

## РОЗДІЛ VI.

### ФІЗИЧНІ ОСНОВИ ВЧЕННЯ ПРО ОПІР МАТЕРІАЛІВ.

§ 96. Види деформацій. Зовнішні сили спричинюють деформацію тіла. Деформацією називають зміщення частинок тіла одна відносно однієї або ж зміну середньої віддалі між частинками тіла. Щоб аналізувати деформацію, мислено поділяють тверде тіло на окремі „волокна“ або „шари“. Іноді, щоб спостерігати деформацію, на поверхні тіла рисують сітку і судять про деформацію тіла з тих змін, що їх побіжно зазнає ця нарисована на поверхні тіла сітка.

Найважливішими деформаціями є: всебічний стиск і всебічний розтяг; поздовжній стиск і поздовжній розтяг; зсув; кручення; поперечний і поздовжній згин. Всі ці деформації, так само як і які завгодно інші, можна звести тільки до двох основних деформацій — поздовжнього розтягу і стиску, здійснених одночасно по різних напрямках. Як ми побачимо нижче, згин зводиться до розтягу волокон опуклої поверхні стрижня і стиску волокон угнутої. Зсув зводиться до одночасного стиску і розтягу в двох взаємно перпендикулярних напрямках.

Якщо після усунення зовнішніх сил деформація зникає, то тіло називають пружним; якщо ж залишається помітна „залишкова“ деформація, то тіло називають пластичним. Степінь пружності вимірюють відношенням роботи, яка може бути виконана тілом при поступовому усуненні деформуєчих сил, до роботи, витраченої на деформацію тіла.

Під пружністю взагалі розуміють властиве тілам прагнення відновлювати тимчасово змінений зовнішніми силами об'єм або тимчасово втрачену форму. Розрізняють об'ємну пружність і пружність форми. Об'ємна пружність є універсальною властивістю всіх тіл аж до рідин і газів, хоча гази тим і відрізняються від рідин, що їх об'ємна пружність однобічна: вони протидіють стискові, але не протидіють розширенню. Пружність форми властива багатьом твердим тілам. Тіло пластичне, якщо його пружність форми виражена слабо.

Те саме тіло, залежно від зовнішніх умов — температури і тиску — може бути пружним або ж пластичним. Такі тіла, як сталь, гума, дерево, при звичайних умовах пружні. Свинець, вогка глина, віск — пластичні. Але під тиском у кілька тисяч атмосфер або при високій температурі сталь стає такою ж пластичною, як свинець; а свинець, заморожений у рідкому повітрі, набуває всіх властивостей пружного матеріалу.

§ 97. Відносна деформація. Пружні сили. Напряга. Величину деформації оцінюють відношенням  $\epsilon$  зміни розміру тіла  $\Delta x$  до його початкового розміру  $x$ :

$$\epsilon = \frac{\Delta x}{x}.$$

Це абстрактне число  $\epsilon$ , яке вказує, на яку частину збільшилися або зменшилися розміри тіла, називають відносною деформацією.

При всебічному розтягу або стиску  $x$  означає об'єм  $V$ , а  $\Delta x$  означає збільшення або зменшення об'єму  $\Delta V$ , спричинене деформацією  $\left(\varepsilon = \frac{\Delta V}{V}\right)$ .

При поздовжньому розтягу або стиску  $x$  означає довжину  $l$  (рис. 172, стор. 138). При зсуві деформацію оцінюють кутом зсуву  $\theta$  (рис. 173, стор. 139).

Якщо мислено розсікти пружно деформоване тіло на дві частини, то одна з цих частин буде діяти на другу з якимись силами, розподіленими по всьому перерізу. Сили ці називаються внутрішніми пружними силами. Зовнішні сили, які діють на деформоване тіло, зрівноважуються внутрішніми силами пружності. Величина й напрям пружних сил залежать від виду деформації. Тіло буде чинити опір зовнішнім впливам доти, поки інтенсивність внутрішніх сил не перевищить певної границі, після чого тіло або втратить пружні властивості, або зруйнується.

Інтенсивність пружних сил характеризують величиною сили, яка діє на одиницю площі поперечного перерізу, взятого в напрямі, нормальному або дотичному до діючих сил. Цю величину називають нормальною або дотичною напругою деформованого тіла. При рівномірному розподілі зусиль для того, щоб знайти напругу  $P$ , треба поділити силу  $F$  на площу  $S$  поперечного перерізу, по якому ця сила розподілена:

$$P = \frac{F}{S}. \quad (1)$$

При нерівномірному розподілі пружних сил доводиться вказувати напругу в окремих точках поперечного перерізу (§ 65):

$$P = \frac{dF}{dS}. \quad (2)$$

**§ 98. Закон Гука.** Англійський фізик Роберт Гук ще в XVII ст. виявив, що напруга деформованого тіла пропорціональна відноській деформації:

$$P = K \frac{\Delta x}{x}. \quad (3)$$

Коефіцієнт  $K$  називають модулем пружності.

Закон Гука справедливий тільки до певних границь. При деякій напрузі порушується пряма пропорціональність між напругою і деформацією. Цю напругу називають границею пропорціональності ( $P_p$ ).

При трохи більшій напрузі, яка називається границею пружності ( $P_r$ ), тіло втрачає свої пружні властивості: при усуненні зовнішніх сил форма тіла відновлюється не повністю; залишається так звана залишкова деформація.

Коли напруга стає більша якоїсь величини, яку називають границею текучості ( $P_s$ ), деформація продовжує зростати без збільшення навантаження.

Напругу, при якій настає руйнування матеріалу ( $R$ ), називають границею міцності або тимчасовим опором.

Числові значення цих величин наведені в таблиці 8 (стор. 151).

**§ 99. Об'ємна пружність.** Всебічного стиску або розтягу тіло зазнає в тому разі, коли до поверхні тіла з усіх боків будуть прикладені сили тієї самої напруги  $P$ . Така сама напруга буде діяти і на яку завгодно поверхню, мислено проведену всередині тіла. Частина від ділення цієї на-

пруги  $P$  на абсолютну величину відносної зміни об'єму тіла називається модулем всебічної об'ємної пружності:

$$K = \frac{P}{\left| \frac{\Delta V}{V} \right|}. \quad (4)$$

Якщо  $\frac{\Delta V}{V} = 1$ , то  $K = P$ . Отже, якби пружні властивості тіла при якій завгодно величині всебічного розтягу залишалися незмінними, то всебічна розтягуюча напруга  $K$ , що дорівнює модулеві пружності, була б здатна збільшити об'єм тіла в два рази. Для всіх тіл ця напруга в багато разів більша за границю міцності, а тому тіло зруйнується задовго до того, як об'єм його зросте в два рази. Величини модулів об'ємної пружності для різних матеріалів наведені в таблиці 8 (стор. 151).

Легко довести, що відносне збільшення (або зменшення) об'єму  $\varepsilon = \frac{\Delta V}{V}$  у три рази більше відносного збільшення (або зменшення) лінійних розмірів тіла. Нехай куб з стороною, що дорівнює  $l$ , зазнає всебічного об'ємного розтягу. Кожна сторона куба при цьому видовжується на  $\Delta l$ . Остаточний об'єм куба дорівнюватиме  $(l + \Delta l)^3$ , відносне збільшення об'єму:

$$\varepsilon = \frac{\Delta V}{V} = \frac{(l + \Delta l)^3 - l^3}{l^3} = 3 \frac{\Delta l}{l} - 3 \left( \frac{\Delta l}{l} \right)^2 + \left( \frac{\Delta l}{l} \right)^3.$$

На два останні члени в правій частині цього рівняння можна не зважати через малість величини  $\frac{\Delta l}{l}$ , а тому:

$$\frac{\Delta V}{V} \approx 3 \frac{\Delta l}{l}. \quad (5)$$

§ 100. Поздовжній розтяг і стиск. При поздовжньому розтягу розтягуючі сили  $F$  рівномірно розподілені по поперечному перерізу  $S$  випробовуваного зразка, а тому напругу  $P$  знаходимо простим діленням:

$$P = \frac{F}{S}.$$

Відношення  $E$  напруги  $P$  до відносного видовження  $\frac{\Delta l}{l}$  має назву модуля пружності або модуля Юнга:

$$E = \frac{P}{\left| \frac{\Delta l}{l} \right|}. \quad (6)$$

Об'єднуючи написані рівняння, дістанемо:

$$\Delta l = \frac{Fl}{ES}. \quad (7)$$

Видовження прямо пропорціональне діючій силі й початковій довжині зразка і обернено пропорціональне модулеві Юнга для даного матеріалу й поперечному перерізові зразка.

Якщо  $\frac{\Delta l}{l} = 1$ , то  $E = P = \frac{F}{S}$ ; отже, модуль Юнга — це таке навантаження, яке, діючи на зразок з поперечним перерізом  $S = 1$ , збільшило б його довжину в два рази, якби при цьому пружні властивості матеріалу залишалися незмінними. Тільки каучук може витримати таке навантаження. Решта матеріалів руйнуються задовго до того, як напруга стане дорівнювати модулеві Юнга. Значення модуля Юнга для різних матеріалів наведені в таблиці 8. Для того самого матеріалу величина  $E$  залежить від домішок і оброблення. У кристалів і волокнистих речовин величина  $E$  залежить від напрямку розтягу.

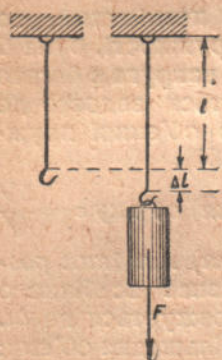


Рис. 172. Деформація розтягу.

Тіло, в якого пружні властивості однакові по всіх напрямках, називають ізотропним, у противному разі його називають анізотропним.

Коли навантаженням спричинене видовження бруска, можна спостерігати, що через деякий проміжок часу видовження само, без збільшення навантаження, зростає на якусь незначну величину. Коли навантаження усунуто, можна спостерігати, що для повного зникнення деформації, навіть у границях пружності, також потрібний якийсь проміжок часу. Цей факт називають пружною післядією. Величина пружної післядії в металах при тих напругах, з якими доводиться мати справу в техніці, дуже незначна.

Як правило, пружна післядія тим менша, чим однорідніший матеріал.

**Коефіцієнт Пуассона.** Розтяг брусків супроводиться їх поперечним стиском. Відношення поперечного стиску  $\frac{\Delta d}{d}$  до поздовжнього видовження  $\frac{\Delta l}{l}$  називають коефіцієнтом Пуассона  $\mu$  ( $d$  — поперечний розмір бруска). Отже, поперечний стиск дорівнює поздовжньому видовженню, помноженому на коефіцієнт Пуассона:

$$\frac{\Delta d}{d} = \mu \frac{\Delta l}{l}. \quad (8)$$

Знаючи  $\mu$ , можна судити про зміну об'єму бруска при розтягу в границях пропорційності.

**§ 101. Зсув.** Зсувом називають таку деформацію, при якій усі шари тіла, паралельні даній площині, не викривляючись і не змінюючись у розмірі, зміщуються паралельно один одному (рис. 173). Відрізок  $\Delta x = AA'$  називають абсолютним зсувом, кут  $\theta$  — кутом зсуву. При малому куті зсуву (якщо  $\theta$  виражена в радіанах):

$$\theta = \operatorname{tg} \theta = \frac{\Delta x}{x}, \quad (9)$$

а тому кут  $\theta$  часто називають відносним зсувом.

Звичайно зсув спричинюється двома парами сил, прикладеними, як показано на рис. 173, до протилежних граней деформованого тіла.

Згідно з законом Гука, відносний зсув  $\theta$  повинен бути пропорційним дотичній напрузі  $T = \frac{F}{S}$ :

$$T = G \theta. \quad (10)$$

Коефіцієнт  $G$  має назву модуля зсуву. Величини модуля зсуву наведені в таблиці 8 (стор. 151).

На рис. 173 виразно видно, що всі шари деформованого зразка, паралельні площині  $AC$ , вкорочуються в цьому напрямі, а шари, паралельні  $BD$ , — видовжуються в напрямі  $BD$ .

Зсув може бути спричинений одночасним стиском у напрямі діагоналі  $AC$  і розтягом у перпендикулярному до неї напрямі  $BD$ .

В цьому можна перекоонатися, розглядаючи на рис. 174 куб, виділений

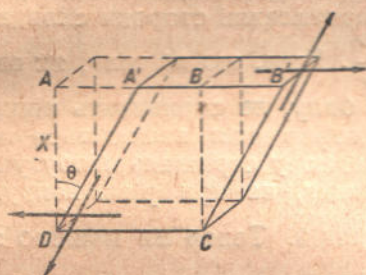


Рис. 173. Деформація зсуву.

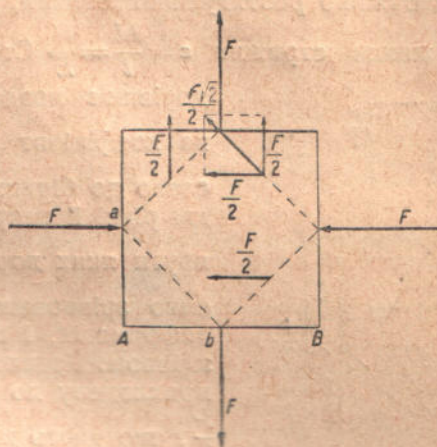


Рис. 174. Площа  $AB = S$ . Площа  $ab = \frac{S\sqrt{2}}{2}$ .

мислено (пунктирна лінія) з прямокутного зразка, що його піддають стисковій і розтяговій в двох взаємно перпендикулярних напрямках. При видовженні зразка куб зазнає зсуву, при чому дотична напруга зсуву  $T$  дорівнює, як видно з того самого рисунка, напрузі зовнішніх стискуючих і розтягаючих сил  $P$ :

$$T = \frac{F\sqrt{2}}{2} : \frac{S\sqrt{2}}{2} = \frac{F}{S} = P. \quad (11)$$

Легко показати, що відносне видовження або вкорочення зразка в напрямі діяння стискуючих або розтягаючих сил дорівнює половині відносного зсуву, взятого під кутом  $45^\circ$  до цих сил:

$$\frac{\Delta l}{l} = \frac{\theta}{2}. \quad (12)$$

Справді, при малому зсуві можна вважати, що  $\angle CC'O = 45^\circ$  (рис. 175);  $\triangle COC'$  — прямокутний і рівнобедрений.

Звідси

$$OC' = \frac{CC'}{\sqrt{2}}.$$

Далі

$$AC = CD\sqrt{2}.$$

Отже, відносне видовження в напрямі  $AC$  дорівнюватиме:

$$\frac{\Delta l}{l} = \frac{OC'}{AC} = \frac{CC'}{\sqrt{2}CD\sqrt{2}} = \frac{\theta}{2}.$$

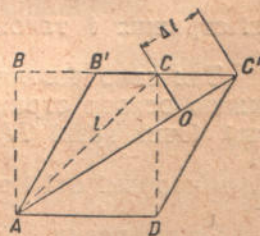


Рис. 175.

§ 102. Співвідношення між константами пружності. Модуль Юнга  $E$ , коефіцієнт Пуассона  $\nu$ , модуль об'ємної пружності  $K$  і модуль зсуву  $G$  не є незалежними. Вони зв'язані один з одним двома рівняннями.

Виведемо ці рівняння. Уявимо собі прямокутний стрижень (рис. 176), поздовжньо розтягуваний силами, напруга яких дорівнює  $P$ . Відносне видовження стрижня  $\epsilon = \frac{\Delta l}{l} = \frac{P}{E}$ . Стрижень зазнає поперечного стиску, що

дорівнює поздовжньому видовженню, помноженому на коефіцієнт Пуассона:  $\frac{\Delta d}{d} = \nu \epsilon$ . Прикладемо мислено до бічних граней стрижня, до кожної з них, по дві рівні й напрямлені в протилежні сторони сили, напруги яких дорівнюють  $\frac{P}{3}$ . Ясно, що ці сили, як взаємно зрівноважуючі одна одну, не спричинять ніяких деформацій, і початкова деформація залишиться незмінною. Розкладемо розтягаючу стрижень напругу  $P$ , прикладену до кінців стрижня, на три рівні напруги  $\frac{P}{3}$ , що діють по одній прямій. Тепер ми можемо як завгодно згрупувати діючі на стрижень сили.

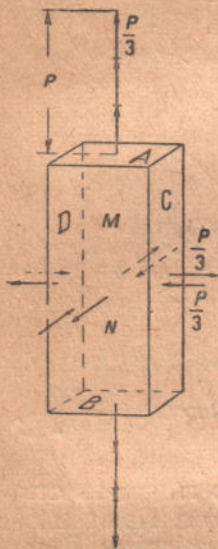


Рис. 176.

Розтягаючі напруги  $\frac{P}{3}$ , що діють на всі грані стрижня, спричинять всебічний об'ємний розтяг  $\frac{\Delta V}{V} = \frac{P}{3K}$ , еквівалентний всебічному лінійному відносному розтягові  $\frac{P}{9K}$  (див. § 99).

Розтягаючі напруги  $\frac{P}{3}$ , що діють на грані  $A$  і  $B$ , разом із стискуючими напругами, які діють на грані  $C$  і  $D$ , спричинять зсув  $\theta = \frac{P}{3G}$  (в напрямі  $45^\circ$  до осі стрижня), еквівалентний вдвоє меншому видовженню в напрямі осі стрижня і такому ж поперечному стиску  $\frac{P}{6G}$ .

Так само розтягаючі напруги, що залишилися і діють на верхню і нижню основи стрижня, разом із стискуючими напругами, які діють на дві інші бічні грані  $N$  і  $M$ , спричинять зсув, еквівалентний видовженню  $\frac{P}{6G}$  в напрямі осі і такому ж поперечному стиску.

Отже, повний поздовжній розтяг:

$$\frac{\Delta l}{l} = \frac{P}{9K} + \frac{P}{6G} + \frac{P}{6G} = \frac{P}{E},$$

звідки

$$\frac{1}{E} = \frac{1}{9K} + \frac{1}{3G}. \quad (13)$$

Поперечний стиск  $\frac{\Delta d}{d}$ , перпендикулярний до граней  $C$  і  $D$  або  $M$  і  $N$ :

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{\nu P}{E} = \frac{P}{6G} - \frac{P}{9K},$$

звідки

$$\frac{\nu}{E} = \frac{1}{6G} - \frac{1}{9K}. \quad (14)$$

Рівнянням (13) користуються для обчислення модуля всебічної пружності  $K$ , виходячи з легко визначуваних дослідним шляхом модулів Юнга  $E$  і зсуву  $G$ .

Додаючи (13) і (14), дістанемо рівняння, яке служить для обчислення коефіцієнта Пуассона:

$$\frac{1}{E}(1 + \nu) = \frac{1}{2G}$$

або

$$\nu = \frac{E}{2G} - 1. \quad (15)$$

**§ 103. Згин.** Згин характеризується тим, що поперечні перерізи бруска, спершу паралельні, нахилиються один до одного і вісь стрижня викривлюється. Виникає згин тоді, коли на брусок, закріплений в одній або кількох точках, діє сила, прикладена на деякій віддалі від укріпленої точки (рис. 177, а). Шари опуклої сторони стрижня видовжуються, вгнутої — стискаються, а якийсь шар, що його називають нейтральним шаром, залишається недеформованим. Якщо стрижень зроблено з пружного матеріалу, то опуклі розтягнуті шари будуть намагатися вкоротитися, вгнуті, стиснуті шари, навпаки, намагатимуться видовжитися, і всередині стрижня виникнуть пружні сили, які, за законом Гука, будуть тим більші, чим більша деформація шару, тобто чим більша віддаль  $x$  від розгляданого шару стрижня до нейтрального шару (рис. 177). На поперечний переріз стрижня буде, отже, діяти пара сил, момент якої складається з моментів  $x \cdot dF$  усіх елементарних пружних сил  $dF$ , що діють на кожний елемент площі поперечного перерізу. Момент цієї пари  $\sum x dF$  повинен дорівнювати моментові  $M = Ql$  згинаючої сили, бо тільки в цьому разі стрижень залишиться в рівновазі. Відразу стає зрозумілим, що здатність стрижня чинити опір згиніві великою мірою буде залежати від форми поперечного перерізу.

Чим більше віддалений будьякий шар від нейтрального шару, тим значнішою є деформація, тим більша напруга виникає в цьому шарі. Біля нейтрального шару матеріал деформується мало, і в ньому виникають лише незначні напруги. А тому *найвигіднішим є той випадок, коли майже весь матеріал зосереджений на верхній і нижній гранях стрижня*. У площині нейтрального шару товщина може бути мінімальною. Найвигіднішим є, отже, двотавровий переріз (таблиця на стор. 143). Якщо ж

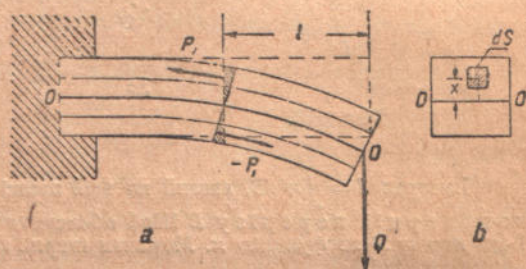


Рис. 177. Деформація згину.

балка повинна чинити по всіх напрямках однаковий опір згиніві, то най-вигіднішою буде трубчаста форма.

Остови літаків, рами велосипедів і мотоциклів, стебла багатьох рослин і кістки тварин мають трубчасту форму.

§ 104. Напряга при згині. Розглянемо елемент зігнутого стрижня. Радіус кривизни позначимо через  $r$ . Віддаль якогось розгляданого шару від нейтрального позначимо через  $x$ . Початкову довжину виділеної мислено ділянки цього шару позначимо через  $\Delta l$ . Видовження шару  $dl$  нехай буде  $mn$ . З рис. 178 видно, що  $mn = xdx$  і  $\Delta l = rdx$ . Відносне видовження шару

$$\epsilon = \frac{dl}{\Delta l} = \frac{xdx}{rdx} = \frac{x}{r}.$$

Напряга, що виникла в шарі, дорівнює добуткові модуля Юнга  $E$  на відносне видовження:

$$P = E \frac{dl}{\Delta l} = E \frac{x}{r}.$$

Виділимо з поперечного перерізу бруска площинку  $dS$  на віддалі  $x$  від нейтрального шару (рис. 177, *b*). Сила  $dF$ , яка буде діяти на цю площинку, дорівнює:

$$dF = P \cdot dS.$$

Момент цієї сили:

$$dM = xPdS = E \frac{x^2}{r} dS.$$

Для того, щоб стрижень перебував у рівновазі, рівнодійний момент усіх елементарних внутрішніх сил пружності повинен дорівнювати моментові  $M$  зовнішньої згинаючої сили  $Q$ , точка прикладання якої міститься на віддалі  $l$  від розгляданого елемента ( $M = Q \cdot l$ ; рис. 177):

$$M = Ql = \int E \frac{x^2}{r} dS = \frac{E}{r} \int x^2 dS,$$

або

$$M = \frac{E}{r} I, \quad (16)$$

де

$$I = \int x^2 dS.$$

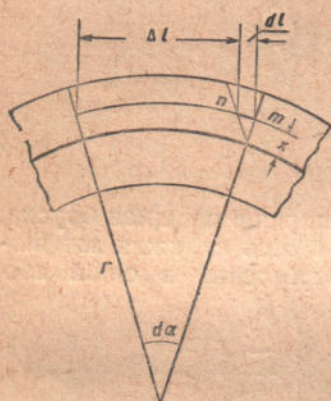


Рис. 178.

Інтеграл  $I = \int x^2 dS$ , взятий по всій площі поперечного перерізу, називають моментом інерції перерізу  $I$ . Щоб обчислити  $I$ , треба, знаючи форму перерізу, виразити його площу  $S$  як функцію  $x$ . Моменти інерції найуживаніших перерізів наведені в уміщеній нижче таблиці.

Одержана вище формула дозволяє легко обчислити радіус кривизни  $r$  балки на віддалі  $l$  від точки прикладання зовнішньої згинаючої сили  $Q$ ; для цього необхідно знати модуль Юнга  $E$  матеріалу балки і момент інерції поперечного перерізу балки. Замінивши  $M$  через  $Ql$ , знаходимо:

$$r = \frac{EI}{Ql}. \quad (17)$$

Пригадавши, що  $P = E \frac{x}{r}$ , і виключаючи звідси  $l$  з попередньої формули (17) кривизну  $r$ , дістанемо рівняння, яке дає змогу обчислити напругу  $P$  в шарі, розміщеному на віддалі  $x$  від нейтрального шару:

$$P = \frac{Qlx}{I} = \frac{Mx}{I}. \quad (18)$$

Найбільші напруги відповідають шарам, найбільш віддаленим від нейтрального. Якщо  $h$  — висота поперечного перерізу балки, то  $x_{\max} = \frac{h}{2}$ , отже, напруга в шарі, найбільш віддаленому від нейтрального,

$$P_{\max} = \frac{Mh}{2I}. \quad (19)$$





Назвавши вираз  $I: \frac{h}{2}$  моментом опору балки  $W$ , дістанемо:

$$P_{\max} = \frac{M}{W}. \quad (20)$$



напряга в шарі, найбільш віддаленому від нейтрального, дорівнює частці від ділення згинаючого моменту  $M$  на момент опору  $W$  поперечного перерізу балки. Якщо ця напруга перевищить границю міцності, зразок зламається. Величини моментів опору для найживаніших поперечних перерізів наведені у вміщеній нижче таблиці. Знаючи міцність матеріалу, з якого зроблена балка, і її момент опору, легко знайти, який найбільший згинаючий момент ця балка може витримати.

Моменти опорів і моменти інерції.

| Форма перерізу  | Момент інерції перерізу          | Момент опору                             | Полярний момент інерції                        |
|---|----------------------------------|--|--|
|  | $I = \frac{BH^3 - bh^3}{12}$     | $W = \frac{BH^3 - bh^3}{6H}$             |  |
|  | $I = \frac{\pi}{64} (D^4 - d^4)$ | $W = \frac{\pi}{32} \frac{D^4 - d^4}{D}$ | $I_p = \frac{\pi}{32} (D^4 - d^4)$             |
|  | $I = \frac{\pi}{64} d^4$         | $W = \frac{\pi}{32} d^3$                 | $I_p = \frac{\pi}{32} d^4$                     |
|  | $I = \frac{bh^3}{12}$            | $W = \frac{bh^2}{6}$                     | $I_p = \frac{1}{36} \frac{b^3 h^3}{b^2 + h^2}$ |

§ 105. Приклад розрахунку балки. Визначимо, яке рівномірно розподілене навантаження  $F$  може витримати стальна двотаврова балка, яка вільно лежить на двох опорах, якщо напруга в матеріалі не повинна перевищувати  $5 \text{ кгс}^*/\text{мм}^2$  (допуска напруга  $P_{\text{доп}} = 5 \text{ кгс}^*/\text{мм}^2$ ). Розміри балки такі (рис. 179): довжина  $l = 4 \text{ м}$ ; висота  $H = 200 \text{ мм}$ ; ширина  $B = 150 \text{ мм}$ ; товщина стінки  $e = 15 \text{ мм}$  і товщина стінки  $c = 10 \text{ мм}$ .

Знаходимо момент опору балки, взявши до уваги, що  $b = B - e = 135 \text{ мм}$ ;

$$h = H - 2c = 180 \text{ мм}; W = \frac{BH^3 - bh^3}{6H} = \frac{150 \cdot 200^3 - 135 \cdot 180^3}{6 \cdot 200} \approx 350\,000 \text{ мм}^3.$$

Неважко зміркувати, що момент навантаження буде найбільшим на середині балки — на віддалі  $\frac{l}{2}$  від точки опору. „Небезпечним перерізом“, в якому найшвидше може статися злам, є середній переріз (рис. 179, а). Момент  $M$ , що діє на цей переріз, знайдемо, підсумувавши всі моменти, які діють на балку по одну якусь сторону від середнього перерізу; він дорівнює різниці моменту реакції опору  $\frac{F}{2} \cdot \frac{l}{2}$  і моменту розподіленого навантаження  $M_1$ . Останній можна обчислити так:

$$M_1 = \int_0^{\frac{l}{2}} x \cdot dF.$$

Тут  $x$  — віддаль від опору і  $dF$  — навантаження, яке діє на елемент  $dx$ . Позначимо навантаження, що припадає на одиницю довжини балки, через  $f$ ; тоді  $dF = f \, dx$  і

$$M_1 = \int_0^{\frac{l}{2}} x \cdot f \cdot dx = f \left[ \frac{x^2}{2} \right]_0^{\frac{l}{2}} = \frac{f l^2}{8}.$$

Але  $f \cdot l = F$ ; а тому:

$$M_1 = \frac{F \cdot l}{8}.$$

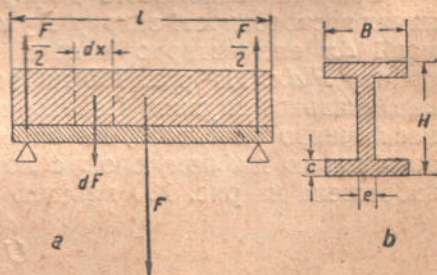


Рис. 179.

Звідси :

$$M = \frac{Fl}{4} - \frac{Fl}{8} = \frac{Fl}{8}.$$

Знаючи, що  $M = W \cdot P_{\text{доп}}$ , знаходимо  $F$ :

$$\frac{F \cdot l}{8} = W \cdot P_{\text{доп}}, \quad (21)$$

$$F = \frac{8WP_{\text{доп}}}{l} = \frac{8 \cdot 350\,000 \cdot 5}{4\,000} = 3,5 \text{ т.}$$

Інженерам доводиться звичайно розв'язувати задачу з другого кінця: знаючи величину згинаючого навантаження, спосіб його розподілу і допустиму напругу, інженер відшукує момент опору балки і за довідковими таблицями знаходить номер потрібної балки (при рівномірному розподілі навантаження ця задача розв'язується застосуванням формули 21).

**§ 106. Кручення.** Крученням називають деформацію стрижня, яка відбувається, коли один кінець стрижня закріплений, а на другий діє пара сил, напрямлена перпендикулярно до осі стрижня.

Дослід показує, що поки скручуюча пара не перевищила певної границі, кут закручування  $\varphi$ , тобто кут, на який повернувся рухомий кінець стрижня відносно нерухомого, прямо пропорціональний моментів пари, прямо пропорціональний довжині стрижня і обернено пропорціональний так званому полярному моменту інерції  $I_p$  поперечного перерізу стрижня

$$\varphi = \frac{Ml}{GI_p}, \quad (22)$$

тут  $G$  — модуль зсуву.

Цю формулу можна дістати теоретичним шляхом, беручи до уваги, що елементи закручуваного стрижня зазнають зсуву.

Для циліндричних стрижнів

$$I_p = \frac{\pi r^4}{2},$$

де  $r$  — радіус поперечного перерізу; для деяких перерізів значення  $I_p$  наведені в таблиці на стор. 143.

**§ 107. Енергія деформованого тіла.** Робота зовнішніх сил перетворюється при пружній деформації тіла на потенціальну енергію деформованого тіла.

Графічно залежність деформації від діючої сили зображається в границях застосовності закону Гук а прямою лінією (рис. 180). Надамо деформації  $\Delta x$  елементарно малого приросту  $dx$ ; для цього треба затратити роботу  $F'dx$ . На рис. 180 ця робота зобразиться площею заштрихованої вертикальної смужки. Переходячи послідовно від одного стану до стану нескінченно близького, ми зможемо обчислити повну роботу  $U$ , виконану зовнішньою деформуючою силою при її зміні від нуля до  $F$ . Ця робота, зображена на рис. 180 площею трикутника  $OBC$ , дорівнюватиме:

$$U = \frac{F\Delta x}{2}. \quad (23)$$

Тут  $F$  — деформуюча сила, а  $\Delta x$  — спричинена нею деформація якого завгодно виду. Користуючись цією формулою, легко обчислити величину потенціальної енергії для кожного випадку деформації.

При поздовжньому розтягу ( $\Delta x = \Delta l$ ), взявши до уваги формулу

$$F = E \frac{\Delta l}{l} S,$$

знаходимо:

$$U = \frac{E \cdot S}{l} \cdot \frac{\Delta l^2}{2} \quad (24)$$

Щоб дістати результат, незалежний від розміру бруска, визначимо енергію, яка припадає на одиницю об'єму розтягнутого тіла:

$$\frac{U}{Sl} = u = E \cdot \frac{1}{2} \left( \frac{\Delta l}{l} \right)^2. \quad (25)$$

Беручи до уваги, що за законом Гука (формула 6) напруга  $P$ , спричинювана деформацією, зв'язана з модулем Юнга співвідношенням

$$P = E \frac{\Delta l}{l},$$

можна переписати формулу (25) так:

$$u = \frac{P^2}{2E}. \quad (25a)$$

Енергія закрученого тіла дорівнюватиме:

$$U = \frac{M\varphi}{2}; \quad (26)$$

тут  $M$  — закручуючий момент, а  $\varphi$  — кут кручення. Замінюючи тут з допомогою формули (22) спершу  $M$  його виразом через  $\varphi$ , а потім, навпаки,  $\varphi$  його виразом через  $M$ , дістанемо дві формули для енергії закрученого тіла:

$$U = \frac{GI_p}{l} \cdot \frac{\varphi^2}{2}; \quad (26a)$$

$$U = \frac{l}{GI_p} \cdot \frac{M^2}{2}. \quad (26b)$$

Рекомендуємо як вправу так само визначити енергію тіла при всебічному стиску і при зсуві.

**§ 108. Пружини.** Цікавим випадком кручення є деформація гвинтової пружини (рис. 181), один кінець якої нерухомо закріплено, а другий розтягується силою  $F$ . В тому, що тут дійсно буде кручення,

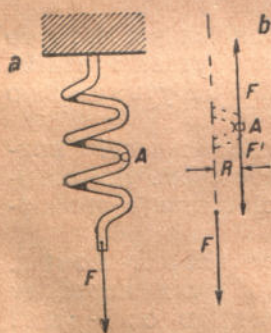


Рис. 181.

легко перекопати, розглянувши сили, які діють на довільний поперечний переріз пружини, наприклад, на переріз  $A$ . На нижній кінець пружини діє тільки сила  $F$ . Ми не порушимо рівноваги, якщо прикладемо до перерізу  $A$  дві протилежно напрямлені сили  $F'$  і  $F''$ , з яких кожна дорівнює величині сили, що розтягує пружину. Тепер дія нижньої половини пружини на верхню зведеться, поперше, до сили  $F'$  і, подруге, до пари сил з моментом  $FR$ , де  $R$  — радіус пружини. Дотичні напруги, спричинювані силою  $F'$ , малі; на них безумовно можна не зважати, порівнюючи із скручуючими напругами пари  $FR$ . Кут кручення  $\varphi$ , спричинений парою  $FR$ , може бути визначений за формулою 22 (§ 106).

**§ 109. Діаграма розтягу.** Найпоширенішою формою випробовування матеріалів є випробовування на розтяг.

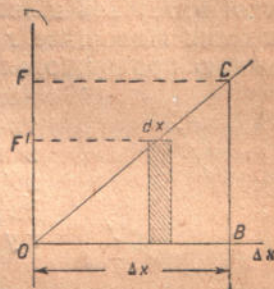


Рис. 180. Графік роботи, витраченої на деформацію.

Звичайно залежність навантаження від видовження виражають графічно. По осі ординат відкладають напругу  $P$  (навантаження на одиницю площі поперечного перерізу зразка), по осі абсцис — відносне видовження  $\Delta l$ . На рис. 182 зображено діаграми розтягу матеріалів, найчастіше вживаних у техніці: зварного заліза, м'якої і твердої сталі. Всі три криві мають прямолінійну ділянку, круто нахилену до осі абсцис, в границях якої матеріали цілком підлягають законові Гука. Точка  $A$  на всіх цих кривих відповідає границі пропорціональності  $P_p$  (§ 98). За границею пропорціональності видовження починають зростати швидше від навантажень і після переходу через так звану „критичну“ точку (на кривій, яка зображає розтяг зварного заліза, це — точка  $B$ ) видовження може зростати без збільшення навантаження. Напруга, яка відповідає критичній точці  $B$ , називається границею текучості  $P_s$ .

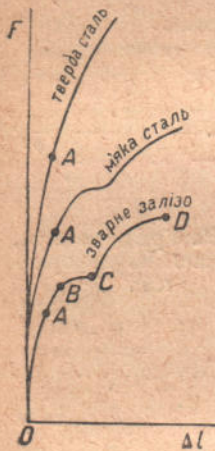


Рис. 182. Діаграми розтягу.

Під час дальшого навантаження матеріал знову набуває властивості чинити опір розтягові: крива загинається вгору. Зростання навантажень триває доти, поки на бруску не з'явиться місцеве звуження — шийка  $mn$  (рис. 183). Тепер деформація зосереджується біля місця звуження. Видовження і далі зростає навіть при розтягаючій силі, яка зменшується, бо великою мірою зменшився поперечний переріз, і, нарешті, в точці  $D$  настає розрив. Навантаження, що діє в момент розриву, віднесене до початкової площі поперечного перерізу, називають границею міцності або „тимчасовим опором“  $R$ .



Рис. 183. Шийка, що утворюється перед розривом розтягнутого зразка.

Величина залишкової деформації в границях пропорціональності, тобто до точки  $A$ , для багатьох матеріалів, у тому числі для сталі і заліза, дуже мала, а тому за границю пружності звичайно беруть границю пропорціональності.

Відхилення від закону Гука між границею пропорціональності і критичною точкою  $B$  бувають більші для неоднорідних матеріалів. Чим однорідніший матеріал, тим ближче лежать одна до однієї границя пропорціональності і критична точка.

При переході критичної точки у матеріалі відбуваються значні зміни. Якщо відполірувати поверхню розтягнутого зразка, то після переходу границі пружності на поверхні з'являються лінії, нахилені до осі бруска під кутом  $45^\circ$ , що їх називають лініями Людерса.

Лінії Людерса з'являються відразу ж після переходу границі пружності. Цей перехід також може бути виявлений за зміною температури бруска. До переходу границі пропорціональності (якщо розтяг відбувається „адиабатно“, тобто без припливу або віддавання тепла) розтяг супроводиться невеличким зниженням температури. Поява залишкової деформації супроводиться різким підвищенням температури.

Якщо деформований брусок, напруга якого перевищує границю пружності, почати розвантажувати, то зменшення деформації, яке відбувається при цьому, зобразиться прямою  $FD$ , розміщеною паралельно прямолінійній ділянці лінії  $CO$  (рис. 184). При повному усуненні розтягаючих сил брусок буде на величину  $OD$  довший своєї початкової довжини;  $OD$  є залишковою деформацією. Деформованому так бруску дамо „відпочити“ кілька днів і знову піддамо його розтягові; цікаво, що тепер границя пропорціональності буде досягнута при значно більшій

напрузі, ніж під час першого випробовування: пружність бруска стала більшою. На рис. 184 границя пропорціональності зобразиться тепер точкою *F*. Попередній перехід за границю пропорціональності „загартовує“ матеріал. Це називають наклепом. Початкові пружні властивості можна повернути матеріалові шляхом відпалу. При однаковій деформації в загартованому матеріалі виникає більша напруга, ніж у відпаленому, і тому загартований матеріал руйнується при меншій деформації, ніж відпалений. Зате при однакових напругах загартований матеріал деформується менше відпаленого. А тому ковані, вальцьовані, пресовані матеріали більш пружні, зате й більш крихкі, ніж матеріали відпалені або литі.

§ 110. Залежність механічних властивостей від структури матеріалу. Мікроскопічні дослідження показали, що майже всі матеріали, в тому числі і всі метали, складаються з окремих дуже дрібних кристалів, іноді відокремлених один від одного речовиною іншого складу.

Ці кристали розміщені безладно, і механічні характеристики, одержувані в наслідок випробовувань, являють собою не що інше, як видозмінені впливом прошарків середні величини для окремих кристалів, розміщених по різних напрямках. Отже, щоб з'ясувати собі особливості звичайних полікристалічних матеріалів, необхідно насамперед вивчити механічні властивості монокристалів<sup>1)</sup>.

Випробовування таких монокристалічних зразків показало, що механічні властивості монокристалів залежать від напрямку діючого навантаження щодо кристалографічних осей.

При розтягу монокристала, після переходу критичної точки, починається пластична деформація, а саме — ковзання окремих шарів кристала один відносно одного по певних площинах. Відзначимо, що площина найбільших дотичних напруг розмещена під кутом 45° до розтягаючого зусилля<sup>2)</sup>.

Деформації дрібних кристалів, з яких складається звичайний металічний зразок, мають такий самий характер. Коли напруга досягає величини границі пружності, починаються ковзання в деяких найбільш несприятливо розміщених мікрочастинках. На полірованій поверхні зразка ці ковзання бувають помітні у вигляді ліній Людерса. При усуненні зовнішніх сил

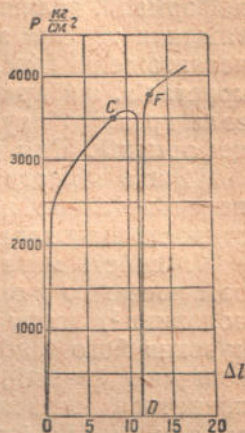


Рис. 184. Діаграма розтягу, яка пояснює явище наклепу.



Рис. 185.

<sup>1)</sup> Від грецького *μονος* — один.

<sup>2)</sup> Доведення (рис. 185). Площа перерізу зразка площиною *AA'*, що лежить під кутом  $\varphi$  до діючого навантаження *F*, дорівнює  $\frac{S}{\cos \varphi}$ , де *S* — площа поперечного перерізу *AB*. А тому розтягаюча сила  $P_\varphi$ , що діє на одиницю площі в шарі *AA'*:  $P_\varphi = \frac{F \cos \varphi}{S}$ . Нормальна складова цієї сили:  $P_n = P_\varphi \cos \varphi = \frac{F}{S} \cos^2 \varphi$ . Дотична складова  $T = P_\varphi \sin \varphi = \frac{F}{S} \sin \varphi \cos \varphi = \frac{F}{2S} \sin 2\varphi$ , тобто має найбільшу величину для шару, розміщеного під кутом 45° до напрямку розтягаючої сили (для цього шару сила, що спричиняє ковзання, дорівнює половині розтягаючої напруги  $T_{\varphi=45^\circ} = \frac{F}{2S} = \frac{P}{2}$ ).

форма зразка відновлюється не цілком, бо цьому перешкоджає пластична деформація мікрокристалів, у яких виникло ковзання. А тому всередині кристалів залишаються деякі внутрішні напруги: ті пружно деформовані мікрокристали, які стикаються з кристалами, що зазнали пластичної деформації, залишаються трохи розтягнутими. Під час повторного навантаження течіння зразка настане при більшій нарузі, ніж при початковому навантаженні (рис. 184, точка *F*), бо тепер ковзання почнеться у тих кристалів, які при початковому розтягу до напруги, яка вже перевищувала границю пружності (рис. 184, точка *C*), зазнавали тільки пружних деформацій. Цим пояснюють явище наклёпу.

Якщо піддати метал після наклёпу термічному обробленню, то виникне перекристалізація, внутрішні напруги зникнуть і початкові пружні властивості відновляться.

Міцність матеріалу можна характеризувати двома величинами: опором ковзанню і опором відриванню частинок. Якщо опір ковзанню більший половини<sup>1)</sup> опору відриванню частинок, то матеріал буде крихким: руйнування його відбуватиметься без пластичних деформацій. Якщо ж опір ковзанню менший, ніж половина опору відриванню частинок, то спершу почнеться ковзання по площинах, нахилених під кутом у  $45^\circ$  до розтягаючих зусиль, і руйнуванням буде передувати пластична деформація.

Опір ковзанню подібний до в'язкості рідин. Він, як і в'язкість, зростає при зниженні температури і при збільшенні швидкості деформації. І тому матеріали, що є пластичними при звичайній температурі і повільній деформації, стають крихкими при низьких температурах і швидко діючих деформаціях. Наприклад, свинець, пластичний при кімнатній температурі, стає крихким при температурі рідкого повітря. Цинк, пластичний при повільному збільшенні навантаження, стає крихким у разі швидкої деформації.

§ 111. Твердість. Поняття твердості ще точно не визначено. Звичайно твердість характеризують величиною опору, що його тіло чинить проникненню в нього будьякого іншого тіла, яке має або загострену форму, або взагалі таку форму, що площа зіткнення тіл незначна.

У мінералогії поширений запропонований Моосом спосіб визначення твердості за методом rischi. Складено „шкалу твердості“, а саме, обрано 10 мінералів, які розміщені в такий ряд: 1) тальк, 2) гіпс, 3) вапняковий шпат, 4) плавневий шпат, 5) апатит, 6) польовий шпат, 7) кварц, 8) топаз, 9) корунд, 10) алмаз. Кожним дальшим мінералом цієї шкали можна нанести риску на попередній мінерал, якщо гострим кутом першого провести по поверхні другого. Твердість відмічають порядковими номерами тих мінералів, між якими розміщується випробовуване тіло; наприклад, позначка 5—6 (або  $5\frac{1}{2}$ ) означає, що випробовуваним тілом можна нанести риску на апатит, а на це випробовуване тіло можна нанести риску, якщо по поверхні його провести гострим кутом польового шпату.

Друге визначення твердості—за Брінелем—базується на вимірі площі в'яття при втискуванні силою 3000 кг у поверхню досліджуваного тіла загартованої сталльної кульки діаметром в 1 см.

Неважко зрозуміти, що при вимірюванні твердості за першим методом доводиться мати справу з опором відриванню частинок. При вимірюваннях за другим—з опором ковзанню, а тому ці методи дають, взагалі кажучи, непорівнювані один з одним результати.

Досліди, проведені академіком А. Ф. Гоффе, встановили, що міцність монокристалів кам'яної солі у багато разів зростає при зануренні кристала у воду. Це, очевидно, пояснюється тим, що в сухих кристалах

<sup>1)</sup> Чому опір ковзанню повинен бути більший половини опору відриванню, це видно з примітки на стор. 147 (дотична сила в шарі, яка діє на одиницю площі, вдвоє менша розтягаючої напруги).

міцність знижена наявністю багатьох дрібних, непомітних розколин („смекалівські розколини“); при витримуванні у воді, в наслідок процесу розчинення і осадження, розколини зникають, і міцність кристала зростає до нормальної величини, яка може бути наперед обчислена з електричної теорії будови кристалів.

Дослідження проф. П. А. Ребіндера і його співробітників показали, що можна добрати розчини таких речовин, змочування якими знижує „твердість“ кристала; ці речовини, проникаючи в смекалівські розколини, очевидно, трохи розширюють їх у тих місцях, де, не зважаючи на наявність розколини, кристалічні поверхні залишалися міцно притиснутими одна до однієї; робота, потрібна для диспергування (розламування) кристала, в наслідок цього зменшується.

Протилежні з практичного погляду ефекти Іоффе і Ребіндера у майбутньому, можливо, набудуть широкого застосування в техніці: ефект Іоффе — як засіб зміцнення матеріалів, ефект Ребіндера — як засіб полегшення свердлових робіт у твердих породах і інших робіт, зв'язаних з диспергуванням.

§ 112. Втома металів. Давно вже було помічено, що в тому разі, коли на метал діють повторні навантаження і розвантаження або знакомі змінні зусилля, руйнування настає при нарузі значно (у два-три рази) меншій за границю міцності, визначену звичайним статичним випробовуванням. Це явище було названо втомою металів. На явище втоми доводиться зважати при проектуванні деталей, які призначені витримувати знакомі або періодично змінюване навантаження: колінчастих валів, шатунів, поршневих штоків і т. ін.

Навантаження, що діє на зразок при випробовуванні на втому, періодично змінюють з часом. Максимальну величину, що її досягає напруга в зразку протягом одного періоду, називають максимальною напругою або амплітудою напруги. Випробовування на втому показали, що чим більша амплітуда напруги, тим менше число змін напруги, після якого настає руйнування зразка. Якщо амплітуда напруги дорівнює границі міцності, руйнування, зрозуміло, настає після першого ж прикладання навантаження. Якщо амплітуда напруги становить 60—70% границі міцності, то руйнування настає після кількох тисяч циклів. Якщо ж амплітуда не перевищує 40—50% границі міцності, то навантаження може бути прикладене надзвичайно велике число разів ( $10^7$ ), не спричиняючи руйнування зразка. Найбільшу з амплітуд напруг, яка може бути прикладена нескінченно велике число разів, не спричиняючи руйнування зразка, називають границею витривалості.

Залежність між границею витривалості й іншими величинами, які характеризують механічні властивості матеріалів, досі встановити не вдалося. Границя витривалості на кручення звичайно в два рази менша, ніж границя витривалості при розтягу або згині.

Досліди показали, що наклеп і перенапруга, що передують випробовуванням на втому, знижують границю витривалості. Підвищення частоти змін напруги до 60 000—120 000 циклів за хвилину значно підвищує границю витривалості.

§ 113. Механічні властивості матеріалів. Після того, як інженер методами статички і динаміки визначить сили, які будуть діяти на окремі деталі споруджуваної будови, буває необхідно добрати для виробництва всіх деталей відповідний матеріал. При цьому інженер повинен ставити собі насамперед два завдання. Перше, щоб деталь, зроблена з вибраного матеріалу, була достатньо міцною (тобто здатною протистояти діючим на неї силам, не руйнуючись і не набуваючи залишкових деформацій); друге, щоб деталь була якнайдешевшою.

Якщо деталь у процесі роботи зазнає пружних деформацій, напри-

клад, залізнична рейка, вал турбіни або ресора, то її слід зробити з пружного матеріалу. Пружним є той матеріал, який має високий модуль Юнга і високу границю пружності, а крім того, зазнає до моменту руйнування або до моменту досягнення границі текучості значних змін лінійних і поперечних розмірів. Якщо деталь повинна бути можливо більш легкою, то необхідно взяти для її виготовлення матеріал, який має найбільшу міцність при найменшій питомій вазі, і крім того, надати деталі такої форми, щоб на її виготовлення витратити найменшу кількість матеріалу. Останнє сприяє також найбільшій дешевині споруди.

Особливо великого значення питання про легкість конструкції набуває при спорудженні рухомих механізмів — автомобілів, вагонів, возів і т. ін., а також різного роду перекриттів і мостів. А зовсім виключне, вирішальне значення легкість конструкції має при будівні літальних машин: літаків і дирижаблів.

Числа, наведені в таблиці механічних властивостей найголовніших матеріалів (стор. 151), показують, що найкращі механічні властивості, тобто велику пружність, міцність і здатність витримувати значні деформації, мають різні сталі — стопи заліза з вуглецем, питома вага яких до того ж не дуже велика. Застосування сталей як будівельного матеріалу розв'язує

проблему здешевлення конструкцій, бо залізо є найдешевшим металом.

Сталь має не тільки значну міцність, а й високу пружність. Наприклад, до моменту розриву сталевий зразок може зазнати видовження, що доходить 34% початкової довжини. Тому сталеві деталі можна піддавати значним пружним деформаціям, не боючись їх зламу. Єдиними конкурентами сталей при спорудженні легких конструкцій, які зазнають значних пружних деформацій, є стопи алюмінію, які мають гарні механічні властивості і досить високу пружність при дуже низькій питомій вазі. Майже всі деталі сучасних металічних літаків і дирижаблів, крім деяких особливо сильно навантажених частин мотора, роблять із стопів алюмінію — дуралюмінію або кольчугалюмінію. Тільки в останній час високосортні нержавіючі сталі починають витіснювати стопи алюмінію з літакобудування, бо високі механічні якості цих сталей дозволяють надавати деталям таких малих розмірів, що вага конструкції з нержавіючої сталі буває не вища за вагу конструкції з дуралюмінію, а механічні властивості сталевих конструкцій навіть перевищують властивості дуралюмінієвих. Вдалим розв'язанням суцільностальної конструкції є радянські літаки „Сталь-2“ і „Сталь-3“.

Однією з дуже істотних переваг сталей є їх здатність витримувати як завгодно механічне і термічне оброблення: обточування, стругання, пресування, кування, зварювання, загартовування, топлення.

Дерево, через свою надзвичайно малу питому вагу й високу пружність, теж є цінним будівельним матеріалом. Хибою дерев'яних конструкцій є їх недовговічність і громіздкість.

В тому випадку, коли конструкція працює на стиск, з успіхом можуть бути використані як будівельні матеріали речовини з малою пружністю, але достатньою здатністю чинити опір роздавлюванню, наприклад, камінь,

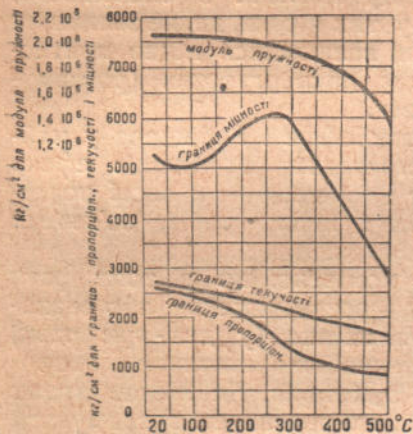


Рис. 186. Діаграма, яка зображає залежність механічних властивостей сталі від температури.





„електрон“<sup>1)</sup> і чавун (табл. 9). Остови машин і верстатів, які зазнають стискуючих навантажень, майже завжди виливають з чавуну, який не тільки має значний опір стискові, але прекрасно піддається обточуванню, струганню та іншим видам механічного оброблення.

Таблиця 9.

Границя міцності на роздавлювання (у кг/мм<sup>2</sup>).

| Чавун | „Електрон“ | Граніт | Вапняк | Цегла | Цемент чистий | Цемент з 3 частинами піску | Сосна   Дуб    |      |
|-------|------------|--------|--------|-------|---------------|----------------------------|----------------|------|
|       |            |        |        |       |               |                            | вздовж волокон |      |
| 50—80 | 20—30      | 8—20   | 4—20   | 1,5—3 | 2,5—2,7       | 1,6                        | 2,45           | 3,55 |

При спорудженні будівель, при спорудженні фундаменту і стін, яким також доводиться зазнавати стискаючих навантажень, коли в наслідок великої кількості витрачуваного матеріалу істотного значення набуває питання про його дешевину, застосовують каміння, бетон, цеглу і подібні дешеві матеріали з малою пружністю і малою теплопровідністю, але такі, що мають достатню здатність чинити опір роздробленню.

Деталі, які зазнають у процесі роботи, встановлення або виробництва значних пластичних деформацій, наприклад, електричні проводи, водопровідні труби, крани, дрібні фасонні частини різних механізмів і т. ін., повинні бути зроблені з пластичних матеріалів. Пластичність характеризується малим модулем Юнга, низькою границею текучості і великими змінами лінійних розмірів зразка до моменту руйнування. Такі властивості, як видно з таблиці на стор. 151, мають чисте залізо, мідь і свинець. Останні два матеріали, крім того, добре протистоять корозії (§ 425).

§ 114. Пружність (стисливість) рідин. Рідкі тіла мають, як уже було відзначено вище, об'ємну пружність. Вимірювати модуль об'ємної пружності рідини треба в таких умовах, щоб була виключена можливість розширення посудини, в якій міститься рідина. Тому випробовувану рідину поміщають у посудину *A* (рис. 187), що закінчується градуйованою трубкою, поміщеною у велику посудину *B*, сполучену з повітряним насосом *C*. Насос нагнітає в посудину *B* повітря. Воно тисне на рідину в посудині *A*, і об'єм рідини зменшується. Спостерігаючи зниження рівня рідини в градуйованій трубці і помічаючи тиск за манометром *D*, визначають модуль об'ємної пружності рідини (формула 4):

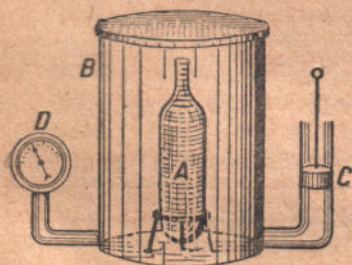


Рис. 187. Прилад для вивчення стисливості рідини.

$$K = \frac{P}{\left| \frac{\Delta V}{V} \right|}$$

Величина, обернена модулю об'ємної пружності (величина  $1/K$ ), має назву коефіцієнта стисливості, або просто стисливості.

Чисельно коефіцієнт стисливості (так само як і модуль пружності) залежить від того, в яких одиницях виміряно тиск. Найчастіше тиск вимірюють в атмосферах; тоді коефіцієнт стисливості  $1/K$  є число, яке показує, на яку частку початкового значення зменшується об'єм тіла при збільшенні тиску на 1 ат; саме цей зміст мають наведені нижче числові значення коефіцієнтів стисливості деяких рідин при кімнатній температурі.

1) Легкий спол, головною складовою частиною якого є магній.

## Коефіцієнти стисливості деяких рідин.

|                         |           |                             |            |
|-------------------------|-----------|-----------------------------|------------|
| Бензол . . . . .        | 0,000 088 | Ртуть . . . . .             | 0,000 0039 |
| Бром . . . . .          | 0,000 058 | Вуглець - сульфід . . . . . | 0,000 089  |
| Вода . . . . .          | 0,000 046 | Скипидар . . . . .          | 0,000 079  |
| Гліцерин . . . . .      | 0,000 025 | Спирт . . . . .             | 0,000 110  |
| Гас . . . . .           | 0,000 077 | Толуол . . . . .            | 0,000 079  |
| Олія оливкова . . . . . | 0,000 063 | Ефір . . . . .              | 0,000 183  |

§ 115. Міцність рідини при всебічному розтягу. Опір, що його чинять рідини ковзанню шарів, незначний, а тому рідина легко може бути поділена на частини і роздроблена на краплі. Але було б помилковим робити звідси висновок, що рідина завжди повинна поводитись як тіло, яке не має міцності. Опір відриванню частинок у рідин великий (на це вказує велика звичайно величина теплоти паротворення). Ми повинні, отже, чекати, що рідина виявить значну міцність при такій деформації, коли наперед виключена можливість ковзання шарів рідини, наприклад, при деформації всебічного розтягу. Наведений нижче дослід підтверджує цей висновок.

Міцна капілярна трубка, запаена з одного кінця, була наповнена водою при  $28^{\circ}$ , охолоджена до  $18^{\circ}$ , щоб у неї ввійшла маленька бульбашка повітря, і запаена з відкритого кінця. При підвищенні температури, яке супроводиться збільшенням тиску, повітря розчинилося у воді. Трубка цілком заповнилася водою. При новому охолодженні до  $18^{\circ}$  вода і далі заповняла всю трубку, отже, зазнала всебічного розтягу. Очевидно, що відносна деформація в даному разі дорівнювала об'ємові бульбашки повітря, яка була раніше, поділеному на об'єм води. Знаючи модуль об'ємної пружності води, можна було обчислити напругу, яка існувала у воді. При дальшому охолодженні і доведенні води в трубці до розриву стало можливим визначити міцність води на розрив. Вона, як виявилось, порядку  $150 \text{ кг/см}^2$ , тобто всього в 4 рази менша міцності на розрив соснового дерева.

## РОЗДІЛ VII.

### ВЧЕННЯ ПРО КОЛИВАННЯ І ХВИЛІ.

§ 116. Коливний рух. Серед різного роду рухів один тип має особливо великий фізичний і технічний інтерес: це — коливні рухи. У повсякденному житті і в техніці ми маємо справу з коливними рухами на кожному кроці: маятник стінного годинника робить періодичні коливання біля прямовисного положення, фундамент швидкохідної турбіни вібує в такт з оборотами головного вала, корпус залізничного вагона коливається на м'яких ресорах, коли колеса проходять через кожний стик рейок, і т. ін.

