$ $10^{-4}$	см <sup>2</sup> /с м <sup>2</sup> /с
Коэффициент поверхностного натяжения	Н/м (Дж/м <sup>2</sup> ) дин/см	$10^3$ $10^{-3}$	дин/см (эрг/см <sup>2</sup> ) Н/м
Удельная теплота	Дж/кг кал/г	$2,39 \cdot 10^{-4}$ 4186,8	кал/г Дж/кг