Неважко встановити, що коливним рухам всякого роду властива спільна ознака, яка полягає в наявності якогось стійкого положення, в якому тіло, що коливається, перебуває до і після коливань, в якому воно може перебувати неозначено довгий час, доти, поки зовнішня сила не виведе його з цього стійкого стану. Для маятника таким стійким положенням є прямовисне; для фундаменту машини і підвішеного на ресорах вагона — положення, що відповідає якійсь сталій деформації, зумовленій вагою машини або вагона.

Завжди, коли виводять тіло з стійкого положення, виникає сила, яка намагається вернути тіло у вихідне положення. Походження цієї сили може бути різним. Коли, наприклад, відхиляють маятник, що перебуває в стані спокою, з прямовисного положення і потім відпускають його, тоді силою, яка вертає маятник у вихідне положення, є сила тяжіння; коли під дією поштовху на стик корпус вагона опускається вниз, прогинаючи ресору, тоді вертаючою силою є реакція пружно деформованих сталевих штаб, стягнутих ресорним хомутом.

Наявність вертаючої сили є хоч і необхідною, але ще недостатньою умовою виникнення коливного руху. Справді, якщо після початкового відхилення з прямовисного положення маятник вертався б до нього і на цьому закінчував свій рух, то не було б і коливного процесу, який характеризується наперемінним зміщенням маятника то в один, то в другий бік від прямовисного положення. Очевидно, що в коливному русі, крім вертаючої сили, повинен брати участь ще й другий фактор, який не дозволяє тілу, що коливається, відразу ж спинитися в тій точці його шляху, яка відповідає стійкому стану. Цим фактором в усіх випадках коливного руху є інерція тіла, яке коливається.

Тепер ми можемо дати загальне означення коливного руху і вказати умови, необхідні й достатні для його виникнення.

*Коливним рухом ми називаємо такий, під час якого матеріальне тіло періодично проходить через те саме стійке положення.* Відповідно до попередніх міркувань, з цього означення неважко вивести й умови можливості коливань: а саме, наявність вертаючої сили і інерції.

§ 117. Просте гармонічне коливання. Коливний рух має особливо простий характер у тому разі, коли вертаюча сила зростає пропорційно зміщенню тіла, яке коливається, з положення рівноваги. Для спрощення математичних викладок ми підійдемо до цього випадку чисто

кінематично, тобто спершу обличимо розгляд діючих на тіло, яке коливається, сил і обмежимося лише зовнішнім описом руху.

Уявимо собі точку  $M$  (рис. 188), що рухається по колу радіуса  $a$  з сталою кутовою швидкістю  $\omega$ , і розглянемо рух проекції  $P$  цієї точки на діаметр  $BB'$ . При цьому умовимося робити відлік руху точки  $M$  від початкової точки  $A'$ , рух же точки  $P$  будемо відлічувати від  $O$ , вважаючи зміщення, напрямлені вгору від  $O$ , додатними, а зміщення, напрямлені вниз від точки  $O$ , — від'ємними. Нехай у момент часу  $t$  радіус  $OM$  повернувся з початкового положення  $OA'$  на кут  $\varphi$ ; тоді зміщення  $x$  точки  $P$ , що дорівнює відривку  $OP$ , визначається простим виразом,

$$x = a \sin \varphi.$$

Кут  $\varphi$  називають фазою<sup>1)</sup> коливань точки  $P$ ; знаючи кутову швидкість<sup>2)</sup>

$$\omega = \frac{2\pi}{T}$$

(де  $T$  — час обходу точкою  $M$  повного кола, а  $2\pi$  — довжина дуги повного кола в кутових одиницях), неважко знайти фазу  $\varphi$ :

$$\varphi = \omega t = \frac{2\pi}{T} t.$$

Підставляючи це значення у вираз для  $x$ , дістанемо рівняння руху точки  $P$  вздовж діаметра  $BB'$ :

$$x = a \sin \omega t = a \sin \frac{2\pi}{T} t.$$

Рух, що його виражає рівняння (1), є рух коливний; справді, коли точка  $M$  рівномірно рухається по колу, тоді проекція цієї точки на діаметр робить наперемінний поворотний рух, періодично проходячи через точку  $O$ , яку ми умовилися вважати за початкову. Якби ми розглядали рух проекції точки  $M$  на діаметр  $AA'$ , то аналогічно прийшли б до рівняння:

$$x = a \cos \omega t = a \cos \frac{2\pi}{T} t.$$

Колівний характер руху, що його виражають рівняннями (1) і (1'), стане особливо очевидним, якщо ми представимо їх, як це зроблено на рис. 189, графічно.

Колівний рух, представлений функцією синуса або косинуса, називають простим гармонічним<sup>3)</sup> коливанням; він цілком характеризується такими ознаками.

1. Віддаллю ( $a$ ) найбільшого відхилення від початкового положення — амплітудою<sup>4)</sup>.
2. Періодом коливання ( $T$ ), тобто часом, протягом якого точка (або тіло), що коливається, робить повний цикл коливного руху, зміщуючись спершу в один, а потім у другий бік від початкового положення

1) Від грецького phasis — поява.  
 2) Далі (у застосуванні до коливного руху) ми будемо, як це прийнято, називати величину  $\omega$  не кутовою швидкістю, а кутовою частотою.  
 3) Від грецького harmono — впорядковувати (нашпона — узгоджені, співзвучні).  
 4) Від латинського amplitudo — широта.

і знову повертаючись до нього. Замість періоду коливання можна задати його частоту ( $\nu$ ), визначувану числом повних коливань, які відбуваються протягом однієї секунди. Очевидно, що період і частота одно відносно одного є оберненими величинами:

$$T = \frac{1}{\nu}; \quad \nu = \frac{1}{T}. \quad (2)$$

Розгляд рівнянь (1) і (1') змушує нас ввести ще величину  $\omega$ , однозначно визначувану заданням періоду або частоти:

$$\omega = \frac{2\pi}{T} = 2\pi\nu. \quad (3)$$

Введення цієї величини, яку називають кутовою частотою, дуже спрощує написання великого числа формул, що стосуються коливних рухів. Очевидно, що  $\omega$  означає число повних коливань, які робить тіло, що коливається, протягом  $2\pi$  секунд.

§ 118. Умова виникнення гармонічних коливань. На основі цього чисто кінематичного опису ми зможемо тепер підійти й до розгляду сил, при участі яких може виникнути просте гармонічне коливання. Для цього, використавши рівняння (1), знайдемо спершу швидкість  $v$  і прискорення  $j$  точки, яка гармонічно коливається:

$$v = \frac{dx}{dt} = \omega a \cos \omega t, \quad (4)$$

$$j = \frac{dv}{dt} = \frac{d^2x}{dt^2} = -\omega^2 a \sin \omega t = -\omega^2 x. \quad (5)$$

Останній вираз означає, що в кожний даний момент часу прискорення  $j$  пропорціональне зміщенню  $x$  точки з початкового положення; знак мінус вказує, що прискорення завжди напрямлене протилежно зміщенню. Разом з тим ми знаємо, що прискорення пропорціональне силі, яка його спричиняє, і напрямлене в той самий бік, як і сила; отже, сила, що зумовлює прискорення тіла, яке коливається, напрямлена, так само як і прискорення, в бік, протилежний зміщенню, і пропорціональна величині зміщення. Очевидно, що ця сила і є сила вертаюча.

Помножуючи обидві частини рівняння (5) на масу  $m$  матеріальної точки, що коливається, ми дістаємо диференціальне рівняння простого гармонічного коливання

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = -cx, \quad (6)$$

де

$$c = m\omega^2. \quad (6')$$

Рівняння (6) має простий фізичний зміст: в лівій його частині стоїть добуток маси точки, що коливається, на її прискорення; цим і визначається, згідно з другим законом Ньютона (див. § 17), діюча на точку вертаюча сила —  $cx$ . Отже, рівняння (6) виражає другий закон механіки стосовно до випадку матеріальної точки, зв'язаної з положенням рівноваги силою, пропорціональною зміщенню.

Міркуючи навпаки, ми можемо сказати, що при наявності вертаючої сили, пропорціональної зміщенню тіла, останнє буде робити просте гармонічне коливання, що виражається рівняннями (1) або (1').

Матеріальну систему, в якій вертаюча сила пропорціональна зміщенню тіла, що коливається, називають у теорії коливань лінійною системою<sup>1)</sup>.

**§ 119. Коливання найпростішої системи.** За зовнішнім виглядом і будовою коливні системи (тобто такі сукупності зв'язаних між собою тіл, які здатні до коливного руху) надзвичайно різноманітні. Вивчення цих систем стає можливим тільки тому, що всі вони мають спільні ознаки — вертаючу силу і інерцію; ми можемо виділити ці ознаки, абстрагувати їх від тієї або іншої реальної форми і розглядати коливну систему в її найпростішій елементарній формі.

Нехай якась маса  $m$  зв'язана з положенням стійкої рівноваги силою  $F$ , величина якої пропорціональна зміщенню і напрямлена в протилежний бік:

$$F = -cx.$$

Множник пропорціональності  $c$ , що визначає величину сили, яка спричинює зміщення, рівне одиниці, має назву коефіцієнта вертаючої сили. Щоб надати обраній нами системі деякої наочності, ми можемо символізувати її у вигляді гирі з масою  $m$ , підвішеної на спіральній пружині, яка при видовженні або стиску її на одиницю довжини розвиває вертаючу силу  $c$  (рис. 190).

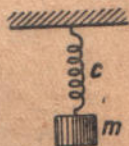


Рис. 190.

Будучи виведена з положення рівноваги, маса  $m$  почне робити біля свого положення просте гармонічне коливання, при чому, якщо ми припустимо, що внутрішнє тертя і опір повітря відсутні, то ці коливання триватимуть неозначено довго. Енергія, надана системі при початковому поштовху, буде періодично перетворюватися з однієї форми на іншу: потенціальна енергія пружно деформованої пружини буде переходити в кінетичну енергію гирі, яка рухається, і навпаки. За законом збереження енергії сума кінетичної і потенціальної енергії<sup>2)</sup> буде залишатися сталою:

$$\frac{mv^2}{2} + \frac{cx^2}{2} = \text{const.} \quad (7)$$

У момент, коли гиря проходить через положення рівноваги ( $x=0$ ), вся енергія системи є енергія кінетична, і швидкість має максимальне значення  $v_{\text{max}}$ ; навпаки, в якому завгодно з крайніх положень ( $x=\pm a$ ) енергія системи переходить цілком у потенціальну форму. Тому

$$\frac{mv_{\text{max}}^2}{2} = \frac{ca^2}{2}.$$

Але максимальне значення швидкості, згідно з рівнянням (4), дорівнює добуткові кутової частоти коливання  $\omega$  на амплітуду  $a$ :

$$v_{\text{max}} = \omega a.$$

Підставляючи це в попереднє рівняння, дістанемо, згідно з рівнянням (6')

$$m\omega^2 = c.$$

<sup>1)</sup> Поряд з цим припускається, що маса не залежить від часу і що опори (якщо вони є в наявності) або пропорціональні першому степеневі швидкості (див. далі § 125), або зовсім від швидкості не залежать.

<sup>2)</sup> За загальною формулою, виведеною в § 107, потенціальна енергія пружного зміщення (деформації) дорівнює:

$$\frac{Fx}{2} = \frac{cx^2}{2}.$$

Звідси визначаємо кутову частоту:

$$\omega = \sqrt{\frac{c}{m}}. \quad (8)$$

Вираз (8) дозволяє нам знайти тепер частоту і період коливання:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{c}{m}}; \quad T = 2\pi \sqrt{\frac{m}{c}}. \quad (9)$$

Щодо амплітуди  $a$ , то за фізичним змістом попередніх міркувань ясно, що вона визначається довільною величиною початкового відхилення.

§ 120. Період малих коливань маятника. Перш ніж продовжувати виклад, покажемо, що зроблені в попередньому параграфі висновки мають достатню загальність. Розглянемо як приклад звичайний маятник — невелике тіло з масою  $m$ , підвішене на нерозтяжній нитці завдовжки  $l$ , при чому будемо припускати, що зміщення маятника остільки невеликі, що їх можна відлічувати по перпендикуляру, опущеному з центра ваги маятника на пряму, яка збігається з прямовисним положенням нитки.



Рис. 191.

Вертаючою силою буде (рис. 191) та складова сили тяжіння  $mg$  ( $g$  — прискорення сили тяжіння), яка перпендикулярна до нитки і напрямлена до початкового прямовисного положення; складова, напрямлена вздовж нитки, зрівноважується реакцією нитки. З рис. 191 видно, що складова ваги маятника, яка нас цікавить, дорівнює  $mg \sin \varphi$ , але через те, що  $\sin \varphi = \frac{x}{l}$ , для вертаючої сили матимемо вираз:

$$F = -\frac{mg}{l} x,$$

і, отже, коефіцієнт вертаючої сили дорівнює  $\frac{mg}{l}$ . Використавши загальну формулу (9), знаходимо період коливань маятника:

$$T = 2\pi \sqrt{\frac{m}{mg/l}} = 2\pi \sqrt{\frac{l}{g}}. \quad (10)$$

Справедливість формули (10) легко може бути перевірена експериментально.

Знайдений нами результат показує, що період коливання маятника не залежить від його маси. Ця обставина може, на перший погляд, здатися несподіваною. Проте, якщо згадати, що вертаюча сила, зумовлена вагою маятника, пропорційна його масі, то стане зрозумілим, як величина  $m$  зникає з остаточного результату.

§ 121. Крутильні коливання. Досі ми розглядали такі коливання, при яких тіло, що коливається, рухається по прямій лінії. Але вже на прикладі маятника ми повинні були б, строго говорячи, зважати на те, що в даному разі центр ваги маси  $m$  рухається не по прямій, а по дузі кола радіуса  $l$ . Тільки обмежившись малими коливаннями, ми могли замінити відрізок дуги відрізком прямої і відлічувати зміщення не вздовж дуги, а вздовж перпендикуляра, опущеного на прямовисну пряму, яка проходить через точку підвісу. При малих розмахах маятника зв'язана з цим помилка не перевищує часток процента.



В багатьох випадках, хоча б, наприклад, у такому, як маятник звичайного кишенькового годинника, тіло, яке коливається, робить не поступальний, а обертальний рух. Такі коливання називаються крутильними.

Найпростіша система, здатна робити крутильні коливання, — це насаджений на вісь диск, скріплений з пружиною так, що повертання диска перешкоджає вертаюча сила, зумовлена закручуванням пружини. Нехай  $I$  — момент інерції диска відносно осі, а  $M$  — момент вертаючої сили, який будемо вважати пропорціональним кутові  $\varphi$  повертання диска:  $M = D\varphi$ . Ця коливна система є лінійною; для періоду її коливань справедлива формула

$$T = 2\pi \sqrt{\frac{I}{D}}, \quad (11)$$

аналогічна формулі (9), з тією тільки різницею, що місце маси зайняв момент інерції, а місце коефіцієнта вертаючої сили — коефіцієнт вертаючого моменту. Формула (11) може бути одержана шляхом міркувань, які не відрізняються від тих, з допомогою яких була виведена формула (9).

З рівняння гармонічних крутильних коливань

$$\varphi = \varphi_{\max} \sin \frac{2\pi}{T} t$$

знаходимо, що кутова швидкість обертання диска дорівнює

$$\frac{d\varphi}{dt} = \varphi_{\max} \cdot \frac{2\pi}{T} \cos \frac{2\pi}{T} t.$$

Найбільшу кутову швидкість обертання диск має в момент переходу через стійке положення:

$$\left(\frac{d\varphi}{dt}\right)_{\max} = \varphi_{\max} \cdot \frac{2\pi}{T}.$$

В цей момент кінетична енергія обертання диска дорівнює (§ 57):

$$\frac{1}{2} I \left(\frac{d\varphi}{dt}\right)_{\max}^2 = \frac{1}{2} I \varphi_{\max}^2 \left(\frac{2\pi}{T}\right)^2.$$

Для кута повороту  $\varphi$  потенціальна енергія кручення пружини (§ 107):

$$\frac{M\varphi}{2} = \frac{D\varphi^2}{2}.$$

Із закону збереження енергії виходить, що потенціальна енергія кручення пружини в момент, коли диск повернувся на кут  $\varphi_{\max}$ , дорівнює кінетичній енергії обертання диска, який проходить через стійке положення. Тому

$$\frac{1}{2} D\varphi_{\max}^2 = \frac{1}{2} I \varphi_{\max}^2 \left(\frac{2\pi}{T}\right)^2.$$

Звідси:

$$T = 2\pi \sqrt{\frac{I}{D}}.$$

§ 122. Фізичний маятник. Маятник, розглянутий нами в § 120, являє собою точкову масу, підвішену на невагомій нитці. Проте, реальний маятник (який ми на відміну від розгляданого у § 120 „математичного“ маятника будемо називати „фізичним“) являє собою якість вагоме тіло,

підвішене в точці, яка не збігається з центром ваги. Період коливань фізичного маятника може бути знайдений з допомогою формули (11).

Позначимо, як і раніше, через  $I$  момент інерції маятника відносно осі його обертання<sup>1)</sup>, через  $D$  — коефіцієнт вертаючого моменту. Нехай, далі,  $s$  означає віддаль центра ваги тіла від осі обертання (рис. 192). Вертаюча сила, яка виникає при повороті маятника на кут  $\varphi$ , буде  $mg \sin \varphi$ , а момент її  $M = mg \sin \varphi \cdot s$ . Якщо розмахи маятника невеликі, то можна вважати  $\sin \varphi = \varphi$ , і тоді

$$\begin{aligned} M &= D\varphi = mgs \varphi, \\ D &= mgs. \end{aligned}$$

Використавши тепер формулу (11), знаходимо:

$$T = 2\pi \sqrt{\frac{I}{mgs}} = 2\pi \sqrt{\frac{I'}{g}}, \quad (12)$$



Рис. 192.

де  $I' = I/ms$ . Величину  $I'$  прийнято називати „зведеною“ довжиною фізичного маятника. Суть цього терміна полягає в тому, що математичний маятник, який має довжину, що дорівнює зведеній довжині фізичного маятника, буде мати той самий період.

§ 123. Додавання коливань. В цілому ряді випадків матеріальна точка одночасно бере участь в кількох гармонічних коливаннях. Зміщення точки в якийнебудь момент часу визначається при цьому геометричною (векторною) сумою зміщень, які точка дістає, беручи участь в кожному з коливань рухів зокрема. Результируючий рух точки, яка одночасно бере участь в кількох коливаннях, є складним рухом. Проте, в більшості практично цікавих випадків цей результируючий рух також є коливним. Отже, можна говорити про складання кількох коливань в одно результируюче.

Розглянемо кілька випадків подібного додавання коливань.

Припустимо насамперед, що мова йде про додавання двох коливних рухів, які відбуваються в тому самому напрямі, при чому зміщення, одержувані точкою в кожному з коливань, додаються, очевидно, алгебрично. Припустимо, далі, що обидва коливання відбуваються з однією і тією ж кутовою частотою  $\omega$  (тобто з одним і тим же періодом), але з різними початковими фазами  $\varphi_1$  і  $\varphi_2$ . Відповідно до формул (1) і (3) напишемо рівняння коливних рухів у такому вигляді:

$$\begin{aligned} x_1 &= a_1 \sin(\omega t + \varphi_1), \\ x_2 &= a_2 \sin(\omega t + \varphi_2). \end{aligned}$$

Результируюче зміщення визначається, як уже сказано, алгебричною сумою зміщень  $x_1$  і  $x_2$ :

$$\begin{aligned} x &= x_1 + x_2 = a_1 \sin(\omega t + \varphi_1) + a_2 \sin(\omega t + \varphi_2) = a_1 \sin \omega t \cos \varphi_1 + a_1 \cos \omega t \sin \varphi_1 + \\ &+ a_2 \sin \omega t \cos \varphi_2 + a_2 \cos \omega t \sin \varphi_2 = (a_1 \cos \varphi_1 + a_2 \cos \varphi_2) \sin \omega t + (a_1 \sin \varphi_1 + \\ &+ a_2 \sin \varphi_2) \cos \omega t = a \sin(\omega t + \varphi), \end{aligned} \quad (13)$$

<sup>1)</sup> Нагадаємо (§ 59), що коли  $I_s$  є момент інерції маятника відносно осі, яка проходить через його центр ваги, то момент інерції відносно осі обертання  $O$  визначається рівнянням:

$$I = I_s + ms^2,$$

де  $s$  є віддаль центра ваги від осі обертання.

де

$$a = + \sqrt{a_1^2 + a_2^2 + 2a_1a_2 \cos(\varphi_1 - \varphi_2)}; \quad (14)$$

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{a_1 \cos \varphi_1 + a_2 \cos \varphi_2}{a_1 \sin \varphi_1 + a_2 \sin \varphi_2}. \quad (15)$$

В правильності цього легко переконатись, представивши  $a \sin(\omega t + \varphi)$  у вигляді  $a \cos \varphi \sin \omega t + a \sin \varphi \cos \omega t$  і прирівнявши у рівнянні (13) коефіцієнти при  $\sin \omega t$  і  $\cos \omega t$ .

Таким чином виявляється, що при додаванні двох гармонічних коливань одного і того ж періоду виникає знов таки гармонічне коливання того самого періоду. Амплітуда і початкова фаза цього результуючого коливання визначаються формулами (14) і (15).

Як другий приклад розглянемо додавання двох гармонічних коливань однакового періоду, які відбуваються в двох взаємно перпендикулярних напрямках. Для цього сумістимо початок координат з вихідним положенням точки, що коливається, а координатні осі розмістимо так, щоб коливні рухи відбувалися в напрямі цих осей. Тоді рівняння коливних рухів повинні бути написані так:

$$\begin{aligned} x &= a_1 \sin(\omega t + \varphi_1), \\ y &= a_2 \sin(\omega t + \varphi_2). \end{aligned}$$

Ця система рівнянь являє собою рівняння траєкторії точки в параметричній формі. Через  $\varphi_1$  і  $\varphi_2$  позначені, як і раніше, початкові фази обох коливань. Написані рівняння можна переписати так:

$$\frac{x}{a_1} = \sin \omega t \cos \varphi_1 + \cos \omega t \sin \varphi_1,$$

$$\frac{y}{a_2} = \sin \omega t \cos \varphi_2 + \cos \omega t \sin \varphi_2.$$

Розв'язуючи ці рівняння відносно  $\sin \omega t$  і  $\cos \omega t$ , дістаємо:

$$\frac{x}{a_1} \cos \varphi_2 - \frac{y}{a_2} \cos \varphi_1 = \cos \omega t \sin(\varphi_1 - \varphi_2),$$

$$\frac{y}{a_2} \sin \varphi_2 - \frac{x}{a_1} \sin \varphi_1 = \sin \omega t \sin(\varphi_1 - \varphi_2).$$

Підносячи в квадрат і додаючи, виключаємо з наших рівнянь час:

$$\left(\frac{x}{a_1}\right)^2 + \left(\frac{y}{a_2}\right)^2 - \frac{2xy}{a_1a_2} \cos(\varphi_1 - \varphi_2) = \sin^2(\varphi_1 - \varphi_2). \quad (16)$$

Рівняння, що ми його дістали, є, як відомо, рівнянням еліпса, центр якого збігається з початком координат. Таким чином ми виявили, що, беручи участь одночасно в двох взаємно перпендикулярних коливних рухах, точка виконує результуючий рух по еліптичній траєкторії. Вигляд цього еліпса залежить від різниці фаз коливань; в окремих випадках еліпс може виродитися в пряму лінію.

Справді, нехай  $\varphi_1 - \varphi_2 = 0$ ; рівняння (16) набуває вигляду:

$$\left(\frac{x}{a_1} - \frac{y}{a_2}\right)^2 = 0,$$

звідки

$$x = \frac{a_1}{a_2} y.$$

Нехай  $\varphi_1 - \varphi_2 = \pi$ ; тоді з рівняння (16) дістаємо:

$$\frac{x}{a_1} + \frac{y}{a_2} = 0, \text{ тобто } x = -\frac{a_1}{a_2}y.$$

В обох випадках ми дістаємо рівняння прямої лінії.

Якщо різниця фаз дорівнює  $\frac{\pi}{2}$  або  $\frac{3\pi}{2}$ , при чому амплітуди коливань

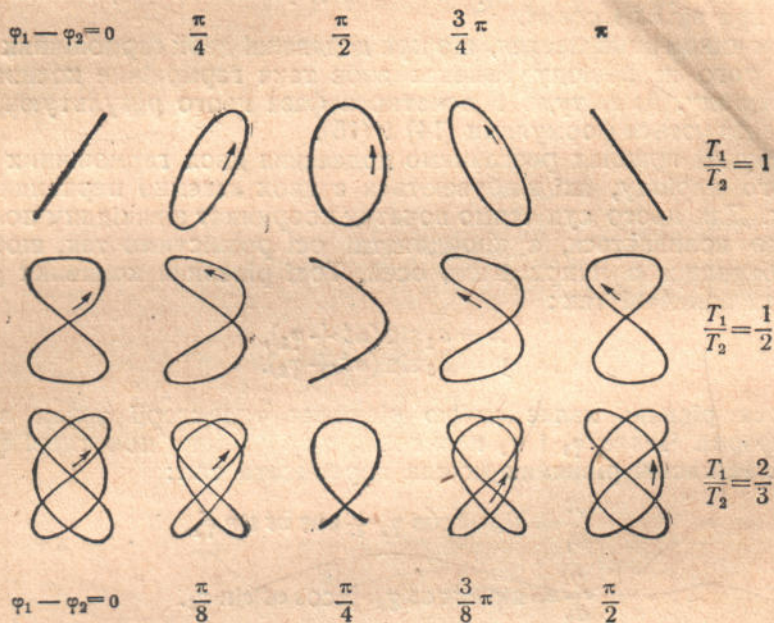


Рис. 193. Фігури Ліссажу. Різниця фаз, зазначені внизу, стосуються тільки нижнього ряду фігур.

дорівнюють одна одній ( $a_1 = a_2 = a$ ), то результуючий рух відбувається по колу. Справді, рівняння (16) для вказаного випадку дає:

$$x^2 + y^2 = a^2,$$

тобто дістаємо рівняння кола радіуса  $a$ .

Далеко складніші траєкторії дістаємо в тих випадках, коли періоди коливань, що додаються, неоднакові. Залежно від співвідношення періодів, амплітуд і початкових фаз коливань, які додаються, траєкторії результуючого руху набувають вигляду кривих, відомих під назвою фігур Ліссажу (на честь французького фізика, який вивчав їх). На рис. 193 подані деякі з цих фігур.

§ 124. Енергетичний баланс коливної системи. Повернемося тепер знову до нашої елементарної коливної системи. При визначенні частоти її коливань ми припустили, що енергія системи зберігає сталу величину. На практиці здійснити подібну систему, що не втрачає енергії, ми не можемо; вона являє лише схему, зручну для розв'язання ряду фізичних задач. Фактично ж кожна коливна система через наявність опорів рухові безперервно віддає частину енергії середовищу, при чому амплітуда коливань з кожним новим розмахом стає щораз меншою. Як видно з формули (7) і дальших за нею міркувань, між енергією коливань і їх амплітудою існує певна залежність: саме — енергія пропорційна квадратові амплітуди; отже, при меншанні енергії системи зменшується

і амплітуда коливань. Очевидно, що закон меншання амплітуди визначається швидкістю витрачання енергії системою.

✓ *Коливна система може витратити свою енергію двома шляхами.*

1. Шляхом перетворення її на теплоту, в наслідок внутрішнього тертя; наприклад, маятник, що коливається навіть у пустоті, кінець - кінцем, спиняється в наслідок тертя на опорі.

2. Шляхом випромінювання, тобто віддавання енергії в зовнішнє середовище у формі хвиль; наприклад, коливання дзвоника швидко припиняються в наслідок витрачання енергії на збудження в навколишньому повітрі звукових хвиль.

У більшості випадків ми маємо обидва джерела втрат. Витрата енергії на випромінювання звичайно є корисна витрата (призначення цілого ряду коливних систем, наприклад, струн, і полягає в генеруванні звука); віддавання енергії у формі тепла є непродуктивною втратою.

При необхідності підтримати коливання системи скількинебудь тривалий час треба підводити до неї енергію зовні; при цьому амплітуда штучно підтримуваних коливань набуває такого значення, при якому надходження енергії компенсує її витрату, і система, з погляду її енергетичного балансу, працює без прибутку і убутку.

§ 125. Затухаючі коливання. У більшості технічно цікавих випадків витрачання енергії зумовлене наявністю опору, величина якого пропорційна швидкості маси, яка коливається:  $R = -r \frac{dx}{dt}$ <sup>1)</sup>. Такий,

наприклад, опір в'язкого тертя, а також і опір випромінювання, зумовлений реакцією середовища, що оточує коливну систему. При наявності такого опору диференціальне рівняння коливань матиме складніший вигляд, ніж рівняння (6); очевидно, що в даному випадку прискорення коливної точки визначається в кожний момент часу не тільки вертаючою силою  $-cx$ , а і опором  $-r \frac{dx}{dt}$ . Прирівнявши добуток маси точки на її прискорення до суми діючих на точку сил, дістанемо диференціальне рівняння:

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = -r \frac{dx}{dt} - cx. \quad (17)$$

Цього рівняння вже не задовольняє формула простого гармонічного коливання, яке характеризується, як ми знаємо, сталістю амплітуди; навпаки, в наслідок витрати енергії амплітуда коливань повинна з часом меншати. Коливання з меншаючою амплітудою називаються *затухаючими*. Отже, рівняння (17) є диференціальне рівняння затухаючих коливань.

Формулу затухаючих коливань знайдемо, припустивши, що амплітуда коливань меншає тим повільніше, чим меншою вона стає. Це припущення означає, що швидкість зміни амплітуди  $\frac{da}{dt}$  пропорційна величині самої амплітуди, тобто

$$\frac{da}{dt} = -\delta a$$

(знак мінус показує, що зміна амплітуди відбувається в сторону її меншання). Розділяючи змінні, знаходимо:

$$\frac{da}{a} = -\delta dt,$$

<sup>1)</sup> Знак мінус означає, що опір  $R$  зменшує швидкість руху  $\frac{dx}{dt}$ .

або, інтегруючи,

$$\ln a = -\delta t + C.$$

Покладаючи  $C = \ln a_0$  ( $a_0$  і  $C$  — довільні сталі), напишемо:

$$a = a_0 e^{-\delta t}. \quad (18)$$

Тут  $e = 2,71\dots$  є основа натуральних логарифмів,  $a_0$  — амплітуда в початковий момент часу ( $t=0$ ). Величина  $\delta$  називається множителем, або фактором затухання. Підставляючи значення амплітуди з формули (18) в рівняння (1), що визначає коливання лінійної системи, напишемо рівняння затухаючого коливного руху:

$$x = a_0 e^{-\delta t} \sin \omega t. \quad (19)$$

Підставляючи функцію (19) і її похідні по часу в диференціальне рівняння (17), можна знайти значення множника затухання  $\delta$  і кутової частоти  $\omega$ :

$$\delta = \frac{r}{2m}, \quad (20)$$

$$\omega = \sqrt{\frac{c}{m} - \frac{r^2}{4m^2}}. \quad (21)$$

Графік рівняння (19) показано на рис. 194.

Як видно з формули (21), частота коливань при наявності затухання зменшується; проте, в більшості практичних випадків це зменшення дуже невелике.

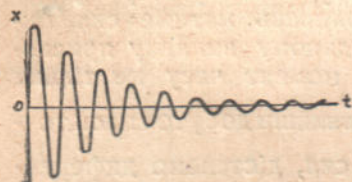


Рис. 194.

З формули (18), що виражає закон меншання амплітуди коливань, можна упевнитись, що відношення амплітуд, відокремлених одна від однієї інтервалом в один період ( $T$ ), залишається сталим протягом усього процесу затухання. Насправді, амплітуди коливань, відокремлені інтервалом в один період, виражаються, згідно з формулою (18), так:

$$a_1 = a_0 e^{-\delta t}; \quad a_2 = a_0 e^{-\delta(t+T)}.$$

Відношення цих амплітуд дорівнює:

$$\frac{a_1}{a_2} = \frac{a_0 e^{-\delta t}}{a_0 e^{-\delta(t+T)}} = \frac{1}{e^{-\delta T}} = e^{\delta T}.$$

Як міру затухання часто наводять величину натурального логарифма  $\Delta$  цього відношення:

$$\Delta = \delta T. \quad (22)$$

Ця величина носить назву логарифмічного декременту затухання за період.

**§ 126. Власні і змушені коливання.** Система, один раз збуджена початковим поштовхом і потім залишена на саму себе, робить, як ми бачили вище, затухаючі коливання з якоюсь певною частотою, яка залежить тільки від властивостей самої системи: від її маси, яка коливається, вертаючої сили і опору. Ці коливання називають вільними, а їх частоту — частотою вільних коливань. Вільні коливання у випадку відсутності затухання називають власними коливаннями, а їх частоту — власною частотою. Наприклад, струна рояля, збуджена при натискванні клавіші ударом молоточка, робить власні коливання, утворюючи при цьому звук, який ми називаємо власним тоном струни, не беручи до уваги невеликого затухання.

Проте, в цілому ряді випадків буває інакше: коливна система робить свої коливання під дією деякої зовнішньої сили, робота якої періодично компенсує втрату енергії на тертя і випромінювання; при цьому частота коливань залежить, очевидно, не від властивостей самої системи, а від частоти змін сили, під дією якої система робить свої коливання. У цьому разі ми маємо справу вже не з вільними, а із змушеними коливаннями, з коливаннями, нав'язаними нашій системі дією зовнішніх сил.

Системою, яка робить змушені коливання, є, наприклад, фундамент поршневої машини; під дією періодичних сил, які виникають під час прямолінійно зворотного руху великих мас, фундамент машини дрижить і вібрає з частотою, яка дорівнює числу оборотів головного вала, інакше — частоті коливань поршнів. Так само мембрана гучномовця, зв'язана з електромагнітним механізмом, робить змушені коливання з частотою, визначуваною числом періодів змінного струму, що його пропускають через катушку електромагніта.

Прикладена до системи зовнішня періодична сила виконує подвійне завдання: з одного боку, вона повинна розкачати систему, надати їй певного запасу енергії, з другого боку — робота цієї сили поповнює витрачану енергію, підтримуючи таким чином коливний рух.

Система, на яку діє зовнішня періодична сила, робить свої коливання з частотою цієї сили. Проте, змушені коливання з нав'язаною частотою встановлюються не відразу. У перший момент система дістає деякого поштовху (або початкового відхилення), який змушує систему робити, крім змушених, ще й вільні коливання. Отже, принаймні в початковій стадії процесу система робить вільні коливання, на які накладаються коливання змушені. Якщо множник затухання невеликий, то частота вільних коливань  $\omega_0$  може бути розрахована за формулою (8):

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{c}{m}},$$

і рівняння вільних коливань матиме, як уже відомо, вигляд:

$$x_1 = a_0 e^{-\delta t} \sin \omega_0 t.$$

Припустимо, що зовнішня сила змінюється в часі за законом синуса

$$P = P_0 \sin \omega t$$

з кутовою частотою  $\omega$ ; тоді рівняння змушених коливань буде:

$$x_2 = A \sin (\omega t - \psi). \quad (23)$$

Величина  $\psi$  вказує на те, що коливання системи будуть іти за коливаннями сили з деяким запізненням, тобто між ними буде різниця фаз  $\psi$ . Через те що з часом амплітуда вільних коливань меншає, через якийсь недовгий проміжок часу (його називають періодом встановлення режиму) вільні коливання практично припиняться зовсім, і залишаться тільки коливання змушені, визначувані рівнянням (23).

§ 127. Резонанс і амплітуда змушених коливань. Від чого залежить амплітуда  $A$  змушених коливань? Чому коливний рух відстає за фазою від сили, яка його спричиняє, і яка велика різниця фаз  $\psi$ ?

Щоб відповісти на ці запитання, придивимося ближче до виникнення коливного руху під дією періодичної змушуючої сили.

Нехай у початковий момент часу коливна система перебуває в спокої і змушуюча сила  $P$  дорівнює нулеві. Від цього моменту сила починає діяти, виконуючи позитивну роботу і відводячи масу, яка коливається, щораз далі від стійкого положення. Через деякий проміжок часу, що дорівнює чверті періоду зміни сили, зміщення і прикладена

до системи зовнішня сила досягають максимуму. Тепер зовнішня сила починає меншати щодо величини; одночасно вертаюча сила тягне масу назад до стійкого положення. Якби зовнішньої сили не було, то через проміжок часу, який дорівнює чверті власного періоду системи, маса знову вернулася б до початкового положення. Насправді ж сила, хоча й меншаючи, продовжує діяти, тільки тепер вона гальмує рух маси, тобто виконує негативну роботу. При цьому рух маси, яка коливається, сповільнюється, коливання системи починають відставати від коливань сили, або, інакше, сила випереджає зміщення.

Звернемося тепер до одного надзвичайно цікавого окремого випадку: припустимо, що частота змін сили  $\omega$  збігається з власною частотою системи  $\omega_0$ , при чому в якийсь момент часу сила випереджає зміщення саме на чверть періоду. Для конкретизації наших міркувань припустимо, що коливний рух відбувається вздовж горизонтальної лінії і що в розгляда-ний момент часу маса, яка коливається, перебуває в крайньому лівому положенні. Якщо сила випереджає зміщення на чверть періоду, то в цей момент вона тількищо пройшла через нуль і діє вправо, штовхаючи масу до стійкого положення і сприяючи вертаючій силі. При проходженні маси через нульове положення зовнішня сила досягає максимуму і потім починає меншати щодо величини, зберігаючи, проте, свій напрям і, отже, сприяючи дальшому рухові маси в крайнє праве положення. Коли маса дійде до цього крайнього положення, тоді сила знову перетвориться на нуль, а потім, сприяючи вертаючій силі, почне штовхати масу назад. Оскільки частоти  $\omega$  і  $\omega_0$  збігаються, остільки випередження на чверть періоду, один раз встановившись, буде існувати й далі; значить, робота зовнішньої сили в розгляданому випадку буде завжди позитивною. Отже, в цьому разі приплив енергії до системи буде максимальний, і тому амплітуда коливань набуде найбільшого можливого для неї при даних умовах значення. Цей випадок має назву резонансу<sup>1)</sup>. Умовою резонансу є, очевидно, збігання власної і нав'язаної частот.

Якщо частоти  $\omega$  і  $\omega_0$  не збігаються, то в деякій частині періоду змушених коливань робота сили буде негативною; отже, система буде діставати енергію в меншій кількості, і амплітуда коливань відповідно зменшиться. При цьому сила буде випереджати зміщення вже не на чверть періоду, а на якусь іншу величину, або більшу, або меншу від чверті періоду сили.

Звичайно, яке б не було співвідношення між власною частотою і нав'язаною, зростання амплітуди коливань обмежене тим, що при збільшенні її збільшується і швидкість коливного руху; із збільшенням швидкості зростає і опір ( $R$ ), а, отже, із зростанням амплітуди коливна система починає інтенсивніше витрачати енергію. Таким чином, амплітуда цілком автоматично набуває кожного разу такого значення, при якому прибуток енергії якраз компенсує її витрату на тертя або випромінювання.

Тепер математично визначимо величину амплітуди змушених коливань.

Для простоти припустимо насамперед, що затухання немає ( $\delta = 0$ ). Тоді на систему діють дві сили:

вертаюча сила  $F = -cx$ ;

зовнішня сила  $P = P_0 \sin \omega t$ .

Прирівнюючи суму цих сил до добутку маси, що коливається, на її прискорення, що, як це впливає з двократного диференціювання функції (23), дорівнює  $-\omega^2 x$ , дістаємо рівняння:

$$-m\omega^2 x = P_0 \sin \omega t - cx,$$

звідки

$$x = \frac{P_0}{c - m\omega^2} \sin \omega t,$$

<sup>1)</sup> Від латинського *resono* — відгукуюсь.



або, поділивши чисельник і знаменник на  $m$ ,

$$x = \frac{P_0}{\omega_0^2 - \omega^2} \sin \omega t \quad (24)$$

(бо  $\frac{c}{m} = \omega_0^2$ ). Вираз (24) показує, що амплітуда змушених коливань

$$A = \frac{P_0}{\omega_0^2 - \omega^2} \quad (24')$$

залежить від різниці власної і нав'язаної частот; якщо  $\omega$  наближається до  $\omega_0$ , то амплітуда безмежно зростає, бо при відсутності затування енергія системи в разі резонансу ( $\omega = \omega_0$ ) безперервно зростає. Зрозуміло, що практично амплітуда не може безмежно збільшуватися, бо всяка реальна коливна система завжди має деяке затування.

Аналогічний розрахунок, проведений з урахуванням затування, пропорційного швидкості, приводить до трохи складнішого виразу для амплітуд змушених коливань, з якого формулу (24) дістаємо як окремих випадок:

$$A = \frac{P_0}{m \sqrt{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + 4\delta^2 \omega^2}} \quad (25)$$

Звідси для резонансної амплітуди знаходимо:

$$A_{res} = \frac{P_0}{2\delta\omega_1} \quad (25')$$

де  $\omega_1$  — частота вільних коливань. 25

Слід зауважити, що при наявності затування резонанс настає при частоті змушених коливань, яка менша, ніж власна частота і частота вільних коливань. Різниця між цими трьома частотами тим менша, чим менше затування.

На рис. 195 подано графік, з якого видно, як амплітуда змушених коливань залежить від співвідношення нав'язаної і власної частот; різні криві на цьому рисунку відповідають різним значенням множника затування  $\delta$ . Ми бачимо, що чим менше затування, тим помітніше збільшується амплітуда в міру наближення до резонансу.

§ 128. Критична швидкість вала, який обертається. У ряді випадків резонанс може стати небезпечним явищем, яке спричиняє руйнування коливної системи в наслідок надзвичайного зростання амплітуди.

Ще в перші роки розвитку швидкохідних машин було встановлено, що неспокійний хід валів, який загрожує цілості вала, спостерігається при певному числі оборотів; саме це й дало привід шукати причину поламів валів, що траплялися, в явищі резонансу. Поняття про критичну швидкість або про критичне число оборотів було знайдене спочатку дослідним шляхом і тільки пізніше, в процесі розвитку машинобудування, дістало якісне і кількісне тлумачення.

Щоб зрозуміти, як виникають резонансні коливання валів, що обертаються, уявимо собі ротор (обертову частину) турбіни у вигляді осі з насадженням на неї диском. Як би точно не був виготовлений диск, як би добре не був він центрований на осі, неминучі похибки в обро-

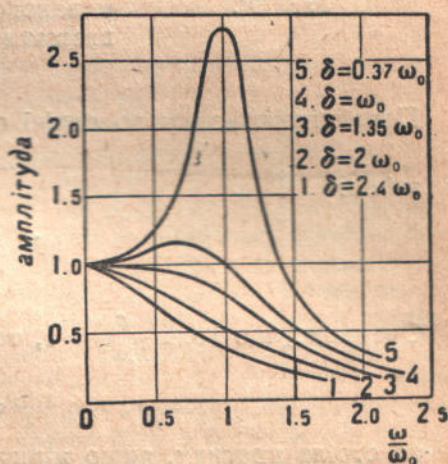


Рис. 195.

бленні можуть привести до того, що вісь обертання не буде проходити через центр ваги диска. Отже, у величезній більшості випадків насаджений на вал диск буде мати деякий „ваговий“ ексцентриситет<sup>1)</sup>, який може бути визначений як віддаль  $e$  між центром ваги диска і віссю обертання. Очевидно, що при обертанні диска цей ексцентриситет спричинить появу відцентрової сили, яка буде намагатися зігнути вал. Отже, диск буде обертатися, як схематично показано на рис. 196, навколо зігнутої осі. Позначаючи через  $y$  стрілу прогину вала і вважаючи всю масу диска зосередженою в центрі ваги його, ми можемо написати для відцентрової сили звичайний вираз (§ 26):

$$Z = m\omega^2(y + e),$$

де  $m$  — маса диска,  $\omega$  — кутова швидкість диска. Відцентрова сила  $Z$  дорівнює реакції пружно деформованого вала, яку при невеликих прогинах можна вважати пропорційною стрілі прогину:

$$F = cy.$$

Прирівнюючи одну до однієї обидві сили, знаходимо:

$$m\omega^2(y + e) = cy,$$

звідки

$$y = \frac{e}{\frac{c}{m\omega^2} - 1}. \quad (26)$$

Очевидно, що коли  $\frac{c}{m\omega^2} = 1$ , тобто коли

$$\omega = \sqrt{\frac{c}{m}}, \quad (27)$$

то стріла прогину, якщо міркувати теоретично, зростає безмежно, і вал навіть при надзвичайно малому ексцентриситеті повинен зламатися. Із зіставлення виразу (27) з формулою (8) видно, що в цьому разі кутова швидкість збігається з власною частотою коливань гнучкого вала і насадженого на вал диска, тобто руйнуючі зусилля дійсно зумовлені явищем резонансу. Швидкість, визначувану формулою (27), називають критичною; їй відповідає критичне число оборотів за хвилину:

$$n_{кр} = \frac{60\omega}{2\pi} \approx 10 \sqrt{\frac{c}{m}}. \quad (28)$$

Під час обертання вала відцентрова сила періодично змінює свій напрям відносно осі вала і таким чином діє як коливне навантаження. При критичному числі оборотів частота зміни напрямку сили збігається з власною частотою коливань вала, і резонансне зростання амплітуди може спричинити руйнування машини.

Треба сказати, що сучасні активні парові турбіни добре працюють при такому числі оборотів вала за хвилину, яке в кілька разів перевищує критичну швидкість обертання<sup>2)</sup>. Уже після того, як подібна турбіна була

<sup>1)</sup> Від латинського *ex* — поза і *centrum* — зосередження, центр.

<sup>2)</sup> Економічний коефіцієнт корисної дії турбіни досягає максимуму тоді, коли колова швидкість обертання колеса турбіни становить  $\frac{1}{2}$  швидкості струменя пари або води (§ 80). Швидкість падаючої води навіть при значному напорі порівняно невелика, але швидкість виходу пари під тиском у 15 — 25 ат становить приблизно 1 км/сек, тобто в 1,5 раза перевищує швидкість польоту кулі. Бажаючи сконструювати турбіну з нормальним коефіцієнтом корисної дії, Лаваль перший запровадив у техніку швидкість обертання в 20 000 оборотів вала за хвилину (замість звичайних 100 — 150).

збудована, виявилось, що швидкий перехід за границі критичної швидкості, — остільки швидкий, щоб вал не встиг розкачатися, — гарантує при дальшому зростанні швидкості від аварії. Це пояснюється тим, що за границями критичної швидкості вже більш не має місця явище резонансу; центр ваги ексцентрично насадженого на вал колеса сам відшукує геометричну вісь обертання і стійко задержується на цій осі; вал обертається трохи зігнути.

Крім щойно розглянутих коливань валів при згині, в ряді випадків обертання вала супроводиться крутильними коливаннями. Крутильні коливання вала виникають, коли прикладений до вала обертаючий момент періодично змінюється в часі, наприклад, у поршневих машинах, турбогенераторах і т. ін. У поршневих машинах обертаючий момент змінюється залежно від положення кривошипа: максимальний момент відповідає повороту колінчастого вала приблизно на  $90^\circ$  з мертвої точки; навпаки, у мертвих точках обертаючий момент перетворюється на нуль, бо тиск на поршень діє лише як стискаюча або розтягаюча сила. В турбогенераторах виникає періодичний протидіючий обертаючий момент, зумовлений реакцією електричних сил.

У цих випадках критичне число оборотів визначається власною частотою крутильних коливань системи, яка обертається.

**§ 129. Взаємодіяння коливної системи з навколишнім середовищем. Випромінювання хвиль.** Коливна система може віддавати енергію в зовнішнє середовище. Ця передача енергії стає можливою тому, що частинки середовища самі являють мініатюрні коливні системи. Молекули середовища зв'язані одна з однією силами, закони яких у певній мірі подібні до законів пружних сил; якщо одна з частинок буде виведена з положення рівноваги, то сили, які діють на неї від сусідніх частинок, змушують її знову повернутися до стійкого положення. Разом з тим за законом рівності дії і протидії сусідні частинки також зазнають впливу зміщуючих сил і в свою чергу будуть виведені з стійкого положення. Отже, кожне збурення, один раз виникнувши в певній області середовища, буде поступово поширюватися, захоплюючи частинки, які щораз далі відстоять від місця початкового збурення.

Перебуваючи в будь-якому середовищі, наприклад, у повітрі, коливна система взаємодіє з безпосередньо прилеглими до неї частинками. Роблячи свої коливання, вона створює навколо себе періодичний ряд збурень, тобто діє на прилеглі частинки як якась періодична зовнішня сила. Зрозуміло, що ця сила змушує частинки середовища робити коливання з частотою змушуючої сили, при чому коливний процес, в наслідок взаємодіяння частинок, буде поширюватися в середовищі з деякою скінченною швидкістю, про величину якої ми будемо говорити нижче.

Очевидно, що частинка середовища, яка міститься на віддалі  $u$  від місця початкового збурення, почне коливатися тільки тоді, коли до неї дійде коливний процес, який поширюється в середовищі. Позначимо швидкість поширення коливного процесу через  $u$ ; він дійде до розгляданої нами частинки через проміжок часу

$$\tau = \frac{u}{u}.$$

Якщо коливання системи виражаються рівнянням:

$$x = a \sin \omega t,$$

то коливання розгляданої нами частинки відбуватимуться за таким самим синусоїдальним законом, але з запізненням на відрізок часу  $\tau$ ; отже, ми можемо написати для частинки рівняння:

$$x' = A \sin \omega (t - \tau) = A \sin \omega \left( t - \frac{u}{u} \right). \quad (29)$$

Це рівняння визначає зміщення частинки  $x'$  як функцію від часу і від віддалі до початкової точки. Якщо, проте, довільно вибрати будьякий певний момент часу (тобто припустити  $t = \text{const}$ ) і розглядати точки, що лежать на одній прямій, яка проходить через початкову точку, то, задаючи для  $y$  різні значення, ми можемо вяснити з допомогою рівняння (29) розподіл зміщень вздовж вибраної нами прямої. У цьому разі  $x'$  ми розглядаємо як функцію від самого тільки  $y$ . Рис. 197 дає графічне зображення цієї функції; ми бачимо, що процес, який нас цікавить, періодичний не тільки в часі, а і в просторі. Через подібність явища до одного з його окремих випадків — саме до хвиль на поверхні води — цей процес називають хвильовим, періодичне ж (або хоча б миттєве) збурення, що поширюється в середовищі, — хвилею. Рівняння (29) є рівняння хвилі, яка поширюється в напрямі зростаючих  $x$ -ів.

Для того щоб з більшою ясністю показати, що рівняння (29) виражає процес, періодичний і в часі, і в просторі („хвилю“), ми можемо зробити так.

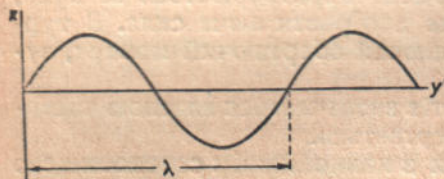


Рис. 197.

Розглядаючи спершу перебіг процесу в якійсь певній точці середовища ( $y = \text{const}$ ), ми можемо уявити собі початок координат саме в цій точці; тоді  $y = 0$  і рівняння (29) набуде вигляду

$$x' = A \sin \omega t.$$

Це рівняння є рівняння коливань вибраної нами частинки середовища; воно визначає періодичність хвильового процесу в часі.

Цікавлячись розподілом зміщень у просторі в якійсь певний момент часу ( $t = \text{const}$ ), ми можемо вибрати саме цей момент за початковий, тобто вважати  $t = 0$ ; тоді

$$x' = A \sin \omega \frac{y}{u} = A \sin \frac{2\pi}{uT} y.$$

Вводячи величину  $\lambda$ , визначувану рівністю

$$\lambda = uT, \quad (30)$$

перепишемо рівняння так:

$$x' = A \sin \frac{2\pi}{\lambda} y.$$

Останнє рівняння виражає просторову періодичність процесу. Введена в нього величина  $\lambda$  має простий фізичний зміст. Через те що  $T$  є період коливань, а  $u$  — швидкість їх поширення, то добуток  $uT$  визначає, очевидно, віддаль, на яку поширюється коливний процес за час одного періоду. Отже, дві частинки, відокремлені одна від однієї інтервалом  $\lambda = uT$ , коливаються з тією самою фазою; кожна з них проходить через нульове положення одночасно з другою. Величину  $\lambda$  називають довжиною хвилі (рис. 197).

Важливо з'ясувати собі, що частинки середовища не захоплюються хвилею, яка рухається; вони роблять лише коливні рухи біля положення рівноваги. Тріска, кинута на поверхню непроточної води, лише коливається вгору і вниз, залишаючись в тому самому місці поверхні. Швидкість хвилі  $u$  не є швидкість руху матеріальних частинок; це є швидкість поширення імпульсу, що спричиняє зміщення частинки.

§ 130. Види хвиль. Вид хвиль, які поширюються в середовищі, істотно залежить від пружних властивостей середовища. Щоб з'ясувати собі характер цієї залежності, поділимо мислено середовище на ряд тонких шарів,

які стикаються один з одним і перпендикулярні до напрямку поширення хвилі, і розглянемо два окремі випадки.

Виберемо спершу середовище, пружні властивості якого такі, що при паралельному зсуві двох сусідніх шарів вертаючі сили, тобто натяги, які заважають зсувові, відсутні. Навпаки, при спробі наблизити два сусідні шари або віддалити їх один від одного, вертаючі сили виникають, заважаючи деформації стиску або розтягу. Хвильові рухи зумовлені наявністю пружного взаємодіяння частинок (коливання частинок відбувається в напрямі вертаючих сил), а тому в розгляданому нами середовищі можливі лише такі хвилі, в яких коливання частинок збігається з напрямом поширення хвильового процесу; або, висловлюючись точніше: в середовищі, вільному від натягів зсуву, хвиля може поширюватися лише в напрямі коливного руху частинок. Такі хвилі називають поздовжніми, бо рух матеріальних частинок відбувається тут вздовж хвилі.

Поздовжні хвилі виникають у рідких і газоподібних середовищах, бо рідини і гази практично вільні від натягів зсуву. Ці хвилі являють собою ряд згущень і розріджень, які чергуються, при чому довжина хвилі за суттю цього поняття є віддаль між двома сусідніми згущеннями або розрідженнями (рис. 198, а). Типовим прикладом поздовжніх хвиль є звукові хвилі в рідинах і газах. Поздовжні хвилі можуть, звичайно, поширюватися і в твердих тілах.

Звертаючись до другого окремого випадку, виберемо середовище, яке має пружність на зсув; таким середовищем є яке завгодно тверде тіло, в якому паралельний зсув шарів вимагає прикладання значних зусиль. Очевидно, що в твердому тілі початкова деформація зсуву спричинить хвилю, яка поширюється в напрямі, перпендикулярному до напрямку зміщення частинок. Хвилю, в якій колильний рух відбувається перпендикулярно до напрямку поширення коливань, називають поперечною (рис. 198, б).

Як ми бачили вище, в рідких і газоподібних середовищах поперечні хвилі виникають не можуть; в твердих же тілах вони поширюються поряд з хвилями поздовжніми. В чисто поперечній хвилі згущення і розрідження середовища вже не мають місця.

*Поздовжні хвилі є хвилі об'ємної деформації; поперечні ж хвилі є хвилі деформації зсуву.*

Вкажемо тут на два технічно цікаві приклади поперечних хвиль: це хвилі, які поширюються вздовж натягнутої струни, і крутильні хвилі, спричинювані наперемінним закручуванням і розкручуванням кінця довгого стрижня.

Поздовжні і поперечні коливання частинок хвильонесучого середовища являють собою окремі випадки хвильового процесу. Є й інші хвилі, в яких колильні рухи складаються з одночасних поздовжніх і поперечних зміщень.

Уявимо собі, наприклад, що ми вдарили молотком по торцевому зрізові круглого стрижня; через це вздовж стрижня побіжить хвиля, при чому зміщення частинок будуть чисто поздовжніми тільки вздовж осі стрижня, в міру ж наближення до його поверхні частинки стрижня будуть робити поперечні коливання зростаючої амплітуди (рис. 198, д). Такі хвилі



Рис. 198.

можна назвати хвилями здуття; вони виникають, наприклад, у рідинах (і навіть у газах), поміщених в труби з гнучкими (податливими) стінками. Умовою виникнення хвиль здуття є можливість зміщення частинок перпендикулярно до поверхні.

Другим дуже цікавим прикладом хвильового руху є поверхневі хвилі (рис. 198, *c*), наприклад, так добре знайомі хвилі на поверхні води, що їх завжди використовують для демонстрацій під час лекцій з фізики хвильових рухів. А втім, треба відмітити, що закон поверхневих хвиль багато складніший, ніж закон інших видів хвиль. Насамперед коливні траєкторії частинок, які беруть участь у поширенні поверхневої хвилі, зовсім не є прямолінійними; частинки описують замкнені колові або еліптичні орбіти. Далі, прості синусоїдальні хвилі на поверхні можуть існувати тільки при амплітудах малих порівняно до довжини хвилі; такими є, наприклад, хвилі морських припливів, довжина яких може доходити до сотень кілометрів. Звичайні ж хвилі, наприклад, корабельні хвилі або хвилі від кинутого каменя, мають профіль, який різко відрізняється від синусоїди: плоскі довгі западини і гострі короткі верхівки. Поверхнева хвиля великої амплітуди захоплює з собою частинки, які коливаються; ці частинки в цьому разі описують уже не колові, а складніші траєкторії. Саме тому великі хвилі викидають на берег речі, що плавають на них. Відзначимо побіжно, що хвиля, яка поширюється від вогнища землетрусу, є також окремим випадком поверхневої хвилі.

**§ 131. Швидкість хвиль.** Для вивчення хвильових процесів з допомогою написаних вище рівнянь (§ 129) треба знати швидкість поширення хвиль  $u$ , яка залежить від властивостей середовища. В середовищі гущішому (і, отже, більш інертному) хвилі поширюються повільніше, ніж у середовищі менш густому; у середовищі більш пружному — швидше, ніж у середовищі менш пружному.

Обчислення, якого ми тут не наводимо, дає такий результат: для поздовжніх хвиль (рис. 198, *a*) швидкість поширення

$$u_e = \sqrt{\frac{K}{\rho}}, \quad (31)$$

а для поперечних (рис. 198, *b*)

$$u_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}}, \quad (32)$$

де  $K$  — модуль об'ємної пружності при адіабатичній зміні об'єму,  $G$  — модуль зсуву,  $\rho$  — густина середовища.

Формули (31) і (32) показують, що при поздовжніх і поперечних хвилях (а також і хвилях здуття й кручення) швидкість хвильового процесу не залежить від довжини хвилі. Інакше буває при поверхневих хвилях; коли глибина велика, порівнюючи з довжиною хвилі, і можна не зважати на капілярні сили (тобто поверхневий натяг), тоді швидкість поверхневої хвилі:

$$u_s = \sqrt{\frac{\lambda}{2\pi} \cdot g} \quad (33)$$

( $g$  — прискорення сили тяжіння). Ми бачимо, і це неважко підтвердити спостереженням, що швидкість поверхневої хвилі тим більша, чим хвиля довша: довгі хвилі доганяють, піднімають на себе і потім випереджають короткі.

Зміну швидкості поширення хвиль залежно від довжини хвилі називають *дисперсією*<sup>1)</sup>. Хвильовий процес, зв'язаний з поширенням світла,

<sup>1)</sup> Від латинського *dispergo* — розсіюю.

характеризується ясно вираженою залежністю швидкості від частоти — дисперсією світла.

У твердих тілах поздовжні хвилі випереджають поперечні, бо здебільшого модуль об'ємної пружності значно перевищує щодо величини модуль зсуву. Так, у залізі  $u_e = 4300$  м/сек,  $u_t = 2550$  м/сек.

**§ 132. Принцип суперпозиції.** Дуже часто в середовищі одночасно поширюється не один, а кілька хвильових процесів; наприклад, так буває тоді, коли кілька коливних систем одночасно випромінюють хвилі. При цьому кожна частинка середовища, попадаючи в таке складне хвильове поле<sup>1)</sup>, робить результируючий коливний рух, який певним чином складається з коливань, спричинених кожним з хвильових процесів.

*Результуюче зміщення частинки в який завгодно момент часу в геометричній сумою зміщень, спричинюваних кожним з коливних процесів, які додаються, зокрема.* Отже, кожний з одночасно існуючих хвильових процесів поширюється в середовищі так, як коли б ніяких інших одночасних процесів не існувало.

Формульований тут закон додавання коливань і хвиль звичайно називають принципом суперпозиції<sup>2)</sup> (незалежного накладання хвильових і коливних процесів один на одного).

Важливий приклад незалежного додавання коливань дають звукові хвилі, які поширюються від кількох джерел звука. Слухаючи гру оркестру або співи хору, ми можемо, зосередивши увагу, розрізнити кожний окремий інструмент і кожний окремий голос. Якби принцип суперпозиції був неправильний, і коливання, які додаються, не продовжували існувати в результируючому складному процесі, то мова і музика стали б неможливими.

**§ 133. Інтерференція хвиль.** Надзвичайно цікавим окремим випадком додавання хвиль є так звана інтерференція<sup>3)</sup>.

Уявимо собі два хвильових процеси з однаковою частотою і амплітудою, що поширюються через ту саму точку середовища; якщо швидкості поширення обох процесів однакові і самі процеси в усьому подібні один до одного, то у вибраній нами точці середовища обидва процеси матимуть сталу різницю фаз.

Фізично всі ці умови задовольняються в тому разі, коли *джерелом обох серій хвиль є та сама коливна система*; одержання ж з одного джерела двох серій хвиль можна здійснити хоч би шляхом використання поряд з прямою хвилею ще й хвилі відбитої.

Очевидно, що коливний рух розгляданої точки середовища буде залежати від різниці фаз між обома коливними процесами, що доходять до неї. Якщо, приміром, ця різниця фаз дорівнює нулеві ( $\varphi_1 - \varphi_2 = 0$ ), то результируюче зміщення точки буде виражатися сумою обох зміщень; при цьому коливання точки відбуватимуться з подвоєною амплітудою.

Якщо різниця фаз дорівнює половині періоду ( $\varphi_1 - \varphi_2 = \frac{T}{2}$ ), то два зміщення, які додаються, будуть у кожний момент часу рівні величиною, але протилежні напрямом, і сума їх завжди дорівнюватиме нулеві; при цьому частинка, яка одночасно бере участь в обох процесах, залишатиметься нерухомою. При інших значеннях різниці фаз точка буде робити коливання з більшою або меншою амплітудою, величина якої змінюється залежно від різниці фаз в інтервалі від нуля до подвійної амплітуди кожного з коливань. Коли амплітуди двох коливань, які додаються, не дорів-

<sup>1)</sup> Хвильовим полем називають частину простору, в якій поширюється хвильовий процес.

<sup>2)</sup> Від латинського super — над і positio — положення.

<sup>3)</sup> Від французького interferer — стикатися.

нують одна одній, то по суті явище відбувається так само: максимальна результуюча амплітуда (при  $\varphi_1 - \varphi_2 = 0$ ) буде виражатися сумою амплітуд, а мінімальна (при  $\varphi_1 - \varphi_2 = \frac{T}{2}$ ) — різницею амплітуд.

Таке додавання кількох коливань, при якому вони або посилюють або послаблюють одне одного, має назву інтерференції. Умовами можливості інтерференції є однакова частота і сталість різниці фаз, тобто фізично — спільність джерела інтерферуючих коливань (так звана когерентність<sup>1)</sup> хвиль).

Математичний розгляд питання про інтерференцію двох (в більш загальному випадку кількох) хвиль приводить до вже знайомих нам формул додавання коливань. Обмежимося тут одним найпростішим випадком, коли коливний рух в двох інтерферуючих хвилях відбувається в одному й тому ж напрямі. Нехай  $\omega$  є кутова частота обох хвиль і  $a_1, a_2$  — їх амплітуди; тоді в точці, що відстоїть від початкових точок обох хвиль на віддаль  $y_1, y_2$ , додаватимуться два коливання:

$$x_1 = a_1 \sin \omega \left( t - \frac{y_1}{u} \right),$$

$$x_2 = a_2 \sin \omega \left( t - \frac{y_2}{u} \right).$$

Вводячи в ці рівняння початкові фази коливань

$$\varphi_1 = -\frac{\omega}{u} y_1 \quad \text{і} \quad \varphi_2 = -\frac{\omega}{u} y_2,$$

перепишемо рівняння коливних рухів в уже знаомій нам формі:

$$x_1 = a_1 \sin (\omega t + \varphi_1),$$

$$x_2 = a_2 \sin (\omega t + \varphi_2).$$

Додавання цих коливань дає (див. § 123) результуюче коливання з амплітудою

$$a = + \sqrt{a_1^2 + a_2^2 + 2a_1 a_2 \cos (\varphi_1 - \varphi_2)};$$

через те що

$$\varphi_1 - \varphi_2 = \frac{\omega}{u} (y_2 - y_1) = \frac{2\pi}{\lambda} (y_2 - y_1),$$

то

$$a = + \sqrt{a_1^2 + a_2^2 + 2a_1 a_2 \cos \frac{2\pi d}{\lambda}}, \quad (34)$$

де

$$d = y_2 - y_1$$

є різниця ходів інтерферуючих хвиль.

Формула (34) дозволяє помітити таке цікаве явище: амплітуда коливань у полі інтерферуючих хвиль змінюватиметься від точки до точки залежно від зміни величини  $d$ ; при цьому буде змінюватися також енергія коливань, збільшуючись в одних місцях за рахунок зменшення в інших місцях хвильового поля. Згідно з законом зберігання енергії, цей перерозподіл енергії повинен, проте, відбуватися без зміни повного її запасу.

Явище інтерференції можна добре спостерігати з світловими променями. При певній величині різниці ходів прямого і відбитого променів вони можуть, падаючи на ту саму точку екрана, „погасити“ один од-

<sup>1)</sup> Від латинського *cohaerere* — перебувати в зв'язку.



ного. Цей ефект пояснюється інтерференцією хвиль і свідчить, поряд з багатьма іншими явищами, про хвильову природу процесу, зв'язаного з поширенням світла. Звичайно, світлові хвилі не є хвилями пружних деформацій; це — електромагнітні хвилі.

§ 134. **Стоячі хвилі.** Інтерференцію можна спостерігати хоча б на прикладі прив'язаної за один кінець вірвовки, другий кінець якої приводять у коливання рукою. Хвиля, що біжить по вірвовці, відбивається від закріпленого кінця і рухається в протилежному напрямі. Обидві хвилі — пряма і відбита — інтерферують одна з однією, при чому ті точки вірвовки, в яких різниця фаз прямої і відбитої хвиль дорівнює нулеві, коливаються з найбільшою амплітудою, а ті точки, в яких різниця фаз відповідає півперіодові, довгий час залишаються в спокої. Таку хвилю називають стоячою, бо в найпростішому випадку, коли амплітуди коливань у прямій і відбитій хвилях рівні між собою, енергія не переміщується в просторі, через те що рівні її кількості рухаються в протилежних напрямках.

Стоячими хвилями є: коливання закріплених по кінцях струн, мембран, коливання стовпів повітря в трубах (наприклад, органних), звукові коливання повітря в закритих приміщеннях і т. ін. Графічно виникнення стоячої хвилі пояснено на рис. 199.

Виведемо рівняння стоячої хвилі. Для найпростішого випадку рівних амплітуд маємо (§ 129) для прямої хвилі рівняння

$$x_1 = A \sin \omega \left( t - \frac{y}{u} \right) = A \sin 2\pi \left( \frac{t}{T} - \frac{y}{\lambda} \right),$$

а для відбитої:

$$x_2 = A \sin \omega \left( t + \frac{y}{u} \right) = A \sin 2\pi \left( \frac{t}{T} + \frac{y}{\lambda} \right).$$

Результуюче зміщення є сума обох складових  $x_1$  і  $x_2$ :

$$x = x_1 + x_2 = 2A \cos \frac{2\pi y}{\lambda} \sin \omega t. \tag{35}$$

З останньої формули бачимо, що результуюче коливання має ту саму частоту  $\omega$ , але амплітуда його змінюється від точки до точки. В усіх тих точках, для яких віддаль від джерела хвиль (або від якої завгодно точки, в якій фази збігаються) дорівнює парному числу чвертей хвилі (тобто

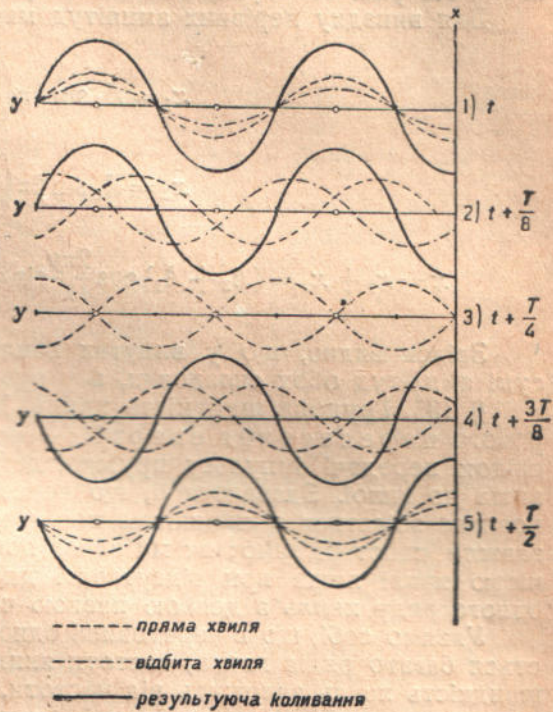


Рис. 199.

якому завгодно цілому числу півхвиль), колювання відбуваються з подвоєною амплітудою; ці точки називаються видугами стоячої хвилі. Навпаки, в усіх точках, для яких у дорівнює непарному числу чвертей хвилі, амплітуда результуючого колювання є нуль, тобто в цих точках колювання не відбуваються; ці точки називаються вузлами стоячої хвилі. На рис. 199 вузли позначено рисками, а видуги — кружечками.

Для випадку нерівних амплітуд маємо:

$$x_1 = A_1 \sin 2\pi \left( \frac{t}{T} - \frac{y}{\lambda} \right);$$

$$x_2 = A_2 \sin 2\pi \left( \frac{t}{T} + \frac{y}{\lambda} \right);$$

$$x = x_1 + x_2 = (A_2 + A_1) \cos \frac{2\pi y}{\lambda} \sin \omega t + (A_2 - A_1) \sin \frac{2\pi y}{\lambda} \cos \omega t. \quad (36)$$

Звідси видно, що у видугах хвилі результуюча амплітуда дорівнює сумі амплітуд обох складових, а у вузлах — їх різниці.

**§ 135. Групова швидкість хвиль.** Хвильовий процес є процес просторового перенесення енергії; перенесення енергії відбувається в наслідок передачі імпульсу пружної деформації від однієї області середовища до іншої. Здавалося б, що через те швидкість перенесення енергії повинна збігатися з швидкістю поширення хвиль. В дійсності цей збіг не завжди спостерігаємо; як ми зараз побачимо, енергія рухається з швидкістю хвилі лише при відсутності дисперсії абож при наявності тільки одного ряду хвиль з деякою певною частотою.

Уявимо собі, що в середовищі одночасно і в одному напрямі поширюється багато рядів хвиль, частоти яких різні; припустимо, крім того, що швидкість хвиль залежить від частоти, тобто має місце дисперсія. Через неоднакову швидкість поширення хвиль різної довжини ці хвилі будуть приходити в якусь точку хвильового поля, взагалі кажучи, з різними фазами, і в кожний даний момент часу результуюче зміщення вибраної нами точки буде залежати від співвідношення фаз окремих колювань. Якщо ці фази будуть дуже різноманітні, то результуюче колювання буде невеликим. Може, проте, трапитися, що фази окремих колювань у даній точці і в даний момент часу будуть мало відрізнятися одна від одної; тоді в наслідок інтерференції всі колювання складуться і дадуть результуюче колювання з найбільшою можливою амплітудою. При цьому густина енергії в даній точці середовища буде, очевидно, максимальною. Але в дальший момент часу співвідношення фаз зміниться, і в зв'язку з цим зменшиться і густина енергії в цій точці. Будемо називати точку з найбільшою густиною енергії центром енергії групи хвиль; очевидно, що в силу співвідношення фаз окремих колювань, що безперервно змінюється, центр енергії буде переміщатися в просторі.

Визначимо швидкість переміщення центра енергії. Для цього будемо вважати, що в якийсь момент часу  $t$  центр енергії перебуває в точці з координатою  $y$ . Зміщення, що відповідає кожному окремому колюванню, можна визначити з рівняння хвилі

$$x = A \sin \varphi,$$

де фаза

$$\varphi = \omega \left( t - \frac{y}{u} \right).$$

Через те що в центрі енергії фази коливань усіх частот збігаються, тут фаза не залежить від частоти, і, отже, похідна від фази по частоті дорівнює нулеві:

$$\frac{d\varphi}{d\omega} = t - y \frac{d}{d\omega} \left( \frac{\omega}{u} \right) = 0.$$

Звідси знаходимо:

$$y = \frac{1}{\frac{d}{d\omega} \left( \frac{\omega}{u} \right)} t = vt. \quad (37)$$

Ми бачимо, отже, що  $y$  залежить від часу; за змістом формули (37) ясно, що центр енергії переміщується в просторі з швидкістю  $v$ , причому

$$v = \frac{1}{\frac{d}{d\omega} \left( \frac{\omega}{u} \right)} = \frac{u^2}{u - \omega \frac{du}{d\omega}}. \quad (38)$$

Швидкість  $v$  є швидкість переміщення енергії; цю швидкість називають груповою швидкістю.

Неважко бачити, що коли дисперсії немає, то  $du/d\omega = 0$  і  $v = u$ , тобто в цьому випадку групова швидкість збігається з швидкістю хвиль.

**§ 136. Значення теорії гармонічних коливань.** В системі сучасної фізики теорія гармонічних коливань відіграє зовсім виключну щодо свого значення роль. Вчення про гармонічне коливання червоною ниткою проходить буквально через усі відділи фізики: в теорії пружності воно тісно зв'язане з законом Гука, з теорії пружності воно проникає в усі галузі будівної і машинобудівної техніки; акустика і фізична оптика зобов'язані йому своїм існуванням; в теорії електрики, в кінетичній теорії матерії, в теорії атома, в небесній механіці — скрізь воно знаходить численні і завжди виссокою мірою плодотворні застосовування. Чим пояснюється ця універсальна застосовність вчення про гармонічні коливання? При поверховому обмірковуванні цього питання може здатися, що природа дійсно насичена саме гармонічними, а не будь-якими іншими складнішими коливаннями. Насправді ж, звичайно, це зовсім не так.

Виключна роль учення про гармонічні коливання пояснюється двома обставинами. Гармонічне коливання — це рух, спричинений силою, яка зростає пропорціонально величині деформації (або, загальніше, силою, яка зростає пропорціонально віддалі точки прикладання сили від положення рівноваги). Яка б не була в дійсності залежність сили від величини деформації, залежність ця завжди може бути представлена у вигляді нескінченного ряду Тейлора; першим членом цього ряду є квазіпружна сила (тобто сила, яка зростає пропорціонально величині деформації), решта членів ряду пропорціональні послідовно зростаючим степеням деформації. Якщо деформація мала, на старші члени ряду можна не зважати; це — випадок гармонічного коливання; при значних деформаціях треба брати до уваги другий, третій і інші члени ряду. В міру зростання деформації (або, скажемо, узагальнюючи — в міру зростання амплітуди) колильний рух звичайно щораз більш і більш відхиляється від гармонічного коливання. Але і тоді кожного разу, коли точка прикладання сили підходить до положення рівноваги, по черзі відпадає вплив старших членів ряду Тейлора, і поблизу положення рівноваги рух визначається вже однією квазіпружною силою. Чим частіше ми стикаємося з відхиленням колильних рухів від ідеальної форми гармонічних коливань, тим непоруш-

нішим стає значення теорії гармонічних коливних рухів, бо ця теорія — перший і зовсім неминучий крок на шляху до дослідження якого завгодно періодичного процесу.

З погляду механіки існують чотири види передачі енергії на віддалі: тяга, удар, конвекція і хвильове поширення. Під назвою конвекції ми об'єднуємо тут всі ті випадки, коли енергія тіла або матеріальної частинки переноситься разом з тілом з одного місця простору в інше. Хвильове поширення енергії не супроводиться радіальним переміщенням частинок у просторі і зумовлене безпосередньою передачею імпульсу пружної деформації від однієї ділянки середовища до іншої. Універсальність хвильових процесів — це друга причина універсальної ролі гармонічних коливань.

## РОЗДІЛ VIII.

### ВЧЕННЯ ПРО ВНУТРІШНЮ ЕНЕРГІЮ ТІЛ.

§ 137. Молекулярно - кінетична теорія. Дуже дрібні частинки якого завгодно тіла не залишаються в спокої, а перебувають у надзвичайно швидкому русі. Цей рух, маючи хаотичний, тобто безладний характер, стає тим більш швидким, чим вища температура тіла.

В деяких випадках ми можемо спостерігати подібний рух з допомогою мікроскопа. Якщо додати до води мікроскопічні тверді частинки або найдрібніші краплини будьякого жиру (для цього досить додати до води трохи молока) і краплю такої сумішки помістити між предметним і покривним скельцями мікроскопа, який збільшує в кілька сотень разів, спостерігається таке характерне явище: кожне з плаваючих у воді твердих або рідких тілець увесь час стрибає з боку в бік, ніби підкоряючись якимсь поштовхам і ніби відстрибуючи від якихось невидимих перепон. Чим менші розміри тілця, тим жвавіші його стрибки. Якщо порівняємо рухи двох сусідніх тілець за величиною стрибків або за їх напрямом, то не знайдемо між ними нічого спільного: в цьому полягає хаотичність, безладність явища. Явище це називається **брауновим рухом** (рис. 200) — від імени англійського ботаніка Брауна, що відкрив його (1827). Причина браунових рухів полягає в тому, що тілце, змулене в рідині, в кожний момент дістає багато ударів від оточуючих його найдрібніших частинок рідини, молекул її; ці удари дають якусь рівнодійну; тілце рухається в напрямі цієї рівнодійної. Якби молекули ми могли бачити, то рух їх дав би картину, подібну до картини браунових рухів; але діаметр молекул приблизно в 1000 раз менший, ніж діаметр браунових тілець, а тому молекулярні рухи багато швидші, ніж браунові рухи.

В тілах газоподібних, рідких і кристалічних молекулярні рухи мають дуже неоднаковий характер. Причина цієї неоднаковості та, що притягальні сили, які діють між близькими одна до однієї молекулами, для різних агрегатних<sup>1)</sup> станів речовини виявляються з різною інтенсивністю; ці сили тим інтенсивніші, чим більш ущільнені молекули тіла, тобто чим менша середня віддаль будьякої молекули від сусідніх молекул.

У газах молекули віддалені (в середньому) найбільше одна від однієї. В разі досить розрідженого газу можна вважати, що молекули зовсім не виявляють взаємних притягальних сил. А тому тут рух кожної

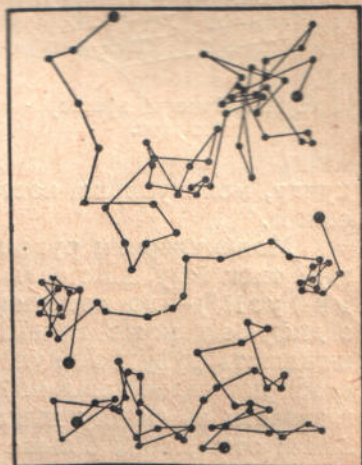


Рис. 200. Місцеперебування браунової частинки через кожні 30 секунд.

<sup>1)</sup> Від латинського aggrego — приєдную (сь).

молекули відбувається по інерції, отже, центр ваги молекули рухається прямолінійно і рівномірно<sup>1)</sup>; прямолінійність і рівномірність порушуються лише при зіткненнях молекул одна з однією або з стінками посудини, в якій міститься газ. В який завгодно даний момент однакове число молекул має поступні швидкості, напрямлені вздовж довільно взятої прямої; можна сказати, що *для молекулярних рухів жодний напрям не має переваги перед іншим*. Це справедливо для кожного маленького об'єму, мислено виділюваного нами з газу. В цьому головна ознака хаотичності, безладності молекулярних рухів.

Деяке уявлення про величину швидкості поступного руху молекул у газах нам дають дві обставини: 1) швидкість поширення звука в газах і 2) початкова швидкість артилерійських снарядів і рушничних куль. Через те що молекули газу майже не зв'язані одна з однією, поширення звука в газі, очевидно, безпосередньо залежить від молекулярних рухів, а, значить, швидкість цих рухів повинна приблизно відповідати швидкості звука

в газах, тобто повинна становити кілька сотень метрів на секунду. Відомо, що швидкість звука в газах при підвищеній температурі збільшується пропорціонально кореневі квадратному з абсолютної температури: природно зробити висновок, що така сама залежність від температури має місце і для поступної швидкості газових молекул. Виліт ядра з гармати або кулі з гвинтівки відбувається під напором молекул газу, який утворився від вибуху пороху; ядро або куля дістають свою швидкість від газових молекул, і через те що швидкість ядра або кулі становить кілька сотень метрів на секунду, молекулярна поступна швидкість повинна бути приблизно такою самою.

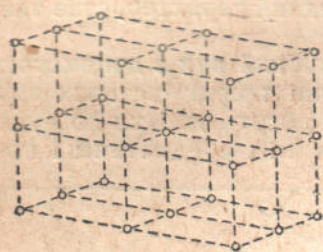


Рис. 201. Приклад просторових ґрат.

Молекулярним рухом легко і просто пояснюється багато явищ у газах: тиск газу, здатність його до безмежного розширення, здатність до дифузії<sup>2)</sup>—до поширення одного газу в другому—та ін. У зв'язку з дифузією може виникнути запитання: чому, не зважаючи на велику швидкість руху молекул, поширення одного газу в другому газі відбувається порівняно повільно? Відповідь: тому, що кожній молекулі доводиться зазнавати на своєму шляху величезного числа стикань з іншими молекулами; отже, вона більше „топчеться на місці“, ніж рухається вперед.

Вище було зазначено, що в газі немає ніякого порядку в напрямі руху окремих молекул. Немає ніякого порядку також і в розміщенні молекул у просторі для якого завгодно моменту. Інакше—в тілах твердих (кристалічних): тут при безладності руху окремих частинок маємо певний порядок у просторовому розміщенні їх, а саме: тут кожна частинка ніби коливається, описуючи деяку складну траєкторію навколо центра, що має певне положення в просторі,—навколо деякого „середнього положення“. Середні положення всіх частинок кристала розміщені правильними рядами вздовж трьох (взагалі косокутних) координат, утворюючи так звані просторові ґрати (рис. 201). В деяких кристалів у вузлах просторових ґрат розміщені молекули („молекулярні ґрати“); в інших кристалів, наприклад в алмаза, у вузлах просторових ґрат розміщені атоми („гомеоплярні ґрати“); у багатьох кристалів, наприклад у кам'яної солі, вузли просторових ґрат заняті іонами, тобто атомами або групами атомів,

<sup>1)</sup> Діяння сили тяжіння вносить лише надзвичайно малу зміну в рух молекули. Крім поступного руху, молекули можуть мати ще й обертальний.

<sup>2)</sup> Латинське diffusio — поширення.

зарядженими позитивною або негативною електрикою („гетерополярні грати“).

Молекулярна структура рідини ще не цілком в'яснена. Можна, очевидно, твердити, що ця структура являє собою щось середнє між структурою газу і структурою кристала.

**§ 138. Внутрішня енергія тіла. Склад внутрішньої енергії.** В наслідок молекулярних рухів (поступних і обертальних) всяке тіло має деякий запас кінетичної молекулярної енергії. Оскільки між молекулами діють сили взаємного притягання і відштовхування, то сюди приєднується ще запас молекулярно-потенціальної енергії. Атоми в тілі можуть коливатися навколо деяких центрів; тоді кінетична і потенціальна енергія цих коливних рухів дає ще один доданок для запасу енергії в тілі. Дальшими доданками цього запасу є: „хімічна енергія“ — енергія внутрішньомолекулярного взаємодіяння між атомами або іонами, внутрішньоатомна енергія, а також енергія, властива центральним ядрам атомів (внутрішньоядерна енергія). Нарешті, здатність атомів випромінювати приводить до того, що простір всередині тіла є заповненим променястою енергією. Кількість променястої енергії дуже невелика, проте, вона відіграє дуже важливу роль, забезпечуючи всередині тіла „теплову рівновагу“ між окремими ділянками тіла. Сукупність кінетичної і потенціальної енергії частинок (молекул, атомів, а також частин атома — електронів, атомних ядер) разом з променястою енергією становлять внутрішню енергію тіла.

При сучасному стані науки і техніки практично найважливішим є врахування енергії руху і взаємодіяння молекул і атомів; а тому в формулах даного розділу ми не зустрінемо члена, що відповідає внутрішньоатомній енергії.

**§ 139. Максвеллів закон розподілу молекулярних швидкостей у газі.** Раніше не раз підкреслювалася безладність, або хаотичність, молекулярних рухів. Проте, геніальний британський фізик Максвелл знайшов точний закон, якому підлягають швидкості молекул даного газоподібного тіла (при чому припускається, що всі молекули цього газу однакові і що температура в усіх частинах газу — та сама). Цей закон зображено кривою лінією на рис. 202.

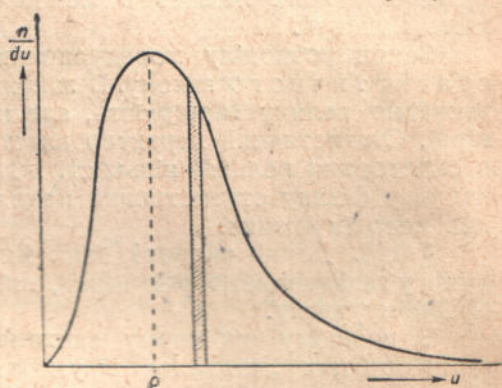


Рис. 202. Максвеллів закон розподілу молекулярних швидкостей.

Тут по осі абсцис відкладаються різні значення швидкості, можливі для окремої газової молекули, від нуля до деякої максимальної величини, а по осі ординат відкладається кількість молекул, що мають значення швидкості, відповідне даній абсцисі<sup>1)</sup>. Ця кількість залишається весь час незмінною, але склад її весь час змінюється через стикання молекул між собою (бо при кожному стиканні швидкість молекул, які стикаються, зазнає різкої зміни).

Графік показує (див. на стор. 182 таблицю 10 розподілу швидкостей):

1) число молекул, які мають малі швидкості, дуже мале у відношенні до всього числа молекул газу;

<sup>1)</sup> Точніше: якщо  $u$  і  $u + \Delta u$  — два дуже близькі одно до одного значення абсциси, а  $n$  — відповідне значення ординати, то  $n \Delta u$  (площа елементарної смужки графіка) є число молекул, що мають швидкості, які лежать в границях від  $u$  до  $u + \Delta u$ .

2) дуже мале також число молекул, які мають дуже великі швидкості;  
 3) є одно значення швидкості, яке зустрічається частіше, ніж всі інші значення, — так звана найімовірніша швидкість  $\rho$ ; цьому значенню відповідає максимум кривої розподілу;

4) великий процент усіх молекул має швидкості, які не дуже відрізняються від найімовірнішої швидкості, а тому в деяких спрощених орієнтовних розрахунках можна вважати, що всі молекули мають приблизно ту саму швидкість.

Таблиця 10.

Розподіл швидкостей між молекулами азоту при кімнатній температурі за законом Максвелла.

| Область швидкостей в м/сек | Процент загального числа молекул, що мають швидкості, які містяться в зазначених границях |
|----------------------------|---|
| $0 < u < 100$ . . . . .    | 1   |
| $100 < u < 300$ . . . . .  | 25  |
| $300 < u < 500$ . . . . .  | 42  |
| $500 < u < 700$ . . . . .  | 24  |
| $700 < u < 900$ . . . . .  | 7   |
| $900 < u$ . . . . .        | 1   |

Аналітично Максвеллів закон розподілу молекулярних швидкостей виражається такою формулою:

$$n = N \cdot \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{u}{\rho} \right)^2 \cdot e^{-\left( \frac{u}{\rho} \right)^2} \cdot d \left( \frac{u}{\rho} \right). \quad (1)$$

Тут  $N$  — загальне число молекул у заданій масі газу;  $n$  — число молекул, швидкості яких лежать в межах  $u$  і  $u + du$ ;  $\rho$  — найімовірніша швидкість молекул.

Закон розподілу молекулярних швидкостей являє типовий випадок статистичного закону. В законах цього роду твердження мають надзвичайно велику імовірність, але не можуть розглядатися як цілком імовірні. Статистичний характер властивий усякому явищу, яке відбувається в середовищі великої кількості індивідуумів. Максвелл перший запровадив у фізику статистичний метод; тепер цей метод є одним з основних методів фізики.

§ 140. Деякі числові дані. Як зразок характеристики молекулярних рухів у газі наведемо ряд даних, які стосуються повітря при  $0^\circ\text{C}$  і атмосферному тиску.

В кожному кубічному сантиметрі повітря (а також усякого іншого газу) при цих „нормальних“ умовах міститься  $2,7 \cdot 10^{19}$  молекул. Якби всі ці молекули були розміщені в об'ємі  $1 \text{ см}^3$  рівномірно, то на кожна з них припав би кубик, що має ребро, трохи більше ніж  $3 \cdot 10^{-7} \text{ см}$ . Середня поступна швидкість молекул повітря при нормальних умовах — близько  $450 \text{ м/сек}$ . Діаметр молекули<sup>1)</sup> має порядок двох-трьох стомільйонних часток сантиметра ( $3 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ ). Протягом секунди кожна молекула повітря при нормальних умовах зазнає близько  $7,5$  мільярда стикань з іншими молекулами, а тому її „пробіг“, тобто середня величина шляху, що його проходить молекула між двома стиканнями, надзвичайно малий: він, очевидно дорівнюватиме частці

$$\frac{450 \text{ м}}{7,5 \cdot 10^9} = 6 \cdot 10^{-6} \text{ см} = \frac{1}{16} \text{ мікрона.}$$

<sup>1)</sup> Ми робимо при цьому припущення, що форма молекули — сферична. Таке припущення, зрозуміло, не точне, але воно в багатьох випадках є припустимим.



На рис. 203 дано ніби моментальний знімок молекул, які містяться в маленькому газовому шарі, що має форму тонкого паралелепіпеда; лінійні розміри картини збільшені проти дійсних приблизно в мільйон разів. На рисунку показано стикання двох молекул; стрілки вказують напрям швидкостей молекул до і після їх стикання.

Подана на стор. 184 таблиця 11 містить деякі числові дані для ряду газів, взятих при нормальних умовах ( $0^\circ\text{C}$  і  $p = 1 \text{ ат}$ ). У першому стовпчику таблиці вміщені значення середньої швидкості молекул  $\bar{u}$ :

$$\bar{u} = \frac{u_1 + u_2 + u_3 + \dots}{N},$$

де  $N$  — число молекул, справжні швидкості яких вписані у вигляді доданків в чисельнику.

У другому стовпчику таблиці вміщені значення так званої середньої квадратичної швидкості  $c$ , що відіграє, як ми побачимо далі, важливу роль у молекулярно-кінетичних розрахунках. Ця величина  $c$  являє *квадратний корінь з середнього значення квадратів справжніх швидкостей молекул*:

$$c = \sqrt{\frac{u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 + \dots}{N}}.$$

Очевидно, що величина  $\frac{mc^2}{2}$ , де  $m$  є маса молекули, являє середнє значення енергії поступного руху молекул газу.

Обчислення, виконуване на підставі формули (1), показує, що середня швидкість  $\bar{u}$  трохи менша за середню квадратичну швидкість  $c$ . Ці дві величини зв'язані співвідношенням:

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{8}{3\pi}} \cdot c = 0,92 \cdot c.$$

Швидкість, що найчастіше трапляється, — найімовірніша швидкість  $\rho$  [див. формулу (1) і рис. 202] — теж менша середньої квадратичної швидкості і менша середньої швидкості:

$$\rho = \sqrt{\frac{2}{3}} \cdot c = 0,815 \cdot c.$$

У третьому стовпчику таблиці 11 вказані величини вільних пробігів — середні величини шляху, що його проходить молекула між двома стиканнями. Довжини вільного пробігу виражені в мільйонних частках сантиметра. В четвертому стовпчику вказано число співударень (у мільярдах), що його в середньому зазнає кожна молекула газу за 1 сек. У п'ятому стовпчику вказана тривалість середнього пробігу (в мільярдах частках секунди). В останньому, шостому, стовпчику наведено діаметри молекул в ангстремах, тобто в стомільйонних частках сантиметра ( $1\text{Å} = 10^{-8} \text{ см}$ ).

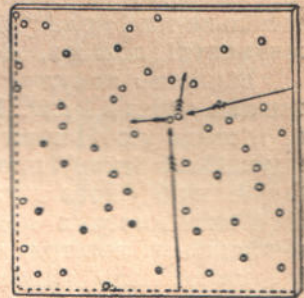


Рис. 203. Картина молекул тонкого шару газу нормальної густини (при збільшенні приблизно в мільйон разів).

Таблиця 11.

| Назва газу і хімічна формула                 | При 0° С і при тиску в 1 ат <sup>4</sup> )     |  |  |   |  | Діаметр молекули = $x \cdot 10^{-8}$ см |
|--|--|--|--|---|--|---|
|  | Середня швидкість молекули $\bar{u} = x$ м/сек | Середня квадратична швидкість молекули $c = x$ м/сек | Середній вільний пробіг = $x \cdot 10^{-6}$ см | Число співаюдаран за секунду = $x \cdot 10^9$ | Тривалість вільного пробігу = $x \cdot 10^{-10}$ сек |   |
| Водень Н <sub>2</sub> . . . . .              | 1692   | 1840   | 11,2   | 15,1  | 0,66   | 2,3                                     |
| Кисень О <sub>2</sub> . . . . .              | 425  | 461  | 6,5  | 6,55  | 1,52   | 2,9                                     |
| Азот N <sub>2</sub> . . . . .                | 454  | 493  | 6,0  | 7,55  | 1,32   | 3,1                                     |
| Аргон Ar . . . . .                           | 381  | 414  | 6,35   | 6,02  | 1,66   | 2,8                                     |
| Гелій He . . . . .                           | 1204   | 1305   | 18   | 6,9   | 1,47   | 1,9                                     |
| Вуглець II - оксид СО . . . . .              | 454  | 493  | 5,8  | 7,8   | 1,28   | 3,2                                     |
| Вуглець IV - оксид СО <sub>2</sub> . . . . . | 362  | 393  | 4  | 9,05  | 1,10   | 3,2                                     |
| Пара води Н <sub>2</sub> О . . . . .         | 566  | 615  | 4  | 14,1  | 0,71   | 2,6                                     |

Для правильного розуміння молекулярно-кінетичної теорії важливо найбільш наочно уявити собі наведені вище числа. Щоб зрозуміти добре, наскільки малі молекули і наскільки велике їх число в кожному кубічному сантиметрі повітря, Вільям Крукс радить уявити собі такий дослід.

Візьмемо ампулку (невеличку скляну герметично запаяну посудинку) ємністю якраз в 1 см<sup>3</sup>. Припустимо, що ця ампулка зовсім порожня, тобто не містить у собі повітря. Якимнебудь способом (наприклад, з допомогою індукційної іскри) проб'ємо в стінці ампулки якнайтонший отвір, а саме такий, щоб через нього за 1 сек проникало всередину ампулки по 100 мільйонів молекул повітря. Постає питання, через скільки часу ампулка наповниться повітрям до нормальної густини повітря (2,7 · 10<sup>19</sup> молекул в 1 см<sup>3</sup>), якщо наповнятиметься вона весь час зазначеним темпом. Підрахунок показує, що чекати цього моменту доведеться 9000 років<sup>1</sup>). Протягом цього величезного строку тиск повітря в ампулці буде (згідно із зрубленим припущенням) рівномірно зростати, збільшуючись на 1 мм ртутного стовпа через кожні 12 років.

Едсер зазначає, що коли взяти число цеглин, яке дорівнює числу молекул в 1 см<sup>3</sup> повітря при нормальних умовах, то, щільно вкладені, ці цеглини покрили б поверхню всієї суші земної кулі шаром висотою в 120 м, тобто висотою, яка перевищує в 4 рази висоту семиповерхового будинка.

Наведемо ще одну ілюстрацію того самого числа. Візьмемо малу краплю води об'ємом тільки в  $\frac{1}{12}$  мм<sup>3</sup> (число молекул води в такій крапліні приблизно дорівнює числу молекул повітря в 1 см<sup>3</sup> його при нормальних умовах). Уявимо собі, що нам вдалося якось відмітити всі молекули води, які містяться в цій краплі. Уявимо собі тепер, що ця крапля впала в Чорне море, і зачекаємо часу, коли вода, з якої складається крапля, рівномірно перемішається з усією водою цього найглибшого моря (середня глибина — близько 1 км, площа — приблизно 400 тис. км<sup>2</sup>). Якщо тепер зачерпнути відро води в якому завгодно місці і на якій завгодно глибині Чорного моря, то виявиться, що в кожному відрі води міститься сотня відзначених нами молекул.

§ 141. Основне рівняння кінетичної теорії газів. Виведемо дуже важливе рівняння, яке встановлює зв'язок між тиском  $p$  газу, його об'ємом  $v$  і кінетичною енергією  $\mathcal{E}$  поступного руху його молекул.

<sup>1</sup>) Значення середньої швидкості  $\bar{u}$ , середнього пробігу і діаметрів молекул взято з „Chemiker Kalender“, 1933, II Teil, S. 184. Решта величин обчислені за ними.

<sup>2</sup>) Рік має 3,15 · 10<sup>7</sup> сек :

$$\frac{2,7 \cdot 10^{19}}{100 \cdot 10^6 \cdot 3,15 \cdot 10^7} = 9000 \text{ років.}$$

Для простоти виводу вважатимемо, що оболонка, в яку вміщено газ, має форму кулі радіуса  $R$ ; проте, остаточне рівняння буде справедливе незалежно від того, яку форму має оболонка, і навіть від того, чи існує вона взагалі.

Ми зробимо таке припущення: розглядалий газ настільки розріджений або ж молекули його настільки малі, що стикання молекул відбувається не дуже часто, отже, кожна молекула може кілька разів ударитися об стінки оболонки перше, ніж вона зіткнеться з іншою молекулою. (Ми робимо це припущення теж тільки для того, щоб спростити наші міркування; його можна було б і не робити, при чому ми прийшли б до тих самих висновків, але через складніші розрахунки).

Щодо самих стикань, то ми припустимо, що вони відбуваються за законами удару цілком пружних куль.

Розглянемо рух однієї з молекул всередині посудини. Нехай маса молекули буде  $m$ , швидкість її —  $u$ . Нехай вона рухалася по лінії  $AB$  і в точці  $B$  ударилася об стінку. Рис. 204 зображає переріз сферичної посудини, зроблений через центр її  $O$  і через лінію  $AB$ . Легко зміркувати, що розглядана молекула буде рухатися в площині цього перерізу весь час, поки не зіткнеться з іншою молекулою, що шлях її буде складатися з рівних хорд  $BC$ ,  $CD$  і т. д. і що кути удару її об стінки і відбиття від стінок кожного разу матимуть ту саму величину  $\varphi$ .

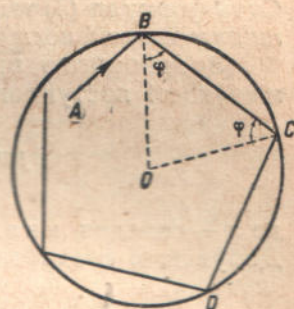


Рис. 204. До виведення основного рівняння кінетичної теорії газів.

Наше завдання — підрахувати тиск  $p$  газу, тобто ту силу, з якою молекули діють на одиницю поверхні оболонки через удари. Для цього спершу визначимо імпульс, що його передає оболонка молекулі при кожному стиканні. Цей імпульс дорівнює приростові кількості руху молекули, а через те що при ударі об стінку змінюється тільки нормальна складова кількості руху молекули, зазначений імпульс дорівнює, отже, різниці  $mu \cdot \cos \varphi - (-mu \cdot \cos \varphi) = 2mu \cdot \cos \varphi$ . На підставі третього закону Ньютона таку ж величину імпульсу передає молекула оболонці при кожному ударі. Через те що шлях, який проходить молекула за секунду, є  $u$  і через те що від одного удару об оболонку до другого молекула проходить шлях  $2R \cdot \cos \varphi$  (рівний хорді), то число ударів даної молекули за секунду дорівнюватиме  $\frac{u}{2R \cdot \cos \varphi}$ ; а тому сумарний імпульс, переданий оболонці розгляданою молекулою за секунду, буде

$$2mu \cdot \cos \varphi \frac{u}{2R \cdot \cos \varphi} = \frac{mu^2}{R}.$$

Сумарний же імпульс, передаваний оболонці за 1 сек всіма молекулами, буде  $\frac{1}{R} \Sigma mu^2$ , де підсумовування поширюється на всі молекули (різні молекули мають різну швидкість, вони можуть мати також різну масу: наш газ може являти собою сумішку газів).

Тепер легко вже знайти тиск газу. Це буде не що інше, як сумарний імпульс, одержуваний за секунду одиницею поверхні оболонки, а саме:

$$p = \frac{\Sigma mu^2}{R \cdot 4\pi R^2} = \frac{\Sigma mu^2}{4\pi R^3} = \frac{\frac{1}{3} \Sigma mu^2}{\frac{4}{3} \pi R^3} = \frac{\frac{2}{3} \cdot \Sigma \frac{mu^2}{2}}{\frac{4}{3} \pi R^3}.$$

Але  $\sum \frac{m u^2}{2}$  є кінетична енергія  $\mathcal{E}$  поступного руху молекул газу, а  $\frac{4}{3} \pi R^3$  є об'єм  $v$  газу, а тому остання формула переписеться так:

$$p = \frac{2}{3} \frac{\mathcal{E}}{v}; \quad (2)$$

це означає:

*тиск газу чисельно дорівнює двом третинам енергії поступного руху молекул, які містяться в одиниці об'єму газу.* Знайдене рівняння і є основне рівняння кінетичної теорії газів. Його можна переписати ще й так:

$$p v = \frac{2}{3} \mathcal{E}. \quad (3)$$

Суть формули (3) така: *добуток тиску на об'єм газу дорівнює двом третинам енергії поступного руху молекул газу.*

З допомогою цього рівняння легко зробити висновок про величину швидкості поступного руху молекул. Перетворимо це рівняння так:

$$p v = \frac{1}{3} \sum m u^2 = \frac{1}{3} m N \cdot \frac{1}{N} \sum u^2 = \frac{1}{3} M c^2,$$

де  $c$  — середня квадратична швидкість (§ 140), а  $M$  — маса газу. Добиваючи квадратний корінь, дістанемо:

$$c = \sqrt{\frac{3 p v}{M}}. \quad (4)$$

**§ 142. Досліди з молекулярним пучком.** В останні двадцять п'ять років придумано досліди, які дозволяють безпосередньо спостерігати рух газових молекул і швидкість цього руху.

Якщо з посудини, наповненої газом, молекули будуть крізь маленький отвір вилітати у зовсім порожній простір, то рух їх буде прямолінійний і рівномірний. Слід цього руху можна відзначити так (Дюнауйє, 1911; рис. 205): у зовсім порожньому просторі поміщують джерела молекул  $A$  (в дослідах Дюнауйє це був кусочок натрію, який у порожньому просторі давав пару);  $B_1$  і  $B_2$  — дві перегородки з круглими отворами, які виділяють конічну область, що заповнена летючими частинками. Якщо частинки дійсно поширюються прямолінійно, то на екрані  $P$  повинен утворитися наліт натрію у формі кружка. Це і спостерігалось в дійсності. Якщо на шляху молекулярного пучка помістити перепону (наприклад, дротину  $D$ ), то на екрані позначиться „тінь“ цієї перепони (на рисунку екран  $P$  зображено повернутим на  $90^\circ$  від свого справжнього положення).

Рис. 205. Молекулярні промені.

Особливо цікаво було довідатися, чи збігається швидкість молекулярного пучка з її теоретичним значенням. Відповідний дослід зробив Штерн (1920). Ідея досліду подана на рис. 206.  $V$  є посудина, в якій повітря доведено до якнайбільшого ступеня розрідження. Всередині посудини є джерело молекул  $A$  (посріблений платиновий дріт, розжарюваний елек-

тричним струмом). Частинки пари срібла з середньою швидкістю, яка відповідає температурі дроту, злітають по прямих траєкторіях в навколишній простір. З допомогою однієї або кількох перегорожок  $B$  з отворами відокремлюється молекулярний пучок, що розширяється; цей пучок дає срібний наліт на пластинці  $P$  (частинки срібла вже при кімнатній температурі мають властивість, попадаючи на скло, прилипати до нього). Отворами у перегородках надано такої форми, щоб утворювана пляма мала вигляд прямої риски. Якщо обертати весь прилад навколо перпендикулярної до напрямку молекулярного пучка (і перпендикулярної також до площини рисунка) осі, яка проходить через  $A$ , то срібна пляма на скляній пластинці  $P$  трохи зміститься в напрямі, протилежному напрямові обертання. Справді, поки молекули срібла летять від  $A$  до пластинки  $P$ , пластинка встигає зсунутися на якусь віддаль, отже і слід, що його залишають молекули, лежатиме на такій самій віддалі від попереднього сліду.

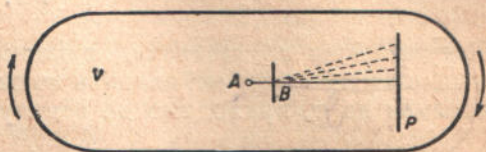


Рис. 206. Схема дослідів Штерна.

Нехай  $l$  — віддаль від  $A$  до  $P$ ; час, протягом якого пролетить від

$A$  до  $P$  молекула, яка має швидкість  $u$ , буде  $t = \frac{l}{u}$ . При  $\nu$  оборотах прилада за секунду шлях, пройдений пластинкою за час  $t$ , буде:

$$s = 2\pi l \cdot \nu t = 2\pi \frac{l^2 \nu}{u}$$

При  $\nu = 50 \text{ сек}^{-1}$ ,  $l = 10 \text{ см}$ ,  $u = 500 \text{ м/сек}$  було б  $s = 6 \text{ мм}$ .

Швидкості молекул розподіляються за законом Максвелла (§ 139), отже, і значення  $s$  будуть мати певний „розподіл“, в результаті чого пляма  $s$  є трохи розмитою. Можна було б, навпаки, з розподілу густоти нальоту вивести закон розподілу молекулярних швидкостей.

§ Закон Дальтона. Нехай в об'ємі  $v$  є сумішка газів 1, 2, 3 і т. д. Тиск  $p$  газової сумішки є сумарний результат ударів всіх молекул сумішки; отже, можна написати:

$$p = p_1 + p_2 + p_3 + \dots, \quad (5)$$

де  $p_1, p_2, p_3$  і т. д. є тиски, що їх роблять молекули кожної компоненти<sup>1)</sup> зокрема.

Закон Дальтона полягає в тому, що тиск кожної компоненти має таку величину, ніби розглядана компонента заповнювала об'єм одна, тобто ніби інших компонент не було.

Тиски  $p_1, p_2, p_3$  і т. д. називаються парціальними<sup>2)</sup> тисками.

Закон Дальтона випливає з основного рівняння кінетичної теорії газів (§ 141, рівняння 2). Дійсно, енергія поступного руху молекул сумішки газів (оскільки припускається, що між молекулами нема помітних сил взаємодіяння) дорівнює сумі енергій газів, які входять до складу сумішки:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 + \dots$$

Для сумішки в цілому справедливе рівняння

$$pv = \frac{2}{3} \varepsilon.$$

<sup>1)</sup> Компонентою (від латинського *compono* — складаю) називають хемічно індивідуальну складову частину сумішки.

<sup>2)</sup> Парціальний (від латинського *pars* — частина) — окремий, частковий.

Те саме рівняння справедливе, звичайно, і для кожного газу, взятого окремо; якщо кожний з цих газів ми візьмемо в тій кількості, в якій цей газ входить до складу сумішки, при тому самому властивому йому значенні енергії  $\varepsilon_1$  або  $\varepsilon_2$  і т. д. і дамо йому змогу займати об'єм  $v$ , то ми зможемо написати таку систему рівнянь:

$$p_1 v = \frac{2}{3} \varepsilon_1$$

$$p_2 v = \frac{2}{3} \varepsilon_2$$

і т. д.

Підсумувавши ці рівняння, використавши написану вище рівність для суми енергій газів, які входять до складу сумішки, і скоротивши одержані рівняння на  $v$ , приходимо до закону Дальтона:

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

§ 144. Вагомість газів з погляду молекулярно-кінетичної теорії. В кожний даний момент тільки незначна частина молекул газу дотикається до стінок і дна посудини; вага решти молекул у цей момент не може передатися дну посудини, бо нема сил взаємодіяння. Виникає запитання: як же виходить, що, хоч більша частина молекул у кожний даний момент безпосередньо і не впливає на рівновагу терезів, все ж вага газу дорівнює сумарній вазі всіх його молекул?

„Вагою“ газу ми називаємо надвишкову силу тиску його на дно посудини у порівнянні з тиском, який газ робить на верхні стінки посудини. Цей надвишковий тиск виникає в наслідок прискорення, що його набувають молекули газу під час руху в полі тяжіння. Для простоти міркування уявимо собі, що всередині кубічного ящика, дві основи якого горизонтальні, рухається одна молекула газу. Мислено розкладемо векторіально швидкість молекули на три взаємно перпендикулярні складові: на одну вертикальну (позначимо її через  $u$ ) і на дві розміщені в горизонтальній площині. Ці останні для нас нецікаві: вони зумовлюють тиск молекули на бічні стінки посудини, і поле тяжіння на них не впливає. Коли молекула ударяється об верхню або нижню стінку, її вертикальна складова швидкості змінює знак на супротивний, і, отже, імпульс кожного удару, рівний геометричній зміні кількості руху, дорівнює  $mu - (-mu) = 2mu$ . Позначимо вертикальну складову швидкості молекули поблизу верхньої стінки посудини через  $u_1$  і поблизу нижньої стінки через  $u_2$ . Тоді в наслідок кожного пробігу молекули від верхньої стінки до нижньої виникає різниця тисків на ці стінки, яка дорівнює  $2mu_2 - 2mu_1$ .

Нехай  $t$  є час пробігу молекули від верхньої стінки до нижньої і  $n$  — число ударів молекули в кожную з цих стінок за секунду. Через те що удар у кожную з цих стінок, наприклад, у верхню, відбувається через проміжок часу, рівний  $2t$ , то очевидно:  $n = 1/2t$ .

Тиск, що його зазнає нижня стінка, дорівнює  $2mu_2n$ , тиск на верхню стінку дорівнює  $2mu_1n$ , різниця їх:

$$p_2 - p_1 = 2m(u_2 - u_1)n = m \frac{u_2 - u_1}{t}$$

Але, якщо  $g$  є прискорення сили тяжіння, то очевидно, що

$$u_2 = u_1 + gt,$$

звідки

$$p_2 - p_1 = mg.$$

Отже, кожна молекула газу робить надвишковий тиск на дно посудини порівняно з тиском на верхню стінку посудини, який дорівнює вазі цієї молекули.

Наведені міркування примушують поставити питання: якщо кожна молекула газу під час свого руху згори вниз набуває деякого прискорення, то чи не означає це, що температурна рівновага газу в полі тяжіння характеризуватиметься неоднаковим значенням середньої швидкості молекул у верхніх і нижніх шарах газу? На перший погляд може видатися, що середня швидкість внизу буде більша, ніж у верхніх шарах. Це, проте, не так. Справа в тому, що поле тяжіння впливає не тільки на вертикальну складову швидкості молекул, але також і на розподіл густоти молекул. При температурній рівновазі в газу, що знаходиться в полі тяжіння, густина змінюється з висотою за барометричним законом. Кількість молекул в одиниці об'єму, що мають якусь швидкість  $u$ , в нижніх шарах газу більша, ніж у верхніх. Тому, як показує точний розрахунок, середнє значення швидкості у верхніх і в нижніх шарах однакове. Наприклад, якщо в якомуньбудь місті число жителів певного віку вдвоє більше числа жителів того самого віку в іншому місті і це співвідношення має місце для всіх віків, то середній вік жителів в обох містах все ж таки однаковий.

Для правильного розуміння зачепленої вище проблеми, яку перший розглянув Максвелл (вона відома під назвою „парадокса Максвелла“), важливо зрозуміти, що барометрична зміна тиску і зміна, що її робить поле, вертикальної складової швидкості молекул ідеального газу — це два способи виразу одного і того ж факту. Різниця тисків, що її робить поле тяжіння, в двох розміщених один над одним горизонтальних шарах газу, спричиняється зміною вертикальної складової швидкості молекул, які рухаються з верхнього шару в нижній і з нижнього в верхній. З цієї ж причини відбувається ущільнення нижніх шарів газу, і цим забезпечується рівність середніх швидкостей.

Ми бачимо, таким чином, що з однаковим правом вагомисть газів можна розглядати або як наслідок прискорення молекул під час їх руху вниз, або як вияв барометричної різниці тисків.

**§ 145. Закон Авогадро. Граммоль.** Граммолекулою, граммолем (скорочено *г-моль*) або просто молям називають кількість речовини, що містить таке число грамів, яке дорівнює молекулярній вазі цієї речовини<sup>1)</sup>. Наприклад, граммоль кисню дорівнює 32 г кисню.

Легко зміркувати, що моль якої завгодно речовини містить те саме число молекул. Це число дорівнює  $6,06 \cdot 10^{23}$ ; воно називається числом Авогадро.

Закон Авогадро (що, подібно до інших газових законів, є точним для ідеальних газів і наближеним для реальних) полягає в тому, що *в рівних об'ємах двох газів міститься однакове число молекул, якщо ці гази перебувають при однаковій температурі й однаковому тиску.*

Звідси виходить, що при певній температурі і певному тиску *моль якого завгодно газу буде займати той самий об'єм.* Так, при  $0^\circ \text{C}$  і при тиску 760 мм граммоль якого завгодно газу займає 22,41 л.

**§ 146. Виведення рівняння Клапейрона з законів Бойля і Ге-Люсака.** Відомо, що розріджені гази підлягають законам Бойля і Ге-Люсака. Закон Бойля полягає в тому, що при ізотермічному стиску газу тиск змінюється обернено пропорціонально об'ємові. Отже, при  $t = \text{const}$

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

<sup>1)</sup> Молекулярною вагою речовини називають відношення маси молекули цієї речовини до однієї шістнадцятої частки маси молекули кисню. (Звідси видно, що молекулярна вага є число абстрактне).

Згідно з законом Ге-Люсака нагрівання газу на  $1^\circ\text{C}$  при постійному тиску спричинює його розширення на  $\frac{1}{273,1}$  частину того об'єму, який він займає при  $0^\circ\text{C}$  і при тому ж незмінному тиску.

Отже, якщо  $v'_0$  є об'єм, що його займає газ при  $0^\circ\text{C}$  і при тиску  $p$ , а  $v$  є об'єм, що його займає цей газ при  $t^\circ\text{C}$  і при тому ж тиску  $p$ , то

$$v - v'_0 = \frac{v'_0}{273,1} t.$$

Умовимося зображати „стан“ газу точкою на діаграмі  $p, v$  (координати будьякої точки на цій діаграмі показують числові значення тиску  $p$  і об'єму  $v$  або 1 моля газу; на рис. 207 нанесені лінії, для кожної з яких  $pv = \text{const}$ ; це ізо терми газу<sup>1)</sup>).

Уявимо собі, що газ був узятий в якомусь довільно вибраному стані  $C$ , при якому його температура є  $t$ , тиск  $p$  і зайнятий ним об'єм  $v$ . Охолодимо його до  $0^\circ\text{C}$ , не змінюючи тиску  $p$  (рис. 208). На підставі закону Ге-Люсака можна написати, що

$$v = \frac{v'_0}{273,1} (t + 273,1).$$

Тепер, підтримуючи температуру на  $0^\circ\text{C}$ , будемо стискати газ або, якщо потрібно, надамо йому можливості розширяться доти, поки його тиск не стане рівним одній фізичній атмосфері. Цей тиск позначимо через  $p_0$ , а об'єм, що його в результаті займе газ (при  $p_0 = 1 \text{ ат}$  і  $0^\circ\text{C}$ ), — через  $v_0$ . На підставі закону Бойля:

$$pv'_0 = p_0 v_0.$$

Помножаючи почленно першу рівність на другу і скорочуючи на  $v'_0$ , дістанемо:

$$pv = \frac{p_0 v_0}{273,1} (t + 273,1). \quad (6)$$

Це рівняння відоме під назвою рівняння Клапейрона. Температура  $T = t + 273,1$  має назву абсолютної температури (докладніше про абсолютну температуру буде сказано

в §§ 149 і 217). Сталу величину  $\frac{p_0 v_0}{273,1}$  називають *газовою константою*.

§ 147. Універсальна газова стала. Граммоллекула якого завгодно газу при  $0^\circ\text{C}$  і  $p = 1 \text{ ат}$  займає об'єм, що дорівнює 22,41 л (§ 145). Отже, числове значення газової константи  $\frac{p_0 v_0}{273,1}$  для всіх газів, взятих у кіль-

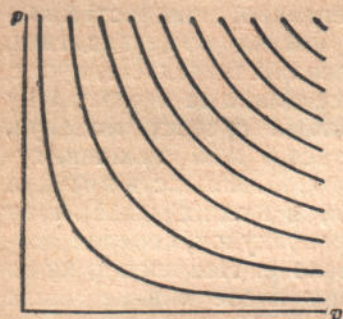


Рис. 207. Ізо терми газу за законом Бойля.

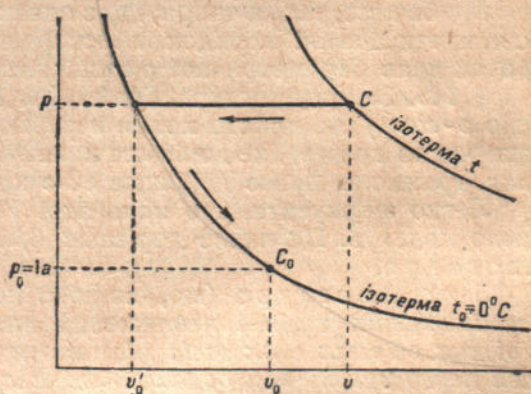


Рис. 208. Діаграма, яка пояснює виведення рівняння Клапейрона з закону Бойля і Ге-Люсака.

<sup>1)</sup> Ці лінії являють собою гіперболи. Чим вища температура, тим більше значення має добуток  $pv$  і тим далі від початку координат розміщена відповідна ізо терма (рівняння 6).



кості однієї граммамолекули, має бути однакове, незалежно від їх хемічної природи.

Газову константу для 1 моля газу звичайно позначають літерою  $R$  і називають *універсальною газовою сталою* :

$$R = \frac{p_0 v_0}{273,1}, \text{ де } p_0 = 1 \text{ ат і } v_0 = 22,41 \text{ л.}$$

Якщо в об'ємі  $v$  (а, значить, і  $v_0$ ) міститься не 1 моль газу, а  $\nu$  молів, то очевидно:

$$p\nu = \nu RT. \tag{7}$$

Числове значення універсальної газової сталої залежить від того, в яких одиницях виміряні величини  $p$  і  $v$ , що стоять у лівій частині рівняння Клапейрона. Наприклад, якщо тиск вимірювати в  $\text{кг}^*/\text{см}^2$  і об'єм у  $\text{см}^3$ , то  $p_0 = 1,033 \text{ кг}^*/\text{см}^2$  і  $v_0 = 22\,410 \text{ см}^3$ ; звідси:

$$R = \frac{1,033 \cdot 22\,410}{273,1} = 84,80 \frac{\text{кілограмсантиметр}}{\text{градус} \cdot \text{г} \cdot \text{моль}}.$$

Нижче дано значення газової сталої, вираженої в різних часто вживаних одиницях.

Коли газова стала входить у формулу, всі члени якої виражені в калоричних одиницях енергії, то й газова стала повинна бути виражена в калоріях; наближено  $R \approx 2 \frac{\text{м. кал}}{\text{градус} \cdot \text{г} \cdot \text{моль}}$ ; точніше:

в калоріях; наближено  $R \approx 2 \frac{\text{м. кал}}{\text{градус} \cdot \text{г} \cdot \text{моль}}$ ; точніше:

$$R = 1,987 \frac{\text{м. кал}}{\text{градус} \cdot \text{г} \cdot \text{моль}}.$$

Таблиця 12.

| Одиниці, в яких виміряно тиск     | Одиниці, в яких виміряно об'єм газу | «Нормальний» тиск $p_0$ , виражений в одиницях, зазначених у першому стовпчику | Об'єм $v_0$ 1 г-моля газу при нормальних умовах, виражений в одиницях, зазначених у другому стовпчику | Числове значення універсальної газової сталої $R = \frac{p_0 v_0}{273,1}$                                   |
|-----------------------------------|-------------------------------------|--|---|---|
| $\frac{\text{дина}}{\text{см}^2}$ | $\text{см}^3$                       | 1 013 250  | 22 410  | $8,315 \cdot 10^7 \frac{\text{ерг}}{\text{градус} \cdot \text{г} \cdot \text{моль}}$                        |
| $\frac{\text{кг}^*}{\text{см}^2}$ | $\text{см}^3$                       | 1,0333   | 22 410  | $84,80 \frac{\text{кілограмсантиметр}}{\text{градус} \cdot \text{г} \cdot \text{моль}}$                     |
| $\frac{\text{кг}^*}{\text{м}^2}$  | $\text{м}^3$                        | 10 333   | 0,02241   | $0,848 \frac{\text{кілограмметр}}{\text{градус} \cdot \text{г} \cdot \text{моль}}$                          |
| <i>ат</i>                         | $\text{см}^3$                       | 1  | 22 410  | $82,06 \frac{\text{атмосферсантиметр}^3}{\text{градус} \cdot \text{г} \cdot \text{моль}}$                   |
| <i>ат</i>                         | <i>л</i>                            | 1  | 22,41   | $0,08206 \frac{\text{атмосфералітр}}{\text{градус} \cdot \text{г} \cdot \text{моль}}$                       |
| <i>мм ртутного стовпа</i>         | $\text{см}^3$                       | 760  | 22 410  | $6,237 \cdot 10^4 \frac{\text{мм ртуті} \cdot \text{см}^3}{\text{градус} \cdot \text{г} \cdot \text{моль}}$ |

§ 148. Питома (характеристична) газова стала. В технічних розрахунках часто користуються рівнянням Клапейрона, написаним для 1 кг газу. Якщо будемо розуміти під  $v$  — об'єм, зайнятий 1 кг газу, то величина  $\nu$  в формулі (7) буде означати число молів, які містяться в 1 кг

газу. Через те що моль становить  $M$  грамів (де  $M$  — молекулярна вага газу), очевидно, в 1 г газу міститься  $\frac{1}{M}$  часток моля і, отже, в 1 кг газу міститься  $\frac{1000}{M}$  молів. Отже:

$$pv = VT, \text{ де } V = \frac{1000}{M} R.$$

Сталу величину  $V$ , яка входить у це рівняння Клапейрона, написано для 1 кг газу, називають питомою (або характеристичною) газовою сталою.

Через те що  $x$  кілограмів газу займає об'єм у  $x$  разів більший, ніж 1 кг газу, взятий при тих самих термічних умовах, то очевидно, що в загальному випадку, коли  $v$  означає об'єм  $x$  кілограмів газу, рівняння Клапейрона треба писати так:

$$pv = xVT. \quad (8)$$

Питома (характеристична) газова стала  $V = \frac{1000}{M} R$  легко може бути обчислена з універсальної газової сталої  $R$ , якщо відома молекулярна вага газу  $M$ . Але всі реальні гази тією або іншою мірою (і при цьому неоднаково) відхиляються від закону Авогадро (§ 145); отже, при точніших розрахунках користуються характеристичними газовими сталими, здобутими не з універсальної газової сталої, а обчисленими безпосередньо з густини газів при нормальних умовах за формулою<sup>1)</sup>:  $V = \frac{p_0 v_0}{273,1}$ , де  $p_0 = 1 \text{ ат}$  і  $v_0$  — об'єм 1 кг газу при нормальних умовах.

В таблиці 13 наведено значення характеристичних газових сталих  $V$  для випадку, коли тиск у рівнянні Клапейрона (8) виражено в  $\text{кг}^*/\text{м}^2$  і об'єм виражено в  $\text{м}^3$ .

Таблиця 13.

| Речовина                       | Хемічна формула                 | Характеристична газова стала<br>$V = \frac{\text{кілограмметр}}{\text{градус} \cdot \text{кілограм}}$ |
|--------------------------------|---------------------------------|---|
| Повітря . . . . .              | —                               | 29,27   |
| Водень . . . . .               | H <sub>2</sub>                  | 422,6   |
| Кисень . . . . .               | O <sub>2</sub>                  | 26,47   |
| Азот . . . . .                 | N <sub>2</sub>                  | 30,13   |
| АзотII - оксид . . . . .       | NO                              | 28,19   |
| АзотI - оксид . . . . .        | N <sub>2</sub> O                | 19,20   |
| ВуглецьII - оксид . . . . .    | CO                              | 39,26   |
| ВуглецьIV - оксид . . . . .    | CO <sub>2</sub>                 | 19,14   |
| Сульфит - ангідрид . . . . .   | SO <sub>2</sub>                 | 13,15   |
| Метан (болотний газ) . . . . . | CH <sub>4</sub>                 | 52,95   |
| Етилен . . . . .               | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>   | 30,26   |
| Пара води . . . . .            | H <sub>2</sub> O                | 47,06   |
| Пара спирту . . . . .          | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O | 18,42   |
| Пара бензолу . . . . .         | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>   | 10,86   |

<sup>1)</sup> Для газів, які і навіть при невеликому стиску виявляють помітне відхилення від рівняння Клапейрона, характеристичну сталу обчислюють особливим методом графічної екстраполяції.

§ 149. Молекулярно-кінетичне розуміння абсолютної температури. Основне рівняння кінетичної теорії газів (§ 141) було нами виведене для найзагальнішого випадку, тобто для якої завгодно сумішки газів. Тепер ми спинимося на газі хемічно індивідуальному, всі молекули якого мають ту саму масу  $m$ . Напишемо основне рівняння для 1 г-моля розгляданого газу:

$$pV = \frac{2}{3} \varepsilon.$$

Тут

$$\varepsilon = \frac{1}{2} \cdot \Sigma mv^2$$

є енергія поступного руху молекул, які містяться в 1 г-молі газу.

З другого боку, ми знайшли рівняння Клапейрона для 1 г-моля газу:

$$pV = RT.$$

Зіставлення обох рівнянь дає:

$$\varepsilon = \frac{3}{2} RT.$$

Поділимо обидві частини цієї рівності на число молекул в 1 г-молі, тобто на  $N = 6,06 \cdot 10^{23}$ ; при цьому в лівій частині буде середня енергія поступного руху однієї молекули:

$$\frac{\varepsilon}{N} = \frac{3}{2} kT, \text{ де } k = \frac{R}{N} = 1,37 \cdot 10^{-16} \frac{\text{erg}}{\text{градус}}.$$

Коефіцієнт пропорціональності  $k$ , що є універсальною газовою сталою, „віднесеною до однієї молекули“, має назву сталої Больцмана.

Ми бачимо, що абсолютна температура  $T$  газу лише сталим множителем  $\frac{3}{2} k$ , спільним для всіх газів, відрізняється від середньої енергії поступного руху однієї молекули. Можна сказати, що мірою абсолютної температури є середня енергія поступного руху газової молекули. Можна повторити ці міркування для газової сумішки; середня енергія поступного руху однієї молекули знову таки буде дорівнювати  $\frac{3}{2} kT$ .

Із сказаного випливає наочне уявлення про „абсолютний нуль“ температури. Абсолютний нуль (що відповідає  $-273,1^\circ \text{C}$ ) є та температура, при якій поступні рухи молекул завмирають.

§ 150. Поняття про число степенів вільності. Під числом степенів вільності розуміють число незалежних рухів (або, що те саме, число координат, які визначають положення тіла або частинки в просторі). В одноатомних газів, тобто таких, молекула яких містить лише один атом (такими є аргон, гелій, пара металів), кожна молекула може мати три незалежних рухи вздовж трьох взаємно перпендикулярних координатних осей; отже, вона має три степені вільності. Молекула двоатомного газу (сюди належать: водень  $\text{H}_2$ , азот  $\text{N}_2$ , кисень  $\text{O}_2$ , вуглець II-оксид  $\text{CO}$  та ін.) має п'ять степенів вільності, бо, крім трьох поступних рухів, вона може мати ще два обертальні рухи навколо двох взаємно перпендикулярних осей, які утворюють прями кут з лінією, що сполучає обидва атоми. Обертання двоатомної молекули навколо цієї останньої лінії не треба брати до уваги. Формально воно не повинне

братися до уваги тому, що при обертанні навколо цієї осі, що є віссю симетрії, положення молекули в просторі, визначуване її геометричним обрисом, не змінюється; з фізичного ж погляду воно не повинне братися до уваги тому, що через малий момент інерції енергія обертального руху молекули навколо цієї осі мала. З цієї ж причини при визначенні числа степенів вільності молекули одноатомного газу не беруть до уваги її обертальних рухів.

Молекули триатомного газу (якщо центри трьох атомів не розміщені на одній прямій) мають шість степенів вільності: з них три степені поступного руху і три степені обертального руху. Ці ж шість степенів вільності властиві всякій молекулі, яка містить більш ніж три атоми.

Якщо двоатомна або взагалі багатоатомна молекула летить з особливою великою швидкістю, то при стиканні вона має шанс зазнати сильного удару, в наслідок чого атоми, які входять до її складу, починають коливатися біля своїх середніх положень. Цим створюються нові степені вільності. Зрозуміло, що з підвищенням температури число молекул, які дістали такі додаткові степені вільності, буде збільшуватися.

**§ 151. Закон рівномірного розподілу енергії.** Максвелл встановив закон рівномірного розподілу енергії по степенях вільності.

На кожний степінь вільності (незалежно від характеру руху і незалежно від хемічної природи речовини) припадає в середньому цілком певна енергія  $\epsilon$ , яка пропорціональна абсолютній температурі тіла. Коефіцієнтом пропорціональності служить половина больцманівської сталої (§ 149). Отже:

$$\epsilon = \frac{1}{2} kT. \quad (9)$$

Через те що молекула якого завгодно газу має три поступних степені вільності, із закону Максвелла випливає, що середня енергія поступного руху молекули якого завгодно газу дорівнює  $\frac{3}{2} kT$ ; цей результат ми знайшли в § 149, виходячи з основного рівняння кінетичної теорії газів і з газових законів.

**§ 152. Внутрішня енергія ідеального газу.** Позначимо літерою  $i$  число степенів вільності однієї молекули. Для одноатомного газу  $i=3$ , для двоатомного  $i=5$  і для триатомного  $i=6$ . Якщо не брати до уваги внутрішньоатомну енергію (§ 138), то на підставі закону Максвелла легко вивести вираз внутрішньої енергії  $U$  одного грамма ідеального газу (де молекули не зазнають дії інших сил, крім сил удару при стиканнях):

$$U = N \cdot i \cdot \frac{1}{2} kT = \frac{i}{2} \cdot NkT = \frac{i}{2} RT;$$

тут  $R$  — універсальна газова стала. Якщо умовимось вимірювати внутрішню енергію в калоріях, то треба взяти  $R \approx 2$  (§ 147); ми будемо мати:

$$U = iT \frac{\text{кал}}{2 \cdot \text{моль}}. \quad (10)$$

**§ 153. Теплоємності  $C_v$  і  $C_p$  ідеального газу.** Якщо температура  $T$  газу підвищиться на  $1^\circ$ , то, як легко бачити з останньої формули, внутрішня енергія одного грамма збільшиться на  $i$  калорій. Цей результат надзвичайно важливий.

Уявимо собі, що ми нагріваємо газ при незмінному об'ємі. Тоді вся надавана газові теплота піде на збільшення його внутрішньої енергії. Ми бачимо, що для нагрівання одного моля газу на  $1^\circ$  при сталому об'ємі треба витратити  $i$  калорій. Отже:

для одноатомного газу  $C_v = 3$  м. кал на 1 г-моль,  
 для двоатомного газу  $C_v = 5$  м. кал на 1 г-моль,  
 для багатоатомного газу  $C_v = 6$  м. кал на 1 г-моль.

Цей висновок теорії Максвелла близько відповідає дійсності, якщо його застосовувати до слабо стиснутих газів, які перебувають при температурах не дуже низьких і не надмірно високих. При високих температурах не тільки з'являються коливні степені вільності, але настає дисоціація<sup>1)</sup> газу, тобто деякі молекули розпадаються на дві або на більше число дрібніших молекул; залежність теплоємності від температури в наслідок цього ускладнюється.

Із зазначеного вище впливає такий дуже важливий вираз внутрішньої енергії одного моля ідеального газу:

$$U = C_v T. \quad (11)$$

Якщо робити розрахунок не на один моль, а на один грам, то матимемо аналогічну формулу

$$U_{1g} = c_v T, \quad (12)$$

де  $c_v$  — „грамова“ (питома) теплоємність при незмінному об'ємі.

Якщо нагрівати газ при незмінному тиску, то підвищенню температури одного моля на  $1^\circ$  знову таки буде відповідати збільшення внутрішньої енергії  $U$  на  $i$  калорій; але, крім того, газ, який розширюється, виконає роботу проти зовнішнього тиску, яка дорівнює  $p \cdot \Delta v$ , де  $\Delta v$  є приріст мольного об'єму  $v$  при нагріванні на  $1^\circ$  (див. § 223).

Для обчислення роботи  $p \cdot \Delta v$  напишемо два рази рівняння Клапейрона:

$$p v = R T, \\ p (v + \Delta v) = R (T + 1^\circ).$$

Віднімаючи перше рівняння від другого, дістанемо  $p \cdot \Delta v = R$ . Для виконання цієї роботи буде потрібна додаткова витрата тепла в кількості 2 кал. Повна витрата тепла, що дорівнює  $i + 2$  кал, або, що те саме,  $C_v + 2$  кал, має назву *граммолекулярної теплоємності газу при постійному тиску* і позначається через  $C_p$ . Отже<sup>2)</sup>:

$$C_p = C_v + 2 \frac{\text{кал}}{\text{градус} \cdot \text{г-моль}}. \quad (13)$$

З цієї формули легко обчислити для різних газів  $C_p$ , а також відношення  $\frac{C_p}{C_v}$ , що відіграє досить важливу роль у багатьох термодинамічних розрахунках. Дістанемо:

Таблиця 14.

| Г а з                 | $C_p$ | $\frac{C_p}{C_v}$ |
|-----------------------|-------|-------------------|
| Одноатомний . . . . . | 5     | 1,67              |
| Двоатомний . . . . .  | 7     | 1,4               |
| Триатомний . . . . .  | 8     | 1,3               |

<sup>1)</sup> Від латинського dissociatio — роз'єднання.

<sup>2)</sup> Для теплоємностей, розрахованих на 1 г газу, очевидно, буде існувати аналогічне співвідношення:

$$c_p - c_v = \frac{R}{M}.$$

де  $\frac{R}{M}$  — питома газова стала (на 1 г).

§ 154. Внутрішній, або молекулярний, тиск. Потенціальна енергія молекул. Поки молекули газу перебувають одна від однієї на віддалях, які перевищують приблизно одну десятимільйонну частку сантиметра ( $10^{-7}$  см), між ними не помічається притягальних сил; але якщо при ущільненні газу середня віддаль сусідніх молекул стане менша, ніж  $10^{-7}$  см, то між цими молекулами виявляється взаємне притягання. Розглянемо ефект цього притягання.

Уявимо всередині газу площинку в  $1 \text{ см}^2$ . Зовнішній тиск  $p$  передається на цю площинку згідно з законом Паскаля; отже, на площинку діє по нормалі сила, яка чисельно дорівнює  $p$ . Але це ще не є повна сила, що діє на нашу площинку. Нехай  $ABCD = 1 \text{ см}^2$  (рис. 209) буде нашою площинкою; уявимо на ній як на основі дві прями призми, при чому висота кожної призми дорівнює  $10^{-7}$  см; молекули, які містяться всередині однієї призми, притягують до себе молекули, які містяться всередині другої призми. Внаслідок такого притягання виникає рівнодійна сила, що нормальна до площинки  $ABCD$  і посилює собою гідростатичний тиск  $p$ .

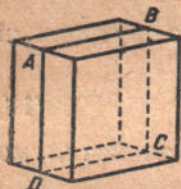


Рис. 209.

Уявимо собі, що число молекул в одному з призматичних об'ємів збільшилося вдвоє, і тут замість кожної окремої молекули стало дві таких самих молекули; ясно, що в цьому разі і рівнодійна сила, прикладена до площинки  $ABCD$ , збільшиться вдвоє. Якщо ж кількість молекул подвоїться не в одному тільки, а в обох призматичних об'ємах, то рівнодійна сила на площинку  $ABCD$  повинна буде збільшитися в чотири рази. Звідси виходить: сила, зумовлена зчепленням молекул газоподібного середовища і діюча на одиничну площинку всередині середовища як деякий тиск, пропорціональна квадратові густини середовища або, інакше сказати, обернено пропорціональна квадратові питомого об'єму середовища. Цю силу називають внутрішнім тиском, або молекулярним тиском. Його математичний вираз буде  $\frac{a}{v^2}$ , де  $a$  — стала для даного газу величина.

Взаємним притяганням молекул зумовлюється наявність запасу потенціальної енергії в газі. Ми можемо знайти математичний вираз цієї потенціальної енергії, виходячи з того, що робота сил внутрішнього тиску дорівнює убутковій потенціальної енергії<sup>1)</sup>:

$$d\Pi = \frac{a}{v^2} dv,$$

звідки

$$\Pi = \int \frac{a}{v^2} dv = -\frac{a}{v} + \text{const.} \quad (14)$$

Умовимося вважати, що молекулярно-потенціальна енергія дорівнює нулеві, якщо газ приведений до стану нескінченної розпорошеності молекул у просторі; це означає, що для  $v = \infty$  ми вважаємо  $\Pi = 0$ ; тоді для всякого скінченного об'єму молекулярно-потенціальна енергія  $\Pi$  є величина від'ємна, що дорівнює  $-\frac{a}{v}$ .

1) Величина  $a/v^2$  являє собою силу, яка діє на площинку в  $1 \text{ см}^2$ . Сила  $F$ , що діє на площу  $S$ , дорівнює  $\frac{a}{v^2} \cdot S$ . Коли відбувається зміна об'єму на  $dv$ , то можна уявити собі, що площинка  $S$  переміщується на віддаль  $dl$ , а саме на таку віддаль, що  $dv = Sdl$ . При цьому виконується робота  $Fdl = \frac{a}{v^2} Sdl = \frac{a}{v^2} dv$ .

§ 155. Внутрішня енергія реального газу. Для такого газу, молекули якого взаємно притягаються, як це було описано в попередньому параграфі, внутрішня енергія  $U$  буде виражатися сумою двох членів:

$$U = C_v T - \frac{a}{v}. \quad (15)$$

Тут перший член  $C_v T$  той самий, як і для ідеального газу; він виражає собою молекулярно-кінетичну енергію (якщо нема коливних степенів вільності); другий член  $\left(-\frac{a}{v}\right)$  виражає молекулярно-потенціальну енергію. Перший член значно більший другого.

Отже, для реального газу внутрішня енергія є функція температури і питомого об'єму, тоді як для ідеального газу вона є функцією самої тільки температури.

§ 156. Рівняння Ван-дер-Ваальса. Розглянемо питання, як треба змінити рівняння Клапейрона  $pv = RT$ , щоб дістати рівняння стану реального газу, тобто такого газу, де між молекулами діють сили зчеплення і де молекули мають скінченний об'єм.

1. Перша поправка буде полягати в тому, що на місце тиску  $p$  з причин, зазначених у § 154, стане сума зовнішнього і внутрішнього тисків  $p + \frac{a}{v^2}$ . Рівняння стану набуває вигляду:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)v = RT. \quad (16)$$

Можна мотивувати цю поправку ще й так. Тиск  $p$  газу на оболонку є результат двох протилежних ефектів: з одного боку, відштовхних сил між молекулами (що виявляються при стиканнях), з другого боку — сил взаємного притягання молекул. Перший ефект вимірюється членом  $\frac{RT}{v}$  (це впливає з молекулярно-кінетичної теорії), другий — членом  $\frac{a}{v^2}$ . Тиск  $p$  дорівнює різниці обох ефектів:

$$p = \frac{RT}{v} - \frac{a}{v^2}, \quad (17)$$

що збігається з (16).

2. Друга поправка, яку треба зробити в рівнянні Клапейрона  $pv = RT$ , для того, щоб перейти до рівняння Ваальса, полягає в заміні множника  $v$  виразом  $v - b$ , де  $b$  — ще одна стала, характерна для даного газу. Отже, рівняння стану Ваальса матиме вигляд:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT. \quad (18)$$

Вияснимо суть величини  $b$ . Для цього зіставимо рівняння Ваальса з рівнянням Клапейрона. Якщо в останньому рівнянні вважатимемо  $p \rightarrow \infty$ <sup>1)</sup>, то звідси буде виходити, що  $v \rightarrow 0$ , тобто нескінченно великим тиском можна перетворити об'єм (ідеального) газу на нуль; звідси впливає необхідність припущення, що молекули ідеального газу не займають простору, тобто є точками. Насправді, звичайно, молекули займають якийсь об'єм; а тому природною є думка, що необмеженим збільшенням зовнішнього тиску можна добитися перетворення на нуль не всього об'єму тіла,

<sup>1)</sup> Треба читати: „ $p$  прямує до нескінченності“.

а лише тієї частини об'єму, яка не зайнята молекулами. Якщо в рівнянні Ваальса вважатимемо  $p \rightarrow \infty$ , то повинно бути  $(v-b) \rightarrow 0$ ; отже, різницю  $v-b$  треба розглядати як об'єм, вільний від молекул, а  $b$  — як об'єм, зайнятий молекулами.

Слід відзначити, що рівняння Клапейрона являє собою граничний випадок рівняння Ван-дер-Ваальса при  $v$ , яке необмежено збільшується.

На рис. 210 подана група ізотерм, побудованих за рівнянням Ваальса. Чим вище розміщена ізотерма, тим вища температура, яка їй відповідає.

Ізотерми Ваальса, що відповідають більш високим температурам, подібні до гіперболічних ізотерм ідеального газу; ізотерми ж, які відповідають температурам більш низьким, мають у середній частині характерний хвилеподібний згин. Між ізотермами обох цих типів є одна, середня частина якої майже горизонтальна (4 на рисунку); ця ізотерма називається критичною ізотермою, а її температура — критичною температурою.

З фізичним поясненням цих фактів ми ще зустрінемося.

§ 157. Процес паротворення. Пара насичена і перегріта. Критична точка. Розглянемо процес поступового нагрівання рідини і перетворення її на пару.

I. Нехай ми маємо 1 кг чистої води, яка не містить повітря. Нехай ця вода займає нижню частину великого циліндра, зробленого з речовини, що добре проводить теплоту і прикрита поршнем, який щільно прилягає до неї. Спершу температура води дорівнює  $0^\circ\text{C}$ , а тиск, що діє через поршень на воду, дорівнює 1 нормальній атмосфері. В дальшому нехай тиск залишається незмінним, отже, процес, розглядалий нами, буде ізобаричним<sup>1)</sup>, тобто таким, що відбувається при постійному тиску. Будемо зображати перебіг цього процесу графічно в координатних осях  $v, p$  (рис. 211); початковий стан розгляданого кілограма води зобразиться точкою  $a$ , взятою так, що її абсциса дорівнює (майже)  $0,001 \text{ м}^3$ , а ордината — 1 ат.

Будемо нагрівати воду. Температура води підвищуватиметься; об'єм її спершу трохи зменшиться, потім почне збільшуватися, тому точка, що зображає стан води, буде переміщуватися по „ізобарі“ (отже, по горизонталі) вправо. Кінець-кінцем, температура води підвищиться до  $100^\circ\text{C}$ ; в цей момент об'єм взятої кількості води буде приблизно на 4% більший початкового об'єму. Цей стан води умовно<sup>2)</sup> зображено точкою  $A$ .

Зауважимо, що вбирана водою в розгляданому процесі теплота дорівнює приблизно  $q = 100 \text{ кг-кал}$ . Частина цієї теплоти витрачається на роботу проти зовнішнього тиску, а друга збільшує собою запас внутрішньої енергії води. Перша частина порівняно дуже мала; а тому можна вважати, що вся теплота  $q$  іде на приріст внутрішньої енергії води.

II. Будемо продовжувати початий ізобаричний процес, надаючи воді нових кількостей теплоти. Вода відразу почне давати пару; об'єм, зайнятий водою і парою, буде швидко зростати. Пара у власному розумінні є газ; але в циліндрі над водою буде сумішка газоподібної води з захопленими при паротворенні найдрібнішими краплинками рідкої води (таку

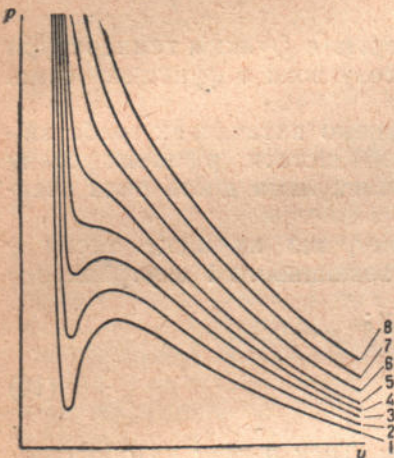


Рис. 210. Ізотерми за рівнянням Ван-дер-Ваальса.

<sup>1)</sup> Від грецьких слів isos — рівний, baros — важкий.

<sup>2)</sup> Умовність полягає в тому, що на рисунку не додержано масштабу.



сумішку в техніці називають „волоگو парою“ або „мокрою парою“, на відміну від „сухої пари“, яка не містить водяних краплинок). Один з подібних станів нашої системи подано на діаграмі точкою  $C$ . В міру перетворення на пару щораз більшого проценту рідини об'єм системи буде й далі зростати, і точка  $C$  пересуватиметься в правий бік. При цьому температура системи залишатиметься рівною  $100^\circ$ .

Нарешті, настане момент, коли випариться вся рідина до останньої краплі. В цей момент ми будемо мати в циліндрі суху насичену пару; температура її все ще  $100^\circ\text{C}$ . Стан системи буде тепер зображений точкою  $B$  (ця точка  $B$  називається „точкою пари“, а точка  $A$  — „точкою рідини“).

Важливо відзначити, що на дільниці  $AB$  наш процес є не тільки ізобаричним, а й ізотермічним: увесь час, поки в циліндрі є дві „фази“ тієї самої речовини — рідка і пароподібна, — температура обох фаз залишається сталою і дорівнює „температурі переходу“ з однієї фази в другу; справді, при тиску  $p=1\text{ ат}$  і при температурі  $t=100^\circ\text{C}$  може і вода випаровуватися (якщо їй надавати тепла), може і пара конденсуватися в рідину (якщо від неї забирати тепло).

Всю кількість тепла, що її дістає  $1\text{ кг}$  рідини в процесі паротворення, називають питомою захованою теплою паротворення і позначають літерою  $r$ ; при  $t=100^\circ\text{C}$  (для води)  $r$  дорівнює  $539\text{ кг-кал}$ . З цієї кількості  $41\text{ кг-кал}$  витрачається на зовнішню роботу, зв'язану з розширенням системи, решта ж,  $498\text{ кг-кал}$ , становить приріст внутрішньої енергії  $1\text{ кг}$  сухої насиченої пари при  $100^\circ\text{C}$  у порівнянні з рідкою водою<sup>1)</sup>.

Частина захованої теплоти паротворення, яка йде на збільшення внутрішньої енергії системи, називають внутрішньою захованою теплою паротворення і позначають літерою  $r$ ; частину, яка йде на зовнішню роботу, називають зовнішньою захованою теплою паротворення; вона еквівалентна роботі розширення  $p(v_2 - v_1)$ , де  $p$  — тиск насиченої пари, а  $v_2$  і  $v_1$  — об'єми  $1\text{ кг}$  пари і  $1\text{ кг}$  рідини.

Якби діаграма була складена в правильному масштабі, то робота паротворення  $p(v_2 - v_1)$  графічно виразилася б площею  $ABMN$ .

III. Можна продовжувати ізобаричний процес ще далі, підводячи до системи нові кількості тепла. При цьому пара відразу перестає бути насиченою і стає „перегрітою“ (або „ненасиченою“); температура її буде поступово підвищуватися. І тут вбираним тепло йде частково на збільшення запасу внутрішньої енергії, частково — на зовнішню роботу. Процес

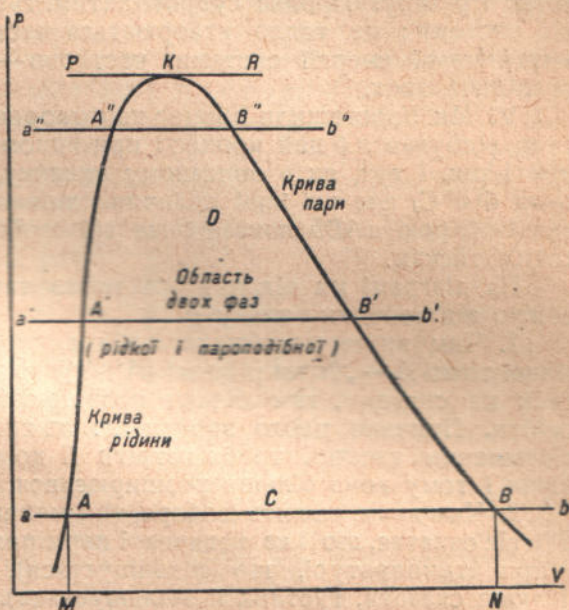


Рис. 211. До аналізу процесу паротворення.

<sup>1)</sup> Більша частина цієї енергії набуває форми потенціальної молекулярної енергії; це зв'язане з значним розсуванням молекул одна від однієї при перетворенні рідини на пару.

перегрівання можна продовжувати до високих температур. Графічно цей процес зображається дільницею  $Bb$ .

Головна відмінність між парою насиченою і перегрітою полягає в тому, що насичена пара може безмежно довгий час залишатися у „рівновазі“ з своєю рідиною, тоді як для перегрітої пари це неможливо: якщо перегріту пару ввести в один простір з її рідиною однакової з нею температури, то рідина буде випаровуватись.

IV. Можна було б уявити собі зворотний процес, що відбувається по лінії  $bVAa$ ; на дільниці  $VA$  цього процесу буде мати місце конденсація пари в рідину. Процес супроводитиметься поступовим забиранням тепла від системи; це тепло утворюється частково коштом зменшення запасу внутрішньої енергії системи, частково — коштом роботи, що її виконує зовнішній тиск.

V. Ми простежили процес паротворення при тиску  $p = 1 \text{ ат}$ . Але так само відбувався б цей процес і при іншому тиску, меншому або більшому, ніж  $1 \text{ ат}$ . І тут, як в описаному випадку, початкова температура рідини була б  $0^\circ \text{C}$ , але всі інші величини змінили б свої значення. На рис. 211 над ізобарою  $aABb$  показані ще дві ізобари, які відповідають більш високим тискам.

На діаграмі ми відразу помічаємо такі зміни в перебігу процесу залежно від величини тиску  $p$ .

1. Чим вище розміщена ізобара, тим більша абсциса точки, аналогічної точці  $A$  — „точці рідини“ ( $A'$ ,  $A''$  і т. ін.). Це означає, що чим більший тиск на систему, тим більше розширюється рідина перше, ніж починає кипіти. Причина цього зрозуміла: адже щоб рідина почала кипіти під збільшеним тиском, треба нагріти її до більш високої температури кипіння і тому вона більше розширюється.

2. Чим вище лежить ізобара, тим меншу абсцису має точка пари ( $B$ ,  $B'$ ,  $B''$ ). Це означає, що  $1 \text{ кг}$  насиченої пари при тиску, що підвищується (отже, і при температурі, що підвищується), займає щораз менший об'єм (інакше сказати, густина її збільшується).

Із сказаного видно, що в міру підвищення тиску (і температури) точка рідини й точка пари зближуються і ізотерма-ізобара ( $AB$ ,  $A'B'$ ,  $A''B''$ ...) стає щораз коротшою. Дослід показує, що при підвищенні тиску і температури процесу кінець-кінцем точка рідини і точка пари зливаються між собою; таке злиття відбувається в точці  $K$ , так званій критичній точці. Температуру речовини в критичній точці називають критичною температурою, а відповідні цій точці тиск і об'єм називають критичним тиском і критичним об'ємом. Кожна речовина має свої особливі значення критичних величин: для води критична температура дорівнює  $374^\circ \text{C}$ , а критичний тиск дорівнює  $217 \text{ ат}$ .

Злиття точки рідини і точки пари в критичній точці означає, що в критичній точці зникає відмінність між рідким і пароподібним станом речовини. Якщо ми будемо вести процес паротворення по ізобарі  $PKR$ , то захована теплота паротворення дорівнюватиме нулеві. Це і зрозуміло: у точці  $K$  немає відмінності між рідиною і парою, отже, тут не доводиться витратити тепло на перетворення рідини на пару.

VI. З попереднього видно, що для насиченої пари тиск і температура збільшуються одночасно. Крива, що виражає залежність тиску насиченої пари від її температури (рис. 212), має досить характерний вигляд: у критичній точці  $K$  вона обривається. Знайдено, що вище  $1-2 \text{ ат}$  аж до критичної точки тиск і температура насиченої пари зв'язані формулою:

$$p = (a + bt)^4,$$

де  $a$  і  $b$  — сталі.

Для води ця формула потребує деяких змін; проте, і тут у деяких границях справджується (хоча і грубо) співвідношення

$$p = \left( \frac{t}{100} \right)^4.$$

На стор. 202 поміщена таблиця 15, де для різних температур зазначені: тиск насиченої пари води, питомі об'єми рідини й пари, теплота пароутворення води  $r$ , її частина, що йде на роботу розширення, і внутрішня теплота паротворення.

VII. Всі „точки рідини“  $A, A', A''$  і т. д. до точки  $K$  включно визначають собою якусь криву, що її називають кривою рідини. Так само всі „точки пари“ визначають криву пари  $KV''B'V$ . Обидві ці криві, змикаючись у критичній точці  $K$ , становлять граничну криву. Ця крива розмежовує на нашій діаграмі області, що відповідають різним станам речовини. Так, усередині граничної кривої в якій завгодно точці  $C, D$  і т. д. ми маємо сумішку двох станів або двох „фаз“: рідкої і пароподібної. Ліворуч від кривої рідини речовина перебуває в рідкому стані, праворуч від кривої пари — в пароподібному стані.

§ 158. Безперервність рідкого і газоподібного станів. Перехід рідини в пару і навпаки, що супроводиться різкою зміною об'єму і вбиранням або виділенням тепла, може мати місце тільки всередині граничної кривої. Але і вище граничної кривої ми можемо уявити процес, що починається при малому об'ємі і закінчується при великому об'ємі, — починається в області рідкого стану і закінчується в області газоподібного стану. Ясно, що протягом цього процесу ми ніде не спостерігаємо різкого переходу рідини в газ; звідси виходить, що цей процес відбувається безперервно. Безперервність рідкого і газоподібного станів була встановлена на досліді англійським фізиком Ендрюсом у 1866 р. На думку Ендрюса в подібному процесі речовина переходить через такі стани, в яких її не можна назвати ні рідкою, ні газоподібною.

§ 159. Ізотерми реального газу і рідини. Всі горизонтальні хорди граничної кривої на рис. 211 являють собою відрізки ізотерми. Виникає запитання: який вигляд матимуть продовження цих ізотерм в область пароподібного стану і в область рідкого стану?

Відповідь маємо на рис. 213. Ізотерми пари (або реального газу) будуть подібними до гіперболічних ізотерм ідеального газу; ізотерми рідини будуть підніматися майже вертикально (бо незначне зменшення об'єму рідини потребує дуже значного тиску). На рис. 213 показано також критичну ізотерму і дві ізотерми, які відповідають температурам вище критичної.

Порівняємо цей рисунок з рис. 210, що зображає теоретичні ізотерми Ваальса. Ми бачимо велику подібність критичної ізотерми і ізотерм вищих; для температур нижче критичної будуть подібними також частини, що відповідають рідині і перегрітій парі. Цей факт означає, що рівняння Ваальса може вважатися охоплюючим не тільки газоподібний, а й рідкий стан.

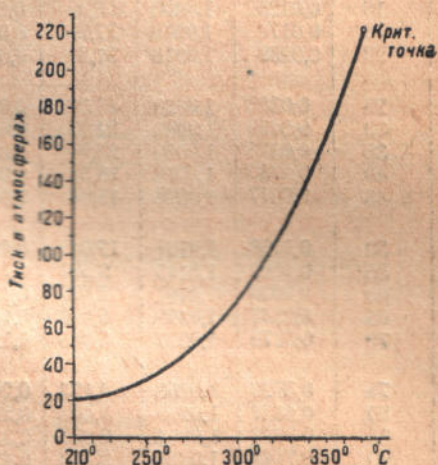


Рис. 212. Тиск насиченої пари води як функція температури.

Таблиця 15.

Вода і її насичена пара від 0° до 220°

| I                                 | II                            | III                            | IV                                     | V                                    | VI                               | VII                                    | VIII                                | IX   | X  |
|-----------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|--|--------------------------------------|----------------------------------|--|-------------------------------------|--|--|
| Температура паротворення $t$ в °C | Тиск $p$ у кг/см <sup>2</sup> | Об'єм $v$ 1 кг рідини в літрах | Об'єм $v_g$ 1 кг пари в м <sup>3</sup> | Питома вага пари в кг/м <sup>3</sup> | Теплота рідина $q$ в кг · кал/кг | Теплота паротворення $r$ у кг · кал/кг | Повна теплота $q + r$ в кг · кал/кг | Зовнішня теплота паротворення $r$ (в $v_g - v$ ) в кг · кал/кг | Внутрішня теплота паротворення $r$ в кг · кал/кг |
| 0                                 | 0,0062                        | 1,0001                         | 206,5                                  | 0,004843                             | 0,00                             | 594,8                                  | 594,8                               | 30,4   | 564,4  |
| 5                                 | 0,00889                       | 1,0000                         | 147,1                                  | 0,006798                             | 5,03                             | 592,2                                  | 597,2                               | 30,6   | 561,6  |
| 10                                | 0,01252                       | 1,0003                         | 106,4                                  | 0,009398                             | 10,05                            | 589,5                                  | 599,5                               | 31,3   | 558,2  |
| 15                                | 0,0174                        | 1,0009                         | 77,95                                  | 0,01283                              | 15,05                            | 586,9                                  | 601,9                               | 31,8   | 555,1  |
| 20                                | 0,0288                        | 1,0018                         | 57,81                                  | 0,01730                              | 20,05                            | 584,3                                  | 604,3                               | 32,3   | 552,0  |
| 25                                | 0,0323                        | 1,0029                         | 43,38                                  | 0,02305                              | 25,04                            | 581,7                                  | 606,7                               | 32,8   | 548,9  |
| 30                                | 0,0433                        | 1,0043                         | 32,93                                  | 0,03037                              | 30,03                            | 579,2                                  | 609,2                               | 33,4   | 545,8  |
| 35                                | 0,0573                        | 1,0060                         | 25,24                                  | 0,03962                              | 35,0                             | 576,6                                  | 611,6                               | 33,9   | 542,7  |
| 40                                | 0,0752                        | 1,0078                         | 19,54                                  | 0,05118                              | 39,9                             | 574,0                                  | 613,9                               | 34,4   | 539,6  |
| 45                                | 0,0977                        | 1,0098                         | 15,28                                  | 0,06545                              | 44,9                             | 571,3                                  | 616,2                               | 34,9   | 536,4  |
| 50                                | 0,1258                        | 1,0121                         | 12,02                                  | 0,08320                              | 49,9                             | 568,5                                  | 618,4                               | 35,4   | 533,1  |
| 55                                | 0,1602                        | 1,0145                         | 9,581                                  | 0,10437                              | 54,9                             | 566,7                                  | 620,6                               | 36,0   | 529,7  |
| 60                                | 0,2028                        | 1,0167                         | 7,677                                  | 0,13026                              | 59,9                             | 562,9                                  | 622,8                               | 36,5   | 526,4  |
| 65                                | 0,2547                        | 1,0198                         | 6,200                                  | 0,16129                              | 64,9                             | 560,0                                  | 624,9                               | 37,0   | 523,0  |
| 70                                | 0,3175                        | 1,0227                         | 5,046                                  | 0,1982                               | 69,9                             | 557,1                                  | 627,0                               | 37,5   | 519,6  |
| 75                                | 0,3929                        | 1,0258                         | 4,123                                  | 0,2425                               | 74,9                             | 554,1                                  | 629,0                               | 38,1   | 516,0  |
| 80                                | 0,4827                        | 1,0290                         | 3,406                                  | 0,2986                               | 79,9                             | 551,1                                  | 631,0                               | 38,6   | 512,5  |
| 85                                | 0,5893                        | 1,0324                         | 2,835                                  | 0,3527                               | 84,9                             | 548,0                                  | 632,9                               | 39,1   | 508,9  |
| 90                                | 0,7148                        | 1,0359                         | 2,370                                  | 0,4219                               | 88,9                             | 545,0                                  | 634,9                               | 39,6   | 505,4  |
| 95                                | 0,8619                        | 1,0396                         | 1,988                                  | 0,5030                               | 95,0                             | 541,9                                  | 636,9                               | 40,2   | 501,7  |
| 100                               | 1,0333                        | 1,0433                         | 1,674                                  | 0,5974                               | 100,0                            | 538,7                                  | 638,7                               | 40,7   | 498,0  |
| 105                               | 1,2319                        | 1,0473                         | 1,420                                  | 0,7036                               | 105,0                            | 535,4                                  | 640,4                               | 41,1   | 494,3  |
| 110                               | 1,4608                        | 1,0513                         | 1,210                                  | 0,8254                               | 110,1                            | 532,1                                  | 642,2                               | 41,5   | 490,6  |
| 115                               | 1,7237                        | 1,0556                         | 1,038                                  | 0,9709                               | 115,2                            | 528,7                                  | 643,9                               | 41,8   | 486,9  |
| 120                               | 2,0242                        | 1,0592                         | 1,891                                  | 1,122                                | 120,2                            | 526,3                                  | 645,5                               | 42,2   | 483,1  |
| 125                               | 2,3662                        | 1,0635                         | 0,771                                  | 1,297                                | 125,3                            | 521,7                                  | 647,0                               | 42,6   | 479,1  |
| 130                               | 2,7538                        | 1,0678                         | 0,668                                  | 1,497                                | 130,5                            | 518,2                                  | 648,7                               | 43,0   | 475,2  |
| 135                               | 3,1914                        | 1,0725                         | 0,581                                  | 1,721                                | 135,6                            | 514,6                                  | 650,2                               | 43,3   | 471,3  |
| 140                               | 3,6835                        | 1,0772                         | 0,508                                  | 1,968                                | 140,7                            | 510,9                                  | 651,6                               | 43,7   | 467,2  |
| 145                               | 4,2352                        | 1,0825                         | 0,446                                  | 2,242                                | 145,8                            | 507,4                                  | 653,2                               | 44,1   | 463,3  |
| 150                               | 4,8517                        | 1,0878                         | 0,3926                                 | 2,547                                | 150,9                            | 503,8                                  | 654,7                               | 44,5   | 459,3  |
| 155                               | 5,5373                        | 1,0936                         | 0,3470                                 | 2,882                                | 156,1                            | 500,2                                  | 656,3                               | 44,8   | 455,4  |
| 160                               | 6,2886                        | 1,0995                         | 0,3074                                 | 3,253                                | 161,2                            | 496,6                                  | 657,8                               | 45,1   | 451,5  |
| 165                               | 7,1414                        | 1,1060                         | 0,2725                                 | 3,600                                | 166,4                            | 493,0                                  | 659,4                               | 45,4   | 447,6  |
| 170                               | 8,0714                        | 1,1124                         | 0,2431                                 | 4,114                                | 171,6                            | 489,4                                  | 661,0                               | 45,7   | 443,7  |
| 175                               | 9,0937                        | 1,1192                         | 0,2170                                 | 4,608                                | 176,8                            | 485,8                                  | 662,6                               | 46,0   | 439,8  |
| 180                               | 10,245                        | 1,1260                         | 0,1945                                 | 5,141                                | 182,0                            | 482,2                                  | 664,2                               | 46,2   | 436,0  |
| 185                               | 11,443                        | 1,1334                         | 0,1743                                 | 5,737                                | 187,3                            | 478,5                                  | 665,8                               | 46,5   | 432,0  |
| 190                               | 12,785                        | 1,1407                         | 0,1574                                 | 6,353                                | 192,6                            | 474,7                                  | 667,3                               | 46,8   | 427,9  |
| 195                               | 14,246                        | 1,1487                         | 0,1417                                 | 7,057                                | 197,8                            | 470,8                                  | 668,6                               | 47,0   | 423,8  |
| 200                               | 15,834                        | 1,1566                         | 0,1287                                 | 7,770                                | 203,1                            | 467,0                                  | 670,1                               | 47,3   | 419,7  |
| 205                               | 17,56                         | 1,165                          | 0,1167                                 | 8,569                                | 208,5                            | 462,9                                  | 671,4                               | 47,5   | 415,4  |
| 210                               | 19,43                         | 1,173                          | 0,1059                                 | 9,443                                | 213,8                            | 458,8                                  | 672,6                               | 47,7   | 411,1  |
| 215                               | 21,45                         | 1,182                          | 0,0963                                 | 10,38                                | 219,2                            | 454,6                                  | 673,8                               | 47,8   | 406,8  |
| 220                               | 23,62                         | 1,191                          | 0,0879                                 | 11,38                                | 224,6                            | 450,2                                  | 674,8                               | 48,0   | 402,2  |

Проте, нам впадає в око і істотна різниця між обома рисунками: ізотерми, що їх дає дослід, не мають хвилеподібної частини. Це пояснюється тим, що на хвилеподібній частині Ваальсової ізотерми речовина перебуває або в метастабільних (малостійких) станах, здійснюваних на досліді лише при особливих запобіжних заходах<sup>1)</sup>, або навіть у стані зовсім нестійкому і тому нездійсненному.

§ 160. Конденсація газів і дістання низьких температур. Всякий газ являє ненасичену пару деякої рідини, а тому може бути перетворений в рідкий (а також і в твердий) стан.

Для можливості зрідження будь-якого (хемічно-індивідуального) газу необхідно, щоб його температура стала нижча критичної. Якщо вона лише не набагато нижча критичної температури, то для зрідження газу доведеться його піддати тискові, який буде лише не набагато нижчий критичного тиску; із зниженням температури газу знижується і потрібний тиск; це зрозуміло з двох попередніх рисунків.

На таблиці 16 подано критичні температури і тиски різних речовин, розміщених у порядку критичних температур<sup>2)</sup>, які знижуються.

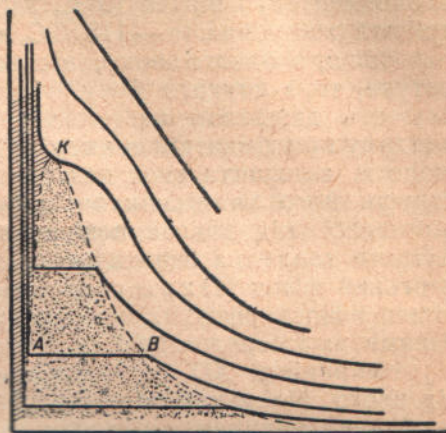


Рис. 213. Дійсний хід ізотерм.

Таблиця 16.

| Речовина   | Критична температура в °С | Критичний тиск в ат |
|--|---------------------------|---------------------|
| Вода Н <sub>2</sub> О . . . . .                          | 374                       | 217                 |
| Бензол С <sub>6</sub> Н <sub>6</sub> . . . . .           | 288,5                     | 47,7                |
| Вуглець - сульфід СS <sub>2</sub> . . . . .              | 273                       | 76                  |
| Етиловий спирт С <sub>2</sub> Н <sub>5</sub> О . . . . . | 243                       | 63                  |
| Етиловий ефір С <sub>4</sub> Н <sub>10</sub> О . . . . . | 194                       | 35                  |
| Нітрат - ангідрид NO <sub>2</sub> . . . . .              | 158                       | 100                 |
| Сульфит - ангідрид SO <sub>2</sub> . . . . .             | 157                       | 78                  |
| Хлор Cl <sub>2</sub> . . . . .                           | 144                       | 76                  |
| Метил - хлорид CH <sub>3</sub> Cl . . . . .              | 143                       | 66                  |
| Амоніак NH <sub>3</sub> . . . . .                        | 132                       | 112                 |
| Ціан С <sub>2</sub> N <sub>2</sub> . . . . .             | 128                       | 59                  |
| Водень - сульфід Н <sub>2</sub> S . . . . .              | 100                       | 89                  |
| Водень - хлорид HCl . . . . .                            | 51,5                      | 82                  |
| Азот I - оксид N <sub>2</sub> O . . . . .                | 36,5                      | 71,7                |
| Вуглець IV - оксид CO <sub>2</sub> . . . . .             | 31                        | 73                  |
| Етилен С <sub>2</sub> Н <sub>4</sub> . . . . .           | — 9,7                     | 51                  |
| Криптон Kr . . . . .                                     | — 62,5                    | 54                  |
| Метан CH <sub>4</sub> . . . . .                          | — 83                      | 46                  |
| Азот II - оксид NO . . . . .                             | — 94                      | 65                  |
| Кисень O <sub>2</sub> . . . . .                          | — 118,8                   | 50                  |
| Аргон Ar . . . . .                                       | — 122,4                   | 48                  |
| Вуглець II - оксид CO . . . . .                          | — 139                     | 35                  |
| Азот N <sub>2</sub> . . . . .                            | — 147                     | 33,5                |
| Неон Ne . . . . .  | — 228                     | 26                  |
| Водень Н <sub>2</sub> . . . . .                          | — 240                     | 12,8                |
| Гелій He . . . . .                                       | — 267,9                   | 2,25                |

<sup>1)</sup> Маємо на увазі стани „перегрітої“ рідини і „пересиченої“ пари.

<sup>2)</sup> За винятком перших п'яти речовин, решта є газами при звичайній температурі і при звичайному тиску.

З цієї таблиці видно, наприклад, що, застосовуючи тиски в кілька десятків атмосфер, можна перетворити в рідину вуглекислоту вже при звичайній температурі; щоб перетворити в рідкий стан етилен, треба охолодити його нижче  $10^{\circ}\text{C}$ , але для перетворення кисню на рідину потрібний холод нижче  $-118,8^{\circ}\text{C}$ , а для перетворення водню нижче  $-240^{\circ}\text{C}$ .

Якщо, з одного боку, засобом для зрідження газів є низька температура, то, з другого боку, газ, згущений в рідину і в тверде тіло, сам служить джерелом ще нижчої температури. Так, щоб амоніак згустити в рідину при кімнатній температурі, його треба піддати тискові в  $7-8\text{ ат}$ ; якщо ж зменшити тиск над рідким амоніаком до  $1\text{ ат}$  (наприклад, помістивши його на відкритому повітрі), то він закипає (подібно до води, поміщеної під ковпак повітряного насоса), температура його в наслідок витрати тепла на паротворення знижується при цьому до  $-33^{\circ}\text{C}$ . Швейцарський фізик Пікте розробив (1877) ідею — поступово досягати щораз більш і більш низьких температур, користуючись газами, легше зріджуваними, як джерелом холоду, яке дозволяє згустити газ, важче зріджувані.

Наприкінці XIX ст. англійський фізикохімік Дьюар і незалежно від нього німецький інженер Лінде застосували для зрідження газів особливий принцип, що впливає з так званого явища Джоуля — Томсона. Це явище полягає ось у чому: якщо газ переходить від вищого тиску до нижчого, то розширення, що при цьому відбувається, взагалі супроводиться зміною температури газу. При більш високих температурах газ, який розширюється, буде нагріватися, при більш низьких він буде охолоджуватися. Температура, погранична між тією й іншою областями, називається температурою інверсії<sup>1)</sup>. Температура інверсії становить для повітря  $+248^{\circ}\text{C}$ , для азоту  $+233^{\circ}\text{C}$ , для водню  $-80^{\circ}\text{C}$ , якщо газ від тиску  $100\text{ ат}$  розширюється до тиску  $1\text{ ат}$ .

Одержуване через розширення спадання температури може бути дуже значним. Наприклад, якщо повітря при  $-100^{\circ}\text{C}$  і  $136\text{ ат}$  тиску розширюється до  $1\text{ ат}$ , то температура його знижується на  $93^{\circ}$ , а цього досить для перетворення його в рідкий стан (рідке повітря під тиском  $1\text{ ат}$  має температуру  $-190^{\circ}\text{C}$ ).

Безпосередньо застосувати спосіб Дьюара — Лінде для зрідження водню неможливо, бо температура інверсії цього газу надто низька ( $-80^{\circ}\text{C}$ ), але якщо водень перед цим охолоджено рідким повітрям нижче вказаної температури, то конденсація його процесом Лінде не становить вже особливих труднощів.

Найважчим завданням в області конденсації газів було перетворення гелію в рідкий і твердий стан. Рідкий гелій був добутий в 1908 р. голландським фізиком Камерлінг-Оннесом, який організував при Лейденському університеті (близько 1890 р.) лабораторію, спеціально пристосовану для діставання низьких температур. Оннес використав складну комбінацію методу Пікте і методу Дьюара — Лінде.

Для гелію температура інверсії дорівнює  $-258^{\circ}\text{C}$ . При кипінні під атмосферним тиском він має температуру  $-269^{\circ}\text{C}$  (тобто трошки більше  $4^{\circ}\text{C}$ , рахуючи від абсолютного нуля). Нарешті, випарюючи рідкий гелій під дуже малим тиском у  $0,013\text{ мм}$ , Оннес дістав температуру трохи нижче  $0,9^{\circ}$ , рахуючи від абсолютного нуля: це — найнижча температура, досягнута досі. При цих умовах гелій залишався рідким. Перетворення гелію в твердий стан вдалося вже після смерті Оннеса його співробітнику Кесому не через дальше охолодження рідкого гелію, а через стискання його.

Водень і гелій у конденсованому стані відзначаються своєю малою густиною: густина рідкого водню під атмосферним тиском  $0,07\text{ г/см}^3$

<sup>1)</sup> Латинське *inversio* — перевертання.

(тобто він у 14 разів легший води); густина твердого водню  $0,08 \text{ г/см}^3$ ; густина рідкого гелію приблизно в 7 разів менша густини води.

Для зрідження повітря, крім способів Пікте і Лінде, вживається ще третій спосіб, розроблений французом Клодом. У способі Клода холод дістають у наслідок виконання повітрям „зовнішньої“ роботи, тим часом як у способі Лінде головну роль відіграє витрата тепла газом на виконання „внутрішньої“ роботи, яка йде на подолання сил взаємного притягання молекул повітря при збільшенні віддалей між ними.

§ 161. Рівняння стану Камерлінг-Оннеса. Рівняння Ваальса, що дає правильну відповідь на ряд питань якісного характеру відносно рідкого і газоподібного станів, відносно критичного стану і т. ін., далеко не є точним кількісним законом. Не тільки в рідкій, але навіть у газоподібній області воно дає значні відхилення від даних досліду.

Камерлінг-Оннес поставив собі завдання дати емпірично таке рівняння стану, яке з достатньою точністю відбивало б результати дослідів і в рідкій, і в газоподібній, і в проміжній областях. Запропоноване ним рівняння стану має такий вигляд:

$$pv = RT \left( 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^3} + \frac{E}{v^6} + \frac{F}{v^8} \right), \quad (19)$$

де

$$B = b_1 + \frac{b_2}{T} + \frac{b_3}{T^2} + \frac{b_4}{T^4} + \frac{b_5}{T^6},$$

і такими ж многочленами виражаються  $C, D, E, F$ . Разом рівняння Камерлінг-Оннеса містить  $5 \cdot 5 = 25$  сталих коефіцієнтів, визначуваних з досліду.

§ 162. Внутрішня енергія твердого тіла. В твердих тілах молекули роблять коливні рухи. Тут поряд з енергією руху велику роль відіграє енергія взаємодіяння молекул.

Для точного опису прямолінійного коливного руху матеріальної точки повинні бути вказані дві координати: одна з них визначає положення центра коливань на прямолінійній траєкторії, друга визначає зміщення точки, яка коливається. А тому матеріальна точка, яка робить прямолінійні коливання, має два степені вільності. Енергія одного степеня вільності — потенціальна, енергія другого степеня вільності — кінетична.

У багатьох твердих (кристалічних) тілах кожний атом коливається самостійно, при чому він робить одночасно три прямолінійні коливання навколо трьох взаємно перпендикулярних осей. Звідси виходить, що кожний атом твердого тіла має шість степенів вільності. Застосовуючи закон рівномірного розподілу енергії (§ 151), знайдемо, що внутрішня енергія одного грама<sup>1)</sup> твердої речовини буде виражатися, як для ідеального газу, формулою:

$$U = iT = C_v T. \quad (20)$$

§ 163. Теплоємність твердих речовин. Закони Дюлона й Пті і Неймана — Коппа. Міркуючи, як і про гази (§ 153), легко знайти, що грама атомна теплоємність  $C_v$  всякої простої речовини в твердому стані повинна дорівнювати 6 кал, для твердих же хемічно складних речовин теплоємність одного грамма  $C_v$  повинна дорівнювати  $6n$  калоріям, де  $n$  — число атомів у молекулі.

При звичайних температурах грама атомна теплоємність ( $C_v$ ) більшості хемічно простих твердих речовин дійсно близька до 6 кал. Цей факт

<sup>1)</sup> Грама атомна простої речовини — це кількість речовини, виражена в грамах, яка дорівнює атомній вазі даної речовини.

відомий фізиком вже понад 100 років і має назву закону Дюлона і Пті.

Для твердих хемічних сполук існує закон, відкритий Нейманом і пізніше старанно перевірений Коппом: граммоллекулярна теплоємність хемічної сполуки, взятої в твердому стані, дорівнює сумі грамаатомних теплоємностей елементів, що входять до її складу. Проте, щоб застосувати закон Неймана—Коппа, в багатьох випадках доводиться вважати грамаатомну теплоємність елемента відмінною від шести калорій.

§ 164. Незастосовність закону рівномірного розподілу енергії при низьких температурах. Закони Дебая і Грюнейзена. При низьких температурах закони Дюлона й Пті і Неймана—Коппа зовсім не виправдуються. При зниженні температури теплоємність твердої речовини меншає і при температурі, близькій до абсолютного нуля, стає зникаючо-малою. А тому при низьких температурах вже не існує пропорційності між внутрішньою енергією твердого тіла і абсолютною температурою  $T$ .

Отже, в області низьких температур або є неправильним принцип рівномірного розподілу енергії по степенях вільності, або відбувається зміна (зменшення) числа степенів вільності. Обидві ці можливості приводять до потреби переглянути класичну статистику. Цей перегляд зробив перший у 1907 р. Ейнштейн на основі розвиненої Планком теорії квантів, а пізніше — багато інших авторів. Значного успіху досяг Дебай, який встановив зокрема, що при дуже низьких температурах внутрішня енергія твердого тіла пропорційальна четвертому степеневі температури  $T$ , відліченої від абсолютного нуля, тобто тут

$$U = aT^4, \quad (21)$$

де  $a$  — сталий множник.

Для обчислення теплоємності  $C_v$  треба вирахувати приріст внутрішньої енергії  $dU$  при елементарно малому прирості температури  $dT$  і поділити  $dU$  на  $dT$ ; дістанемо:

$$C_v = \frac{dU}{dT} = 4aT^3. \quad (22)$$

Отже, при дуже низьких температурах теплоємність  $C_v$  буде пропорційальною кубові абсолютної температури. Звідси видно, що поблизу абсолютного нуля теплоємність твердої речовини надзвичайно мала, а тому тут надання твердому тілу надзвичайно малої кількості теплоти спричиняє дуже помітне підвищення температури тіла.

Закон кубів Дебая (формула 22) тільки при найнижчих температурах — поблизу абсолютного нуля — правильно передає залежність теплоємності від температури. Дослідження Нернста показали, що залежність теплоємності від температури є складною.

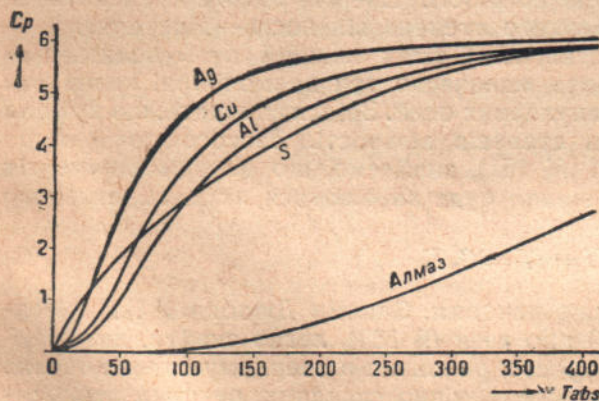


Рис. 214. Зміна грамаатомних теплоємностей залежно від температури: срібла Ag, міді Cu, алюмінію Al, сірки S і алмаза за даними Нернста.

На рис. 214 подано для деяких елементів криві  $C_p = f(T)$ , нарисовані за даними дослідів Нернста. На осі ординат відкладено значення грамаатомної теплоємності твердих елементів (кожна поділлка цієї осі відпо-



відає 1 кал); на осі абсцис відкладено температури, відлічені від абсолютного нуля. Ми бачимо, що тільки при  $250^{\circ} - 300^{\circ}$  абсолютної шкали, тобто тільки поблизу  $0^{\circ}\text{C}$  градатна теплоємність наближається до того значення (6 кал), яке вона повинна була б мати незмінно при всіх температурах, якби для всіх температур був справедливий Максвеллів закон рівномірного розподілу енергії по степенях вільності.

Три останні десятиріччя були періодом, коли питання про залежність теплоємності від температури („проблема теплоємності“) особливо привертало увагу фізиків. Загальний напрям досліджень полягав у прагненні обчислити величину внутрішньої енергії тіла, беручи за основну величину, що визначає властивості тіла, власну частоту коливань атомів. Було запропоновано багато формул, які зв'язують власну частоту коливань атомів  $\nu$  з різними фізичними величинами. Серед них є, безсумнівно, деякі, що близько відповідають істині. Але нема жодної, про яку можна було б з певністю сказати, що вона цілком точна.

При зниженні температури паралельно зменшенню теплоємності меншає коефіцієнт теплового розширення  $\alpha \left[ \alpha = \frac{1}{v} \left( \frac{\Delta v}{\Delta t} \right) \text{ при } p = \text{const} \right]$ ; відношення теплоємності до коефіцієнта теплового розширення залишається при цьому майже незмінним:  $\frac{C_v}{\alpha} = \text{const}$  (не залежить від  $T$ ).

Цей закон був встановлений емпірично<sup>1)</sup> Грюнейzenом.

**§ 165. Виродження газів.** При низьких температурах усі багатоатомні гази поведуться щодо теплоємності як одноатомні, тобто їх теплоємність  $C_v$  спадає до 3 кал. За деякими даними, при температурах, близьких до абсолютного нуля ( $-273^{\circ}\text{C}$ ), теплоємність газів стає, як і в твердих речовин, зникаючо-малою. Класична статистика не передбачає факту меншання теплоємності при зниженні температури. Формальне пояснення цього факту дається новою квантовою статистикою, яку створили Бозе, Ейнштейн і Фермі. В області звичайних і високих температур висновки класичної і квантової механіки збігаються. Але в області надзвичайно низьких температур квантова статистика приводить до зовсім інших висновків, ніж класична статистика.

Одно з найцікавіших тверджень квантової статистики полягає в тому, що при надзвичайно низьких температурах дуже розріджені (щоб уникнути конденсації) гази повинні приходити в особливий стан, коли тиск газу перестав залежати від температури, а теплоємність газу виявляє залежність від питомого об'єму: настає так зване виродження газу.

**§ 166. Рівновага і передача внутрішньої енергії.** Внутрішня енергія тіла може залишатися в рівновазі при тій необхідній умові, що температура в усіх точках тіла однакова. Якщо ця умова не виконана або якщо є причина, яка змінює температуру хоча б на поверхні тіла, то рівноваги не буде; відбуватиметься передача енергії від одних частинок тіла до інших, звичайно супроводжувана переходом енергії або з навколишнього середовища до розгляданого тіла, або з розгляданого тіла в навколишнє середовище. При цьому завжди має місце таке правило: *внутрішня енергія передається від місць з більш високою температурою до місць більш холодних.*

Розглянемо конкретний випадок. Нехай залізний котел містить всередині холодну воду, а зовні обвивається гарячими газами топки. Частина внутрішньої енергії цих газів буде передаватися залізним стінкам котла, частина внутрішньої енергії залізних стінок у свою чергу буде

<sup>1)</sup> Емпірично, тобто на основі даних досліду (а не шляхом теоретичних міркувань), від грецького еспрегіа — дослід.

передаватися воді; нарешті, у воді виникне інтенсивна передача енергії від одних місць до інших, супроводжувана рухом частин самої води.

Ми маємо тут кілька способів передачі енергії: 1) через „випромінювання“ (так головне відбувається нагрівання стінок котла гарячими газами); 2) через „теплопровідність“ (так відбувається передача енергії через товщу стінок котла); 3) через „конвекцію“ (без конвекції нагрівання води стінками котла відбувалося б надзвичайно повільно). У § 174—177 ми розглянемо ці три способи передачі енергії докладніше.

§ 167. **Променяста енергія.** При високих температурах атоми всіх тіл мають здатність сильно „випромінювати“, тобто випускати з себе в формі так званих квантів значну кількість енергії — променястої енергії. Кожний квант є одночасно і матеріальною частинкою, яка має певну масу, і системою хвиль, що характеризується певною частотою.

Кванти променястої енергії летять (у просторі, що не містить молекул або містить лише малу кількість їх, наприклад, у слабко стиснутому газі) по прямих лініях з швидкістю  $c = 3 \cdot 10^{10}$  см/сек („швидкість світла“); шлях кванта є те, що в оптиці називається променем. Кількість енергії, що її несе один квант, виражається формулою:

$$\varepsilon = h\nu, \quad (23)$$

де  $\nu$  — частота, властива квантові,  $h$  — так звана стала Планка. Якщо  $\varepsilon$  виражати в ергах,  $\nu$  — в герцах (тобто число коливань за 1 сек), то  $h$  буде мати розмірність добутку ергів на секунди (величини, які мають розмірність добутку енергії на час, мають назву „дії“):

$$h = 6,55 \cdot 10^{-27} \text{ ергів} \cdot \text{сек.}$$

Попадаючи на поверхню будьякого тіла, квант має шанс відбитися від неї, але якщо ця поверхня не є „дзеркальною“, то найімовірніше, що квант буде увібраний будьяким з поверхневих атомів тіла і піде на збільшення запасів внутрішньої енергії тіла; звичайно вбирання тілом великого числа квантів позначається підвищенням температури тіла.

Кожного разу, коли є тіла різної температури, розділені великою або малою віддаллю, між ними відбувається передача енергії через випромінювання: більш нагріте тіло втрачає енергію, менш нагріте набуває її. Не треба, проте, думати, що тіло більш нагріте тільки втрачає енергію, а тіло менш нагріте тільки набуває її. Процес цей справді взаємний; тіло менш нагріте також випромінює; вислані ним кванти, попадаючи на тіло більш нагріте, вбираються ним. Але в загальному підсумку більш гаряче тіло зазнає втрати енергії, тоді як запас енергії більш холодного тіла зростає.

§ 168. **Закон Стефана — Больцмана.** Існує дуже важливий закон, виведений теоретично і підтверджений експериментально, який дозволяє підрахувати кількість енергії, випромінювану тілом. Цей закон виражається формулою:

$$\varepsilon = \sigma \cdot T^4, \quad (24)$$

де  $T$  — абсолютна температура випромінюючого тіла,  $\varepsilon$  — кількість променястої енергії (в ергах), випромінювана 1 см<sup>2</sup> поверхні тіла за 1 сек,  $\sigma$  — стала величина (константа Стефана):

$$\sigma = 5,71 \cdot 10^{-5} \text{ ерг/см}^2 \cdot \text{сек} \cdot \text{градус}^4.$$

Якщо випромінювану енергію  $\varepsilon$  виміряти не в ергах, а в калоріях, то

$$\sigma = 1,36 \cdot 10^{-12} \text{ кал/см}^2 \cdot \text{сек} \cdot \text{градус}^4.$$

Згідно з формулою (24): *інтенсивність випромінювання пропорційнальна четвертій степеневі абсолютної температури*. Це закон Стефана—Больцмана.

Закон Стефана—Больцмана є точним законом природи лише в тому разі, якщо причиною випромінювання є нагрітість тіла, а не якась інша обставина (наприклад, не електричний розряд), і якщо випромінююче тіло—абсолютно чорне (тобто якщо воно має здатність вбирати всю променясту енергію, яка падає на нього зовні, нічого не відбиваючи і нічого не пропускаючи крізь себе). Практичним здійсненням абсолютно чорного тіла є вичорнена порожнина всередині твердої оболонки, яка має невеликий отвір (рис. 215). Промінь світла, що увійшов через невеликий отвір у вичорнену всередині порожнину, перше ніж вийде назовні, повинен буде багато разів відбитися від стінок порожнини; через те ж, що кожного разу буде відбита тільки частина енергії променя, а друга частина буде увібрана стінкою,— в результаті майже вся енергія променя буде увібрана стінками (пригадаймо звичайний факт: дивлячись здаля вдень через відкрите вікно всередину кімнати, яка має лише це вікно, ми бачимо внутрішній простір цієї кімнати темним, майже чорним).

§ 169. Рівноважне випромінювання всякого тіла тотожне з випромінюванням чорного тіла тієї самої температури. Уявимо собі, що будь-яке більш або менш нагріте тіло поміщено в простір, обмежений з усіх боків твердою оболонкою, внутрішня поверхня якої, подібно до ідеального дзеркала, відбиває всі промені, які падають на неї. Залежно від хемічної природи тіло буде випромінювати енергію переважно тих або інших частот (частота характеризує „колір“ променів). Здавалося б тому, що наш простір, обмежений дзеркальною оболонкою, буде в результаті заповнений променястою енергією саме тих частот, які відповідають кольорові взятого нами тіла. У перший момент часу це буде справді так. Проте, далі спектральний склад випромінювання зміниться, і розподіл променястої енергії по частотах набуде деякого цілком певного характеру, зовсім незалежного від хемічних властивостей випромінюючого тіла. Спектральний склад випроміненої енергії буде спочатку змінюватися тому, що відбиті від дзеркальних стінок промені, падаючи знову на поверхню випромінюючого тіла, будуть почасти вбиратися цим тілом, при чому процент вбіраної енергії буде не однаковий для променів різних частот. Коли між випроміненою енергією і тілом встановиться, нарешті, рівновага, то виявиться, що ця рівноважна променяста енергія кількісно і за спектральним складом тотожна з випромінюванням абсолютно чорного тіла, що має температуру, однакову з температурою взятого нами нечорного тіла.

Що все це дійсно відбуватиметься так, у цьому неважко переконатися, міркуючи так. Припустимо, що з самого початку всередині нашої оболонки були поміщені два тіла однакової температури: одно, вибране нами довільно, друге—абсолютно чорне. Зачекаємо, коли встановиться рівновага цих тіл з випроміненою ними енергією. В стані рівноваги кількість променястої енергії, що проходить за 1 сек через будь-яку мислено виділену нами всередині об'єму площинку в одному напрямі, буде такою ж, як і кількість енергії, що проходить за 1 сек через ту саму площинку в зворотному напрямі; це справедливо, очевидно, і для сумарного потоку енергії і для енергії якої завгодно частоти (рис. 216a);

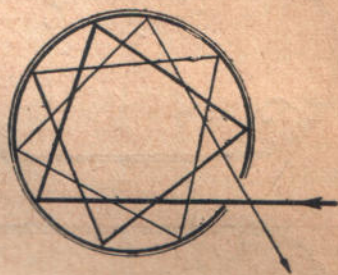


Рис. 215. Промінь, що попадає через невеликий отвір у вичорнену порожнину, майже цілком вбирається. А тому випромінювання такої порожнини близьке за характером до випромінювання абсолютно чорного тіла.

тому рівновага не порушиться, якщо ми тепер поділимо розглядаваний нами об'єм дзеркальною (з обох боків) стінкою на дві частини, відокремивши таким чином перше довільне тіло від другого — абсолютно чорного (рис. 216b). В кожній з цих частин випромінювання залишиться таким самим, яким воно було в усьому об'ємі до того, як ми поставили зазначену перегородку; отже, за сумарною кількістю енергії, що припадає на одиницю об'єму простору, і за своїм спектральним складом випромінювання, що перебуває в рівновазі з нашим довільно вибраним тілом, цілком тотожне з випромінюванням абсолютно чорного тіла тієї ж температури.

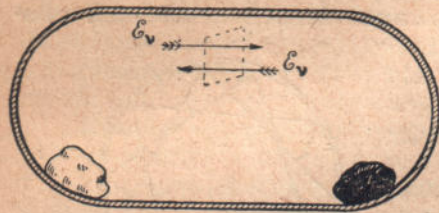


Рис. 216a.

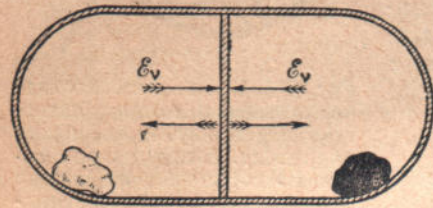


Рис. 216b.

§ 170. Спектральний склад чорного (рівноважного) випромінювання. Формула Планка. Закон Віна. Спектральний склад випромінювання характеризується частотою випромінювання  $\nu$  або ж

довжиною хвилі  $\lambda$  ( $\lambda = \frac{c}{\nu}$ , де  $c$  — швидкість поширення; див. § 129). Чим вища температура тіла, тим більша частина випромінюваної тілом енергії припадає на більші частоти (короткі хвилі). Подібно до того, як у газі існує деякий цілком певний розподіл молекулярних швидкостей (§ 139), так і в чорному (рівноважному) випромінюванні є певний розподіл частот. Формулу, що дозволяє розрахувати,

яка частина енергії випромінювання чорного тіла припадає на ті чи інші частоти, знайшов у 1900 році на основі теоретичних міркувань М. Планк. Досліди підтвердили, що формула Планка є цілком точною.

Позначимо через  $\epsilon_{\nu, \nu + d\nu}$  ту частину енергії, випромінюваної 1 см<sup>2</sup> поверхні чорного тіла за 1 сек, яка складається з квантів з частотами, що лежать у границях  $\nu$  і  $\nu + d\nu$ . За формулою Планка:

$$\epsilon_{\nu, \nu + d\nu} = \frac{2\pi\nu^2}{c^2} \frac{h\nu}{e^{kT} - 1} \cdot d\nu. \quad (25)$$

Тут  $T$  — абсолютна температура;  $h$  — стала Планка (§ 167);  $k$  — стала Больцмана (§ 149) і  $c$  — швидкість поширення променястої енергії.

Якщо замість частоти  $\nu$  для характеристики спектрального складу випромінювання ми виберемо довжину хвилі  $\lambda$ , то ту саму формулу Планка треба буде переписати так<sup>1)</sup>:

$$\epsilon_{\lambda, \lambda + d\lambda} = \frac{2\pi}{\lambda^5} \frac{hc^2}{e^{\lambda kT} - 1} \cdot d\lambda. \quad (26)$$

На рис. 217 показано ряд вирисуваних за формулою Планка кривих розподілу променястої енергії по довжинах хвиль для різних температур. На осі абсцис відкладено виражені в мікронах значення довжин хвиль випромінювання (частоти зростають у напрямі, зворотному зростанню довжин хвиль); величина  $\epsilon_{\lambda, \lambda + d\lambda}$  на цій діаграмі виражена пло-

<sup>1)</sup> Формулу (26) дістаємо з формули (25), замінюючи  $\nu$  через  $\frac{c}{\lambda}$  і  $d\nu$  через  $-\frac{c}{\lambda^2} d\lambda$ .

щею вузьких вертикальних смужок, що мають ширину  $d\lambda$  і обмежені зверху кривою розподілу; відповідно до цього на осі ординат (аналогічно рис. 202) відкладено значення  $\frac{\mathcal{E}_{\lambda, \lambda + d\lambda}}{d\lambda}$ .

Вся площа під кожною з кривих розподілу зображає сумарну енергію  $\mathcal{E}$  всіх довжин хвиль, випромінювану  $1 \text{ см}^2$  поверхні абсолютно чорного тіла за  $1 \text{ сек}$ .

Розглядаючи цей графік, ми бачимо, що сумарна енергія  $\mathcal{E}$  швидко зростає із збільшенням температури (пропорційно четвертому степеневі  $T$ , як того вимагає закон Стефана — Больцмана). Далі ми бачимо, що чим вища температура, тим більша в процентному відношенні частина енергії припадає на короткі довжини хвиль, тобто на кванти з великою частотою. Кожній температурі відповідає певна довжина хвилі  $\lambda_m$ , на яку припадає переважаюча роль у випромінюванні; графік дозволяє легко визначити ці довжини хвиль; для цього треба тільки з вершин кривих опустити перпендикуляри на вісь абсцис (на рис. 202 маємо величину, аналогічну величині  $\lambda_m$ ; це — найімовірніша швидкість молекул  $\rho$ ). Довжину хвилі  $\lambda_m$ , якій при температурі  $T$  відповідає максимальна енергія випромінювання, можна точно обчислити за формулою Планка. Якщо  $\lambda_m$  виміряти в мікронах, то дістанемо:

$$\lambda_m \cdot T = 2890. \quad (27)$$

Цю формулу називають законом зміщення Віна. Закон Віна дістав широкого застосування при визначенні температур оптичним способом з допомогою особливих приладів — пірометрів.

§ 171. Формули для густини рівноважного випромінювання. У § 168 ми позначили через  $\mathcal{E}$  потік енергії, випромінюваної  $1 \text{ см}^2$  поверхні чорного тіла за  $1 \text{ сек}$ . Нехай випромінювання абсолютно чорного тіла рівномірно заповнює якийсь об'єм. Тоді величина  $\mathcal{E}$  являтиме собою кількість енергії, яка проходить протягом  $1 \text{ сек}$  через яку завгодно мислено виділену всередині розгляданого об'єму площинку в  $1 \text{ см}^2$  <sup>1)</sup>.

Позначимо через  $U$  і назвемо густиною випромінювання ту кількість променястої енергії, яка міститься в кожному кубічному сантиметрі цього об'єму. Неважко зрозуміти, що густина випромінювання  $U$  повинна так само зростати з температурою, як і кількість випромінюваної чорним тілом енергії  $\mathcal{E}$ .

Якщо розглядалий нами об'єм складається з двох частин (з двох середовищ, що межують одно з одним) і якщо в одній частині швидкість

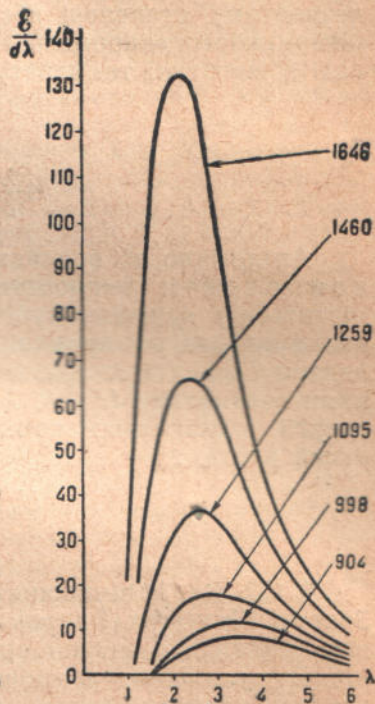


Рис. 217. Розподіл по довжинах хвиль енергії, випромінюваної абсолютно чорним тілом.

<sup>1)</sup> Маємо на увазі енергію, яка проходить в одному будьякому напрямі (в зворотному напрямі через площинку проходить така сама кількість енергії); треба враховувати промені, які пронизують площинку під усіма кутами від  $0^\circ$  до  $90^\circ$ . Величину  $\mathcal{E}$  часто називають на півсферичним випромінюванням на відміну від інтенсивності, під якою розуміють аналогічний потік енергії, але з урахуванням тільки тих променів, які пронизують площинку під кутами, що містяться всередині одиничного кута, який охоплює нормаль до площинки. Для рівноважного випромінювання напівсферичне випромінювання  $\mathcal{E}$  в  $\pi$  разів більше, ніж інтенсивність випромінювання.

поширення променястої енергії буде більша, ніж у другій, то очевидно, що густина променястої енергії буде менша там, де швидкість поширення більша. Можна передбачити, отже, що густина променястої енергії  $U$  буде пропорціональна частці від ділення величини  $\varepsilon$  на швидкість поширення променястої енергії  $c$ . Розрахунок показує, що

$$U = 4 \frac{\varepsilon}{c}. \quad (28)$$

Кількість енергії  $\varepsilon$ , випромінюваної чорним тілом, пропорціональна четвертому степеневі абсолютної температури (§ 168); отже, і густина рівноважного випромінювання також пропорціональна четвертому степеневі абсолютної температури (закон Стефана — Больцмана):

$$U = aT^4, \quad (29)$$

де

$$a = 4 \frac{\sigma}{c} = 7,62 \cdot 10^{-15} \frac{erg^2}{cm^3 \cdot градус^4}.$$

Аналогічно до величини  $\varepsilon_{\nu, \nu+d\nu}$  введемо густину спектральної компоненти випромінювання  $U_{\nu, \nu+d\nu}$ ; це — та частина енергії, що міститься у кожному кубічному сантиметрі рівноважного випромінювання, яка припадає на промені, що мають частоти від  $\nu$  до  $\nu + d\nu$ . Між величинами  $U_{\nu, \nu+d\nu}$  і  $\varepsilon_{\nu, \nu+d\nu}$  існує таке саме співвідношення, як і між сумарними величинами  $U$  і  $\varepsilon$ . А тому формула Планка, написана для густини енергії спектральної компоненти рівноважного випромінювання, матиме такий вигляд:

$$U_{\nu, \nu+d\nu} = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{e^{kT} - 1} \cdot d\nu. \quad (30)$$

**§ 172. Випромінювання нечорних тіл. Коефіцієнти променевбирання. Закони Кірхгофа.** Випромінювання може бути спричинене не самим тільки нагріванням, а й іншими причинами, наприклад, електричним розрядом, хемічною реакцією, флюоресценцією під дією променів Рентгена і т. ін. Тут, як і раніше, ми будемо говорити тільки про температурне випромінювання. Висновки даного параграфу, як і попередніх, не можна застосувати до решти видів випромінювання.

Візьмемо яке завгодно нечорне тіло, наприклад, кусок металу, дерева, скла. Кількість енергії, випромінюваної 1  $cm^2$  поверхні цього тіла за 1 сек, позначимо через  $E$  на відміну від  $\varepsilon$ , що означає аналогічну величину для абсолютно чорного тіла. Під  $E_{\nu, \nu+d\nu}$  (аналогічно величині  $\varepsilon_{\nu, \nu+d\nu}$ , що стосується чорного тіла) будемо розуміти ту частину вказаної кількості енергії, яка припадає на промені, що мають частоти від  $\nu$  до  $\nu + d\nu$ .

Під коефіцієнтом променевбирання  $A$ , ми умовимося розуміти дріб, що показує, яка частина падаючої на поверхню тіла енергії променів певної кольоровості вбирається тілом. Зрозуміло, що чим ближче тіло підходить своїми властивостями до абсолютно чорного тіла, тим ближче  $A$ , (для всіх частот) до одиниці; для ідеального дзеркала  $A_{\nu} = 0$ .

Оскільки  $A$  вказує частку ввібраної енергії, то очевидно  $(1 - A)$  визначає частку відбитої енергії.

Вище (§ 169) було доведено, що рівноважне випромінювання якого завгодно тіла тотожне своїм складом з випромінюванням чорного тіла. Звернемося до рис. 216 (стор. 210) і зафіксуємо увагу на лівій частині цього рисунка, де схематично зображено тіло, оточене своїм рівноваж-

ним випромінюванням. Поставимо своїм найближчим завданням написати умови рівноваги відповідно до спектральної компоненти випромінювання, що характеризується частотами, які лежать у границях від  $\nu$  до  $\nu + d\nu$ .

На кожний квадратний сантиметр поверхні розгляданого нами (довільно вибраного) *нечорного* тіла за 1 сек падає в області зазначених частот енергія  $\varepsilon_{\nu, \nu+d\nu}$ . Частина цієї енергії, а саме  $A_\nu$ -та частина, вбирається тілом; друга частина, а саме енергія  $(1 - A_\nu) \cdot \varepsilon_{\nu, \nu+d\nu}$ , відбивається поверхнею тіла. Щоб була рівновага, очевидно, необхідно, щоб ця відбита поверхнею тіла енергія  $(1 - A_\nu) \cdot \varepsilon_{\nu, \nu+d\nu}$  в сумі з енергією, випромінюваною (в області тих самих частот) самим тілом, тобто в сумі енергією  $E_{\nu, \nu+d\nu}$ , точно дорівнювала енергії  $\varepsilon_{\nu, \nu+d\nu}$ , яка падає на тіло:

$$E_{\nu, \nu+d\nu} + (1 - A_\nu) \cdot \varepsilon_{\nu, \nu+d\nu} = \varepsilon_{\nu, \nu+d\nu}$$

Сукупність цих рівностей, написаних послідовно для всіх областей частот, і є необхідною і достатньою умовою рівноваги. Легко бачити, що члени  $\varepsilon_{\nu, \nu+d\nu}$ , які стоять і в лівій і в правій частинах рівності, взаємно знищуються. Отже, умовою рівноваги є сукупність (для всіх частот) таких рівнянь:

$$E_{\nu, \nu+d\nu} = A_\nu \cdot \varepsilon_{\nu, \nu+d\nu} \quad (31)$$

Беручи до уваги, що величина  $A_\nu$  (коефіцієнт променевбирання) являє правильний дріб, ми повинні звідси зробити висновок, що для якої завгодно ділянки спектра випромінювання  $E_{\nu, \nu+d\nu}$  нечорного тіла завжди менше, ніж випромінювання  $\varepsilon_{\nu, \nu+d\nu}$  абсолютно чорного тіла тієї ж температури. Чим більший коефіцієнт променевбирання якогось тіла для даної ділянки спектра, тим більшу кількість енергії випромінює тіло в цій ділянці спектра<sup>1)</sup>. Якщо тіло не вбирає будьяких променів, то воно і не випромінює їх.

Рівняння (31) має назву диференціального закону Кірхгофа. Закон Кірхгофа встановлює, отже, що *всьяке тіло вбирає переважно ті промені, які воно в найбільшій мірі само випромінює*.

Звичайно коефіцієнт променевбирання  $A_\nu$  буває неоднаковим для різних ділянок спектра. Якщо в якогось тіла коефіцієнт променевбирання той самий для променів усіх „кольоровостей“ (усіх частот) і якщо він менший одиниці, то таке тіло називають абсолютно сірим тілом (випадок  $A_\nu = 1$  при всіх  $\nu$  відповідає абсолютно чорному тілу).

Умовимося розуміти під коефіцієнтом тепловбирання  $A$  правильний дріб, що показує, яка частина енергії, випроміненої чорним тілом і падаючої на поверхню даного тіла, вбирається даним тілом (береться до уваги енергія променів усіх частот). Повторюючи наведені вище міркування, ми знайдемо, що (сумарна для всіх частот) енергія  $E$ , випромінювана нечорним тілом, у стільки разів менша енергії  $\varepsilon$ , випромінюваної чорним тілом тієї ж температури, у скільки разів коефіцієнт тепловбирання даного тіла менший одиниці:

$$E = A \cdot \varepsilon \quad (32)$$

Це — інтегральний закон Кірхгофа<sup>2)</sup>.

В дальшому параграфі наведено коефіцієнти тепловбирання деяких тіл.

<sup>1)</sup> А тому коефіцієнт променевбирання  $A_\nu$  називають також монохроматичною випромінювальною здатністю тіла.

<sup>2)</sup> Згідно з інтегральним законом Кірхгофа, будьяке нечорне тіло при заданій температурі випромінює тим більшу кількість енергії, чим більший його коефіцієнт тепловбирання  $A$ ; а тому коефіцієнт  $A$  часто називають випромінювальною здатністю тіла.

§ 173. Застосування закону Стефана — Больцмана до нечорних тіл. Інтегральний закон Кірхгофа дозволяє застосувати закон Стефана — Больцмана (§ 168) до випромінювання нечорних тіл; маємо:

$$E = A \cdot \sigma T^4. \quad (33)$$

Тут  $E$  — кількість енергії, випромінюваної 1 см<sup>2</sup> поверхні тіла за 1 сек,  $A$  — коефіцієнт тепловбирання,  $\sigma$  — константа Стефана.

Для сірих тіл (для тіл, які однаково вбирають промені різної кольоровості) коефіцієнт  $A$  легко можна визначити дослідним шляхом, бо в цьому разі він збігається з коефіцієнтом променевбирання. Але для решти тіл є труднощі у точному визначенні коефіцієнта  $A$ .

Важливо, проте, що у всіх випадках (за винятком чорних тіл, коли  $A \approx 1$ ) коефіцієнт  $A$  сам великою мірою залежить від температури тіла; звичайно при підвищенні температури коефіцієнт тепловбирання швидко зростає, і тому випромінювальна здатність тіла зростає не за законом пропорційності 4-го степеня абсолютної температури, а за складнішим законом, наприклад, пропорційально 5-му степеневі  $T$ , при вищій температурі ж. (для того ж тіла) пропорційально 6-му степеневі  $T$  і т. д.

У техніці часто користуються деякими середніми значеннями коефіцієнта тепловбирання  $A$  (що їх одержують звичайно з припущення, що тіло є абсолютно сірим); такого роду спрощення виправдує себе при наближених обчисленнях, якщо температура тіла змінюється у порівняно вузьких межах. Ми наводимо тут таблицю, де дано для деяких тіл наближені значення коефіцієнта тепловбирання, придатні до застосування в області температур від 0°С до 200°С.

Таблиця 17.

Середні коефіцієнти тепловбирання для температур від 0°С до 200°С.

| Метали при окисдованій поверхні | $A$ | Різні речовини            | $A$  | Будівельні матеріали     | $A$       |
|---------------------------------|-----|---------------------------|------|--------------------------|-----------|
| Залізо <sup>1)</sup> . . . . .  | 0,9 | Сажа . . . . .            | 0,95 | Дерево гладке . . . . .  | 0,8       |
| Сталь . . . . .                 | 0,8 | Скло . . . . .            | 0,90 | Каміння „ . . . . .      | 0,4 — 0,7 |
| Чавун . . . . .                 | 0,6 | Вода . . . . .            | 0,67 | Кам'яна кладка . . . . . | 0,9       |
| Мідь <sup>2)</sup> . . . . .    | 0,5 | Лід . . . . .             | 0,64 | Пісок . . . . .          | 0,75      |
| Цинк . . . . .                  | 0,2 | Папір . . . . .           | 0,80 | Штукатурка . . . . .     | 0,8       |
| Латунь . . . . .                | 0,6 | Шерсть, шовк . . . . .    | 0,76 | Крейда . . . . .         | 0,85      |
| Свинець . . . . .               | 0,6 | Бавовн. тканина . . . . . | 0,73 | — . . . . .              | —         |
| Алюміній . . . . .              | 0,1 | — . . . . .               | —    | — . . . . .              | —         |
| Нікель . . . . .                | 0,4 | — . . . . .               | —    | — . . . . .              | —         |

Для металів коефіцієнт тепловбирання малий при свіжій поверхні металу (при невисоких температурах — кілька сотих) і значний при окисдованій поверхні; у таблиці 17 наведено значення  $A$  для окисдованих поверхень металів, бо на практиці тільки з такими поверхнями доводиться мати справу.

§ 174. Стефано - Больцманівський закон охолодження. Уявимо собі дві поверхні, кожна з площею  $S$ , протиставлені одна одній. Одна з них, більш нагріта, має абсолютну температуру  $T$ ; друга, менш нагріта, — абсолютну температуру  $T_0$ . За попереднім параграфом перша поверхня за час

<sup>1)</sup> Для заліза при блискучій полірованій поверхні  $A = 0,3$ .

<sup>2)</sup> Для міді при блискучій полірованій поверхні  $A = 0,13$ .



$dt$  випромінює  $A\sigma \cdot T^4 \cdot S \cdot dt$  ергів, але від другої поверхні вона за той самий час дістане приблизно <sup>1)</sup>  $A\sigma \cdot T_0^4 \cdot S \cdot dt$  ергів, отже, в підсумку витрата енергії першої поверхні за час  $dt$  становитиме:

$$\delta Q = A \cdot \sigma \cdot (T^4 - T_0^4) \cdot S \cdot dt. \quad (34)$$

Тією ж формулою виразиться витрата внутрішньої енергії з поверхні тіла, яке має абсолютну температуру  $T$  і оточене повітряним середовищем при температурі  $T_0$ . Ця формула має назву Стефано-Больцманівського закону охолодження тіл.

В разі стаціонарного потоку випромінюваної енергії (це має місце при незмінному в часі значенні температур  $T$  і  $T_0$ ) формулу (34) можна віднести до скінченного проміжка часу  $t$ . В технічних розрахунках виражають звичайно витрату енергії в *кг-кал*, площу  $S$  вимірюють у квадратних метрах, а під  $t$  розуміють число годин, а не секунд. У цих одиницях стала Стефана дорівнює (§ 168):

$$\sigma = \frac{1,36 \cdot 10^{-12}}{1000} \cdot 100^2 \cdot 60 \cdot 60 = 4,90 \cdot 10^{-8} \frac{\text{кг-кал}}{\text{м}^2 \cdot \text{год} \cdot \text{градус}^4}.$$

Формулу для обчислення стаціонарної втрати енергії на випромінювання звичайно записують так:

$$Q = A \cdot 4,9 \left[ \left( \frac{T}{100} \right)^4 - \left( \frac{T_0}{100} \right)^4 \right] \cdot S \cdot t \text{ кг-кал} \quad (35)$$

(тут  $t$ —число годин і  $S$  виражено в квадратних метрах).

§ 175. **Ньютонів закон охолодження.** Стефано-Больцманівський закон охолодження (34) може бути спрощений, якщо різниця  $T - T_0$  дорівнює невеликому числу  $\Delta T$  градусів. Тоді:

$$\begin{aligned} \delta Q &= A \cdot \sigma \cdot [(T_0 + \Delta T)^4 - T_0^4] \cdot S \cdot dt = \\ &= A \cdot \sigma \cdot [4T_0^3 \cdot \Delta T + 6T_0^2 \cdot (\Delta T)^2 + 4T_0 \cdot (\Delta T)^3 + (\Delta T)^4] \cdot S \cdot dt. \end{aligned}$$

Через те що в дужках кожний дальший член значно менший попереднього, наближено можемо написати:

$$\delta Q = A \cdot 4\sigma T_0^3 \cdot (T - T_0) \cdot S \cdot dt. \quad (36)$$

Це—Ньютонів закон охолодження тіла. Він полягає в тому, що при невеликій різниці температур між тілом і навколишнім середовищем секундна витрата енергії тіла пропорціональна різниці температур. Виходячи з цього закону, інтегруванням можна вивести залежність між температурою тіла і часом. Ця залежність виражається так:

$$T = T_0 + (T_1 - T_0)e^{-at}, \quad (37)$$

де  $T_1$ —початкова температура тіла,  $t$ —час, що минув від початку охолодження тіла,  $a$ —стала величина.

§ 176. **Теплопровідність.** Повернемося до зазначеного в § 166 процесу передачі внутрішньої енергії від тіла до тіла. Внутрішня енергія гарячих газів, які обминають залізний котел, передається стінкам котла головне з допомогою квантів променевої енергії. Але почасти передача енергії

<sup>1)</sup> При точнішому обчисленні треба взяти до уваги коефіцієнт тепловбирання другої поверхні, бо від нього залежить кількість випромінюваної нею енергії; якщо віддаль між поверхнями значна або площі їх неоднакові, то треба взяти до уваги ще, яка частина енергії, випроміненої другою поверхнею, впаде на першу поверхню.

відбувається тут ще іншим шляхом. Молекули газу, що мають у середньому дуже велику кінетичну енергію, стикаючись з молекулами стінок котла, передають їм частину своєї енергії. Отже, молекули, які лежать у зовнішньому шарі стінок, дістають більшу проти попереднього енергію: поперше, за рахунок вбираних ними квантів, подруге — за рахунок механічної передачі живої сили. Обома цими способами, і тепер уже переважно другим з них, буде передаватися енергія і далі, щораз до глибших і глибших шарів стінок. Справді, атом заліза, що ввібрав квант, через деякий (дуже короткий) час напевне віддасть його якомусь іншому атомові; крім того, можливі і стикання одних атомів з іншими, в наслідок чого атоми з більшою швидкістю будуть взагалі втрачати енергію, а атоми з меншою швидкістю — набувати її. І через те що зовнішня поверхня стінок перебуває при більш високій температурі, ніж внутрішня, ми весь час будемо мати всередині стінок потік енергії, що передається в тому напрямі, вздовж якого має місце поступове зниження температури. В даному разі цей напрям буде збігатися з напрямом нормалі до стінок.

Такий процес поступового переміщення енергії в наслідок різниці температур на двох поверхнях тіла може відбуватися як у твердій речовині, так і в рідкій або в газоподібній. Описаний процес прийнято називати теплопровідністю. Точний підрахунок явищ теплопровідності роблять на основі такого закону Фур'є: *кількість енергії* (звичайно називана „кількістю тепла“)  $\delta Q$ , що проходить за елемент часу  $dt$  через взятую всередині тіла площинку  $dS$ , нормальну до тієї лінії  $l$ , вздовж якої тече потік енергії, пропорціональна часові  $dt$ , площинці  $dS$  і температурному

„градієнтові“  $\frac{dT}{dl}$ , де  $T$  — температура <sup>1)</sup>. Якщо літерою  $k$  назовемо коефіцієнт пропорціональності, то закон теплопровідності виразиться такою формулою <sup>2)</sup>:

$$\delta Q = k \cdot \frac{dT}{dl} \cdot dS \cdot dt. \quad (38)$$

Множник  $k$  називають коефіцієнтом внутрішньої теплопровідності або просто коефіцієнтом теплопровідності речовини. З наведеної формули видно, що коефіцієнт теплопровідності може бути визначений як те число калорій, яке протече у розгляданій речовині за одиницю часу через площинку в одиницю площі (нормальну до потоку енергії) при температурному градієнті, що дорівнює одному градусові на одиницю довжини. Речовини, для яких  $k$  має великі значення, називають добрими провідниками теплоти, а ті, для яких  $k$  має малі значення, — поганими провідниками теплоти. Кращими провідниками є метали <sup>3)</sup>, гірше проводять дерево, скло, тваринні і рослинні тканини; нарешті, поганими провідниками є гази і рідини (за винятком рідких металів).

В технічних розрахунках користуються звичайно другою системою одиниць і записують закон теплопровідності для стаціонарного потоку

<sup>1)</sup> Температурний градієнт може бути визначений як різниця температур на кінцях відрізка в 1 см, взятого вздовж потоку енергії.

<sup>2)</sup> Рекомендуємо читачеві звернути увагу на формальну аналогію між законом теплопровідності і законом Ома:  $q = k \cdot \frac{V}{l} \cdot S \cdot t$ , де  $q$  — кількість електрики, що протекла за час  $t$  під діянням різниці потенціалів  $V$  по провіднику, який має довжину  $l$ , поперечний переріз  $S$  і електропровідність  $k$ .

<sup>3)</sup> Добра теплопровідність металів зумовлюється наявністю в них вільних електронів. Кожний такий електрон, відірвавшись від одного з атомів металу, блукає між атомами доти, поки знову не включиться в систему будьякого атома. Вільні електрони служать переносниками молекулярно-кінетичної енергії від місць більш нагрітих до місць менш нагрітих.

енергії (при градієнті температури, що не змінюється в часі) у вигляді такої формули:

$$Q = K \cdot \frac{T_2 - T_1}{l} \cdot S \cdot t \text{ кг-кал.} \quad (39)$$

Тут  $Q$  означає кількість теплоти (виражену в *кг-кал*), що протікає протягом  $t$  годин через стіну площею  $S$  м<sup>2</sup> завтовшки  $l$  м при різниці температур на протилежних поверхнях стіни  $T_2 - T_1$ .

Неважко зміркувати, що коли в формулі (38)  $\delta Q$  виражено в *г-кал*, температурний градієнт виміряно в градусах на 1 см, площинка  $dS$  виміряна в см<sup>2</sup> і час  $dt$ —в секундах, то коефіцієнт  $k$  у цій формулі буде зв'язаний з коефіцієнтом  $K$  у формулі (39) таким співвідношенням:

$$k = \frac{K}{360}$$

Таблиця 18.

Коефіцієнти теплопровідності.

|  | Залізо    | Мідь     | Бетон і цегляна кладка | Дерево  | Корок, тирса | Вода, скло | Гази                          |
|--|-----------|----------|------------------------|---------|--------------|------------|-------------------------------|
| $K = \frac{\text{кг-кал}}{\text{м} \cdot \text{год} \cdot \text{град.}}$ | 40—60     | 260—340  | 0,7—1,2                | 0,1—0,4 | 0,05         | 0,5        | 0,02—0,04                     |
| $k = \frac{\text{г-кал}}{\text{см} \cdot \text{сек} \cdot \text{град.}}$ | 0,11—0,17 | 0,7—0,95 |                        |         |              | 0,0014     | $5 \cdot 10^{-5}$ — $10^{-4}$ |

§ 177. Конвекція внутрішньої енергії. У прикладі § 166 ми натрапляємо ще на один спосіб поширення внутрішньої енергії.

Енергію, передану крізь стінки котла, дістає вода. Головну роль у передачі теплоти від більш нагрітих стінок котла до менш нагрітої води відіграють стикання молекул. Зрозуміло, що насамперед збільшиться запас внутрішньої енергії, а, отже, підвищиться температура тих шарів води, які безпосередньо прилягають до стінок; підвищення температури спричинить розширення цих частин води і впливання їх угору; на їх місце стануть більш холодні частини води, що прийшли зверху. Відбуватиметься круговорот води, що сприяє вирівнюванню її температури; одночасно ця температура буде поступово підвищуватися. Ми бачимо, що тут перенесення внутрішньої енергії відбувається разом з перенесенням тих частин рідкої речовини, які збагатилися на внутрішню енергію, порівнюючи з іншими частинами. Такий спосіб поширення внутрішньої енергії називають конвекцією<sup>1)</sup>.

Зрозуміло, що конвекція внутрішньої енергії можлива тільки в тілах рідких і газоподібних. Зрозуміло також, що роль конвекції є істотною лише в тому разі, якщо нагрівання відбувається знизу, а охолодження—зверху (виняток—вода нижче 4°C). У прикладі води, нагріваної в котлі, деяка кількість внутрішньої енергії передається через воду в наслідок теплопровідності води, але ця кількість дуже незначна у порівнянні з тією кількістю енергії, перенесення якої відбувається через конвекцію.

<sup>1)</sup> Латинське *convectio*—супровідність.

## РОЗДІЛ ІХ.

### МОЛЕКУЛЯРНА ФІЗИКА.

§ 178. Статистичний метод у фізиці. Фізичні тіла складаються з величезної кількості надзвичайно дрібних частинок, які при цьому перебувають у надзвичайно швидкому русі; а тому лише в рідких випадках з допомогою особливих пристроїв фізик має змогу стежити за рухом якоїнебудь однієї певної частинки (іона або електрона). Крім цих випадків, питання про рух найдрібніших частинок у фізичних тілах (молекул, атомів, електронів, квантів) доводиться розв'язувати на основі особливого математичного методу—так званого статистичного методу. Статистичний метод застосовується взагалі до вивчення „масових“ явищ, тобто таких явищ, які являють собою сукупність величезної кількості більш простих „індивідуальних“ явищ, при чому ці індивідуальні явища подібні своїми якостями і (хоча б до деякої міри) незалежні одно від одного. Прикладом масового явища служить стан ідеального газу. Ми знаємо, що газ складається з величезного числа молекул, які рухаються незалежно одна від однієї; рух кожної окремої молекули можна розглядати як індивідуальне явище.

Якщо індивідуальне явище до деякої міри обслідуване, то, застосовуючи статистичний метод і загальну математичну теорію масових явищ (так звану „теорію імовірностей“), що є його розвиненням, ми можемо встановити і закони масового явища. В теорії газів індивідуальне явище, тобто рух окремої молекули, вивчається на основі законів механіки; звідси з допомогою теорії імовірностей дістають закони газового стану і закони різних явищ (в'язкості, теплопровідності, дифузії) в газоподібних тілах.

Звичайний підхід теорії імовірностей до виучуваних нею фізичних явищ полягає в обчисленні так званої „імовірності“ будьякої події або, інакше сказати, числа тих способів, з допомогою яких дана подія може здійснитися. Наведемо один важливий приклад.

Коли газоподібне тіло перебуває в рівновазі поза взаємодіянням зовнішніх сил, то густина цього газу скрізь однакова; це означає, що коли ми мислено розіб'ємо простір, зайнятий газом, на малі (але не надзвичайно малі) елементи або клітини, то в кожній з таких клітин буде однакове число молекул.

Проте, глибше проникнення в суть явища наводить на думку, що з цього правила можуть бути винятки. Справді, молекули ідеального газу зовсім не зв'язані одна з однією, рух їх цілком хаотичний; а тому чи могло б, наприклад, статися, що якась частина посудини, що містить газ, буде на кілька моментів порожньою, тоді як усі молекули газу зберуться в другій частині? Вичерпне пояснення цього питання дає теорія імовірностей, при чому міркують так.

Нехай ідеальний газ складається з досить великого числа  $N$  молекул і нехай об'єм, зайнятий цим газом, розбито на досить велике число  $m$  рівних клітин. Для означеності приймемо  $m=1000$  (хоча правильніше було б прийняти, скажімо,  $m=10^{10}$ ). В даний момент ми

можемо з однаковим правом сподіватися знайти яку завгодно молекулу в якій завгодно з клітин; а тому можливий такий розподіл молекул, коли всі молекули зосереджені в одній клітині. Через те що маємо  $m = 1000$  клітин, можливі  $m = 1000$  подібних розподілів. Далі, можливі такі розподіли, коли  $N - 1$  молекул зосереджені в одній клітині і одна молекула міститься в другій клітині. Очевидно, що можна  $N$  способами розбити  $N$  молекул на такі ж самі групи; а через те що дані два предмети в  $m = 1000$  клітинах укладаються  $m(m - 1) = 1000 \cdot 999$  способами, то число можливих розподілів розгляданого типу буде  $N \cdot m(m - 1) = N \cdot 1000 \cdot 999$ . Аналогічно знайдемо, що число розподілів, коли в одній клітині міститься  $N - 2$  молекул, а в другій дві молекули, буде  $\frac{N(N - 1)}{1 \cdot 2} \cdot 1000 \cdot 999$ . Ми помічаємо, що чим рівномірніше розподіляються

молекули по клітинах, тим більшим стає число можливих розподілів. Найбільше число можливих розподілів буде тоді, коли різниці кількостей молекул у різних клітинах будуть наближатися до нуля, і підрахунок покаже, що в цьому разі число можливих розподілів буде величезне у порівнянні з числом усіх інших розподілів, разом узятих. Через те ж, що всі індивідуальні розподіли рівноправні, є величезна імовірність, що фактично в кожний момент буде здійснюватися один з розподілів згаданого типу, тобто розподіл, що відповідає однаковій густині газу в усіх місцях. Ми можемо сказати, що імовірність такого розподілу густин „близька до достовірності“. Проте, можливі і розподіли, які відхиляються від умови рівномірної густини; але чим більші такі відхилення, тим менш імовірне їх здійснення. Больцман говорить, що газ, розміщений в оболонку і залишений на самого себе, може зосередитися весь в одній половині цієї оболонки, при чому друга половина залишиться порожньою; але імовірність такої події у багато разів менша, ніж імовірність того, що в той самий день незалежно виникнуть пожежі в усіх будинках великого міста.

З розв'язанням питання про розподіл молекул газу в просторі звичайно пов'язується розв'язання складнішого питання про розподіл молекулярних швидкостей у газі (що перебуває в рівновазі). І тут можливі такі типи розподілів, які мають дуже малу імовірність здійснитися в наслідок того, що їх здійснення можливе лише порівняно невеликим числом способів. Прикладами можуть бути: 1) такий тип розподілу, коли в розглядаєний момент швидкість кожної молекули напрямлена вздовж однієї з осей прямокутних координат; 2) такий тип розподілу, коли в розглядаєний момент усі молекули мають однакову величину швидкості; 3) такий тип розподілу, коли в розглядаєний момент в одній частині простору, зайнятого газом, групуються молекули, які мають більші швидкості, тоді як у решті того ж простору будуть молекули, які мають менші швидкості (отже, тут газ сам по собі розподілився на дві частини, які мають різну температуру). З другого боку, статистична теорія показує, що є один тип розподілу молекулярних швидкостей, імовірність якого велика порівняно з імовірностями всіх інших типів і який через те справді здійснюється як правило; це — той тип, при якому число молекул, що мають ту або іншу величину швидкості, визначається законом Максвелла (§ 139); крім того, молекули, що мають будьяку дану величину швидкості, рівномірно розподілені по об'єму газу, і, нарешті, в кожній даній клітині швидкості цих молекул рівномірно розподілені по всіх напрямках. Це так званий максвеллів розподіл, що характеризує собою „молекулярний хаос“.

Треба підкреслити, що подані тут висновки щодо розподілу як самих молекул, так і їх швидкостей мають місце лише в тому разі, якщо число

молекул даного газу дуже велике, бо тільки тоді буде мати силу „закон великих чисел“, що служить основою статистичного методу<sup>1)</sup>).

Одним з окремих способів, властивих статистичному методу, є обчислення середніх значень різних величин, які зазнають індивідуальних коливань. Так, у попередньому розділі ми зустрілися з середньою молекулярною швидкістю і середньою енергією поступного руху однієї молекули.

§ 179. Закон Максвелла і  $e$ -положення Больцмана. Максвеллів закон розподілу молекулярних швидкостей може бути виражений такою формулою (§ 139):

$$n_0 = \frac{4N_0}{\sqrt{\pi\rho^3}} e^{-\frac{u^2}{\rho^2}} \cdot u^2 du.$$

Тут  $n_0$  є число молекул (із загального числа їх  $N_0$ ), для яких поступна швидкість лежить між границями  $u$  і  $u + du$ ;  $\rho$  — найімовірніша швидкість.

В результаті застосування цього закону якраз і утворюється той графік, що його зображено на рис. 202.

Закон Максвелла має місце тоді, коли на молекули газу не діють ніякі сили, крім сил удару при стиканнях. Больцман узагальнив закон Максвелла на випадок, коли такі сили є (найпростіший приклад: газ у полі тяжіння). В узагальненій формі закону показник степеня при  $e$  містить поряд з квадратом  $u^2$  швидкості поступного руху ще потенціал зовнішніх сил  $\chi$ .

Больцманів розподіл може бути виражений формулою:

$$n = \frac{4N_0}{\sqrt{\pi\rho^3}} e^{-\frac{u^2 + 2\chi}{\rho^2}} \cdot u^2 du.$$

Тут  $n$  є число молекул в одиниці об'єму, які мають швидкості, що лежать у границях  $u$  і  $u + du$ ;  $N_0$  — загальне число молекул в одиниці об'єму у тому місці, для якого потенціал зовнішніх сил  $\chi$  дорівнює нулеві.

Нагадаємо (§ 140 і 149), що найімовірніша швидкість  $\rho$  зв'язана з абсолютною температурою  $T$  і з константою Больцмана  $k$  таким співвідношенням:

$$\frac{m\rho^2}{2} = kT.$$

Підставимо звідси вираз для  $\rho$  в показник степеня наведених вище формул Максвелла і Больцмана: потенціальну енергію молекули  $m\chi$  позначимо через  $\varphi$  і поділимо формулу Больцмана на формулу Максвелла; тоді дістанемо:

$$\frac{n}{n_0} = e^{-\frac{\varphi}{kT}}. \quad (1)$$

<sup>1)</sup> Закон великих чисел формулюється так: при достатньо великому числі незалежних випробувань слід з імовірністю, скільки завгодно близькою до достовірності, чекати, що відношення числа настань події до числа випробувань буде скільки завгодно близьке до імовірності події.

Ось простий приклад для ілюстрації цього закону. Нехай є кубик з однорідного матеріалу, грані якого позначені цифрами від 1 до 6. Кубик підкидають як завгодно вгору, після чого він падає на стіл. Імовірність того, що кубик ляже певною гранню вгору (причому, тією, де цифра 4), виражається відношенням 1:6. З другого боку, якщо багато разів так кидати кубик, то число появ грані 4 („подія“) буде відноситися до числа кидань („випробувань“), як 1:6.

Положення, виражене останньою формулою, часто називають „*e*-положенням Больцмана“.

Для випадку поля тяжіння *e*-положення приводить до барометричної формули (§ 83); *e*-положення можна застосувати до якого завгодно поля зовнішніх сил, наприклад, до поля електричних сил. Для притяжних сил  $\varphi < 0$ ; ми бачимо, що коли абсолютна величина потенціальної енергії зростає в арифметичній прогресії, то концентрація молекул *n* зростає в геометричній прогресії. У тих ділянках простору, де діють „відштовхні сили“ ( $\varphi > 0$ ) за тим самим законом геометричної прогресії, має місце зменшення числа молекул *n* в одиниці об'єму.

Рідина відрізняється від газу тим, що в ній діють інтенсивні притяжні сили між молекулами; кожна молекула перебуває в полі сил, які виходять від інших молекул. Отже, для розв'язання питань, що стосуються молекулярного розподілу в рідинах, часто використовують *e*-положення Больцмана (що, проте, не завжди є законним, бо *e*-положення, строго кажучи, стосується тільки поля зовнішніх сил).

Важливо підкреслити, що і закон Максвелла, і *e*-положення Больцмана цілком строго правильні лише у тому випадку, коли тіло перебуває в макроскопічному спокої<sup>1)</sup>.

**§ 180. Гіпотези про взаємодіяння молекул.** Молекули більшості газів складаються з кількох атомів; кожний атом складається з позитивного ядра і негативних електронів, при чому той самий електрон може перебувати то на тій, то на іншій орбіті. При сполученні атомів у молекулу складові частини атомів, безсумнівно, зазнають якоїсь перестановки, характеру якої ми ще не знаємо, а тому дуже мало можемо сказати про те, як побудовані молекули більшості газів з їх елементарних частин. Головне, що ми знаємо, це те, що зовнішня частина молекули зайнята переважно електронами, ядра ж містяться переважно всередині. Кожного разу, як дві однакові молекули приходять у близькій контакт, між ними, як правило, починає діяти відштовхна сила, зумовлена взаємодіянням однорідних зарядів. Проте, за яким законом взаємодіють ці заряди на найближчих віддальх — нам не цілком відомо, а в наслідок складної будови молекули питання про величину сили взаємодіяння молекул, які стикаються, ще більш утруднюється. Тим часом для плідного застосування статистичного методу, хоча б до газів, дуже важливо знати, за яким законом відштовхуються молекули, що наблизилися одна до однієї. На велике щастя для науки, виявляється, тут можна зробити дві гіпотези, безперечно дуже грубі, які, проте, дають цілком задовільне розв'язання багатьох питань. Обидві ці гіпотези були створені ще тоді, коли вчені не мали ніякого уявлення про складність будови молекул. Перша з них, що висунута 200 років тому петербурзьким академіком Д. Бернуллі і яка має досі найширше застосування, полягає в тому, що молекули, які зблизилися, відштовхуються так, ніби вони були ідеально пружними кульками<sup>2)</sup>. Друга гіпотеза, розвинена спершу близько 1860 року Максвеллом, а в пізніший час значно удосконалена Чепменом, припускає, що молекули взаємодіють з силами, обернено пропорціональними якомусь (у Максвелла — п'ятому) степеневі віддалі між молекулами. Отже, замість дуже складного явища природи, ще недоступного для наукового аналізу, створюється той або інший конкретний образ („модель“), взятий з таким розрахунком, щоб його властивості і його прояви в ши-

<sup>1)</sup> Термін „макроскопічний“ (грецьке *macro* — великий) протиставляється термінові „мікроскопічний“. Якщо рух або спокій називаються макроскопічними, то це означає, що мають на увазі рух або спокій значних сфер матерії, які містять дуже багато молекул. Безладний рух молекул не заважає макроскопічному спокоюві.

<sup>2)</sup> З цієї гіпотези Д. Бернуллі вивів, між іншим, основне рівняння кінетичної теорії газів.

рокій області давали приблизний збіг з фактами, спостережуваними експериментально. Підкреслимо, що обходитися без таких конкретних образів у науці було б неможливо: приміром, якби ми захотіли відмовитися від уявлення про молекули як про пружні тільця або як про центри сил, обернено пропорціональних  $n$ -ому степеневі віддалі, то нам довелося б і всю кінетичну теорію газів викинути з науки. Ці гіпотези приблизно правильно, приблизно вірно відбивають об'єктивну реальність; критерієм їх правильності є практика, експеримент.

Застосування подібних моделей має, проте, і деякі мінуси. Оскільки модель недосконала, остільки наслідки, що випливають з її застосування, є не цілком точними; щоб їх поліпшити, доводиться ускладняти модель, яка таким чином втрачає початкову простоту. Приклад: кінетична енергія двох молекул, які стикаються, витрачається на їх деформацію; коли ця деформація досягла найбільшої величини, тоді центри ваги обох молекул є на найближчій віддалі один від одного, і зрозуміло, що деформація буде тим більшою, найменша віддаль центрів буде тим меншою, чим більша поступна швидкість молекул, тобто чим вища температура газу. Виходить, що, стоячи на ґрунті гіпотези пружних кулеподібних молекул, ми повинні будемо приписати цим кулькам своєрідну особливість: їх діаметр повинен зменшуватися при підвищенні температури газу (бо найменша віддаль центрів молекул, які стикаються, і є те, що мовою нашої моделі називається діаметром молекули). Оскільки ми використовуємо цей новий конкретний образ, остільки одержувані наслідки виявлять більшу погодженість з дослідом.

Вживання моделей дає ще й ту користь, що теорія стає простішою математично. Наприклад, якби ми цілком точно знали, як змінюється розподіл складових частин двох молекул при їх стиканні, то врахувати математично всі ці зміни було б, звичайно, дуже важко; гіпотеза пружних кульок звільняє нас від цих труднощів. Подібно до цього ми нерідко (особливо в орієнтовних підрахунках) свідомо вводимо в теорію фактично неправильні припущення, щоб виграти в простоті міркувань, які приводять нас до наближеного (іноді навіть грубо наближеного), але все ж цінного результату. В цьому розумінні в кінетичній теорії газів є дуже корисним спрощуючий спосіб, запропонований Джоулем, що полягає ось у чому. Замість того, щоб уявляти собі молекули газу літаючими по всіх напрямках і з найрізноманітнішими швидкостями, припустимо, що поступна швидкість усіх молекул — однакова, а саме, що вона дорівнює середній швидкості  $u$ ; далі припустимо, що всі молекули поділяються на шість рівних потоків, які рухаються по трьох взаємно перпендикулярних напрямках; отож якщо уявимо в газі належним чином орієнтований кубічний об'єм, що дорівнює  $1 \text{ см}^3$ , то через кожен його грань будуть протікати два протилежні за напрямом молекулярні потоки. За елемент часу  $dt$  кожний потік просунеться на  $\bar{u}dt$ ; об'єм газу в потоці, що проходить за цей час через грань кубика, буде  $1 \text{ см}^2 \times \bar{u}dt \text{ см} = \bar{u}dt \text{ см}^3$ ; якщо густина газу є  $D$ , то густина кожного потоку буде  $\frac{D}{6}$ , а маса газу, що її проносить потік за час  $dt$  через грань куба, буде  $\frac{D\bar{u}dt}{6}$ . За одну секунду через одиничну площинку буде пронесена маса  $\frac{D\bar{u}}{6}$ .

Спосіб Джоуля не враховує впливу молекулярних стикань; отже, ним можна користуватися лише в тих випадках, коли стикання не відіграють ролі. Зокрема він може бути застосований у шарі газу, тов-



щина якого не перевищує довжини середнього молекулярного пробігу (тобто тієї ділянки траєкторії, на якій молекула в середньому не зазнає жодного стикання); це ми пізніше використаємо.

§ 181. Дифузія. Дифузією називається зумовлений хаотичним рухом молекул процес поступового взаємного проникнення двох речовин, що межують одна з однією. Один з перших дослідів по дослідженню дифузії був зроблений німецьким фізиком Лошмідтом; він узяв дві скляні трубки, закриті з одного кінця, що були завдовжки близько півметра, в діаметрі 2,5 см; одну трубку він наповнив вуглекислим газом, а другу — воднем і помістив їх у вертикальному положенні так, що відкриті кінці трубок дотикалися; при цьому трубка з вуглекислим газом була внизу (це було необхідно для того, щоб змішування обох газів відбувалося лише в наслідок молекулярних рухів, а не в наслідок різної ваги цих газів). Вміст трубок був досліджений через півгодини; виявилось, що у верхню трубку проникло з нижньої 37% вуглекислого газу.

Якби молекули газу взагалі не стикалися, то завдяки своїм великим швидкостям (§ 140) вони вже за малу частину секунди пробігали б значні віддалі по прямій лінії. А тому процес змішування двох газів, які дотикаються один до одного, відбувався б надзвичайно швидко. Дослід Лошмідта показує, що в дійсності дифузія газу відбувається не дуже швидко. Це видно вже на звичайних явищах: наприклад, якщо в одному кутку кімнати почнеться виділення пахучого газу і якщо повітря в кімнаті перебуває в макроскопічному спокої, то мине чимало часу, перше ніж ми відчуємо появу цього газу в протилежному кутку кімнати.

Порівнююча повільність процесу дифузії є результатом молекулярних стикань, в наслідок яких молекула може бути відкинута назад у той бік, звідки вона прийшла. Ми знаємо, що в наслідок стикань молекула описує надзвичайно заплутану зигзагоподібну траєкторію (рис. 200); за одну секунду вона пройде по цій траєкторії кілька сотень метрів і все таки може бути дуже недалеко від вихідного положення. Звідси зрозуміло, що процес дифузії газу відбуватиметься тим повільніше, чим більше число стикань, що їх зазнає молекула за секунду, або, інакше сказати, чим менша віддаль, яку проходить молекула між двома послідовними стиканнями (так званий „вільний пробіг“, § 140)<sup>1)</sup>.

Для конкретності уявлень нагадаємо, що, наприклад, для водню при 0° С і 760 мм тиску вільний пробіг в середньому дорівнює 0,000011 см. Через те ж, що середня швидкість молекули водню при 0° С становить 1692 м/сек, то число стикань, що їх зазнає за секунду молекула водню при 0° і 760 мм, буде  $1692 \cdot \frac{100}{0,000011}$ , або близько  $10^{10}$ .

У кінетичній теорії газів доводять, що відношення середньої величини молекулярного пробігу  $\lambda$  до діаметра молекули  $\sigma$  є величина того ж порядку, як відношення всього об'єму, що його займає газ, до об'єму  $\beta$  його молекул; точніше:

$$\frac{\lambda}{\sigma} = \frac{0,12v}{\beta}. \quad (2)$$

Якщо чисельник і знаменник правої частини будемо відносити до одиниці маси газу, то після заміни  $v = \frac{1}{D}$  (де  $D$  — густина газу) дістанемо:

$$D\lambda = \frac{0,12\sigma}{\beta}. \quad (3)$$

<sup>1)</sup> Звичайно, вільний пробіг для різних молекул і навіть для однієї молекули в різні моменти має різну величину; для процесу дифузії має значення середня величина вільного пробігу.

При даній температурі газу розміри його молекул не залежать від густини, тому і добуток  $D\lambda$  не буде залежати від густини. Отже, при даній температурі середній пробіг обернено пропорціональний густині газу, і тому дифузія в газах (при даній температурі) повинна відбуватися тим швидше, чим більш розріджені ці гази. Це потверджується дослідом.

Далі, кінетична теорія показує, що швидкість дифузії газів (при даному тиску) повинна сильно зростати з підвищенням температури газів (інакше сказати, із збільшенням швидкості молекулярних рухів). Цей висновок теж потверджується дослідом.

Два гази, які дотикаються один до одного, завжди будуть дифундувати (крім того випадку, коли вони моментально сполучаються хемічно). Цього не можна сказати про рідини. Дві рідини будуть дифундувати одна в одну лише в тому разі, коли вони здатні змішуватися одна з однією. А тому можна, наприклад, спостерігати взаємну дифузію води і спирту, води і ефіру, гасу і рослинної олії, але не можна спостерігати дифузію води і ртуті або води і гасу.

Дифузія рідин спостерігається особливо легко в тому разі, коли одна з рідин безбарвна, а друга забарвлена; можна вжити, наприклад, воду і розчин мідного купоросу у воді. Скляний циліндр наповнюють до половини водою, а потім за допомогою лійки з довгою трубкою наливають на дно циліндра важчий розчин мідного купоросу. Межа між обома рідинами, спершу різка, стане поступово розмиватися, але для повного змішування обох рідин потрібно буде кілька місяців. Це показує, що число стикань, яких зазнає молекула в рідкому середовищі, в багаті разів більше, ніж для середовища газоподібного. Причина цього, зрозуміло, полягає в тому, що в одиниці об'єму рідини міститься значно більше числ<sup>о</sup> молекул, ніж в одиниці об'єму газу. Закон дифузії в рідкому середовищі (придатний також і для середовища газоподібного) був винайдений німецьким фізиком Фіко м. Цей закон виражається формулою:

$$q = k \frac{c_1 - c_2}{l}, \quad (4)$$

де  $q$  є кількість дифундуючої речовини (наприклад, мідного купоросу), що проходить за одиницю часу через площинку, поверхня якої дорівнює одиниці і розміщена перпендикулярно до напрямку, в якому рухається речовина <sup>1)</sup>;  $c_1$  і  $c_2$  — концентрації дифундуючої речовини <sup>2)</sup> в двох шарах, які відстоять один від одного на віддалі  $l$ ; нарешті,  $k$  — коефіцієнт дифузії. Цей коефіцієнт залежить від природи середовища, від природи дифундуючої речовини і від умов, в яких перебувають середовище і дифундуюча речовина (для рідин — від температури; для газів — від температури і густини). При цьому припускається, що концентрація в рідкому або газоподібному стовпі змінюється рівномірно по довжині стовпа, тобто  $\frac{(c_1 - c_2)}{l} = \text{const}$ , і що стовп перебуває в стаціонарному стані, тобто у кож-

ному перерізі його концентрація з часом не змінюється.

З наведеної формули легко бачити, що коефіцієнт дифузії чисельно дорівнює кількості дифундуючої речовини, яка проникає за одиницю часу через одиницю поверхні при умові, що різниця концентрацій на двох поверхнях, які відстоять одна від однієї на одиницю довжини, дорівнює одиниці.

<sup>1)</sup> В обох зазначених дослідах цю площинку треба мислити, очевидно, як горизонтальну.

<sup>2)</sup> Концентрація речовини, домішаної до даного середовища, вимірюється кількістю речовини, яка міститься в одиниці об'єму.

Порівнявши формулу, що виражає закон Фіка, з формулами, які виражають закон Фур'є для теплопровідності (§ 176) і закон Ома для електричного струму, легко знайдемо, що всі три закони аналогічні. В разі дифузії різниця концентрацій відіграє ту саму роль, яку відіграє різниця температур у явищі теплопровідності і різниця потенціалів у явищі електричного струму.

Можуть взаємно дифундувати і тверді тіла. Бельгійський учений Спрінг проробив такий дослід: він клав один на один два циліндрики з різних металів, наприклад, з міді і цинку; поверхні, які дотикалися, були добре відполіровані, крім того, циліндрики були злегка притиснуті один до одного. Через деякий час виявлялося, що коло границі дотикання мідь проникла в цинк, а цинк — у мідь (отже, утворювалася латунь).

При розжарюванні заліза з вугіллям вугілля дифундує в залізо, а залізо дифундує у вугілля.

§ 182. Молекулярна теорія теплопровідності газів. Якщо різні частини газової маси перебувають при різних температурах, то молекули з теплішої частини (в середньому більш енергійні) будуть попадати в холоднішу частину, а молекули з холоднішої частини (в середньому менш енергійні) будуть залітати в теплішу частину; в результаті різниці середніх енергій, а, отже, і різниці температур буде згладжуватися. В цьому полягає процес теплопровідності в газі; подібно до процесу дифузії він відбувається повільно через молекулярні стикання; як і при дифузії, тут відіграють важливу роль величина середнього молекулярного пробігу і поступна швидкість молекул.

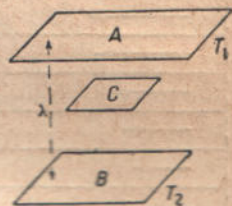


Рис. 218.

Виведемо вираз коефіцієнта теплопровідності газу. Уявимо (рис. 218) в газі площину  $A$ , в усіх точках якої температура дорівнює  $T_1$ , і паралельну їй площину  $B$ , в усіх точках якої температура дорівнює  $T_2$ . Віддаль між площинами нехай дорівнює середній довжині молекулярного пробігу  $\lambda$ ;  $T_1$  нехай буде трохи більше, ніж  $T_2$ . Між  $A$  і  $B$  уявимо паралельну їм площинку  $C$ , що дорівнює  $1 \text{ см}^2$ . Ми можемо вважати, що всередині області  $AB$  не відбувається молекулярних стикань, а тому можемо застосовувати тут спосіб Джоуля (§ 180). Протягом секунди через площинку  $C$  пройде зверху вниз потік молекул, що має масу  $\frac{D\bar{u}}{6}$ , виходить з місць з температурою  $T_1$  і приходить у місця, де температура  $T_2$ . Якби газова маса  $\frac{D\bar{u}}{6}$  просто охолоджувалася від температури  $T_1$  до  $T_2$ , вона віддавала б у формі тепла енергію, яка дорівнює  $\frac{1}{6} \cdot D\bar{u} \cdot c_v (T_1 - T_2)$ , де  $c_v$  — питома теплоємність газу при незмінному об'ємі; в даному ж разі ця кількість енергії переноситься зверху вниз через площинку  $C$ . Зустрічний потік, що переносить знизу вгору молекули менш енергійні, дасть, як легко зміркувати, ефект, який дорівнює ефектові першого потоку. У підсумку за секунду через нашу одиничну площинку  $C$  пройде кількість тепла, яка дорівнює

$$\frac{2}{6} \cdot D\bar{u} \cdot c_v (T_1 - T_2) = \frac{1}{3} \cdot D\bar{u} \cdot c_v (T_1 - T_2).$$

Але на підставі загального закону теплопровідності цю саму кількість тепла можна виразити через  $\frac{k(T_1 - T_2)}{\lambda}$ , де  $k$  — коефіцієнт теплопровідності газу,  $\frac{(T_1 - T_2)}{\lambda}$  — температурний градієнт у розгляданому випадку.

Отже :

$$\frac{D\bar{u}}{3} \cdot c_v (T_1 - T_2) = k \frac{T_1 - T_2}{\lambda},$$

звідки

$$k = \frac{1}{3} \cdot D \bar{u} c_v \lambda. \quad (5)$$

Це рівняння встановлює зв'язок між коефіцієнтом теплопровідності газу  $k$ , його густиною  $D$ , його питомою теплоємністю при незмінному об'ємі  $c_v$ , середньою швидкістю поступного руху молекул  $\bar{u}$  і середнім пробігом  $\lambda$ .

§ 183. В'язкість. Рідина або газ можуть бути поставлені в такі динамічні умови, що кожний шар буде ковзати з якоюсь (зникаючо-малою) швидкістю по сусідньому шарові; в наслідок цього два тонких шари, які перебувають один від одного на скінченній віддалі, будуть рухатися в своїх власних площинах з швидкостями, які відрізняються на скінченну величину (рис. 219a).



Рис. 219a.

Якщо проведемо вісь  $z$  перпендикулярно до шарів (а, значить, і до швидкостей руху шарів), то похідна  $\frac{dv}{dz}$  від швидкості  $v$  шарів називається градієнтом швидкості. Якщо швидкість шарів рівномірно зростає із збільшенням координати  $z$ , то градієнт швидкості є сталим для всієї маси рідини або газу і може бути виражений також через  $\frac{(v_2 - v_1)}{l}$ ,

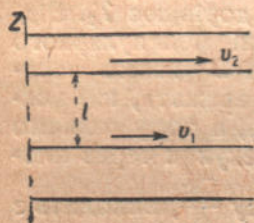


Рис. 219b.

де  $v_1$  і  $v_2$  — швидкості переміщення будь-яких двох тонких шарів,  $l$  — їх віддаль один від одного (рис. 219b).

Як рідини, так і гази чинять опір описаному рухові. Цей опір називається в'язким опором, в'язкістю або внутрішнім тертям (§ 66). В'язкість рідин значно більша за в'язкість газів; у свою чергу в'язкість таких рідин, як мед, гліцерин, рицинова олія, значно більша, ніж в'язкість води або спирту. Ньютон знайшов основний механічний закон в'язкості: сила в'язкості  $F$ , яку треба подолати для того, щоб два суміжних шари рідини або газу ковзали один по одному, пропорційна площі  $S$  шарів і градієнтові швидкості  $\frac{dv}{dz}$ . Позначаючи літерою  $\eta$  коефіцієнт пропорційності, маємо :

$$F = \eta \cdot \frac{dv}{dz} S, \quad (6)$$

де  $\eta$  називається коефіцієнтом в'язкості або коефіцієнтом внутрішнього тертя. (Обернена величина  $\frac{1}{\eta}$  має назву коефіцієнта текучості.)

Силу  $F$  можна розглядати як суму великої кількості сил, які діють у кожній елементарній площинці  $dS$  „площини ковзання“ (так ми називаємо спільну границю  $S$  двох шарів, які ковзають один по одному); напрям сили  $F$  протилежний напрямові відносної швидкості того шару, до якого вона

прикладена. Тому сила в'язкості намагається спинити той з двох суміжних шарів, який рухається швидше, і прискорити той, який рухається повільніше (аналогічно тому, як буває при ковзному терті твердих тіл).

Відомо, що між третювими частинами машини вводиться та або інша мастильна речовина (звичайно рідка). Тонкий шар рідини, що утворюється, прилипає своїми поверхнями до обох частин машини, між якими він введений; при відносному русі цих частин, як легко зміркувати, всередині змащуючого шару розвиваються відносні рухи, подібні до описаних вище. Через те ж, що в'язкий опір рідини значно менший опору тертю при ковзанні твердих тіл, завдяки мастилу зменшуються механічні опори в машині.

Подемо дослід, який наочно ілюструє в'язкість газоподібного середовища. Пристосовують невеличку циліндричну склянку так, щоб вона могла обертатися навколо осі своєї фігури; всередині її підвішують на нитці другу, меншу, склянку, яка буде скрізь відокремлена від першої склянки шаром повітря. Починають обертати зовнішню склянку, тоді починає обертатися і внутрішня. Тут шар повітря, що прилип до внутрішньої поверхні зовнішньої склянки, діє силою в'язкості на сусідній шар і захоплює його з собою; другий шар захоплює третій і т. д.; нарешті, шар, що прилип до зовнішньої поверхні внутрішньої склянки, захоплює цю склянку.

З формули  $F = \eta \cdot \left(\frac{dv}{dz}\right) \cdot S$  легко бачити, що коефіцієнт  $\eta$  має розмірність:

$$[\eta] = \frac{\text{дина} \cdot \text{см}}{\text{см}^2 \cdot \left(\frac{\text{см}}{\text{сек}}\right)} = \frac{\text{г}}{\text{см} \cdot \text{сек}}$$

1 г/см · сек має назву „пуаз“<sup>1)</sup>.

Наведемо числові значення коефіцієнта в'язкості  $\eta$  в пуазах для деяких речовин:

| Речовина                                | Коефіцієнт в'язкості $\eta$ в пуазах |
|---|--------------------------------------|
| Вода при 20° С . . . . .                | 0,01002                              |
| Вода при 100° С . . . . .               | 0,00283                              |
| Різні машинні масла при 22° С . . . . . | 0,71 — 2,53                          |
| Ті ж масла при 44° С . . . . .          | 0,25 — 0,71                          |
| Повітря при 15° С . . . . .             | 0,00018                              |
| Повітря при 100° С . . . . .            | 0,00022                              |

§ 184. Молекулярна теорія в'язкості. Уявимо собі площину („площина ковзання“) XY (рис. 220 a), проведену всередині газу, що рухається так, щоб частини газу, які містяться одна вище, а друга нижче цієї площини, рухалися паралельно цій площині, в тому самому напрямі, але з різними швидкостями: нехай верхня частина рухається швидше за нижню ( $v_1 > v_2$ ). У такому разі молекули верхньої частини в середньому матимуть більшу кількість руху, ніж молекули нижньої частини. В результаті хаотичного руху молекул якесь число їх проникає протягом однієї секунди через площину XY знизу вверху, і таке саме число молекул проникає за той самий час з верхньої частини газу в нижню частину. В наслідок цього загальна кількість руху верхньої частини газу трохи зменшиться протягом секунди, а загальна кількість руху нижньої частини на таку саму величину збільшиться. Зміна кількості руху тіла за одиницю часу, за другим



Рис. 220 a.

<sup>1)</sup> На честь французького фізіолога і фізика Пуазеля, який перший провів точні досліди впливу в'язкості на течіння рідини по капілярній трубці.

законом Ньютона (§ 17), дорівнює силі, яка діє на це тіло. Ми бачимо, що обидві розглядані частини газу діють одна на одну рівними і протилежно напрямленими силами, які лежать у площині ковзання  $XU$  і є в кожному елементі цієї площини; сили, які діють на нижню частину газу, прискорюють цю частину — вони напрямлені вздовж швидкості  $v_2$ ; сили, які діють на верхню частину газу, затримують цю частину, бо вони напрямлені протилежно швидкості  $v_1$ . Ми маємо тут не що інше, як сили внутрішнього тертя; причиною виникнення цих сил є перенесення кількості руху молекулами, які пролітають крізь площину ковзання  $XU$ .

Виведемо вираз для коефіцієнта в'язкості газу. В газі, який рухається так, як це показано на рис. 220а, візьмо будьяку площину ковзання  $XU$  (рис. 220b), зверху і знизу її проведемо дві паралельні їй площини  $A$  і  $B$ , які відстоять від  $XU$  на середню довжину молекулярного пробігу  $\lambda$ .

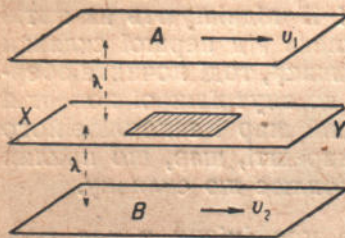


Рис. 220b.

Нехай поблизу площини  $A$  швидкість, з якою рухається газ, дорівнює  $v_1$ , а поблизу площини  $B$  швидкість газу нехай дорівнює  $v_2$ , при чому для означеності вважатимемо, що  $v_1 > v_2$ ; отже, градієнт швидкості у цьому просторі буде  $\frac{(v_1 - v_2)}{2\lambda}$ . Поблизу площини  $XU$

швидкість газу буде  $\frac{1}{2} \cdot (v_1 + v_2)$ .

На площині  $XU$  виділимо площинку  $S = 1 \text{ см}^2$  і, застосовуючи спосіб Джоуля (§ 180) спершу до простору  $AXU$ , а потім до простору  $BXY$ , почнемо підраховувати кількості руху, що їх переносять молекули через площинку  $S$  за 1 сек. Молекулярний потік, що рухається в просторі  $AXU$  через площинку  $S$  (зверху вниз), проносить щосекунди масу  $\frac{1}{6} \cdot D\bar{u}$ ,

яка має кількість руху  $\frac{1}{6} \cdot D\bar{u}v_1$ , потік же, який іде знизу вгору, за той же

час проносить таку саму масу з кількістю руху  $\frac{1}{6} \cdot D\bar{u} \cdot \frac{1}{2}(v_1 + v_2)$ . У підсумку верхня частина газу втрачає (за 1 сек на площинці в  $1 \text{ см}^2$ ) кількість руху, яка дорівнює:

$$\frac{D\bar{u}}{6} \left( v_1 - \frac{v_1 + v_2}{2} \right) = \frac{D\bar{u}}{6} \cdot \frac{v_1 - v_2}{2}.$$

Цей вираз дає і величину сили, яка сповільнює рух верхньої частини газу, розрахованої на  $1 \text{ см}^2$ ; за законом протидіяння така сама сила буде діяти на нижню частину газу, прискорюючи рух її. Зробивши аналогічний підрахунок для простору  $BXY$ , знайдемо, що рух молекулярних потоків у цьому просторі приводить до виникнення ще двох таких самих сил. Загалом на верхню частину газу буде діяти сила, яка дорівнює  $F = \frac{1}{6} \cdot D\bar{u}(v_1 - v_2)$  на кожному квадратному сантиметрі; така сама сила буде діяти на нижню частину газу в протилежному напрямі.

Підставимо тепер у формулу Ньютона наші вирази для  $F$ ,  $S$  і для градієнта швидкості  $\frac{dv}{dz}$ ; дістанемо:

$$\frac{1}{6} \cdot D\bar{u}(v_1 - v_2) = \eta \cdot 1 \cdot \frac{v_1 - v_2}{2\lambda},$$

звідки

$$\eta = \frac{1}{3} D \bar{u} \lambda. \quad (7)$$

Це і є шуканий вираз коефіцієнта в'язкості газу.

§ 185. Деякі висновки з молекулярної теорії в'язкості, теплопровідності і дифузії. На стор. 223 ми мали формулу:

$$D \lambda = \frac{0,12 \sigma}{\beta},$$

де  $\sigma$  — діаметр молекули, а  $\beta$  — об'єм молекул в одиниці маси газу. При даній температурі  $D \lambda$  не залежить від густини газу. Середня швидкість  $\bar{u}$  молекул теж не залежить від густини газу. Отже, і коефіцієнт в'язкості  $\eta = \frac{1}{3} \cdot D \bar{u} \lambda$  при даній температурі не залежить від густини газу (закон Максвелла).

1. Одним з виявів в'язкості газів є, приміром, та обставина, що коливання маятника, який гойдається в повітряному середовищі, потроху затухають. Бойль провадив досліди над маятником, поміщаючи його в повітряне середовище різної густини, і знайшов, що зупинка настає завжди через той самий час. Цей наслідок цілком погоджується з законом Максвелла.

Незалежність  $\eta$  від густини газу легко зрозуміти з рис. 220b. Якщо газ буде розріджений удвоє, то  $\lambda$  удвоє збільшиться, отже, і об'єм просторів  $AХУ$  і  $ВХУ$  удвоє збільшиться; але число молекул в одиниці об'єму вдвоє зменшиться, і, значить, число молекул у просторі  $AB$ , які переносять кількість руху через площину  $ХУ$ , залишиться без змін.

2. Попереднє міркування залишається в силі доти, поки границі простору  $AB$  не досягнуть стінок оболонки, яка містить газ. Але коли цей момент настане, то при дальшому розрідженні газу  $\lambda$  уже не буде збільшуватися, отже,  $\eta$  буде меншати.

До газів надзвичайно згущених (а також до рідин) попередню теорію не можна застосувати, бо поняття про вільний пробіг тут не має місця.

3. Отже, в газах не дуже розріджених і не дуже густих  $\eta$  залежить тільки від температури і від розміру молекул. Який характер має температурна залежність? У виразі  $\eta = \frac{1}{3} D \bar{u} \lambda$  множник  $\bar{u}$  зростає з температурою як  $\sqrt{T}$  (§ 149); множник  $D \lambda$ , як видно з формули (3) на стор. 223, зростає із зменшенням діаметра молекули, а, отже, з підвищенням температури. В підсумку коефіцієнт в'язкості газів зростає з температурою трохи швидше, ніж  $\sqrt{T}$ .

У рідин, навпаки,  $\eta$  з температурою швидко меншає (приблизно як  $\frac{1}{T^2}$  або навіть ще швидше).

З цього можна зробити висновок, що молекулярний механізм внутрішнього тертя в рідинах принципіально інший, ніж у газах (а втім, теорія внутрішнього тертя в рідинах ще не розроблена). Бачінський знайшов, що для рідин і стиснутих газів закон Максвелла замінюється іншим законом: величина коефіцієнта в'язкості визначається не температурою рідкої речовини, а її питомим об'ємом.

4. Для коефіцієнта теплопровідності газу ми вивели формулу:

$$k = \frac{1}{3} D u c \lambda.$$

Порівнюючи цю формулу з виразом для  $\eta$ , знаходимо:

$$k = \eta c_v. \quad (8)$$

Більш строгий розрахунок приводить до виразу:

$$k = \varepsilon \eta c_v,$$

де  $\varepsilon$  — числовий множник, який для різних газів має значення приблизно від 1,5 до 2,5.

Це важливе співвідношення між коефіцієнтом теплопровідності газу, його коефіцієнтом в'язкості і питомою теплоємністю при сталому об'ємі підтверджується дослідом. З цього співвідношення випливає: а) що коефіцієнт теплопровідності (у певних границях) не залежить від густини газу; б) що із зростанням температури газу коефіцієнт теплопровідності збільшується швидше, ніж коефіцієнт в'язкості (бо  $c_v$  з температурою зростає).

5. Ми бачили, що в газах явища дифузії, в'язкості і теплопровідності мають чимало спільного. Поперше, всі ці явища зумовлюються перенесенням тієї або іншої величини: явища дифузії — перенесенням маси, явища теплопровідності — перенесенням енергії, явища в'язкості — перенесенням кількості руху. Подруге, всі ці явища супроводяться розсіянням енергії. Потретьє, в механізмі всіх трьох явищ відіграє велику роль величина молекулярного пробігу  $\lambda$ . З цієї останньої причини на підставі дослідів над дифузією або над теплопровідністю або над в'язкістю газів можна обчислювати величину  $\lambda$ ; звичайно цей розрахунок роблять на підставі коефіцієнта в'язкості, експериментальне визначення якого являє найменше труднощів.

Коли для будьякого газу обчислено  $\lambda$ , то на підставі формули (3) можна підрахувати і розмір молекули.

**§ 186. Поверхневий натяг.** Головна відмінність рідини від газу полягає в тому, що рідина займає певний обмежений об'єм, тоді як газ поширюється по всьому наданому йому просторові. Властивість рідин займати лише обмежений об'єм зумовлена двома обставинами: 1) наявністю притяжних сил між молекулами, які утворюють так званий внутрішній тиск (§ 154); 2) тим, що стикання молекул не досягають такої інтенсивності, при якій діяння притяжних сил було б подолане<sup>1)</sup>.

З елементарного курсу відомий ряд спостережень і дослідів, які переконливо доводять, що тонкий поверхневий шар рідкого тіла перебуває в особливому стані, який нагадує стан натягнутої гумової перетинки. Один з показових дослідів — це дослід Плато з великою масляною краплею.

Треба мати на увазі, що подібно до того, як у кожній точці натягнутої нитки діє сила натягу, напрямлена вздовж нитки, так у натягнутій стрічці діє подібна ж сила, але прикладена не в одній точці, а розподілена по всій ширині стрічки; тому природно вимірювати напруженість цієї сили тією величиною натягу, яка припадає на 1 см ширини стрічки. Якщо йде мова не про стрічку, а про перетинку або плівку, натягнуту рівномірно по всіх напрямках, то на кожний лінійний сантиметр, взятий по будьякому напрямку в поверхні плівки, буде діяти сила, яка характеризує своєю величиною степінь натягу плівки; сила ця діє перпендикулярно до того відрізка в 1 см, у точках якого вона прикладена, і крім того, вона є дотичною до поверхні плівки. Така сила, розрахована на одиницю довжини, називається поверхневим натягом; розмірність поверхневого натягу буде *дина/см* або *ерг/см<sup>2</sup>*.

Пояснимо поверхневий натяг з погляду молекулярної теорії.

Пригадаємо, що молекула є сукупність позитивних і негативних електричних зарядів. Заряди однієї молекули, взаємодіючи з зарядами іншої,

<sup>1)</sup> Ми з'яємо (§ 159), що рідкий стан можливий лише при температурах нижче критичної. Отже, при критичній температурі відштовхні сили між молекулами уже напевне переборюють притяжні сили.



дають якусь сумарну дію; із збільшенням віддалі між молекулами ця сумарна дія однієї молекули на іншу швидко меншає, стаючи непомітною, якщо віддаль молекул становить близько  $10^{-7}$  см („радіус молекулярної дії“).

Уявимо молекулу *A*, що лежить під поверхнею рідини глибше, ніж на  $10^{-7}$  см. Вона рухається поступно і обертально; при цьому вона оточена з усіх боків іншими молекулами, і діяння цих молекул на молекулу *A* зводяться в кожний даний момент до якогось сумарного ефекту. Проте, якщо ми підсумуємо цей сумарний ефект за скінченний проміжок часу (наприклад, за одну секунду), то в результаті дістанемо майже нуль, бо за скінченний проміжок часу наша обертова молекула майже напевне зазнала однакового впливу по всіх напрямках. Зовсім інше буде з молекулою *B*, яка перебуває на поверхні рідини: така молекула буде зазнавати впливів, які виходять лише від молекул, що лежать глибше за неї і поряд з нею; ясно, що за скінченний проміжок часу, оскільки розглядана молекула не впаде глибше під поверхню, вона буде під дією сили, яка намагається втягнути її вглиб, інакше сказати,— сили, нормальної до поверхні рідини. Через те ж що, за сказаним вище, можливими точками прикладання притяжних сил, які діють на молекулу, є лише деякі точки її, то поверхнева молекула *B* в середньому буде орієнтована досить певно: вона буде обернена до маси рідини одним з тих своїх боків, які найбільше зазнають притяжного впливу з боку решти рідини. Це має місце для всякої поверхневої молекули; отже, у поверхневому шарі завтовшки близько  $10^{-7}$  см молекули повинні бути розміщені паралельно одна одній. (Звичайно, хаотичний рух молекул змушує то ту, то іншу поверхневу молекулу переміщатися вглиб, при чому на їх місце стають молекули, які прийшли з глибини.)

Отже, ми бачимо, що поверхневий шар рідини завтовшки приблизно  $10^{-7}$  см перебуває в особливому стані; молекули розміщені в цьому шарі у певному порядку, подібно до того, як вони розміщені у твердому тілі. Цей шар і є тим місцем, де діє поверхневий натяг. На підставі відомих нам даних ми можемо навіть оцінити величину поверхневого натягу. Ми знаємо (§ 154), що взаємне притягання молекул стискає рідину з силою приблизно  $1000 \text{ ат}$ , або  $10^9 \text{ дин/см}^2$ . Проведемо нормальний переріз поверхневого шару і візьмемо у цьому перерізі прямокутник завширшки  $10^{-7}$  см, завдовжки  $1 \text{ см}$ ; на площу цього прямокутника, яка дорівнює  $10^{-7} \text{ см}^2$ , буде діяти в наслідок молекулярного притягання нормальна сила, яка дорівнює  $10^9 \text{ дин/см}^2 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2 = 100 \text{ динам}$ . Ця сила, обчислена для одного лінійного сантиметра рідкої поверхні, дає приблизно величину поверхневого натягу. В дійсності поверхневий натяг, приміром, ртуті становить  $450 \text{ дин/см}$ , води— $75 \text{ дин/см}$ , етилового спирту— $22 \text{ дин/см}$  (при кімнатній температурі). Як бачимо, наша груба оцінка правильно визначає порядок шуканої величини.

При підвищенні температури поверхневий натяг зменшується і при критичній температурі перетворюється на нуль.

Відзначимо ще, що величина поверхневого натягу даної рідини трохи змінюється залежно від того, чи перебуватиме над рідиною її власна насичена пара, чи той або інший сторонній газ, чи порожній простір. Це пояснюється тим, що молекули, які перебувають над рідиною, своїми ударами турбують, так би мовити, поверхневий шар і порушують правильне розміщення молекул у ньому.

§ 187. Вільна енергія рідкої поверхні. У дротяної рамки *ABCD* (рис. 221) один бік *mn* зроблено дуже легким і рухомим: завдяки приладданим на кінцях його петелькам він може ковзати вздовж напрямних *AB* і *CD*. Між *BC* і *mn* утворюємо рідку плівку (наприклад, з мильної води). Якщо нічим не навантажимо дротик *mn*, то рідка плівка почне вкорочуватися (подібно

до натягнутої гумової перетинки) і потягне за собою дротик  $mn$ ; ми маємо тут надзвичайно наочне виявлення натягу двох поверхневих шарів, що є на одному і на другому боці рідкої плівки<sup>1</sup>). Щоб зрівноважити сили поверхневого натягу, підвісимо до перекладки  $mn$  якийсь тягарець  $q$  (найкраще зробити цей тягарець з кількох дротяних гачків). Якщо ми тримаємо рамку у вертикальному положенні, то умова рівноваги плівки матиме вигляд:

$$2\alpha l = q.$$

Тут  $\alpha$  — поверхневий натяг,  $l$  — довжина перекладки,  $\alpha l$  — сила, з якою тягне перекладку один бік рідкої плівки,  $2\alpha l$  — повна сила, з якою обидва боки плівки діють на перекладку; нарешті,  $q$  — сила тяжіння перекладки і підвішеного тягарця.

Якщо на дуже малу величину збільшимо силу  $q$ , то перекладка разом з тягарцем почне дуже повільно ковзати вниз; дамо їй опуститися на довжину  $d$  до положення  $m_1n_1$ .

У розглянутому процесі сила тяжіння виконала роботу  $qd = 2\alpha ld$ , при чому  $ld$  дорівнює площі чотирикутника  $mm_1n_1n$ , а  $2ld = \Delta S$  є приріст поверхні рідини в нашому процесі. Ми бачимо, що *робота, витрачена зовнішніми силами, які намагаються збільшити поверхню рідкого тіла, дорівнює  $\alpha\Delta S$ , тобто добутковій поверхневого натягу на приріст площі поверхні*.

Ця теорема є загальною.

Якби наша система була чисто механічною, то робота зовнішніх сил ішла б на збільшення потенціальної енергії системи. Проте, тут справа складніша<sup>2</sup>), і енергію нашої плівки, яка дістала в даному процесі приріст  $\alpha\Delta S$ , доводиться позначати особливим терміном: це — так звана „вільна енергія“ (§ 257). Вільна енергія системи визначається тим, що її приріст дорівнює роботі зовнішніх сил при умові незмінності температури системи; навпаки, убуток вільної енергії системи визначає величину тієї роботи, яку виконає сама система в ізотермічному процесі.

Через те що приріст вільної енергії рідкої поверхні виражається через  $\alpha\Delta S$ , то вся вільна енергія в такій поверхні буде  $\alpha S$ . Отже: *вільна енергія рідкої поверхні дорівнює добутковій поверхневого натягу  $\alpha$  на величину  $S$  площі поверхні*.

У термодинаміці доводять, що вільна енергія (подібно до потенціальної енергії механічних систем) прямує до мінімуму; але для вільної енергії умовою цього є незмінність температури.

Прагнення рідкого тіла набути якнайменшого значення вільної енергії позначається в багатьох явищах. Рідкі краплі, коли вони не в полі діяння зовнішніх сил, набувають кулеподібної форми; це тому, що з усіх тіл однакового об'єму куля має найменшу поверхню: через те що  $S$  має найменше значення, то і  $\alpha S$  має найменше значення. Так само і бульбочки



Рис. 222а.



Рис. 222б.

<sup>1</sup>) На відміну від гумової перетинки рідка плівка, вкорочуючись, продовжує тягнути дротинку  $mn$  з незмінною щодо величини силою.

<sup>2</sup>) Складність даного випадку полягає в тому, що, крім механічних явищ, тут ще є і теплові. Якби плівку було розтягнуто швидко, то плівка охолодилася б, а тому  $\alpha$  була б змінною. Щоб уникнути цього, ми проводимо процес повільно; температура плівки при цьому залишається незмінною завдяки теплоті, яка в міру потреби поступає в плівку з навколишнього повітря. Отже, процес розтягу плівки є у нас ізотермічним.

газу в рідині мають кулеподібну форму; тут знову таки здійснюється мінімум поверхні, по якій рідина межує з газом.

Якщо скляною паличкою деформувати масляну краплю Плато, вона виправляється, як тільки буде залишена сама на себе.

Затягнемо плівкою з мильної води контур дротяного кільця і кинемо на цю плівку мокру петлю з шовковинки (рис. 222a). Потім зруйнуємо ту частину плівки, яка є всередині петлі (це можна зробити з допомогою дотикання нагрітої дротини): петля раптом набуває форми правильного кола (рис. 222b). Тут вкоротилася площа плівки і зменшилася до можливого мінімуму вільна енергія.

Занурюючи у мильну воду різні дротяні фігури, ми будемо мати в них сукупність рідких плівок певної і досить гарної геометричної форми (рис. 223 і 224).

§ 188. Формула Лапласа. Гумова куля, мильний пузир можуть залишатися у рівновазі лише при умові, щоб тиск повітря всередині їх був на певну величину більший за тиск зовнішнього повітря. Обчислимо перевищення внутрішнього тиску над зовнішнім.

Нехай мильний пузир має радіус  $R$  і нехай надвишок тиску всередині його над зовнішнім тиском дорівнює  $p$ . Щоб



Рис. 223.

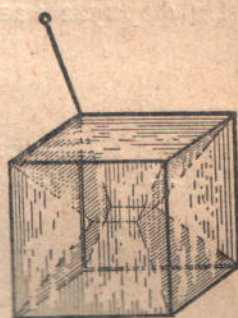


Рис. 224.

збільшити об'єм  $v$  пузиря на зникаючо-малу величину  $dv$ , треба витратити роботу  $p dv$  (§ 223). Ця робота піде на збільшення запасу вільної енергії поверхні пузиря, що дорівнює  $2\alpha dS$ , де  $\alpha$  — поверхневий натяг мильної плівки,  $S$  — величина однієї з поверхень пузиря (на різницю радіусів внутрішньої і зовнішньої поверхень не зважаємо). Отже, маємо рівняння:

$$p dv = 2\alpha dS.$$

Але

$$v = \frac{4}{3} \pi R^3,$$

тому

$$dv = 4\pi R^2 dR;$$

з другого боку,

$$S = 4\pi R^2,$$

звідси

$$dS = 8\pi R dR.$$

Підставляючи вирази для  $dv$  і  $dS$  у наведене вище рівняння, дістанемо:

$$p \cdot 4\pi R^2 dR = 2\alpha \cdot 8\pi R dR,$$

звідки

$$p = \frac{4\alpha}{R}.$$

За законом протидіяння якраз таку ж величину має тиск, що його чинить пузир на повітря, яке міститься всередині його.

Якщо замість пузиря, який має дві поверхневі плівки, будемо розглядати краплю, в якій тільки одна поверхня, то прийдемо до висновку, що поверхнева плівка робить на краплю тиск, який дорівнює

$$p = \frac{2\alpha}{R},$$

де  $R$  — радіус краплі.

Взагалі кривий поверхневий шар рідини є джерелом сили, напрямленої від опуклої сторони шару до вгнутої сторони.

Лаплас дав формулу, придатну для випадку, коли поверхня рідини має яку завгодно форму, що її допускає фізична природа рідкого стану. Ця формула має такий вигляд:

$$p = \alpha \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right), \quad (9)$$

де  $R_1$  і  $R_2$  мають таке значення. В якійсь точці  $M$  у поверхні рідини (рис. 225) треба уявити нормаль  $MN$  і через цю нормаль провести дві взаємно перпендикулярні площини, які перетнуть поверхню рідини по кривих  $AMB$  і  $CMD$ . Радіуси кривизни цих кривих у точці  $M$  і позначають через  $R_1$  і  $R_2$ .

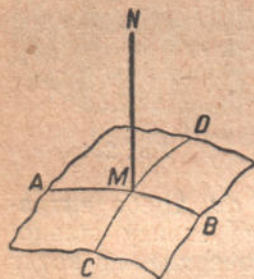


Рис. 225.

Легко бачити з формули Лапласа, що для плоскої поверхні рідини маємо  $p = 0$ , а для сферичної поверхні  $p = \frac{2\alpha}{R}$ , як це ми вивели раніше.

Якби поверхня була „сідлоподібною“, то криві  $AMB$  і  $CMD$  лежали б по різні сторони від дотичної площини в точці  $M$ ; тоді радіуси  $R_1$  і  $R_2$  мали б різні знаки. В геометрії показують, що в так званих „мінімальних“ поверхнях, тобто таких, які мають при даному контурі найменшу можливу площу, сума  $\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}$  скрізь дорівнює нулеві; саме цю властивість будуть мати мильні плівки, які зтягують якийнебудь дротяний контур.

Піна є скупчення пузирів, які мають спільні стінки. Кривизна такої стінки (визначувана виразом  $\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}$ ) пропорціональна різниці тисків по обидві сторони стінки.

§ 189. Капілярні підняття і опускання. Якщо кінець чистої скляної палички занурити в чисту воду і вийняти паличку, то побачимо на кінці її висячу краплю води. Очевидно, що молекули води сильніше притягуються до молекул скла, ніж одна до однієї.

Подібно до цього мідною паличкою можна підняти краплю ртуті. В такому разі говорять, що тверде тіло змочується рідиною.

Інакше буде, коли опустимо чисту скляну паличку в чисту ртуть або коли скляну паличку, вкриту жиром, опустимо у воду: до палички, вийнятої з рідини, не пристане жодна крапля її. У такому разі говорять, що рідина не змочує твердого тіла.

Якщо занурити у воду вузьку чисту скляну трубку, то вода в трубці підніметься на певну висоту, всупереч силі тяжіння (рис. 226, а). Вузькі трубки називаються капілярними<sup>1)</sup>, або капілярами, а звідси і саме явище має назву капілярності. Рідини, які змочують стінки капілярної трубки,

<sup>1)</sup> Латинське capillus — волос.

зазнають капілярного підняття. Рідини, які не змочують стінок капіляра (наприклад, ртуть у скляній трубці), зазнають, як показано на рис. 226*b*, опускання. Капілярне підняття і опускання бувають тим більші, чим вужчі капіляри. Ці явища легко пояснюються з допомогою тиску, що його робить викривлена поверхня рідини. Справді, у трубці, яка змочується рідиною, рідина утворює „вгнутий меніск”<sup>1)</sup>; згідно з сказаним у попередньому параграфі, поверхня меніска буде розвивати силу, напрямлену знизу вгору, і ця сила підтримуватиме в трубці стовпчик рідини всупереч діянню тяжіння. Навпаки, в трубці, яка не змочується рідиною, утвориться опуклий меніск; він дасть силу, яка напрямлена вниз і яка, отже, знижує рівень рідини.

Виведемо залежність між поверхневим натягом  $\alpha$  рідини, її густиною  $D$ ,

радіусом  $r$  трубки і висотою  $h$  стовпчика, що піднявся в трубці. Нехай рідина „цілком змочує” стінки трубки (як вода — скляну трубку); отже, в місці зустрічі з трубкою поверхня рідини є дотичною до поверхні трубки. Цей дотик має місце по контуру, довжина якого є  $2\pi r$ ; завдяки поверхневому натягу контур буде розвивати силу  $2\pi r\alpha$ , і ця сила, прикладена до стовпчика, буде зрівноважувати силу його ваги, яка дорівнює  $\pi r^2 h D g$ , де  $g$  — прискорення тяжіння.

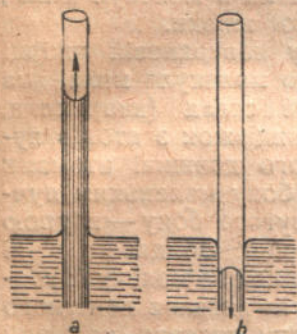


Рис. 226. Стрілками показано сили, з якими поверхневий шар діє на стовпчик рідини, що міститься під ним.

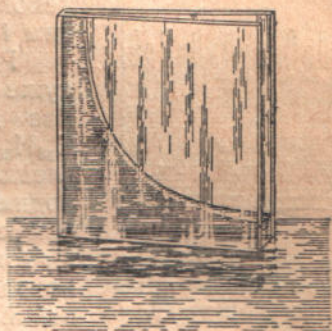


Рис. 227.

Отже,

$$2\pi r\alpha = \pi r^2 h D g,$$

звідки

$$h = \frac{2\alpha}{r D g}.$$

Ми довели, що висота капілярного підняття пропорційна поверхневому натягові і обернено пропорційна радіусові трубки і густині рідини.

Вимірювання капілярного підняття є одним з простих способів визначення величини  $\alpha$ .

На рис. 227 зображено капілярне підняття рідини між двома пластинками, які утворюють двогранний кут. Неважко зміркувати, що рідина, яка піднялася, буде зверху обмежена гіперболою; асимптотами цієї гіперболи будуть ребра двогранного кута і лінія, що лежить на рівні рідини в посудині.

§ 190. Поверхнево-активні речовини. Ми знаємо (§ 187), що вільна енергія рідкої поверхні прагне набути якнайменшого значення. Ця вільна енергія, як ми бачили, виражається добутком поверхневого натягу на величину поверхні; кожний з цих множників прагне зменшитися, оскільки це можливо. Нам відомі випадки, коли зменшується поверхня; тепер ми ознайомимося з випадком, коли зменшується поверхневий натяг рідкого тіла.

<sup>1)</sup> Грецьке *meniscos* — предмет місяцеподібної форми.

Вода має досить великий поверхневий натяг (близько 70 *дин/см* при кімнатній температурі); поверхневий натяг інших рідин звичайно значно менший (близько 20—40 *дин/см*). Припустимо, що ми домішали до води іншу рідину з меншим поверхневим натягом. Тоді молекули цієї другої рідини замінять собою молекули води у поверхневій плівці, яка й буде складатися головне (а, можливо, і цілком) з молекул домішаної речовини. Ясно, що тоді вільна енергія зменшиться на значну величину.

Речовина, яка, будучи домішана до рідини, зменшує поверхневий натяг цієї рідини, називається поверхнево-активною речовиною щодо цієї рідини.

Звичайний приклад поверхнево-активної речовини являє мило. Вода, в якій розчинено мило, вкрита поверхневою плівкою, що цілком складається з молекул мила. Мильні плівки, з якими проводять стільки гарних дослідів, складаються з тонкого шару води, обкладеного з обох боків ніби шкірками з молекул мила; цим і зумовлюється міцність такої плівки.

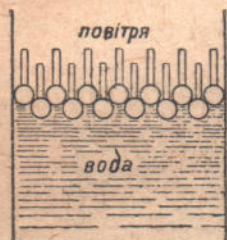


Рис. 228. „Лангмюір-вський частокіл“ на поверхні розчину.

Розміщення молекул мила у поверхневій шкірці дуже своєрідне. Треба сказати, що молекула мила, яка має досить складний хемічний склад (наприклад,  $C_{18}H_{35}KO_2$ ), являє ніби довгий ланцюжок з атомів вуглецю, що оточений по всій його довжині атомами водню і закінчується з одного боку маленьким пучком з трьох атомів водню, з другого боку — групою з атомів кисню і калію (або натрію). Обидва ці кінці поведуться різно щодо інших атомів або молекул: водневий пучок дуже „слабкий“ — він не виявляє помітного притягання до інших атомів; навпаки, киснево-калієвий

(або натрієвий) кінець дуже „сильний“ — він енергійно притягується, наприклад, до атомів водню, які входять до складу води. В результаті виявляється, що молекули мила, так би мовити, стоять на поверхні води, занурюючись у неї своїм „сильним“ або, як кажуть, полярним кінцем. (Напрошується порівняння з хлібними колосками на полі.) Товщина поверхневої шкірки дорівнює довжині однієї молекули (близько  $10^{-7}$  *см*). Така будова поверхневої шкірки показана схематично на рис. 228.

Протилежно до поверхнево-активних речовин, багато речовин (цукор, різні солі) збільшують поверхневий натяг води. Якщо на чистій водній поверхні плаває легкий, незмочуваний нею порошок (тальк, лікоподій) або уламок сірника і якщо поблизу доторкнемося до поверхні води куском цукру, то тільця, які плавають, притягуються до цукру в наслідок того, що підсолоджена вода має більший поверхневий натяг, ніж чиста (якби ж замість цукру доторкнулися куском мила, то тільця, які плавають, навпаки, віддалялися б від нього).

Контраст у поведженні речовин, які знижують поверхневий натяг води, і речовин, які підвищують його, приводить до того, що речовина другої категорії, будучи додана до водного розчину поверхнево-активної речовини, виштовхує ще нові кількості цієї останньої речовини на поверхню. А тому в техніці миловаріння додають сіль до мильного розчину, щоб виділити з нього мило (така операція називається „висолювання“). Етиловий ефір має дуже невеликий поверхневий натяг (при кімнатній температурі 16 *дин/см*) і тому щодо води є поверхнево-активним. Якщо достатню кількість ефіру домішати до води, то насамперед вода виштовхне на поверхню шар ефірних молекул у вигляді поверхневої шкірки. Але через слабкість притягання між молекулами ефіру і молекулами води тут нема потреби вдаватися до висолювання, щоб відокремити ефір від води: рідина сама поділиться на два різко відмежовані шари, при чому у верхньому шарі буде ефір з домішкою малої кількості води, а в нижньому шарі — вода з домішкою невеликої кількості ефіру.

§ 191. Краєвий кут. Зробимо досить правдоподібне припущення, що поверхневий натяг мають і тверді тіла. На рис. 229  $W$  є стінка посудини, зроблена з речовини 1, яка змочується рідиною 2; а тому рідина біля стінки посудини піднята. Над рідиною, припустимо, міститься повітря 3. У точці  $A$  сходяться три речовини: 1, 2 і 3; тут діють по різних напрямках три поверхневі натяги:  $\alpha_{12}$ <sup>1)</sup>,  $\alpha_{13}$  і  $\alpha_{23}$ . Останній з них діє по дотичній до лінії перерізу поверхні рідини площиною рисунка, утворюючи кут  $\varphi$  з поверхневим натягом  $\alpha_{12}$ ; це так званий краєвий кут.

Розглянемо, як повинна поводитися частинка рідини  $A$  під дією трьох сил (на дію тяжіння ми не зважаємо). Горизонтальна складова сили  $\alpha_{23}$  зрівноважується притяганням  $A$  до стінки; вертикальна ж складова, яка дорівнює  $\alpha_{23} \cos \varphi$ , складається з силою  $\alpha_{12}$ . Частинка  $A$  буде у рівновазі, якщо

$$\alpha_{23} \cdot \cos \varphi + \alpha_{12} = \alpha_{13}.$$

Звідси визначається краєвий кут  $\varphi$ , під яким рідина межує з стінкою посудини:

$$\cos \varphi = \frac{\alpha_{13} - \alpha_{12}}{\alpha_{23}}. \quad (10)$$

Рівняння справедливе і для випадку незмочуючої рідини (рис. 230), але тут кут  $\varphi$  — тупий, бо в цьому разі  $\alpha_{12} > \alpha_{13}$ .

Якщо маємо змочуючу рідину, вираз для  $\varphi$  має зміст тільки тоді, коли він менший одиниці, тобто коли  $\alpha_{13} - \alpha_{12} < \alpha_{23}$ . Інакше не може бути рівноваги, і частинка рідини безперервно рухається вгору. У цьому випадку говорять, що рідина „цілком змочує“ тверде тіло.

З виразу для  $\varphi$  виходить далі, що краєвий кут залежить від природи речовин 1, 2 і 3 і від температури. Якщо, наприклад, нахилити стінку посудини, то краєвий кут від цього не змінюється. Отже, теорія пояснює і форму краплі, яка лежить на горизонтальній площині. Якщо тверда підставка змочується рідиною, то крапля набуває форми, зображеної на рис. 231а; якщо ж підставка не змочується, то утворюється форма краплі, зображена на рис. 231b, де краєвий кут — тупий.



Рис. 231а. Крапля змочуючої рідини.

Рис. 231b. Крапля незмочуючої рідини.

Якщо рідина цілком змочує підставку, то крапля не утворюється, а рідина розтікається по всій поверхні. Це буває, приміром, з краплею води на абсолютно чистій скляній пластинці. Але звичайно скляна пластинка буває більш або менш вкрита жиром; цим місцям відповідає вимірний краєвий кут, який перешкоджає дальшому розтіканню краплі.

Якщо в одній точці зустрічаються повітря і дві рідини, як, наприклад, на краю масляної краплі, що плаває на воді (рис. 232), то й тут три поверхневі натяги  $\alpha_{12}$ ,  $\alpha_{13}$  і  $\alpha_{23}$  дають одну рівнодійну. Ця рівнодійна перетворюється на нуль, якщо жодний з окремих натягів не більший суми двох інших. Навпаки, якщо, наприклад,  $\alpha_{13} > \alpha_{12} + \alpha_{23}$ , то молекули, які перебувають на краю краплі, необмежено переміщуються в напрямі поверхневого

<sup>1)</sup> Читається: „альфа один — два“.

натягу  $\alpha_{13}$ . Інакше сказати, крапля необмежено розтікається по поверхні рідини 1. Якщо, приміром, на воді плаває оливкове масло, то  $\alpha_{13} = 73$  дин/см,  $\alpha_{23} = 32$  дин/см і  $\alpha_{12} = 20$  дин/см. Отже, тут поверхневий натяг на границі повітря і води більший суми обох поверхневих натягів, які має масло як відносно повітря, так і води; ми будемо тому мати необмежене розтікання краплі. Товщина масляного шару дійде розмірів однієї молекули (приблизно  $10^{-8}$  см), а потім шар почне розпадатися. Якщо ж вода забруднена, то її



Рис. 232. Масляна крапля на воді.

поверхневий натяг стає меншим, і тоді на поверхні може залишитися велика масляна крапля, після того як по воді поширився дуже тонкий шар масла.

§ 192. Флотація. На неоднаковій величині молекулярного притягання одного до одного різних речовин (що, між іншим, виявляється в неоднаковому змочуванні різних твердих тіл різними рідинами), а також на впливі домішки різних солей на поверхневий натяг розчинника базуються фло-

таційні<sup>1)</sup> процеси, які відіграють дуже важливу роль у техніці збагачення різних руд і у відокремленні різних металів один від одного.

Основну схему флотації дає такий дослід. Треба взяти дві маленькі порожні скляні кульки, які були б трохи важчі за витискувану ними воду; одна з кульок трохи важча за другу. Поверхню важчої кульки треба покрити тонким шаром жиру (досить покачати кульку між пальцями). Якщо потім опустити цю кульку в склянку з водою, яка містить досить багато розчиненого газу (для цього придатна содова вода), то на кульку почнуть осідати у великій кількості газові бульбочки, які, кінець-кінцем, піднімуть кульку на поверхню води. Другу, легшу, кульку треба чисто помити милом; опущена в ту саму воду, вона буде весь час залишатися на дні.

На практиці флотаційний процес здійснюється так. Руда, яка складається почасти з цінних металів і сполук металів з іншими елементами (як пірит  $\text{FeS}_2$ , свинцевий блиск  $\text{PbS}$  і т. д.), частково з нічого не вартих кам'яних порід (вапняк, кварцит і т. ін.), розмелюється на порошок (розмір крупинок  $0,1 - 0,01$  мм); потім цей порошок збовтують (мішалкою або струменем стиснутого повітря) з водою і з невеликою кількістю якоїнебудь маслянистої речовини, нерозчинної у воді.

При збовтуванні ця сумішка вибирає велику кількість дрібних повітряних бульбочок, які разом з рідкими складовими частинами сумішки утворюють піну; ця піна рівномірно перемішана з твердими частинками. Якщо тепер цю пінисту сумішку залишити в спокої, то кам'яністі частинки і металічні частинки починають поводитися по-різному. Перші краще змочуються водою, ніж маслом; тому вони поступово осядуть на дно посудини, яка містить піну. Металічні ж частинки краще змочуються маслом, ніж водою; завдяки масляній плівці, яка покриває ці частинки, вони міцно прилипають до повітряних бульбочок і разом з ними поступово випливають на поверхню, не зважаючи на свою велику питому вагу. Отже, розділення частинок руди зроблено.

Якщо розділювана руда містить кілька металів, то, вводячи у ванну невелику кількість тих або інших хемічних речовин, можна добитися того, щоб випливали вгору тільки частинки, які містять певний метал; таким чином легко поділити дану сумішку на частини, з яких кожна буде містити лише один метал.

Флотацію застосовують також для розділення сумішок неметалічних речовин. Повна теорія флотаційних процесів ще не створена; її розробляють тепер. Видатне місце тут займають праці нашого радянського вче-

<sup>1)</sup> Від французького flotter — плавати.



ного П. А. Ребіндера і його співробітників. Схема одного з флотажних апаратів показана на рис. 233. У камері *R* пульпа (тобто скаламучена у воді подрібнена порода) перемішується гвинтовими мішалками *r*, які швидко обертаються і засмоктують у пульпу великі кількості повітря; піна, що утворюється, переходить у лійкоподібні посудини *S*, де кам'яна порода може спокійно осісти на дно, а частинки руди, що впливли на поверхню, переходять поступово через *A* в устоювальні посудини. Через *a* вводяться масло і хемічні речовини.

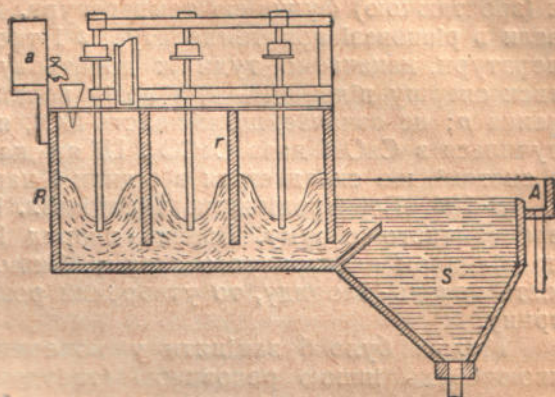


Рис. 233. Схема флотажного апарата.

§ 193. Термічна дисоціація. За законом рівномірного розподілу енергії (§ 151) на кожний степінь вільності в газі припадає в середньому кількість енергії, яка дорівнює

$\frac{1}{2} kT$ . В газах з багатоатом-

ними молекулами, де, крім поступних і обертальних рухів молекули, є ще коливні рухи атомів у молекулі, енергія цих коливань буде при підвищеній температурі зростати пропорційно цій температурі. А тому при достатньому підвищенні температури багатоатомного газу якась частина його молекул буде зруйнованою, розбитою на простіші молекули. Так, молекула пернітрат-ангідриду  $N_2O_4$  при підвищенні температури розпадається на дві молекули азоту IV-оксиду  $NO_2$ ; збільшення числа молекул у газі одразу виявляється в зміні його густини щодо стандартного газу (повітря або водню).

Зміна хемічного складу речовини, що є результатом розпаду її молекул на простіші, називається взагалі дисоціацією<sup>1)</sup>. Оскільки дисоціація відбувається в наслідок підвищення температури (як при  $N_2O_4$ ), вона називається термічною. Інші особливо характерні випадки термічної дисоціації: при нагріванні водяної пари приблизно до  $1000^\circ C$  значний процент її дисоціює на водень і кисень; у парі сірки при температурі нижче  $800^\circ C$  є молекули  $S_8$ , а при температурах вищих молекула  $S_8$  розпадається на три молекули  $S_2$ ; з допомогою вольтової дуги вдалося розбити двоатомні молекули водню  $H_2$  на одноатомні  $H$  (так званий „атомний водень“).

Нема сумніву, що взагалі всякий багатоатомний газ при достатньому підвищенні температури дисоціює; один із наслідків цієї дисоціації є ненормальне збільшення теплоємності газу  $C_v$ <sup>2)</sup>.

Якщо, підвищивши температуру газу і добившись так його дисоціації, ми почнемо потім повільно знижувати температуру до вихідної точки, то виявиться, що роз'єднані частини початкових молекул поступово знову сполучилися, тобто газ повернувся до початкового стану. Це значить, що процес дисоціації є процес „оборотний“.

Термічної дисоціації можуть зазнавати також рідкі і тверді тіла. Класичним прикладом останнього роду є дисоціація кальцій-карбонату  $CaCO_3$  (крейда, мармур, вапняковий шпат) на твердий кальцій-оксид  $CaO$  і вуглекислий газ  $CO_2$ ; при цьому заслуговує на увагу ось що: якщо речовини, які беруть участь у процесі, поміщені в замкнену оболонку і нагріті вище

<sup>1)</sup> Латинське dissociatio — роз'єднання.

<sup>2)</sup> Додаткова витрата теплоти має тут дві підстави: 1) доводиться витрачати тепло, еквівалентне роботі руйнування молекули на простіші, і 2) поступово збільшується число степенів вільності.

температури  $450^{\circ}\text{C}$  (при якій починається дисоціація кальцій-карбонату), то при кожній даній температурі розклад відбувається лише доти, поки тиск вуглекислого газу не досягне деякої цілком певної величини; якщо потім температура не змінюється, то і тиск газу залишається на найвищому досягнутому рівні: настає „рівновага“. Тиск газу, який виділився, є (зростаючою) функцією температури. Якщо  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaO}$  і  $\text{CO}_2$  перебували в рівновазі при температурі  $t$  і тиску  $p$  і якщо ми, не змінюючи температури, накачаємо туди ж додаткову кількість вуглекислого газу, то тиск спершу підвищиться, а потім повільно спаде до свого вихідного значення  $p$ ; це означає, що кількість  $\text{CO}_2$ , яка дорівнює введеним зовні, сполучилася з  $\text{CaO}$  і дала  $\text{CaCO}_3$ . Ці явища аналогічні тим, які мають місце в системі, що складається з рідини і пари (§ 157).

§ 194. Електролітична дисоціація. Цілком чиста вода не проводить електричного струму. Водень-хлорид  $\text{HCl}$  (як взагалі газу) теж є непровідником електричного струму. Якщо ж розчинити у воді якусь кількість водень-хлориду, то утворений розчин буде добре проводити електрику.

Можна було б замінити у попередньому прикладі водень-хлорид якоюнебудь іншою речовиною (твердою, рідкою або газоподібною), що належить до великого класу так званих „електролітів“<sup>1)</sup>.

Електролітами називаються неорганічні солеподібні речовини (солі, кислоти і основи), які мають властивість при розчиненні у воді надавати їй електропровідності.

Проходження струму через розчин електролітів супроводиться виділенням на електродах складових частин електроліту (електроліз<sup>2)</sup>).

Електропровідність розчинів електролітів і явища електролізу пояснюються тим, що вже при самому розчиненні електроліту у воді деякі з його молекул розпадаються на частини, заряджені протилежними електриками (при чому, звичайно, протилежні заряди, які з'явилися, однакові абсолютною величиною). Цей процес називається електролітичною дисоціацією; частини, на які розпалася молекула, називаються іонами<sup>3)</sup>.

Зрозуміло, що коли в розчин електроліту опустити електроди, з'єднані з батареєю, то позитивні іони почнуть рухатися до негативного електрода і, віддавши йому свій заряд, будуть виділятися на ньому; так само негативні іони будуть виділятися на позитивному електроді.

Водень-хлорид  $\text{HCl}$ , розчиняючись у воді, дає іони  $\text{H}^+$  і  $\text{Cl}^-$ ; подібно до цього натрій-хлорид  $\text{NaCl}$  дисоціює на  $\text{Na}^+$  і  $\text{Cl}^-$ . Сульфатна кислота  $\text{H}_2\text{SO}_4$  дає іони  $\text{H}^+$ ,  $\text{H}^+$  і  $\text{SO}_4^{=}$ ; мідний купорос  $\text{CuSO}_4$  дає  $\text{Cu}^{++}$  і  $\text{SO}_4^{=}$ . Ідкий натр  $\text{NaOH}$  дисоціює на  $\text{Na}^+$  і  $\text{OH}^-$ ; гідрат кальцій-оксиду  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  дає іони  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{OH}^-$  і  $\text{OH}^-$ .

Металічні атоми і атоми водню у формі іонів мають позитивний заряд і тому виділяються на негативному електроді (катоді).

§ 195. Кінетика випаровування. Нехай якась кількість води або іншої рідини, перебуваючи на відкритому повітрі, поступово випаровується. Це значить, що молекули рідини проникають крізь її границю і змішуються з молекулами повітря, дифундуючи в ньому. Але ми знаємо, що між молекулами рідини діють досить значні притяжні сили; щоб будьяка молекула  $A$  змогла вирватися з сфери притягання інших молекул і вилетіти з рідини, вона повинна мати особливо велику складову швидкості по напрямку, перпендикулярному до границі рідини, а мірою того, як ця молекула  $A$  підлітає до границі і, нарешті, перетинає останню, її швидкість значно зменшується (подібно до руху артилерійського снаряда, яким хочуть вистре-

1) Грецьке  $\lambda\upsilon\omicron$  — розкладаю.

2) Грецьке  $\lambda\upsilon\text{sis}$  — розклад.

3) Грецьке  $\iota\omicron\text{n}$  — і дучий.

лити по вертикальному напрямку з тим, щоб він, подолавши земне притягання, не повернувся на землю; для цього він повинен мати дуже велику початкову швидкість). Отже, рідина, випаровуючись, втрачає молекули, що мають найбільшу швидкість, а тому середня кінетична енергія її молекул мірою випаровування буде меншати: рідина буде охолоджуватися.

Теоретично, проте, важливішим є той випадок, коли випаровування відбувається всередині замкненого простору (об'єм якого, проте, може бути змінюваний), і до того ізотермічно, тобто температура простору, який містить рідину і газову атмосферу над нею, підтримується незмінною (із зазначеного очевидно, що для цього доведеться надати рідині теплоти; це — так звана захована теплота паротворення).

Ми знаємо (§ 157), що для даної рідини при даній температурі тиск насиченої пари має цілком певну величину (ця величина, за законом Дальтона, майже не залежить від того, чи домішано до пари якийнебудь сторонній газ, аби цей газ не діяв хемічно на рідину і не розчинявся в ній у надто великій кількості). Цілком певну величину при даній температурі буде мати також густина насиченої пари; отже, і число молекул в одиниці об'єму пари буде при даній температурі цілком певним.

А тому, якщо трохи збільшити об'єм, що його займає рідина і пара (як це буває, наприклад, під час руху поршня в паровій машині, коли пара з котла входить у циліндр), то спершу число молекул в одиниці об'єму пари трохи зменшиться (пара трохи відійде від насиченого стану), але одразу ж нова кількість молекул перейде з рідини у простір над нею, і стан насичення відновиться; настане „рівновага“ рідини і пари. Проте, ця рівновага має особливий характер: вона є не статичною, а статистичною, або, як інакше говорять, рухомою. Справа в тому, що поряд з вилетами молекул з рідини в атмосферу пари буває і зворотний процес, процес попадання молекул з атмосфери пари всередину рідини: яканебудь молекула *B*, яка надто близько підійшла до рідкої поверхні і летить надто повільно, може бути увібрана рідиною в наслідок притяжної дії молекул рідини (тоді як друга молекула *C*, що підлетіла до рідкої поверхні з більшою швидкістю і відбилася за законами пружного удару, уникає такого вбирання).

Чим вища температура рідини, тим більша середня кінетична енергія її молекул і тим більше знайдеться в ній таких молекул, які через велику швидкість свого руху зможуть проскочити через границю рідини і пари. Звідси зрозуміло, що з підвищенням температури збільшується тиск насиченої пари, а так само збільшується її густина.

Звичайне спостереження показує, що різні рідини відзначаються дуже неоднаковою „летючістю“: так, спирт більш леткий, ніж вода, а ефір — більш, ніж спирт. Справа в тому, що при кімнатній температурі (20°) тиск насиченої пари води становить лише 17,4 мм, тим часом як спирту 44 мм, а ефіру 440 мм. У свою чергу, якщо рідина при даній температурі дає велику кількість пари, то, значить, притяжні сили між її молекулами порівняно слабкі; взаємне притягання молекул води велике, у спирту воно менше, а в ефіру ще менше.

Раніше припускалося, що поверхня, яка відокремлює рідку фазу від пароподібної фази, плоска, отже, молекула, що проникає з однієї фази в іншу, скажемо, по вертикальному напрямку, витрачає завжди однакову кількість енергії на те, щоб прорвати поверхневу плівку рідини, незалежно від того, чи переходить молекула з рідини в пару чи з пари в рідину. Інакше буде, якщо поверхня рідини є вгнутою або опуклою (§ 189). Справа в тому, що пробивання кривої поверхні потребує різної витрати роботи, залежно від того, чи націлена вибиваюча сила з опуклого боку поверхні, чи з її вгнутого боку; і легко зміркувати, що в другому випадку на

це потрібно значно менше роботи, ніж у першому випадку<sup>1)</sup>. А тому, якщо рідка фаза обмежена вгнутих меніском, то перехід молекул з рідини в пару утруднюється, а перехід молекул з пари в рідину, — навпаки, полегшується. В наслідок цього *тиск насиченої пари над угнутою рідкою поверхнею буде менший, ніж був би над плоскою поверхнею при тій самій температурі*, і чим більша кривизна вгнутого меніска, тим більше знизиться тиск пари.

Якщо маємо опуклу рідку поверхню (наприклад, коли рідка фаза являє краплю або кілька рівних крапель), тиск пари, зрозуміло, буде підвищений порівняно з тиском пари над плоскою поверхнею; чим більша кривизна поверхні (приміром, чим менший радіус крапель), тим більший буде тиск пари.

Дуже цікавий випадок, коли рідка фаза складається з крапель різного радіуса. Над дрібними краплями тиск пари буде більший, ніж над великими, а тому пара буде переміщатися силою свого тиску від дрібних крапель до великих; на великих вона буде конденсуватися, а на дрібних утворюватися знову. В результаті великі краплі будуть зростати коштом дрібних. Це явище легко спостерігати, дихнувши кілька разів на холодне скло і потім слідкуючи (неозброєним оком або через лупу), як поводитимуться краплі, які утворюються. Аналогічне явище відбувається в природі при конденсації атмосферної вологи.

**§ 196. Сублимація твердого тіла.** Є немало твердих кристалічних речовин, які, будучи залишені на відкритому повітрі, більш або менш швидко звітрюються. Загальновідомі приклади: нафталін, камфора. Таку ж властивість має лід, а тому мокра білизна, повішена на мороз і, таким чином, спершу зледенівши, через деякий час буде сухою: лід випарувався. Для нафталіну, камфори, льоду тиск пари над твердою речовиною може бути легко вимірний; з другого боку, багато твердих речовин не виявляють помітного звітрювання і не дають вимірного тиску пари, але все таки ми маємо повну підставу припускати, що у всякій твердій речовині хаотичний рух молекул або атомів приводить до того, що час від часу то той, то інший атом відривається з поверхні тіла і летить в навколишню газову атмосферу (а іноді, навпаки, вловлюється твердим тілом з цієї атмосфери).

Випаровування твердої речовини має назву сублимації<sup>2)</sup>. Закони сублимації цілком аналогічні законам випаровування рідин. Теплота сублимації відповідає сумі теплоти топлення і теплоти паротворення. Подібно до того, як процесові паротворення відповідає зворотний процес — конденсація пари в рідину, так процесові сублимації теж відповідає зворотний процес — конденсація пари в твердий стан.

**§ 197. Рівновага у потрійній точці.** У § 195 був пояснений молекулярний механізм рухомої рівноваги системи, яка складається з рідини і пари. Рівновага такої системи можлива при різноманітних температурах, які не перевищують, проте, критичної температури (§ 157). Чим вища температура, тим більші тиск і густина насиченої пари, а, значить, і число молекул, які пролітають за одиницю часу через одиницю поверхні, що розмежовує рідину і пару. Відкладаючи для певної речовини температури  $T$  на осі абсцис, тиски  $p$  — на осі ординат (рис. 234), ми дістанемо геометричне місце точок, які відповідають рівновазі рідини і пари, у вигляді

<sup>1)</sup> Неважко вказати ряд явищ, які підходять під наведене правило. Склепіння витримує дуже великі навантаження, не зазнаючи небезпеки руйнування, але те саме склепіння легко може бути зруйноване силою, яка діє зсередини його, тобто з угнутої поверхні на опуклу. Щоб розбити шкаралупу яйця, ми ударяємо по ньому твердою річчю з помітною силою, а новонароджене курчатко легко руйнує ту саму шкаралупу своїм слабким м'яким носиком через те, що діє зсередини.

<sup>2)</sup> Від латинського *sublimis* — високо піднятий.

кривої  $PK$ , при чому  $K$ —критична точка. Крива  $PK$  називається кривою паротворення.

Для тієї самої речовини будемо розглядати явище рівноваги між твердою і рідкою фазою (тут знову таки число молекул, які проходять за одиницю часу з твердої фази в рідку, дорівнюватиме числу молекул, які проходять за той самий час з рідини в тверду фазу). Геометричним місцем точок рівноваги твердої і рідкої фаз буде крива  $BP$ , що її називають кривою топлення; вона іде майже вертикально, бо треба дуже змінити тиск, щоб температура топлення речовини трохи змінилася.

Крива паротворення і крива топлення обов'язково зустрічаються одна з однією. Точка зустрічі  $P$  характеризується цілком певними значеннями температури і тиску; отже, вона відповідає рівновазі. Але в цій точці до складу нашої системи входять, між іншим, тверда фаза і пароподібна фаза. Значить, ці дві фази перебувають тут у рівновазі (тобто з твердої фази в пару переходить за одиницю часу стільки ж молекул, скільки з пари в тверду фазу).

Крива  $AP$  є крива сублімації, тобто геометричне місце точок, які відповідають рівновазі твердої і пароподібної фаз; очевидно, що вона повинна проходити через точку  $P$ . Точка  $P$  є єдина спільна точка наших кривих; вона називається потрійною точкою, бо тільки тут ми маємо рівновагу трьох фаз. Щодо пунктирної кривої  $PZ$ , яка є продовженням кривої паротворення  $PK$ , то вона відповідає рівновазі переохолодженої рідини і її пари; рівновага тут малостійка.

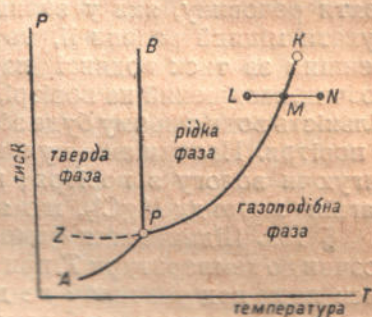


Рис. 234.

§ 198. Зниження тиску пари над розчином. Одна з найхарактерніших властивостей твердого стану речовини полягає в тому, що тверде тіло чинить опір проникненню в нього іншого тіла. А тому, якщо ми притиснемо одну до однієї, наприклад, мідну пластинку і пластинку вапнякового шпату, то навіть через довгий час ми не помітимо проникнення частинок міді в мінерал і проникнення частинок мінералу в мідь. Проте, ми знаємо (§ 181), що деякі тверді речовини здатні дифундувати одна в одну; це, очевидно, треба пояснити тим, що *притягання частинок речовини I до частинок речовини II більше, ніж притягання частинок I одна до однієї, а також більше, ніж притягання частинок II одна до однієї*. Так само можна пояснити, чому деякі рідини змішуються між собою, тоді як інші не змішуються, або чому дана рідина розчиняє деякі тверді речовини, а інших не розчиняє. Ми побачимо, що наша гіпотеза пояснює цілий ряд явищ, розуміння яких без того являло б труднощі.

Розчинимо у воді якунебудь нелетку тверду або рідку речовину і почнемо вимірювати тиск водяної пари над таким розчином. *Цей тиск завжди буде меншим порівняно з тим, який був би над чистою водою при тій самій температурі.*

Так, тиск водяної пари над чистою водою при  $70^\circ$  становить 233,7 мм ртутного стовпа; якщо ж приготувати розчин з 100 г води і 53 г цукру, то при  $70^\circ$  тиск насиченої пари над таким розчином буде лише 228 мм, тобто на 5,7 мм менше, ніж над чистою водою.

Цей процес відбувається так, ніби розчинена речовина перешкоджає молекулам розчинника (наприклад, молекулам води) вилітати з розчину в газову атмосферу. З погляду зробленої вище гіпотези це зрозуміло: молекули розчинника притягуються до молекул розчиненої речовини сильніше, ніж до інших молекул того ж розчинника; і через те, що розчинена

речовина (як ми припустили) не може перейти в газову атмосферу, то і для молекул розчинника утруднюється можливість такого переходу; зменшується число молекул розчинника в одиниці об'єму газоподібної фази, а, отже, зменшується і тиск пари.

Для слабких розчинів Рауль знайшов такий закон:

*Зниження тиску пари над розчином при даній температурі прямо пропорціональне числу молекул розчиненої речовини, яке міститься в одиниці об'єму розчину, і не залежить від хемічного складу цих молекул<sup>1)</sup>.*

Ця незалежність зниження тиску пари від хемічної природи розчиненої речовини дуже цікава; причина цього явища пояснена в § 202.

Відзначимо одно явище, пояснюване зниженням тиску пари. Якщо взяти речовину, яка у великих кількостях розчиняється у воді, і приготувати міцний розчин її, то тиск пари над розчином легко може стати меншим за тиск водяної пари, яка фактично є в повітрі; в такому разі розчин, залишений на повітрі, не тільки не буде випаровуватися, а, навпаки, кількість води в ньому буде збільшуватися за рахунок вологи, яка надходить з повітря. Неочищена кухонна сіль нерідко „розпливається“, ніби притягуючи вологу з повітря; це пояснюється наявністю домішаного до солі магній-хлориду  $MgCl_2$ , що якраз має описану вище властивість.

**§ 199. Підвищення температури кипіння розчинів.** Нехай ми нагріли розчин до температури  $T$ , при якій чистий розчинник закипів би. Через те що тиск пари над розчином не досягає тієї величини, яка відповідає насиченню, кипіння не настає; щоб воно настало, треба підвищити температуру до  $T + \Delta T$ . Наприклад, якщо  $7\frac{1}{2}$ -процентний розчин калій-хлориду у воді нагріти до  $100^\circ$ , то тиск водяної пари над розчином буде тільки 734,1 мм (над чистою водою було б 760 мм). Щоб даний розчин закипів під атмосферним тиском, його треба нагріти майже до  $101^\circ$ .

Підвищення точки кипіння розчину під даним тиском прямо пропорціональне числу молекул розчиненої речовини, яке міститься в одиниці об'єму, і не залежить від хемічної природи розчиненої речовини (закон Рауля; цей закон справедливий тільки для слабких розчинів).

**§ 200. Зниження точки замерзання розчинів.** На рис. 235  $P$  є потрійна точка чистого розчинника; в ній сходяться: крива сублимації  $AP$ , крива топлення  $BP$  і крива паротворення  $CP$ . З § 198 і 199 легко зрозуміти,

що крива паротворення для розчину (тобто крива рівноваги розчину і пари) буде йти приблизно як  $C'P'$ ; отже, у  $P'$  вона зустрінеться з кривою сублимації. Звідси виходить, що  $P'$  для розчину буде відігравати роль потрійної точки; тут перебуватимуть у рівновазі розчин, його пара і вимерзаючий з розчину чистий розчинник (в разі водних розчинів — лід)<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Часто формулюють цей закон так: зниження тиску пари над розчином при даній температурі пропорціональне концентрації розчину і не залежить від хемічної природи розчиненої речовини. Під „концентрацією“ розчину звичайно розуміють число граммолів розчиненої речовини в одному літрі розчину. Той самий закон для слабких розчинів повніше виражається такою формулою:

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{n}{N},$$

де  $P_0$  — тиск над чистим розчинником при даній температурі,  $P$  — тиск над розчином при тій самій температурі,  $n$  — число граммолекул розчиненої речовини в одиниці об'єму розчину,  $N$  — число граммолекул розчинника в тій самій одиниці об'єму.

<sup>2)</sup> При замерзанні більшості розчинів кристали, які виділяються, складаються з чистого розчинника.

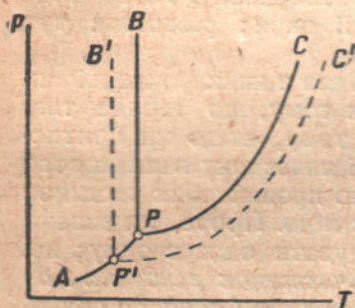


Рис. 235.

З цього, далі, виходить, що рівновага розчину з льодом повинна мати місце по кривій, яка проходить через  $P'$ , тобто по якійсь кривій  $B'P'$ . Через те ж, що ця крива лежить лівіше кривої  $BP$ , ми бачимо, що при даному тиску температура топлення (або, однаково, замерзання розчину) знижується порівняно з температурою топлення (замерзання) чистого розчинника. Отже, наявність розчиненої речовини ніби заважає замерзання (приклад: морська вода замерзає при нижчій температурі, ніж прісна).

Для слабких розчинів Рауль знайшов такий закон:

*Зниження точки замерзання розчину пропорціональне числу молекул розчиненої речовини, яке міститься в одиниці об'єму розчину, і не залежить від хемічної природи цієї речовини.* На зниженні точки замерзання розчинів ґрунтується готування охолоджуючих сумішок. Так, додаючи до подрібненого льоду достатню кількість кухонної солі, можна знизити температуру сумішки навіть до  $-21^\circ$ .

**§ 201. Про застосування законів Рауля до розчинів електролітів.** Якщо розчинена речовина — електроліт, то його молекули розщеплені на іони (§ 194). Виявляється, що для розчинів електролітів закони Рауля дійсні лише при умові, що під „числом молекул“ розчиненої речовини ми будемо розуміти загальне число іонів, які виникають в наслідок дисоціації, і молекул, що залишилися недисоційованими. Дослідне встановлення цього останнього факту історично якраз було причиною, що змусило вчених визнати електролітичну дисоціацію чимось безсумнівним (§ 378).

**§ 202. Осмотичний тиск.** Якщо суху, зморхлу ізюминку кинуть у воду, ягода набрякає, стає кулеподібною; вона напружена подібно до оболонки гумового м'ячика. Вміст ягоди залишився в ній, та, крім того, всередину увійшла вода, очевидно, з деяким напором.

В даному разі оболонка ягоди являє собою перетинку, проникну для води і малопроникну для цукру та інших речовин, які містяться всередині ягоди. Подібні перетинки або перегородки називаються напівпроникними.

Напівпроникні перегородки часто трапляються в рослинному і тваринному світі, де їх значення дуже велике. Їх можна також виготовляти штучно.

Нехай маємо склянку з напівпроникними стінками, які пропускають молекули розчинника (наприклад, води), але зовсім не пропускають молекул розчиненої речовини (наприклад, цукру); склянка закрита корком, крізь який пропущено скляну трубку. Наповнивши склянку водним розчином цукру, зануримо її в чисту воду (рис. 236). Через деякий час ми побачимо, що рідина в трубці буде підніматися, поки не зупиниться на певному рівні. Стопчик, що піднявся, звичайно, робить на розчин певний тиск. Ми бачимо, що розчин повинен перебувати під деяким тиском для того, щоб у нього не проникали нові кількості чистого розчинника.

Цей тиск називається осмотичним<sup>1)</sup> тиском.

Вимірювання осмотичного тиску привели до надзвичайно цікавого результату. Позначимо літерою  $\pi$  осмотичний тиск, літерою  $V$  — той об'єм розчину, в якому міститься один моль розчиненої речовини, літерою  $R$  — універсальну газову сталу і літерою  $T$  — абсолютну температуру розчину; тоді (для розчинів не дуже міцних) виявляється:

$$\pi V = RT.$$

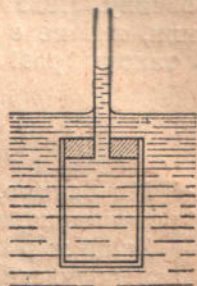


Рис. 236.

<sup>1)</sup> Терміном „осмос“ (грецьке *osmos* — напір) позначається взагалі процес змішування двох рідин, розділених перегородкою.

Це рівняння формально тотожне з рівнянням Клапейрона; виражений цим рівнянням закон природно тлумачити так:

*при невеликій концентрації розчиненої речовини ця речовина підлягає законам Маріотта і Ге-Люсака, тобто поводитья як ідеальний газ; з цього погляду  $\pi$  у попередній формулі є не що інше, як парціальний тиск розчиненої речовини; отже, цей парціальний тиск дорівнює осмотичному тискові розчину.*

Примітка. Для пояснення вкажемо аналогічне співвідношення з області газів. Пергородка з металу паладію непроникна для азоту, але проникна для водню. Тому, якщо уявимо замкнений циліндр, поділений на два відділи легкорухомим поршнем з паладію, при чому з одного боку поршня вміщено азот, а з другого — водень, то водень проникає крізь поршень; в наслідок цього поршень починає пересуватися від азоту до водню. Для рівноваги поршня треба буде прикласти до нього в сторону азоту силу, яка дорівнює парціальному тискові азоту (при цьому водень, для якого атмосфера азоту, за законом Дальтона, рівно сильна пустоті, буде розподілений рівномірно по всьому циліндру).

Водень аналогічний розчинникові, азот — розчиненій речовині; сила, яка зрівноважує поршень, являє осмотичний тиск.

Це тлумачення було вперше запропоновано Вант-Гоффом.

Тепер ми можемо наочно пояснити підняття стовпчика рідини в осмотичному досліді (рис. 236). Молекули розчиненої речовини, як і молекули газу, натрапляють на непроникну для них поверхневу плівку рідкого стовпчика і відбиваються від неї; звідси виникає сила, яка змушує цю плівку, подібно до поршня, рухатися вгору. Через те ж що плівка тягне за собою і весь стовпчик, то, кінець-кінцем, сила тиску молекул розчиненої речовини зрівноважується вагою стовпчика. З допомогою рівняння  $\pi V = RT$  легко обчислити осмотичний тиск для якого завгодно розчину. Нехай, наприклад, в 1 л міститься 0,1 г-моля розчиненої речовини, яка не є електролітом (наприклад, цукру), при температурі 23° С. В такому разі  $V$  дорівнює 10 л/г-моль, і осмотичний тиск

$$\pi = \frac{RT}{V} = \frac{0,082 \cdot 300}{10} = 2,46 \text{ ат.}$$

Ми бачимо, що осмотичний тиск не залежить від хемічної природи ні розчинника, ні розчиненої речовини, якщо ця речовина не є електролітом.

Якщо ж розчинена речовина належить до класу електролітів, то треба взяти до уваги застереження в § 201.

Тепер нам легше зрозуміти причину зниження тиску пари над розчином нелеткої речовини. Молекули розчиненої речовини, натрапивши на поверхневу плівку і відбившись від неї, стикаються з молекулами розчинника, які рухаються назустріч їм, тобто по напрямку до плівки; частина цих молекул змогла б прорвати поверхневу плівку й вилетіти в атмосферу пари, але зустрічними молекулами розчиненої речовини вона відкидається вниз. А тому число молекул у парі і, значить, тиск пари зменшується.

Через те що зниження тиску пари над розчином і осмотичний тиск зводяться до тієї самої причини, між величиною осмотичного тиску і величиною раніше описаних явищ повинен існувати зв'язок. І справді, дослід показує, що для слабких розчинів відносне зменшення  $\frac{p_0 - p}{p_0}$  тиску пари<sup>1)</sup>, підвищення точки кипіння і зниження точки замерзання прямо пропорціональні осмотичному тискові.

**§ 203. Абсорбція.** Газ, який не діє хемічно на рідину, може, проте, вбиратися нею при дотиканні до неї. Таке явище називається абсорбцією<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Літерою  $p_0$  позначено тиск насиченої пари над чистим розчинником, а літерою  $p$  — тиск пари над розчином (при тій самій температурі).

<sup>2)</sup> Від латинського absorbeo — вбираю.



Для конкретності уявимо собі, що на дні закритої посудини є вода, а над водою — газоподібний кисень. Деякі молекули кисню будуть проникати у воду і блукати між її молекулами; інші молекули кисню будуть, навпаки, вилітати з рідини в газову атмосферу над нею. Якщо вода і кисень перебувають у рівновазі, то число молекул кисню, що переходять за одиницю часу з газоподібної фази в рідку, буде дорівнювати числу молекул, що переходять за той самий час з рідкої фази в газоподібну.

Якщо тиск кисню збільшимо вдвоє, то число молекул кисню, які мають шанси бути ввібраними рідиною, збільшиться вдвоє (якщо ввібрана раніше кількість молекул газу не така велика, щоб перешкоджати дальшому вбиранню його).

Звідси випливає встановлений дослідом закон Генрі:

*при не дуже великих тисках газу абсорбована кількість газу (при даній температурі) пропорціональна тискові його.*

Легко зміркувати, що оскільки справедливий закон Генрі, абсорбований при даній температурі даною кількістю рідини об'єм газу буде при всякому тиску виражатися тим самим числом. Наприклад, 1 об'єм води вбирає при  $15^{\circ}\text{C}$  1 об'єм вуглекислого газу<sup>1)</sup>, 0,03 об'єму кисню, 0,014 об'єму азоту і т. ін. Числа ці, віднесені до 1 об'єму вбираючої рідини, називаються коефіцієнтами абсорбції.

Подібно до того, як у системі рідини і її насиченої пари підвищення температури сприяє переходові молекул з рідкої фази в пароподібну, так у системі рідини і газу, нею абсорбованого, підвищення температури сприяє переходові молекул газу з рідини в газоподібну фазу; це значить, що з підвищенням температури коефіцієнт абсорбції зменшується. А втім, багато металів являють виняток з цього правила.

Здатністю води абсорбувати при зниженій температурі і підвищеному тиску значну кількість вуглекислоти широко користуються для виготовлення шипучих напоїв.

Відомо, що при поступовому нагріванні води з неї виділяється щораз більш і більш газових бульбашок; це є наслідок зменшення коефіцієнта абсорбції. Кип'ятінням можна зовсім звільнити воду від абсорбованих нею газів.

Із сумішки газів рідина вбирає таку кількість кожного газу, яка відповідає його парціальному тискові (закон Дальтона). А тому кількість вбраної вуглекислоти не зростає, якщо в простір, який вона займає над водою, накачати, скажемо, повітря.

Тверді метали теж мають здатність вбирати гази. Так, платина, залізо й інші метали в розжарювальному вогні вбирають водень, а залізо легко вбирає також вуглець II-оксид CO; гази ці задержуються металами і після охолодження металів (це явище називається оклюзією<sup>2)</sup>).

**§ 204. Адсорбція.** З абсорбцією не слід змішувати адсорбцію<sup>3)</sup>. Явище адсорбції полягає (в найхарактернішому випадку) ось у чому. Коли тверде тіло оточене газовим середовищем, на його поверхні утворюється найтонший шар ущільненого газу, який ніби прилипає до тіла. Якщо тіло має багато дрібних пор (приклад: деревне вугілля) або являє собою тонкий порошок, то кількість „адсорбованого“ газу на одиницю маси тіла може бути дуже велика. Наприклад, самшитове вугілля вбирає такий об'єм амоніаку, який у 90 раз перевищує його власний об'єм; воно вбирає 55 об'ємів водень-сульфіду і 9 об'ємів кисню. Свіжоприготоване кизилеве вугілля (застосовуване для готування пороху), будучи розтерте

<sup>1)</sup> Приклад вуглекислого газу тут не цілком підходить, бо вуглекислий газ вступає в хемічну сполуку з водою; з цієї ж причини були б ще менш підходящими приклади амоніаку, хлору, водень-хлориду.

<sup>2)</sup> Від латинського *occludo* — замикаю.

<sup>3)</sup> Від латинських слів *ad* — до і *sorbeo* — вбираю.

в порошок, часто само від себе займається. Причиною цього є те, що при адсорбції вугіллям кисню молекулярні сили притягання виконують роботу; при цьому має місце перехід потенціальної енергії в кінетичну молекулярну енергію, а це супроводиться підвищенням температури, достатнім для займання<sup>1)</sup>.

Здатність свіжоприготованого порошкоподібного вугілля сильно адсорбувати газу користуються у вакуумтехніці для видалення решток повітря з пустотних приладів.

Адсорбційна здатність деревного вугілля дуже зростає при особливому його обробленні, наприклад, сильному випалі при наявності водяної пари; таке вугілля називають „активованим“; воно вживається як у техніці, так і у військовій справі — для виготовлення протигазів.

Вугілля здатне також адсорбувати рідкі і розчинені речовини. Приміром, фільтруючи рідини через порошок деревного вугілля (або збовтуючи з ним), можна видаляти з них органічні фарби, наприклад, індиго, лакмус. Органічні речовини, розчинені у питній воді, також адсорбуються деревним вугіллям, але воно швидко втрачає свою активність.

Для пояснення адсорбції було запропоновано кілька теорій (Лангмюіром, Ейкеном, Б. В. Ільїним, Полані). Одна з цих теорій, розвинена Лангмюіром і Б. В. Ільїним, полягає ось у чому.

Подібно до того як і в рідині (§ 186), у твердого тіла ряди частинок, що лежать на самій поверхні, перебувають в особливому стані в наслідок того, що вони з одного боку не мають сусідів. Кожний позитивний електричний заряд, який входить до складу якогонебудь атома, є джерелом силових ліній, а кожний негативний — „стоком“ цих ліній (§ 299). Силова лінія, яка має один свій кінець на атомі, розміщеному всередині тіла, обов'язково має другий кінець на якомунебудь із сусідніх атомів; але в атомів, які лежать на поверхні, справа інша: тут деякі силові лінії виявляються „ненасиченими“, тобто їх другий кінець не примикає ні до якого атома даного тіла. Такі силові лінії є ніби вудками, з допомогою яких тіло виловлює з навколишнього газового середовища окремі молекули (з яких кожна має позитивні і негативні електричні заряди) і притягує їх до себе, встановлюючи їх так, щоб до заряду, який лежить на поверхні, безпосередньо примикав протилежний йому заряд притягнутої молекули.

На рис. 237 і 238 схематично показано адсорбований шар газу на поверхні твердого тіла. Ця поверхня показана заштрихованою; знаками + і — показано заряди атомів, які лежать на поверхні. Рис. 237 відповідає випадкові, коли заряди того і другого знака чергуються, рис. 238 — випадкові, коли всі заряди однойменні. Газові молекули для простоти розглядаються як „диполі“, тобто кожній молекулі приписується тільки два заряди або „полюси“.

Притягуючи газові молекули до поверхні твердого тіла, електричні сили виконують роботу; в наслідок у системі виділяється еквівалентна кількість теплоти. Це — так звана „теплота адсорбції“. Ця теплота досить

<sup>1)</sup> Так само пояснюється самозаймання деяких дрібнодиспергованих речовин, наприклад борошняного пилу, якщо велика кількість його суспендована в повітрі (такі випадки траплялися на великих млинах).

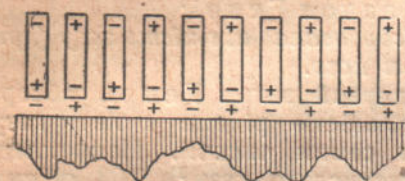


Рис. 237.

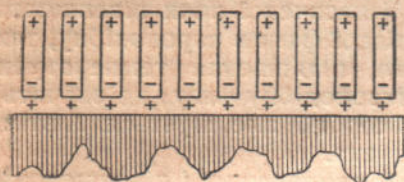


Рис. 238.

значна: вона становить кілька тисяч малих калорій на кожний моль адсорбованого газу.

На основі щойно зазначених електростатичних уявлень В. В. Тарасов вивів формулу, яка зв'язує мольну теплоту адсорбції з діелектричною сталою адсорбованого газу. Виявляється, що із збільшенням однієї з цих величин збільшується і друга. Дослід підтверджує таку залежність.

Коли тверде тіло досить довгий час перебуває в атмосфері газу, то між адсорбованим і вільним газом встановлюється статистична (рухома) рівновага. Кількість газу  $\Gamma$ , адсорбованого кожним квадратним сантиметром справжньої поверхні адсорбента, залежить від температури і тиску. При збільшенні тиску кількість адсорбованого газу зростає (проте, вона зростає повільніше, ніж слід було б зростати за законом Генрі); при підвищенні температури кількість адсорбованого газу швидко меншає (рис. 239).

Залежність адсорбції від тиску газу наближено підлягає формулі, встановленій Лангмюіром („ізотерма адсорбції“):

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{p}{p + b}.$$

З цієї формули виходить, що при малих тисках  $p \ll b$  виправдується закон Генрі:  $\Gamma = \frac{\Gamma_{\infty}}{b} \cdot p$ ; а при великих тисках  $p \gg b$  досягається якась границя адсорбції:  $\Gamma = \Gamma_{\infty} = \text{const}$ .

Знаючи кількість газу  $\Gamma$ , адсорбованого  $1 \text{ см}^2$ , можна визначити справжню поверхню адсорбента; так знайдено, що  $1 \text{ г}$  вугілля (вживаного в техніці для адсорбції), через велику пористість, має справжню поверхню, яка дорівнює приблизно  $100$  квадратним метрам.

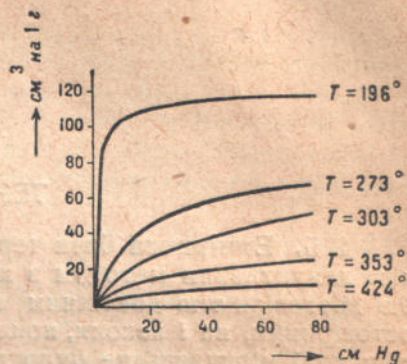


Рис. 239. Ізотерми адсорбції вуглекислоти на вугіллі.

## РОЗДІЛ Х.

### ТЕРМОДИНАМІКА.

§ 205. Емпірична база термодинаміки. Термодинаміка <sup>1)</sup> черпає свій зміст дедуктивним методом з кількох законів фізики, встановлених з повною достовірністю дослідним шляхом. Усі її висновки є тому так само достовірними, як і закони, покладені в її основу (звичайно, припускаємо, що в ході міркувань не було допущено будьякої логічної або обчислювальної помилки).

Тепер емпірична база термодинаміки складається з двох основних і одного допоміжного законів. Термодинаміка як самостійна наука виникла тоді, коли були відкриті два основні її закони. Ми будемо називати їх тому принципами термодинаміки. Третій закон (так званий тепловий закон Нернста) був встановлений порівняно недавно і є фундаментом лише для деяких додаткових розділів термодинаміки <sup>2)</sup>. Перший і другий принципи термодинаміки можуть бути сформульовані так.

І принцип. *Неможливе виникнення або знищення енергії.*

ІІ принцип. *Неможливий процес, єдиним результатом якого було б перетворення теплоти на роботу.*

§ 206. Неможливість перпетуум мобіле першого і другого роду. Сформулюємо ці принципи інакше, щоб відразу стало очевидним їх значення для техніки. З цією метою введемо уявлення про вічний двигун (перпетуум мобіле) першого і другого роду.

*Двигун, який, повторюючи довільне число раз той самий процес, був би здатний виконувати роботу в кількості більшій, порівнюючи з тією кількістю енергії, яку він вбирає зовні, — інакше сказати, двигун, який сам би породжував енергію, називають перпетуум мобіле першого роду.*

Під назвою перпетуум мобіле другого роду розуміють такий *тепловий двигун, який, повторюючи довільне число раз той самий процес, був би здатний цілком перетворювати на роботу все тепло, почерпуване ним у будьякого тіла або тіл, що відіграють роль джерел тепла (не потребуючи, отже, інших тіл, що служать для стоку теплоти, не перетвореної на роботу).*

Приміром, якби можна було винайти таку парову машину, яка все тепло, взате з котла, повністю перетворювала б на роботу і не потребувала б, отже, ні холодильника, ні будьякого тіла, що замінює холодильник <sup>3)</sup>, — то ця машина була б перпетуум мобіле другого роду.

<sup>1)</sup> Слово „термодинаміка“ походить від грецького *therme* — тепло і грецького *dinamis* — сила. Беручи до уваги історію походження слова „термодинаміка“, це слово треба розшифрувати так: „наука про сили, зв'язані з теплом“ (але зовсім не про рух тепла; вивчення явищ теплопровідності і законів руху тепла не входить у завдання термодинаміки). Про предмет термодинаміки сказано в § 208.

<sup>2)</sup> Тепловий закон Нернста визначає властивості тіл при дуже низьких температурах і має головним чином застосування в хемічній термодинаміці.

<sup>3)</sup> У парових машин холодильником служить конденсатор або (у менш економічних машинах) атмосферне повітря.

Обидві ці машини з погляду потреб людини є особливо привабливими. Якби було збудовано перпетуум мобіле першого роду, людству вже не треба було б більше дбати про паливо, хемічна енергія якого перетворюється в двигунах внутрішнього згорання і в парових машинах на енергію механічну, не треба було б споруджувати греблі на річках для гідросилових установок.

Якби було збудовано перпетуум мобіле другого роду, ми оволоділи б невичерпними природними джерелами теплоти. Простий розрахунок показує, що з допомогою перпетуум мобіле другого роду ми могли б, перетворюючи взяту у води океанів теплоту на роботу, приводити в рух машини всіх заводів, які є по всіх країнах світу, і тільки через 1700 років помітили б, що температура води в океанах знизилася на одну соту градуса.

Була безліч спроб збудувати перпетуум мобіле. Це нікому не вдалося. Чи випадковість це? Чи не слід продовжувати і посилити спроби?

Відповідь на ці запитання дають два принципи термодинаміки.

I принцип говорить: *перпетуум мобіле першого роду неможливе.*

II принцип говорить: *перпетуум мобіле другого роду неможливе.*

Двигуни з описаними властивостями можуть існувати тільки в нашій фантазії; у реальному бутті їм нема місця. Спроби їх здійснити приречені на безплідність. Зусилля треба скерувати не на їх здійснення, а насамперед на те, щоб зрозуміти, чому такі двигуни неможливі.

§ 207. Взаємовідношення статистичної механіки, молекулярної фізики і термодинаміки. Всі тіла побудовані з частинок — молекул, атомів, електронів, малість яких важко собі уявити. Молекула води приблизно в стільки ж разів менша краплі, у скільки разів крапля менша земної кулі. Всі частинки речовини зв'язані силами взаємодіяння і перебувають у безперервному русі. Напрямок їх польоту, їх швидкості, їх співударяння, зчеплення їх в агрегати, вибухи цих агрегатів і інші події цього мікросвіту<sup>1)</sup> випадкові. Але в природі нема явищ, які не були б підпорядковані закономірностям. Випадковими подіями керують свої закони і насамперед закон великих чисел.

У великих агрегатах молекул вирівнюються випадкові події, і з „хаосу“ мікросвіту закономірно народжується упорядкований хід явищ у макросвіті<sup>2)</sup> (статистична закономірність). Це один з найяскравіших прикладів діалектики природи.

Існують три шляхи для вивчення статистичних закономірностей у фізиці.

Перший шлях: наочно уявляють собі картину подій, які відбуваються в мікросвіті, і з допомогою законів механіки і теорії імовірностей наперед визначають, як відіб'ється невпорядкованість мікросвіту на ході процесів, доступних безпосередньому спостереженню. Це — шлях статистичної механіки.

Другий шлях — постійне поєднання теорії з дослідом: на основі фізичних і хемічних дослідів з допомогою здогадів намічають закономірності, які мають статистичний характер; потім мобілізують увесь арсенал наших знань, щоб пояснити, як виявлені закономірності виникають із взаємодій і рухів елементарних частинок речовини. На основі створених так тимчасових і ще далеко недосконалих теорій планують нові серії дослідів для уточнення раніш знайдених закономірностей і для виявлення нових фактів. Це — шлях молекулярної фізики.

Третій шлях своєрідний. Він належить термодинаміці. З великого числа здобутих дослідом істин вибирають тільки дві-три, зате най-

<sup>1)</sup> Умовимось під „мікросвітом“ розуміти світ молекул, атомів, електронів і т. ін.

<sup>2)</sup> „Макросвіт“ — це світ тіл, досить великих щодо розміру порівняно з розміром молекули.

достовірніших, основних за своїм значенням і загальністю, а потім методом строго логічного виведення наслідків з них встановлюють багато окремих закономірностей, які дозволяють точно визначити наперед хід різних процесів і властивості різноманітних речовин.

**§ 208. Предмет термодинаміки.** Які ж саме факти становлять предмет термодинамічного дослідження? Історично термодинаміка виникла в результаті вимог, поставлених до фізики теплотехнікою. Але вона давно переросла ці вимоги. Тепер поняття „теплота“ і „робота“ відіграють у термодинаміці хоч і важливу роль, все ж вони ні в якій мірі не визначають предмету термодинаміки.

*Предметом термодинаміки служать усі ті факти (об'єкти і явища) фізики й хемії, що являють собою статистично-закономірний результат подій, які відбуваються в мікросвіті.*

Типовими прикладами фактів, які підлягають термодинамічному дослідженню, є: дифузія і взагалі неупорядковане проникнення молекул однієї речовини в гущу молекул іншої (розчинення, абсорбція); охолодження і нагрівання, які супроводяться зміною інтенсивності руху окремих елементарних частинок речовини; хемічні реакції; кристалізація, топлення, випаровування і т. ін.

Отже, предмет термодинаміки, статистичної механіки і молекулярної фізики — той самий. Ці три науки споріднені, розвиваються паралельно, але методи їх глибоко різні.

**§ 209. Обмеження термодинаміки.** Область термодинаміки обмежена щодо розмірів досліджуваних тіл, а саме, розміри досліджуваних тіл повинні бути достатньо великими, щоб було забезпечене вирівнювання випадкових подій мікросвіту. Цій вимозі задовольняють, проте, навіть дуже малі з нашого погляду тіла, бо вже в одній шпильковій головці міститься молекул більше, ніж відер води у Каспійському морі. Однак в результаті прогресу експериментальної техніки (мікроскопи, ультрамікроскопи і т. д.) нашому вивчання стали доступними крупинки речовини, які складаються з порівняно невеликого числа частинок. Зрозуміло, що для вияснення властивостей кожної такої крупинки, взятої окремо, закони статистики вже непридатні. А тому до таких крупинок речовини не можна застосувати і законів термодинаміки (що випливають з II принципу).

Властивості великого агрегату частинок (властивості „цілого“) не є простою сумою властивостей окремих молекул (властивостей складових частин). На якійсь стадії наростання числа частинок в агрегаті народжується нова „якість“<sup>1)</sup>. Термодинамічні закони (які випливають з II принципу), незастосовні до окремих молекул і ультрамікроскопічних крупинок речовини, на якійсь стадії скупчення молекул вступають у свої права.

Отже, термодинаміка вивчає процеси, які відбуваються тільки в тілах скінченних (не елементарно малих) розмірів.

**§ 210. Поняття „тіло,“ і „стан тіло.“** Поняття „тіло“ у термодинаміці має зміст, можливо, протилежний тому, який в нього вкладає геометрія. Коли в термодинаміці ми говоримо „тіло“, ми розуміємо предмет, зовнішній вигляд якого, форма, колір нам уявляються неістотними: ми цим словом позначаємо речовину, яка заповнює певний об'єм, ми зв'язуємо з ним не зорове, як у геометрії, а скорше дотикове враження.

Під словом „тіло“ ми розуміємо воду, повітря, залізо, кам'яну сіль, ртуть або якунебудь іншу речовину, взяту в певному об'ємі, яка характеризується деякою пружністю, густиною, ступенем нагрятості і ін-

<sup>1)</sup> Поняття „якості“ у філософії означає всю сукупність основних невідчужуваних властивостей предмета, в силу яких цей предмет ми виділяємо з ряду інших. За означенням Гегеля: „Якість є нерозривна з конкретним буттям означеність“.

шими безпосередньо або посередньо встановленими фізичними ознаками, які мають об'єктивну міру.

Якщо всі ці ознаки в усіх частинах тіла однакові, ми говоримо про тіло, що воно фізично однорідне. Тіло може бути фізично неоднорідним щодо густини, щодо пружності, ступеня нагрятості, ступеня наелектризованості, намагніченості і т. д.

Якщо тіло являє сумішку (саме сумішку, а не хемічну сполуку) кількох речовин, то, — якою б тонкою ця сумішка не була, нехай буде це навіть розчин або стоп, — ми говоримо, що це тіло хемічно неоднорідне. Так, повітря хемічно неоднорідне, бо являє сумішку кисню з азотом, аргонном і іншими газами. Вода — хемічно однорідна, бо хоча вона і складається з водню та кисню, але тут вони перебувають у хемічному сполученні, а не в суміщі.

Всі ознаки, які характеризують тіло і мають об'єктивну міру, як от: густина, пружність, степінь нагрятості, степінь наелектризованості, процентне співвідношення між кількостями різних речовин, з яких складається тіло, і т. д., — називають термодинамічними параметрами стану тіла.

Коли змінюється хоча б одна з ознак, хоча б навіть тільки в одній невеликій ділянці тіла, говорять, що стан тіла змінюється. Отже, термодинамічний стан тіла визначається сукупністю усіх тих ознак (параметрів), що характеризують усі ділянки тіла, які будьчим відрізняються одна від однієї.

Стан тіла<sup>1)</sup> може бути змінений нагріванням, охолодженням, стиском, зміною форми (якщо тіло опирається зміненню форми), впливом електричних і магнітних сил і т. д.

Термодинамічний стан залізного прута змінюється, якщо загартувати його, або зігнути, розтягнути, або намагнітити, або просто опустити один його кінець у холодну воду.

Встановивши відповідні умови щодо вибору одиниць і способів вимірювання параметрів, ми дістаємо змогу характеризувати стан тіла зазначенням числових значень параметрів, при чому для того, щоб стан тіла був цілком визначений, треба вказати числове значення всіх параметрів для всіх ділянок тіла.

§ 211. Рівноважні і нерівноважні стани. Розрізняють рівноважні і нерівноважні стани тіла.

Ми говоримо, що тіло перебуває в рівноважному стані, якщо всі ознаки, які характеризують його (без впливу зовні будьяких процесів), в усіх ділянках тіла будуть залишатися незмінними скільки завгодно довго.

Тут, отже, дві вимоги, які повинні виконуватися одночасно: поперше, параметри, які характеризують стан тіла, повинні залишатися незмінними в часі; подруге, повинні бути відсутніми процеси (процеси, а не сили), які зовні підтримують цю незмінність параметрів. Якщо хоча б одна з зазначених вимог не виконується, ми говоримо, що тіло перебуває в нерівноважному стані.

Отже, ми повинні назвати стан тіла нерівноважним, якщо параметри змінюються. Ми повинні назвати його нерівноважним і тоді, коли параметри хоча й залишаються незмінними, але ця незмінність їх підтримується будьяким процесом, який зовні впливає на тіло.

Наприклад, термодинамічний стан залізного прута, один кінець якого нагрівають, а другий охолоджують, може бути станом „стаціонарним“ (незмінним), але він не є станом рівноважним.

<sup>1)</sup> Ми будемо часто, розуміючи „термодинамічний стан тіла“, говорити просто „стан тіла“.

§ 212. Поняття „фаза“ в термодинаміці. Фізично однорідне тіло або сукупність кількох тотожних за складом тіл, які перебувають у тотожних рівноважних станах, у термодинаміці коротко позначається словом „фаза“<sup>1)</sup>.

При цьому припускається, що кожне з тіл однорідне щодо всіх параметрів свого стану (густина, пружність, температура і т. д.).

Ми, отже, називаємо тіло фазою, якщо певні, що, поділивши тіло яким завгодно способом на довільне число частин (не надмірно малих), виявимо тотожність стану всіх частин.

Візьмемо воду, в якій плаває кусок льоду. В даному разі ми маємо дві фази. Якщо в ній плаває кілька кусків льоду, поняття тверда фаза слід відносити до всіх кусків разом.

Та сама речовина, наприклад, вода, може мати кілька твердих фаз, які відрізняються одна від однієї кристалічною структурою. Відомо п'ять модифікацій льоду. Змінюючи температуру льоду і збільшуючи при цьому тиск до кількох тисяч і десятків тисяч атмосфер, можна послідовно доставати кожну з цих модифікацій.

§ 213. Параметри — об'єм і тиск. Основні фізичні і хемічні властивості не залежать від розміру тіл (якщо виключити з зіставлення надзвичайно малі крупинки речовини). А тому загальна маса тіла для термодинаміки не має значення. Уявлення про загальну масу тіла, що є основним для механіки, в термодинаміці поступається місцем перед уявленням про густину.

Густиною тіла називають відношення маси тіла до його об'єму або, інакше, масу, яка міститься в одиниці об'єму. Приміром, густина заліза  $7,8 \text{ г/см}^3$  (при нормальній температурі).

У термодинаміці часто доводиться мати справу з зміною густини тіл як з результатом стиску, нагрівання і т. ін. При цьому звичайно маса досліджуваного тіла згідно з умовами досліду залишається незмінною, і густина змінюється тільки у зв'язку із зміною об'єму тіла. Через те ж, що густина є відношення маси тіла до його об'єму, зміна густини спричинюється в зазначених випадках зміною знаменника цього відношення.

А тому зручніше розглядати не густину, а обернене їй відношення: відношення об'єму тіла до маси. Цю величину, вимірювану об'ємом, що його займає одиницею маси, називають питомим об'ємом і звичайно позначають літерою  $v$ . Числове значення питомого об'єму дорівнює, очевидно, одиниці, поділеній на числове значення густини. Звичайно питомий об'єм визначається числом кубічних сантиметрів, зайнятих одним грамом маси. Наприклад, питомий об'єм заліза  $v = 0,128 \text{ см}^3/\text{г}$ .

Часто кількість речовини вимірюють у граммолекулах. Граммолекулою називають кількість речовини, яка містить число грамів, що дорівнює величині її молекулярної ваги. Наприклад, граммолекула води містить 18 г, бо молекулярна вага води дорівнює 18. Замість „граммолекула“ прийнято скорочено говорити моль. Об'єм, зайнятий одним молем, називають мольним об'ємом (§ 145).

Безпосереднім предметом вивчення термодинаміки є процеси, які відбуваються в нерухомих тілах і в нерухомих системах тіл. Сили, які діють на ці тіла, повинні зрівноважуватися в центрі ваги. Вплив їх може полягати, отже, тільки у деформуванні тіл. А тому в термодинаміці, так само як і в теорії пружності, напруженість зовнішніх сил вимірюють тиском, що його роблять сили на одиницю поверхні тіла (§ 65). Ми будемо позначати літерою  $p$  тиск, що його робить тіло на оболонку. Тиск  $p$  є величина алгебрична, він позитивний, коли тіло стиснуто і коли, таким

<sup>1)</sup> Те саме слово „фаза“ вживають в ученні про коливання  $\tau$  зовсім іншому розумінні (§ 117).



чином, тиск напрямлений назовні; він негативний, коли тіло всебічно розтягнуте і коли, таким чином, сили, прикладені з боку тіла до розтягуючої його оболонки, напрямлені всередину.

**§ 214. Температура.** Найважливішим для термодинаміки параметром є температура (різниця температур). Температура як величина зобов'язана своїм існуванням законові великих чисел, який керує мікросвітом. Закон цей регулює хід теплових явищ і зумовлює особливий вид рівноваги — *теплову рівновагу тіл*.

*Різницею температур ми називаємо міру відхилення тіл від стану теплової рівноваги одного з одним.* Треба розрізнити температуру емпіричну  $t$  і температуру абсолютну  $T$ .

*Емпіричною температурою ми називаємо міру відхилення тіла від стану теплової рівноваги з танучим льодом, який перебуває під тиском в одну фізичну атмосферу.* Угодою, яка була прийнята Міжнародним комітетом мір і ваг у 1877 році, міра емпіричної температури була встановлена пропорціонально приростові тиску водню, об'єм якого при нагріванні (або ж при охолодженні) підтримують строго незмінним. Цією угодою була встановлена так звана нормальна шкала емпіричної температури. Як одиницю температури взято градус Цельсія, визначуваний тією умовою, що танучому під атмосферним тиском льодові приписують температуру  $0^{\circ}\text{C}$ , а кип'ячій під атмосферним тиском воді — температуру  $100^{\circ}\text{C}$ . Відмінність між шкалою абсолютної температури (про неї докладніше будемо говорити нижче) і нормальною шкалою емпіричної температури полягає насамперед у тому, що абсолютна температура відлічується (теж у градусах Цельсія) від так званого абсолютного нуля, який лежить на  $273,1$  градуса нижче температури танення льоду (§ 149). З точністю до десятих часток градуса перевід температури з нормальної емпіричної шкали в абсолютну можна робити за простою формулою:

$$T \approx t + 273,1. \quad (1)$$

**§ 215. Температура як степінь нагрятості тіла.** Часто можна чути твердження, що температура є степінь нагрятості тіла. Само по собі це твердження не помилкове, якщо під „степенем нагрятості“ розуміють саме „температуру“, тобто якщо розглядати наведену фразу як твердження, що два ці терміни рівнозначні — і тільки. Але, на жаль, багато хто вважає, що ця фраза роз'яснює, що таке температура; при цьому розуміють під степенем нагрятості відчуття, яке виникає при дотику до предмета.

Проте, виникає таке запитання (запитання, яке дозволяє уяснити саму суть справи): чи могли б ми виміряти температуру, якби тіло людини було несприйнятливим до відчуття тепла і холоду, як несприйнятливе воно до відчуття магнітних і електричних сил? Із сказаного у попередньому параграфі ясно, що безперечно могли б. Більше того, ніщо в наявних способах вимірювання температур не змінилося б. Уся справа в тому, що слова: „температура“, „степінь нагрятості“, так само як і багато інших, наприклад, „звук“, „світло“ і т. д., мають подвійний зміст: вони одночасно служать для позначення понять фізіологічних і фізичних.

Ми позбавлені здатності відчувати наелектризованість і намагніченість тіл. А тому вислови „степінь наелектризованості“, „степінь намагніченості“ ні в кого не викликають та й не можуть викликати уявлень, зв'язаних з інтенсивністю наших сприйнять. Але коли починають говорити про температуру, про степінь нагрятості, можуть легко опинитися в полоні звичного суто фізіологічного розуміння цих термінів. Це треба взяти до уваги і, займаючись питаннями фізики, змусити себе відійти від суб'єктивного розуміння температури.

§ 216. Про аналогію між температурою і потенціалом. Якби не існувало факту теплової рівноваги, то не існувало б і температури як величини фізичної. Тоді тепловий стан тіл для нас зробився б подібним до їх запаху і смаку, тобто ми могли б судити про нього, ґрунтуючись тільки на інтенсивності відчуттів тепла і холоду, як судимо тепер про степінь солодкості або гіркості тіла, про степінь його ароматності або смердючості і т. ін.

Фізика розглядає різні види рівноваги, наприклад, рівноваги тіл у полі тяжіння, рівноваги електричних зарядів на поверхні провідників і т. ін. Для характеристики степеня відхилення тіла від стану рівноваги служить поняття про „різницю рівнів“. Це поняття іноді має геометричний зміст (різниця висот), але частіше енергетичний (різниця потенціалів).

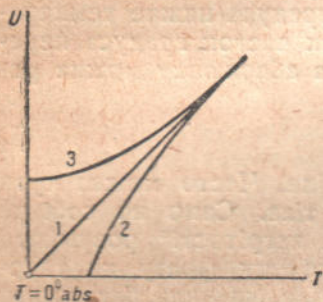
Поняття „різниця рівнів“ є універсальним, але конкретний його зміст неоднаковий для різних видів рівноваги.

У випадку теплової рівноваги „різницею рівнів“ служить різниця температур. Тому між температурою і потенціалом існують деякі риси подібності. Але тепла рівновага за самою суттю своєю (статистичною своєю основою) відмінна від інших видів рівноваги і займає зовсім особливе місце в фізиці. Отже, аналогія між температурою і потенціалом поверхова. Всі справді важливі й цікаві властивості температури починаються там, де аналогія ця закінчується.

§ 217. Абсолютна температура. Особливо важливу роль відіграє в термодинаміці поняття про так звану абсолютну температуру. Це поняття тісно зв'язане з суттю другого принципу термодинаміки. Раніше (до виникнення теорії квантів) можна було говорити, що абсолютна температура є величина пропорційнальна енергії поступального руху молекул „ідеального“ газу, тобто такого газу, молекули якого не взаємодіють одна з одною. З цього простого молекулярно-кінетичного розуміння абсолютної температури випливало (§ 149), що абсолютна температура  $T$  дуже просто зв'язана з емпіричною температурою  $t$ , виміряною за газовим термометром:

$$T = t + 273,1.$$

Рис. 240. Залежність внутрішньої енергії ідеального газу від абсолютної температури: за Максвеллом (1), за Бозе і Ейнштейном (2) і за Фермі (3).



З цього погляду абсолютна температура є та сама „газова температура“, відлічена не від умовного нуля шкали Цельсія, а від абсолютного нуля, який на  $273,1^{\circ}\text{C}$  лежить нижче точки танення льоду. При цьому під абсолютним нулем можна було б розуміти ту температуру, при якій швидкість руху молекул газу стає зникаючо-малою.

Виявилось, що класична молекулярно-кінетична теорія містить у собі деякі суперечності з фактами. Це змусило Бозе й Ейнштейна (в одному напрямі) і Фермі (в другому) переглянути теорію ідеального газу. Вони прийшли при цьому до висновку, що при дуже низьких температурах енергія руху молекул ідеального газу не пропорційна абсолютній температурі (рис. 240). Безпосереднього дослідного підтвердження цього висновку нема, але панує думка, що обидві ці теорії — і теорія Бозе-Ейнштейна і теорія Фермі — справедливі; перша — у випадку власне газу, друга — у випадку електронного газу.

Ясно, що сама постановка питання про відшукання співвідношення між абсолютною температурою і енергією руху молекул ідеального газу

показує, що під абсолютною температурою розуміють величину, яка встановлена незалежно від наших уявлень про ідеальний газ.

Томсон (Кельвін) у 1848 році на основі другого принципу термодинаміки перший обґрунтував поняття абсолютної температури і вказав, як саме ця величина може бути виміряна без газового термометра. Цей метод був розвинений Клаузіусом. Не заглиблюючись у подробиці, спиняйтесь на яких тут немає ніякої змоги, відзначимо, що для правильного розуміння абсолютної температури треба подолати великі труднощі. Справа в тому, що поняття абсолютної температури тісно зв'язане з другим не менш важливим, але, на жаль, теж важким для засвоєння поняттям „ентропія“ (про нього ми будемо говорити нижче). Строго науковий шлях полягає ось у чому: насамперед треба роз'яснити суть другого принципу і на його основі, не користуючись газовими законами, встановити поняття про ентропію; потім треба показати, як поняття про ентропію приводить до уявлення про абсолютну температуру, і роз'яснити, як ця величина може бути вимірювана без газового термометра і чому наближено при не дуже низьких температурах вона дорівнює газовій температурі, відліченій від абсолютного нуля; при цьому уявлення про абсолютний нуль треба дати, не вдаючись до молекулярно-кінетичної картини газу.

В зазначеному напрямі відповідна наукова строгість і загальність були надані методів Кельвіна і Клаузіуса пізнішими авторами і особливо Дюгемом<sup>1)</sup>. Аналогічний щодо задуму, але інший щодо способу міркування шлях обґрунтування понять ентропії і абсолютної температури був указаний у 1909 році Каратеодорі і критично розглянутий Т. А. Афанасьєвою-Еренфест.

**§ 218. Високі і низькі температури.** Наведемо кілька чисел, які характеризують температурні інтервали, використовувані в техніці і спостережувані в явищах природи.

Температурний інтервал, властивий поверхні Землі (якщо зіставляти різні географічні широти), порівняно невеликий: приблизно  $150^{\circ}\text{C}$ , з однаковим відхиленням від  $0^{\circ}\text{C}$  в бік жару і в бік морозу. Інтервал температур, якими користується теплотехніка (перегріта пара) і холодильна техніка, разів у 4 ширший.

Техніка спалювання палива розширяє температурний інтервал у бік високих температур до  $2000^{\circ}\text{C}$  (полум'я дерева  $1700^{\circ}$ , гасове полум'я примуса близько  $2000^{\circ}\text{C}$ ). Деякі хемічні реакції дають граничні температури, використовувані технікою: алюмотермічний процес (згорання алюмінію, змішаного у вигляді порошку з оксидами заліза коштом кисню, який міститься в оксидах)  $3000^{\circ}\text{C}$ ; лангмюірівський процес (утворення молекулярного водню з атомного)  $4000^{\circ}\text{C}$ .

Рекордом високої температури є температура в  $8000^{\circ}\text{C}$ , досягнута Люмером з допомогою вольтової дуги, запаленої при тиску в 40 ат. А втім, на одну мить у лабораторних умовах можуть бути одержані температури ще вищі, якщо пропускати сильні електричні розряди (від батареї конденсаторів) через тонкі дротинки з туготопкого металу, які відразу випаровуються. Астрофізики визначають температуру випромінюючої поверхні зір від 3000 до  $20\,000^{\circ}$ .

Найнижчою температурою, досягнутою в криогенній лабораторії Лейденського університету, є температура в  $-272,2^{\circ}\text{C}$ , яка менш ніж на  $1^{\circ}\text{C}$  відстоїть від границі низьких температур (від абсолютного нуля температури).

<sup>1)</sup> Російською мовою виклад цього методу є в курсі термодинаміки проф. М. А. Бикова (ГИЗ, 1928, стор. 36 — 84).

§ 219. Рівняння стану. Три основні параметри: об'єм, тиск і температура не незалежні. Вони зв'язані рівнянням, яке називають рівнянням стану:

$$f(p, v, T) = 0. \quad (2)$$

Вид функціональної залежності між цими параметрами відшукується для кожної даної речовини дослідним шляхом. Це — важке завдання. Треба визнати, що навіть для речовин, які відіграють важливу роль у техніці, рівняння стану, не зважаючи на численні лабораторні дослідження, досі ще не знайдено. Воно встановлене лише для газів, які перебувають у розрідженому стані, і в грубо наближеній формі — для деяких стиснутих газів.

Дослідним шляхом здобуто великий числовий матеріал, який характеризує зміну питомого об'єму рідин і твердих тіл при нагріванні і при стиску. Але в цих рядах чисел звичайно не вдається помітити прості закономірності.

Фізикою давно (вже близько ста років) поставлено завдання: виходячи з уявлень про будову речовини, знайти рівняння стану газоподібних, рідких і твердих тіл. Це завдання і по цей день не розв'язане. Його практичне значення для технічних розрахунків надзвичайно велике. Проблема ця цікавила багатьох. Є цілий ряд досліджень, виконаних найвидатнішими вченими, та, на жаль, без істотного успіху.

Задача порівняно легко розв'язується тільки в одному випадку — у випадку, коли віддалі між окремими молекулами тіла такі великі, що взаємодіяння молекул виявляється лише в момент співударяння молекул. Такою є картина розріджених газів. Для розрідженого газу рівняння стану знайдено (якщо температура газу не дуже низька, дістаємо рівняння Клапейрона; § 146).

Але коли при ущільненні газу і при конденсації його в рідину виявляється вплив сил взаємодіяння на рух молекул (викривлення траєкторій), то сформульоване вище завдання так ускладнюється, що стає неможливим довести його до кінця, не вдаючись до сумнівних, спрощуючих викладки припущень. Не вдалось дістати навіть задовільно наближеного розв'язання питання (рівняння Ван-дер-Ваальса і інші є неточні; § 156 — 161). Крім математичних труднощів, є труднощі принципіальні. Головне, нам все ще невідомий закон, якому підпорядковані сили взаємодіяння молекул (невідомо, як при зближенні молекул зростають сили їх взаємного притягання і відштовхування; невідомо, як залежать ці сили від орієнтації молекул і від „температурної збудженості“ молекул).

Проте, немає сумніву, що проблема рівняння стану колинебудь буде розв'язана. Оцінюючи сучасний стан питання, можна думати, що розв'язання її буде знайдене не методами статистичної механіки і молекулярної фізики (ці методи виявилися в даному разі непродуктивними через зазначені труднощі), а скорше методами термодинаміки, після того, звичайно, як удасться розширити емпіричну базу термодинаміки, приєднавши до двох її принципів нові істини, здобуті дослідом і суттю своєю зв'язані з зазначеною проблемою.

§ 220. Теплова одиниця енергії — калорія. За одиницю кількості тепла беруть ту кількість тепла, яка, будучи надана одному граміві води, спричиняє нагрівання води на  $1^\circ$ , а саме, підвищує температуру води від  $19,5^\circ\text{C}$  до  $20,5^\circ\text{C}$ . Ця кількість тепла має назву 20-градусної малої калорії. В тисячу раз більшу кількість тепла, здатну нагріти один кілограм води на  $1^\circ$ , називають великою калорією. Кількість тепла, здатну нагріти одну тонну води на  $1^\circ$ , називають термією:

$$1 \text{ термія} = 1000 \text{ великих калорій} = 10^6 \text{ м. кал.}$$

Погодження при визначенні калорії про те, щоб нагрівання робити від  $19,5^{\circ}\text{C}$  до  $20,5^{\circ}\text{C}$ , викликане тим, що кількість тепла, потрібна для нагрівання одиниці маси води на  $1^{\circ}$  залежить, як показали численні дослідження, від температури (рис. 241). Проте, залежність ця невелика, і в практичних розрахунках її можна не брати до уваги. З достатнім для звичайної мети ступенем точності можна вважати, що  $n$  малих калорій нагрівають 1 г води на  $n$  градусів.

§ 221. Механічний еквівалент тепла і термічний еквівалент роботи. Завжди, коли відбувається перетворення тепла на роботу (наприклад, у теплових машинах), кожна велика калорія, що перетворилася на роботу, дає 427 кілограмметрів роботи. Число одиниць роботи (число кілограмметрів, число джоулів, число кіловатгодин або інших одиниць роботи), еквівалентне одній калорії, має взагалі назву механічного еквівалента тепла. За сучасним найточнішим вимірюванням:

*механічний еквівалент малої калорії становить 4,186 джоуля.*

Звідси виходить, що механічний еквівалент великої калорії, виражений у кілограмметрах, дорівнює приблизно 427 кгм.

Завжди, коли відбувається перетворення роботи на теплоту, замість кожного витраченого кілограмметра роботи виділяється приблизно  $\frac{1}{427}$  великої калорії. Число калорій, еквівалентне одиниці роботи (одному кілограмметру, одному джоулеві або іншій одиниці), має взагалі назву термічного еквівалента роботи. Термічний еквівалент одного джоуля становить  $0,239 \text{ м. кал}^1$ .

У термодинамічних розрахунках доводиться в різних випадках користуватися різними одиницями енергії.

Співвідношення між тепловими і іншими одиницями енергії наводимо в такій таблиці:

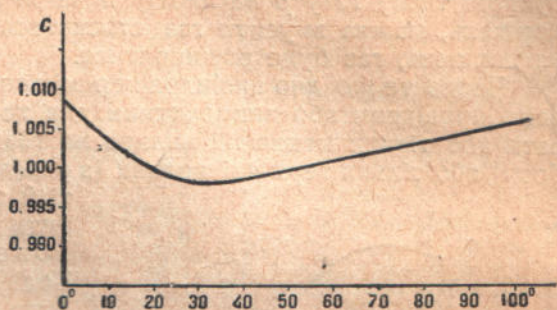


Рис. 241. Залежність теплоємності води від температури.

|  |
|--|
| 1 термія еквівалентна 4,186 мегаджоуля або 427 000 кілограмметрів.                           |
| 1 велика калорія еквівалентна 4,186 кілоджоуля або 427 кілограмметрам або 5688 силосекундам. |
| 1 мала калорія еквівалентна 4,186 джоуля або 0,427 кілограмметра.                            |
| 1 мегаджоуль еквівалентний 0,239 термі.  |
| 1 кілоджоуль еквівалентний 0,239 великої калорії.  |
| 1 джоуль еквівалентний 0,239 малої калорії.  |
| 1 кіловатгодина еквівалентна 860 великим калоріям.   |
| 1 ватгодина еквівалентна 860 малим калоріям.   |
| 1 кілограмметр еквівалентний $\frac{1}{427}$ ( $= 0,00234$ ) великої калорії.                |
| 1 силгодина еквівалентна 633 великим калоріям.   |
| 1 вольтфарадей еквівалентний 23,06 великої калорії.  |
| 1 літратмосфера еквівалентна 24,21 малої калорії.  |

<sup>1</sup> Часто розглядають механічний еквівалент тепла і термічний еквівалент роботи як числа, що мають якусь (дробову) розмірність. У цьому нема ніякої потреби. Енергію можна вимірювати з однаковим правом в одиницях роботи або в одиницях тепла. Ми будемо вважати, що теплота і робота мають однакову розмірність.

§ 222. Графічне зображення термодинамічного процесу. Візьмемо будь-яке тіло, наприклад, газ. Помістимо його в циліндр, непроникний для тепла, але який має теплопровідне дно, що може бути, проте, закритою заслінкою, теж непроникною для тепла (рис. 243). Коли тіло перебуває в рівноважному стані, навантаження на поршень повинне дорівнювати добуткові тиску газу  $p$  на площу поршня  $s$ . Збільшуючи навантаження на поршень, можна змусити газ стискатися; якщо зменшити навантаження на поршень, газ буде розширяться.

Через те що дно циліндра переміщенням заслінки може бути зроблене теплопровідним або непроникним для тепла, при бажанні можна здійснювати або тільки механічні впливи на газ (з витратою або вирашем роботи), або тільки термічні впливи (з наданням або відбиранням тепла), або ті й ті одночасно. Умовимося проводити процес дуже повільно, поступово змінюючи тиск і температуру. Тоді взяте нами тіло (скажімо, газ) буде проходити через ряд нескінченно близьких один до одного рівноважних станів, з яких кожний зображується точкою на діаграмі  $(p, v)$ . Увесь процес зображується лінією, яка спочає початковий стан  $C_0$  з кінцевим станом  $C$ . Різним способом здійснення цього процесу (різними комбінаціями і чергуванням механічних і термічних впливів) будуть відповідати різні щодо форми лінії, проведені між точками  $C_0$  і  $C$  (рис. 242).

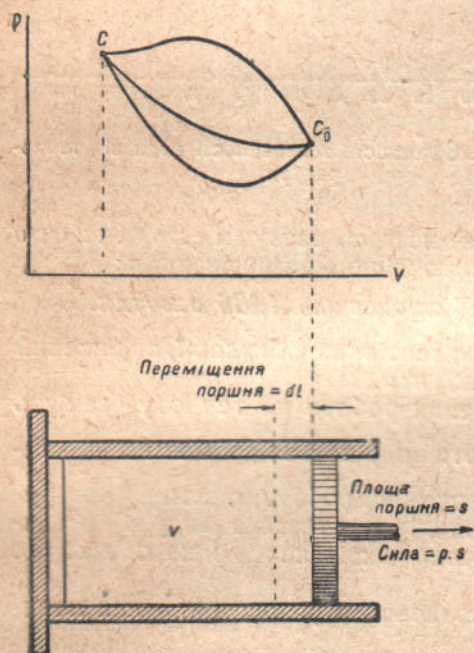


Рис. 242 — 243. Елементарна робота розширення  $= p dV$ .

§ 223. Робота розширення. Елементарна робота, виконувана тілом (скажімо, газом) при розширенні, дорівнює добуткові сили, яка діє на поршень, тобто величини  $p \cdot s$ , на нескінченно мале переміщення поршня  $dl$ . Але добуток  $sdl$  є не що інше як приріст об'єму, зайнятого газом:  $sdl = dv$ . Отже, елементарна робота  $\delta A$  дорівнює добуткові тиску  $p$  на приріст об'єму:

$$\delta A = p dv. \quad (3)$$

У діаграмі  $(p, v)$  тиск  $p$  зображується ординатою, приріст об'єму  $dv$  зображується приростом абсциси, і, значить, елементарна робота, виконувана тілом при розширенні, зображується площею нескінченно вузької вертикальної смужки (рис. 244, стор. 261).

Вся робота, виконувана тілом при розширенні від об'єму, відповідного початковому стану  $C_1$ , до об'єму заданого стану  $C_2$ , аналітично виражається означеним інтегралом:

$$A = \int_1^2 p dv, \quad (4)$$

де  $p$  є функція  $v$ , вид якої залежить від „шляху переходу“, тобто від порядку чергування механічних і термічних впливів.

Графічно ця робота визначається величиною площі, обмеженої зверху лінією, яка зображає шлях переходу тіла з початкового стану в заданий, і обмеженої з боків двома ординатами  $(p_1$  і  $p_2)$ , а знизу — відрізком осі

абсцис. Зазначену площу можна розглядати як величину алгебричну, якщо на лінії, яка зображає шлях переходу, розрізнити два напрями: позитивний напрям у бік зростаючих об'ємів (площа під лінією позитивна, тіло розширяється і виконує роботу) і негативний напрям у бік меншаючих об'ємів (в цьому разі площа під лінією буде негативною, робота витрачається на стискання тіла).

§ 224. Залежність роботи і теплоти від шляху процесу. Після поданих у попередньому параграфі роз'яснень досить глянути на рис. 245, щоб побачити, в якій високій мірі робота ( $-A$ ), витрачувана на здійснення переходу тіла з початкового стану  $C_0$  в заданий  $C$ , залежить від шляху переходу.

З допомогою калориметричних вимірів неважко переконатися, що і кількість тепла, яка може бути віддана тілом, великою мірою залежить від шляху охолодження.

§ 225. Внутрішня енергія. Візьмемо яке-небудь тіло. Щоб перевести його з одного термодинамічного стану в інший, взагалі кажучи, треба виконати якусь роботу, надати якоїсь кількості тепла і взагалі, отже, треба витратити якусь енергію. Залежно від наміченої зміни стану в окремих випадках ця витрата енергії може бути негативною або дорівнювати нулеві. Але якщо енергія дійсно була витрачена, то чи можна сказати, що ця витрачена енергія зникла? Ні; ми повинні взяти до уваги, що *підводжувана до тіла енергія перетворюється на внутрішню енергію тіла*. Що в даному разі дійсно нема зникнення або виникнення енергії, а є лише перетворення будь-яких підведених до тіла видів енергії на внутрішню енергію, — на це вказує зміна термодинамічного стану тіла, що відбувається побіжно.

Внутрішня енергія тіла, так само як і який завгодно інший вид енергії, є величина різницева. Це означає, що про внутрішню енергію тіла, взятого в будь-якому стані, можна говорити тільки в розумінні зіставлення цього стану тіла з якимось іншим, „початковим“ станом того самого тіла.

Внутрішню енергію тіла, взятого в якомусь стані відносно початкового стану, вимірюють *сумою роботи, яку необхідно витратити, і тепла, яке необхідно надати тілу, щоб перевести це тіло з початкового стану  $C_0$  в заданий стан  $C$* .

Зрозуміло, що при підсумовуванні жорсткі в однакових одиницях: або в одиницях механічних (ерг, джоуль, кілограмметр і т. ін.), або в калоріях.

§ 226. Внутрішня енергія є однозначна функція стану тіла. Якщо тіло незмінно продовжує перебувати в тому самому рівноважному

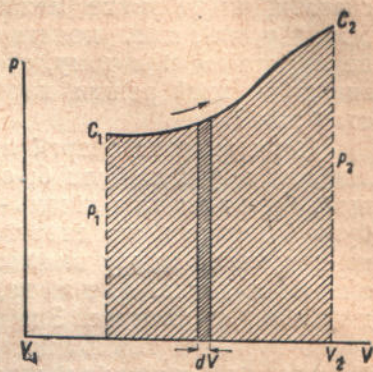


Рис. 244. Графічне зображення роботи, виконуваної тілом при рівноважному розширенні.

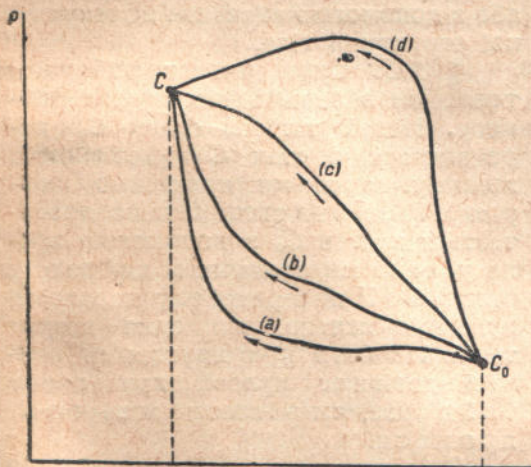


Рис. 245. Різні „шляхи переходу“ тіла із стану  $C_0$  в стан  $C$ .

Площа під кривими  $a, b, c, d$  неоднакова і відповідно неоднакова робота, витрачувана на здійснення переходу  $C_0 \rightarrow C$ .

стані, то само собою зрозуміло, що в цей час ніякої енергії на нього не витрачається. Але візьмемо якенебудь тіло і піддамо його яким завгодно механічним і термічним впливам. Чи набуде внутрішня енергія цього тіла початкового значення, коли ми повернемо тіло у вихідний стан? Інакше сказати, чи не може механічне і термічне оброблення залишити такий „слід“ у тілі, який полягав би у зміні внутрішньої енергії тіла і більше не виявлявся ні в чому, тобто не був би зв'язаний із зміною числового значення всієї решти параметрів, які характеризують термодинамічний стан тіла?

Якби витрата енергії на здійснення циклу виявилася нерівною нулеві, ми змушені були б, очевидно, сказати, що енергія витрачена „ні на що“, бо стан тіла кінець - кінцем не змінився. Інакше кажучи, ми повинні були б визнати, що енергія зникла, або, якби сума витрат роботи і тепла на виконання циклу виявилася негативною, ми повинні були б визнати, що енергія виникла. Але ні те, ні інше, як твердить перший принцип термодинаміки, неможливе. Значить, у сумі витрата тепла і роботи на виконання якого завгодно термодинамічного циклу дорівнює нулеві. Отже, внутрішня енергія тіла наприкінці циклу набуває початкового значення. Інакше кажучи, внутрішня енергія є однозначною функцією термодинамічного стану.

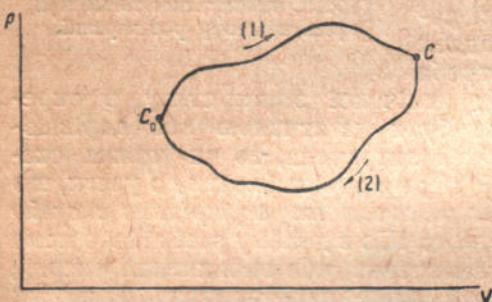


Рис. 246. Сума витраченої роботи і наданого тепла при круговому процесі дорівнює нулеві.

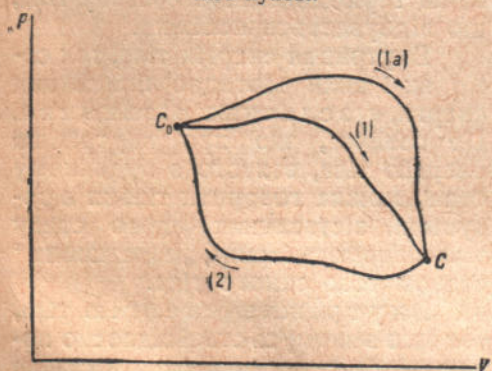


Рис. 247. Сумарна витрата тепла і роботи не залежить від „шляху переходу“

(вона однакова для процесів 1 і 1а, бо для кожного з цих процесів вона дорівнює сумарному витраченню тепла і роботи в процесі 2).

чимо індексом 1а, а замість щойно  $C_0 \xrightarrow{(1a)} C$  (рис. 247). Аналогічно попередньому ми можемо сказати,

Отже, якщо  $U$  є внутрішня енергія тіла і  $x, y, z \dots$  параметри, які в сукупності однозначно характеризують стан тіла, то  $U = f(x, y, z \dots)$ . Тут  $f$  є знак однозначної функції. Вид функції  $f$  не може бути встановлений з допомогою самих лише законів термодинаміки. Він повинен бути встановлений дослідним шляхом або з допомогою вивчення молекулярної структури тіла.

§ 227. Сума витрат роботи і тепла не залежить від шляху процесу. Нехай тіло із стану  $C_0$  переводиться в стан  $C$  з допомогою процесу, який ми позначимо цифрою 1, і нехай із стану  $C$  воно повертається в стан  $C_0$  з допомогою процесу, який ми позначимо цифрою 2 (рис. 246). У попередньому параграфі було роз'яснено, що сума витрат тепла і роботи при круговому процесі дорівнює нулеві, при цьому байдуже, чи рівноважні чи ні процеси.

Звідси випливає, що сумарний вигравш тепла і роботи в процесі 2 дорівнює сумарній витраті тепла і роботи в процесі 1.

Звернемо увагу тепер на те, що процеси 1 і 2 були обрані нами цілком довільно. Замінімо процес 1 будь-яким іншим, який ми позначимо індексом 1а, а замість щойно розглянутого циклу здійснимо цикл:  $C_0 \xrightarrow{(1a)} C \xrightarrow{(2)} C_0$  (рис. 247). Аналогічно



що сумарний виграш тепла і роботи у процесі 2 дорівнює в даному разі сумарній витраті тепла і роботи в процесі 1а.

Звідси (беручи до уваги, що дві величини, нарізно рівні третій, рівні між собою) робимо висновок, що сумарна витрата тепла і роботи в процесах 1 і 1а однакова. Через те ж, що процеси ці були обрані нами цілком довільно, ми, завершуючи міркування, можемо сказати, що *сумарна витрата тепла і роботи однакова для всіх процесів (рівноважних і нерівноважних), які переводять тіло з деякого початкового стану в заданий стан, тобто вона не залежить від „шляху переходу“.*

**§ 228. Термодинамічний зміст понять — теплота і робота.** Три величини: енергія, теплота і робота мають однакову розмірність (можуть бути виміряні в однакових одиницях), але поняття, які криються в цих величинах, далеко не рівнозначні.

Треба насамперед провести грань між поняттям „енергія“, з одного боку, і спорідненішими одно з одним поняттями „теплота“ і „робота“ — з другого.

Коли ми говоримо про роботу, ми маємо на увазі процес; коли ми говоримо про енергію, ми уявляємо собі запас можливої, але ще нездійснюваної роботи. Що ж являє в термодинаміці теплота — процес чи запас?

На це запитання слід дати таку відповідь: тільки процес і ні в якому разі не запас. Іншої відповіді не допускає перший принцип термодинаміки. Проте, під впливом теорії теплоруду, яка колись панувала і пустила у фізиці глибоке коріння, коли ми говоримо слово „теплота“, часто буваємо схильні уявляти якийсь запас, а не процес.

У дуже багатьох книгах можна найти твердження, що теплота нібито є молекулярно-кінетична енергія тіла. В ототожненні теплоти з молекулярно-кінетичною енергією криється невисловлена до кінця зовсім помилкова думка, що найбільша кількість тепла, яке може бути віддане тілом при охолодженні, нібито дорівнює енергії хаотичного руху частинок тіла. Насправді, кількість тепла, що його тіло віддає при охолодженні, залежить великою мірою від умов, в яких відбувається охолодження. Наприклад, при конденсації газу віддавання тепла відбувається головне коштом убутку молекулярно-потенціальної енергії тіла, а не коштом зменшення запасу молекулярно-кінетичної енергії.

Термодинаміка не знає ніяких „запасів тепла“. У термодинаміці не може бути й мови про теплоту, коли немає процесу теплопередачі, подібно до того як у механіці не можна говорити про роботу, коли немає процесу, який полягає у переміщенні точок прикладання діючих сил.

Слід пам'ятати, що який завгодно вид енергії є однозначною функцією стану тіла. Енергія не залежить від шляху переходу тіла з одного стану тіла в інший. Робота і теплота не є видами енергії.

*Робота і теплота являють собою дві єдино можливі форми передачі енергії від одного тіла до другого.*

Завжди, коли виконується робота, є принаймні два тіла: одно, яке розвиває сили, що виконують роботу, і друге, до якого ці сили прикладені. Перше тіло, яке виконує роботу, віддає енергію; друге тіло, на яке робота направлена, дістає енергію. Самий процес роботи є, отже, процес передачі енергії від одного тіла до другого.

Так само завжди, коли виявляється теплота, є теж принаймні два тіла: одно, яке віддає енергію, і друге, яке дістає енергію.

Мірою енергії, переданої від одного тіла до другого, служить, залежно від форми переходу, одна з двох еквівалентних одна одній величин: кількість роботи або кількість тепла.

**§ 229. Молекулярно-фізична суть розмежування понять роботи і тепла.** В чому полягає якісна відмінність понять теплоти і роботи? В тому, що

теплота є така форма передачі енергії, яка являє собою сукупність мікрофізичних процесів (обмін енергії при співударянні молекул, випромінювання квантів світла і т. ін.). Робота є макрофізична форма передачі енергії.

Радіохвилі являють собою приклад передачі енергії у формі роботи, виконуваної відправною станцією і напрямленої на збудження електричних струмів в антені приймальної станції. Хвилі (або кванти) світла являють собою приклад передачі енергії у формі тепла.

§ 230. Математичне формулювання першого принципу термодинаміки. Уявимо собі якенебудь тіло. Нехай це тіло з допомогою будьяких впливів (байдуже яких) переводиться з якогось термодинамічного стану  $C_1$ , де його енергія дорівнювала  $U_1$ , в якийсь новий стан  $C_2$ , де його енергія стає рівною  $U_2$ .

Енергія може бути надана тілу або системі в двох єдино можливих формах: у формі роботи і тепла. Значить, які б не були конкретні особливості процесу, можна твердити, що *приріст повної енергії системи* ( $U_2 - U_1$ ) повинен дорівнювати сумі витраченої роботи і наданого системі тепла. Замість величини витраченої роботи введемо величину обернену щодо знака, тобто роботу, виконувану системою. Наведене вище твердження можна перефразувати так: *теплота, надана системі, витрачається на приріст енергії системи і на роботу, виконувану системою.*

Умовимося, як звичайно, приріст позначати для скорочення символом  $\Delta$ :

$$\Delta U = U_2 - U_1.$$

Кількість тепла, наданого системі в процесі переходу її із стану  $C_1$  в стан  $C_2$ , позначимо літерою  $Q$ ; виконувану при цьому системою роботу позначимо літерою  $A$ . Тоді

$$Q = \Delta U + A. \quad (5)$$

Зрозуміло, що всі величини, які входять у рівняння (5), повинні бути виражені в тих самих одиницях енергії. Якби ми мали на увазі вимірювати теплоту  $Q$  і енергію  $U$  в калоріях, тоді як  $A$  — в одиницях роботи, то в рівнянні (5) ми повинні були б перед  $A$  поставити як множника термічний еквівалент одиниці роботи; таке позначення прийняте багатьма. Проте, на практиці таке позначення рівнянь не має ніяких переваг, бо не можна заздалегідь сказати, чи потрібно буде по суті задачі роботи викладки в калоріях чи, скажімо, в джоулях.

Щоб не обтяжувати формулу зайвими позначеннями, ми ніде не пишемо символів термічного еквівалента одиниці роботи і механічного еквівалента одиниці тепла, залишаючи, отже, відкритим питання, в яких саме одиницях виражено  $Q$ ,  $U$  і  $A$ , — в калоріях чи в одиницях роботи. Треба тільки пам'ятати, що для всіх членів рівняння одиниця енергії при числових викладках повинна бути взята та сама (якщо  $Q$  і  $U$  виміряні в калоріях, то і  $A$  повинне бути виражене в калоріях; якщо  $A$  виміряно в джоулях, то і  $Q$  і  $U$  повинні бути виражені в джоулях і т. д.).

§ 231. „Прямі“ і „зворотні цикли“. Припустимо, що з допомогою ряду механічних і термічних впливів ми змусили тіло виконувати якийсь круговий процес (термодинамічний цикл), який складається з двох рівноважних процесів, а саме, з процесу рівноважного розширення (ми позначимо його символом  $C_1 \rightarrow (a) \rightarrow C_2$ ) і з процесу рівноважного стиску, який вертає тіло в початковий стан (цей другий процес позначимо символом  $C_2 \leftarrow (b) \leftarrow C_1$ ).

Припустимо, що лінія (а), яка зображає процес розширення, розміщена над лінією (b), яка зображає процес стиску (рис. 248). Це означає, що робота, виконувана тілом при розширенні, більша роботи, вбираної тілом при стиску. Різниця площ, які зображають ці кількості роботи, дорівнює, очевидно, площі, обмеженої контуром циклу  $C_1 \xrightarrow{(a)} C_2 \xleftarrow{(b)} C_1$ . Через те що сума витраченої роботи і наданого тілу тепла при круговому процесі дорівнює нулеві, *кількість тепла, витраченого на здійснення циклу, таким чином, дорівнює одержаній при здійсненні циклу роботі*<sup>1)</sup>; обидві ці еквівалентні (рівні<sup>2)</sup> одна одній величини зображаються площею, обмеженою контуром циклу.

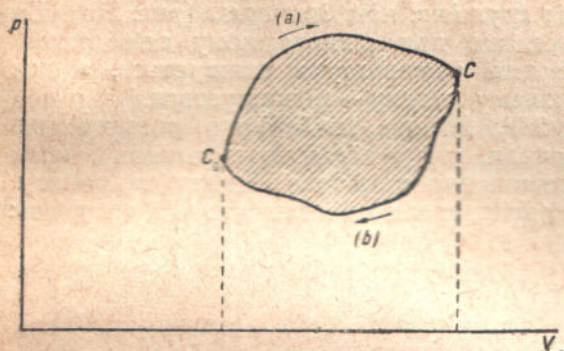


Рис. 248. „Прямий“ цикл.

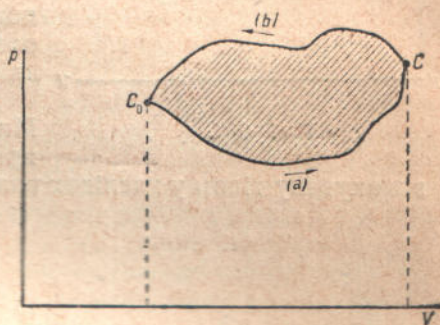


Рис. 249. „Зворотний“ цикл.

Може статися, що лінія (а), яка зображає процес розширення, розміщена під лінією (b), яка зображає процес стиску (рис. 249). В такому разі площа, обмежена циклом, зображає роботу, витрачену на здійснення циклу, і еквівалентну цій роботі кількість тепла, одержуваного при здійсненні циклу.

Цикли, здійснювані „робочою речовиною“ (парою або газом) у теплових машинах, належать до першого типу — лінія розширення лежить вище лінії стиску — і мають назву *прямих циклів*. Цикли, здійснювані „робочою речовиною“ у холодильних машинах, належать до другого типу — лінія розширення лежить нижче лінії стиску — і мають назву *зворотних циклів*.

§ 232. „Ізопроеци“. Найпростішими термодинамічними процесами є процеси, які відбуваються при незмінності одного якогонебудь параметра. Такі процеси мають назву *ізопроеци*. Процес, що відбувається при незмінному об'ємі, називають *ізохорним*. Процес, який відбувається при незмінному тиску, називають *ізобарним*. Процес, який відбувається при незмінній температурі, називають *ізотермічним*.

До найважливіших термодинамічних процесів належать також процеси, здійснювані в умовах повної термічної ізоляваності тіла, тобто без припливу і віддавання тепла. Ці процеси мають назву *адіабатних процесів*. Особливо важливу роль відіграє у термодинаміці процес *рівноважного адіабатного розширення або стиску тіла*. Лінію, яка зображає цей процес, називають *адіабатою* (рис. 250).

<sup>1)</sup> Це, зрозуміло, справедливе як для рівноважних, так і для нерівноважних циклів.

<sup>2)</sup> Еквівалентні кількості тепла і роботи рівні, якщо вони виміряні в тих самих одиницях (скажімо, в механічних одиницях енергії). Якщо ж допускають, що теплота виміряна в калорійних, а робота — в механічних одиницях, то іноді корисно вживати слово „еквівалентні“, не замінюючи його словом „рівні“.

Далі, аналізуючи зміст другого принципу термодинаміки, ми побачимо, що кожному тілу властива якась величина, яка, подібно до температури, існує через неупорядкованість молекулярних і внутрішньомолекулярних рухів.

Ця величина має назву ентропії. При рівноважних адіабатних процесах вона залишається незмінною. А тому рівноважні адіабатні процеси мають також назву ізоентропійних процесів, а адіабату інакше називають ізоентропою.

На діаграмі  $p, V$  адіабата спадає до осі об'ємів крутіше, ніж ізотерма (рис. 250). Це показує, що при рівноважному адіабатному розширенні температура знижується, а при адіабатному стиску — підвищується.

Рис. 250.

§ 233. Робота ізобарного розширення. Ми бачили, що в загальному випадку, коли при розширенні тіла тиск змінюється, роботу, виконувану тілом у наслідок розширення, треба обчислювати за формулою:

$$A = \int_1^2 p dV.$$

Ця формула набуває дуже простого вигляду, коли нагрівання і зв'язане з ним розширення тіла відбувається ізобарно, тобто при незмінному тиску. В цьому випадку  $p$  як величину сталу можна винести за знак інтеграла:

$$A = p(V_2 - V_1). \quad (6)$$

Робота, виконувана тілом при ізобарному розширенні, дорівнює добуткові тиску на приріст об'єму (рис. 251).

Цю формулу найчастіше доводиться застосовувати для розрахунку роботи, виконуваної тілом при зміні агрегатного стану — при кипінні рідин, при топленні; тиск у цих випадках залишається незмінним доти, поки вся рідина не википить або поки все тверде тіло не розтопиться.

Як приклад на застосування формули ізобарної роботи розрахуємо потужність парової машини, яка працює одним наповненням (тобто працює без припинення впуску пари в циліндр на якійнебудь частині ходу поршня або, як кажуть, без „відсікання пари“). Нехай тиск пари в котлі на 3 ат перевищує тиск зовнішнього повітря; об'єм циліндра 10 л; вал робить 200 об/хв; втрати на тертя 10%.

Щоб дістати роботу в кілограмметрах, виразимо тиск у  $\text{кг}^*/\text{м}^2$  і об'єм у  $\text{м}^3$ . Легко бачити, що 3 ат = 30 000  $\text{кг}^*/\text{м}^2$  і 10 л =  $\frac{1}{100}$   $\text{м}^3$ . За формулою  $A = p(V_2 - V_1)$ , де в даному разі  $V_2 - V_1$  є об'єм циліндра, а  $p$  — робочий тиск пари, знаходимо, що при кожному ході поршня машина виконує роботу  $30\,000 \cdot \frac{1}{100}$   $\text{кгм} = 300$   $\text{кгм}$ . Робота, виконувана машиною за 1 сек з урахуванням втрати на тертя, дорівнює  $A = 0,9 \cdot 300 \cdot \frac{200}{60}$   $\text{кгм} = 900$   $\text{кгм}$ . Але

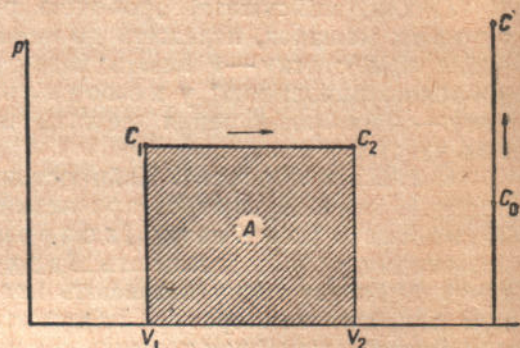


Рис. 251. Робота ізобарного розширення:

$$A = p(V_2 - V_1).$$

Для ізохорного процесу  $A = 0$ .

робота за 1 сек є потужність:  $W = \frac{A}{t} = 900 \frac{\text{кгм}}{\text{сек}}$ . Щоб дістати потужність машини у кінських силах, треба поділити здобуте число на 75; таким чином знаходимо, що машина має потужність 12 к. с.

§ 234. Закон Джоуля і рівняння Роберта Майєра. Досліди, проведені в сорокових роках минулого сторіччя Джоулем, Гірном і Томсоном (Кельвіном), показали, що внутрішня енергія газів, якщо газ стиснутий не дуже сильно, залежить тільки від температури. Суть цих дослідів (тут ми не говоримо про деякі ускладнюючі справу моменти) полягала в тому, що газів надавали змоги адіабатно розширятися в пустоту; при цьому газ не виконував роботи, не діставав і не віддавав тепла, а тому внутрішня енергія його залишалася незмінною; досліди показали, що температура газу залишається в цьому разі незмінною.

Тими самими дослідями Джоуля і Томсона (Кельвіна) було виявлено, що внутрішня енергія сильно стиснутих газів залежить не тільки від температури, а й від густини:  $U = f(T, \rho)$ . А тому при постійності внутрішньої енергії зміна густини газу—адіабатне розширення в пустоту—має своїм наслідком зміну температури („ефект Джоуля—Томсона“).

В технічних розрахунках часто приписують реальним газам властивості ідеального газу.

Під ідеальним газом розуміють такий газ, між молекулами якого зовсім не існують сили притягання, а сили відштовхування виявляються тільки в моменти співударянь молекул. Згідно з теорією Максвелла—Гіббса—Больцмана (§ 141, 149—153) ідеальний газ повинен строго відповідати рівнянню Клапейрона:  $pV = RT$  (§ 146—148). Внутрішня енергія ідеального газу повинна бути пропорційною абсолютній температурі; теплоємність моля ідеального газу при сталому об'ємі  $C_v$  повинна незмінно дорівнювати: для одноатомного газу трьома калоріям, для двоатомного—п'ятьма калоріям і для багатоатомного—шестма калоріям.

Теплоємність  $C_v$  являє собою кількість тепла, що його треба надати тілу, щоб, зберігаючи об'єм сталим, нагріти його на  $1^\circ$ . Оскільки теплоємність газу  $C_v$  залишається незмінною, очевидно, що кількість тепла, потрібна для нагрівання одного моля газу від абсолютного нуля до температури  $T$ , дорівнюватиме  $C_v T$  при умові, що об'єм газу підтримують сталим. У цьому разі газ не виконує роботи і на нього не витрачають роботу; а тому внутрішня енергія газу  $U$ , віднесена до стану абсолютного нуля, якраз дорівнює всій наданій газу теплоті:

$$U = C_v T. \quad (7)$$

Це рівняння називають звичайно законом Джоуля. В застосуванні до реальних газів закон Джоуля в такій самій мірі неточний, як і рівняння Клапейрона. Як уже було згадано (§ 165), квантова статистика показує незастосовність закону Джоуля до газів при низьких температурах (в стані „виродження газу“). У наближених розрахунках і особливо в технічних розрахунках закон Джоуля широко використовують і дістають досить часто добру погодженість з даними досліду. Застосовуючи закон Джоуля в області дуже високих температур, треба мати на увазі, що при високих температурах відбувається частковий розпад молекул на атоми, і в зв'язку з цим зростає теплоємність газу.

Якщо, нагріваючи тіло, надаємо йому змоги розширятися, підтримуючи тиск на тіло незмінним, то частина наданої тілу теплоти іде на роботу розширення. А тому кількість тепла, що його треба надати тілу для ізобарного нагрівання його на  $1^\circ$ —теплоємність при сталому тиску  $C_p$ —більша, ніж теплоємність при сталому об'ємі  $C_v$  (§ 153; зроблений там висновок ми тут обгрунтуємо докладніше).

Уявимо собі, що один моль газу вміщено в циліндр, закритий зверху поршнем, який навантажено гирею, що зрівноважує тиск газу. Під час нагрівання газ буде розширяться і виконає роботу, яка дорівнює  $p(V_2 - V_1)$ . За рівнянням Клапейрона  $p(V_2 - V_1) = R(T_2 - T_1)$ . Звідси бачимо, що моль газу, нагріваного при сталому тиску, яким би цей тиск не був, на  $1^\circ$  ( $T_2 - T_1 = 1^\circ$ ), виконує в наслідок розширення роботу, яка саме і дорівнює універсальній газовій сталій. Виражена в теплових одиницях ця робота дорівнює 2 кал. Вона однакова для одноатомного, двоатомного і багатоатомного газу. Приріст внутрішньої енергії моля газу при нагріванні його на  $1^\circ$  дорівнює  $C_v$ . Отже, теплота, потрібна для нагрівання моля газу на  $1^\circ$  при сталому тиску, дорівнює:

$$C_p = C_v + R. \quad (8)$$

Це рівняння має назву рівняння Роберта Майєра. З допомогою цього рівняння Майєр, виразивши  $R$  у кілограмметрах, а  $C_p$  і  $C_v$  — у калоріях, перший (в 1842 р.) встановив, якому числу кілограмметрів еквівалентна одна калорія.

Підставляючи в рівняння Роберта Майєра значення  $C_v$ , ми бачимо, що граммолекулярна теплоємність при сталому тиску  $C_p$  одноатомного газу дорівнює 5 кал, двоатомного — 7 кал і багатоатомного — 8 кал. Звідси відношення вказаних теплоємностей  $\frac{C_p}{C_v}$ , яке звичайно позначають грецькою літерою  $\kappa$  (каппа), дорівнює для одноатомних газів  $\frac{5}{3} = 1,67$ , для двоатомних  $\frac{7}{5} = 1,40$  і для багатоатомних  $\frac{8}{6} = 1,33$ .

Відношення теплоємностей  $\kappa = \frac{C_p}{C_v}$  відіграє важливу роль у термодинамічній характеристиці тіл.

§ 235. Рівняння Пуассона. Можна уявити собі такі умови досліду, коли газ зазнає рівноважного розширення або стиску адіабатно, тобто без припливу або віддавання тепла. Зрозуміло, що в цьому разі в міру розширення газу буде меншати його тиск, і в зв'язку з убутком внутрішньої енергії, витраченої на виконання роботи, буде знижуватися температура газу. Графічно (приміром, на діаграмі  $p, V$ ) цей процес зображається лінією, яку називають адіабатою. Рівняння адіабати ідеального газу дав Пуассон; виведення цього рівняння буде подано нижче, у § 247. Рівняння Пуассона має такий вигляд:

$$pV^\kappa = \text{const},$$

де

$$\kappa = \frac{C_p}{C_v}. \quad (9)$$

Рівняння Пуассона вказує, що при рівноважному адіабатному розширенні тиск газу меншає обернено пропорціонально  $\kappa$ -му степеневі об'єму, а через те, що  $\kappa$  завжди більше одиниці, то на діаграмі  $p, V$  адіабата спадає до осі об'ємів крутіше, ніж ізотерма. Адіабата спадає до осі об'ємів тим крутіше, чим більше  $\kappa$ ; найкрутіше спадання до осі об'ємів мають адіабати одноатомного газу (в цьому випадку  $\kappa = \frac{5}{3}$ ).

Рівняння Пуассона можна написати інакше, наприклад, так, щоб воно визначало зміну температури залежно від адіабатної зміни об'єму.

Для цього треба підставити в написане вище рівняння замість тиску  $p$  його вираз через температуру і об'єм:  $p = \frac{RT}{V}$ . Таким чином дістанемо:

$$TV^{\alpha-1} = \text{const.} \quad (10)$$

Звідси ми бачимо, що при рівноважному адиабатному розширенні температура знижується обернено пропорційно  $(\alpha - 1)$ -му степеневі об'єму. Отже, найшвидше температура знижується в одноатомного газу; це буває тому, що при однакових температурах запас внутрішньої енергії одноатомного газу не такий великий, як у багатоатомного.

Третю форму рівняння Пуассона дістанемо, якщо підставимо у перше з написаних вище рівнянь замість об'єму  $V$  його вираз через тиск і температуру:  $V = \frac{RT}{p}$ . Ліва частина рівняння буде пропорційна відношенню  $\frac{T^\alpha}{p^{\alpha-1}}$ . Оскільки це відношення залишається при рівноважному адиабатному розширенні незмінним, то і корінь  $\alpha$ -го степеня з нього буде величиною сталою:

$$\frac{T}{p^{\frac{1}{\alpha}}} = \text{const.} \quad (11)$$

Для зручності користування формулами Пуассона наводимо таблицю, де подано значення величин  $\alpha$ ,  $\alpha - 1$  і  $\frac{\alpha-1}{\alpha}$ , які фігурують у формулах Пуассона як показники степеня. В останньому стовпчику цієї таблиці наведено значення  $\frac{1}{\alpha-1}$ ; ця величина показує, в скільки разів теплоємність моля газу більша універсальної газової сталої<sup>1)</sup>.

Таблиця 19.

| Газ                    | $\alpha$      | $\alpha - 1$  | $\frac{\alpha-1}{\alpha}$ | $\frac{1}{\alpha-1} = \frac{C_v}{R}$ |
|------------------------|---------------|---------------|---------------------------|--------------------------------------|
| Одноатомний . . . . .  | $\frac{5}{3}$ | $\frac{2}{3}$ | $\frac{2}{5}$             | $\frac{3}{2}$                        |
| Двоатомний . . . . .   | $\frac{7}{5}$ | $\frac{2}{5}$ | $\frac{2}{7}$             | $\frac{5}{2}$                        |
| Многоатомний . . . . . | $\frac{8}{6}$ | $\frac{2}{6}$ | $\frac{2}{8}$             | $\frac{6}{2}$                        |

Як побачимо нижче, рівняння Пуассона за змістом виведення його можна прикласти тільки до рівноважного адиабатного процесу. Для розрахунку швидкого (а, значить, і нерівноважного) адиабатного стиску або розширення рівнянням Пуассона по суті користуватися не можна. Різко, ударом збільшуючи навантаження на поршень, який затримує газ у циліндрі, ми витрачаємо на стискання газу більше роботи, ніж

<sup>1)</sup> Справді, поділивши почленно на  $C_v$  рівняння Роберта Майєра  $C_p = C_v + R$ , дістанемо:  $\frac{C_p}{C_v} - 1 = \frac{R}{C_v}$  або  $\alpha - 1 = \frac{R}{C_v}$ , звідки:

$$C_v = \frac{1}{\alpha - 1} R.$$

потрібно було б при обережному поступовому збільшенні навантаження; у зв'язку з цим температура газу буде зростати швидше, ніж це виходить за рівнянням Пуассона. При нерівноважному розширенні газ виконує меншу роботу, ніж міг би виконати, і тому температура буде спадати повільніше.

Для розрахунку нерівноважних (які швидко відбуваються) адиабатних процесів на практиці часто користуються формулами, тотожними своїм виглядом з наведеними вище формулами Пуассона, з тією, проте, істотною відмінною, що величину  $\gamma$ , яка у формулах Пуассона означає відношення теплоємностей  $\frac{C_p}{C_v}$ , розглядають просто як якусь емпіричну константу і добирають таке значення для неї, при якому ці по суті незаконно застосовувані формули дають найкраще погодження з даними досліду.

§ 236. Робота адиабатного розширення газу. Коли стиск або розширення тіла відбувається без припливу або віддавання тепла, однаково — чи рівноважно чи нерівноважно, то робота виконується тілом за рахунок внутрішньої енергії (рис. 252):

$$A = U_1 - U_2. \quad (12)$$

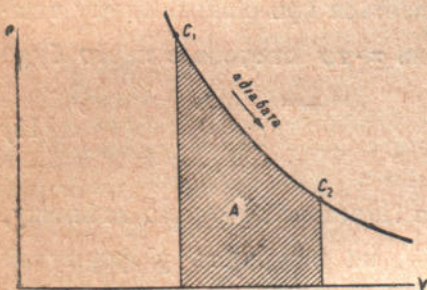


Рис. 252. Заштрихована площа зображає убуток внутрішньої енергії

$$A = U_1 - U_2.$$

Щоб реалізувати, хоча б наближено, умови рівноважного адиабатного стику або розширення, треба, зрозуміло, ізолювати тіло в тепловому відношенні від навколишніх тіл, наприклад, помістити його в циліндр, одягнений у кожух, виготовлений з „поганих провідників тепла“, або, що надійніше, помістити тіло в циліндр, підвішений всередині другого циліндра, який відокремлено від першого безповітряним проміжком.

Легше здійснити нерівноважний адиабатний стиск або розширення. Під час надзвичайно швидкого стику тіло не встигає віддати помітну кількість тепла навколишньому середовищу, і тому наближено можна вважати, що дуже швидкий стиск відбувається адиабатно. На цій підставі застосовують, наприклад, формулу адиабатної роботи (формула 12) до стику горючої сумішки в циліндрі двигуна внутрішнього згорання.

Для газів роботу адиабатного розширення можна обчислити за зниженням температури. Таксно, за законом Джоуля для  $\nu$  молів газу  $U_1 - U_2 = \nu C_v (T_1 - T_2)$  і, таким чином:

$$A = \nu C_v (T_1 - T_2). \quad (13)$$

Якщо адиабатне розширення або стиск відбувалися рівноважно, то згідно з формулами Пуассона, поясненими в попередньому параграфі, повинне мати місце таке співвідношення між параметрами стану газу на початку і наприкінці процесу:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}.$$

Використавши це співвідношення, ми напишемо дві формули, які часто застосовують на практиці для обчислення роботи адиабатного розширення газу. Для цього у виразі  $A = \nu C_v (T_1 - T_2)$  винесемо  $T_1$  за знак дужок і замінимо <sup>1)</sup>  $C_v$  на  $\frac{R}{\gamma-1}$ . Далі, замість відношення абсолютних температур

<sup>1)</sup> Див. примітку на стор. 269.



$\frac{T_2}{T_1}$  підставимо відповідний степінь відношення тисків або оберненого відношення об'ємів. Отже, знаходимо для  $\nu$  молів газу:

$$A = \nu \frac{RT_1}{\kappa - 1} \left[ 1 - \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\kappa - 1} \right]; \quad (14)$$

$$A = \nu \frac{RT_1}{\kappa - 1} \left[ 1 - \left( \frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\kappa - 1}{\kappa}} \right]. \quad (15)$$

Ці формули справедливі для ідеального газу, який зазнає рівноважного адіабатного розширення ( $A > 0$ ) або стиску ( $A < 0$ ). На практиці їх застосовують до реальних газів і обчислюють за ними роботу швидкого (отже, нерівноважного) адіабатного розширення або стиску, досягаючи погодженості з дослідом доборою константи  $\kappa$ . Цими формулами широко користуються, наприклад, при розрахунку газомоторів.

§ 237. Робота ізотермічного розширення газу. Для обчислення роботи ізотермічного розширення тіла за загальною формулою роботи розширення:

$$A = \int_1^2 p dV$$

треба знати, як при сталій температурі змінюється тиск залежно від об'єму.

Для ідеального газу, взятого в кількості  $\nu$  молів,  $p = \nu \frac{RT}{V}$ . Підставимо цей вираз в наведену вище формулу і, беручи до уваги, що в наслідок ізотермічності процесу  $T$  є величина стала, винесемо  $\nu RT$  за знак інтеграла. Тоді під знаком інтеграла будемо мати диференціал натурального логарифма<sup>1)</sup>:  $\frac{dV}{V} = d \ln V$ . Отже, ізотермічна робота ідеального газу дорівнює:

$$A = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (16)$$

Ця формула має широке застосування у наближених термодинамічних розрахунках і тому є однією з найважливіших формул термодинаміки. Відзначимо, що відношення об'ємів  $\frac{V_2}{V_1}$  у цій формулі можна замінити оберненим відношенням тисків  $\frac{p_1}{p_2}$ , бо на ізотермі  $pV = \text{const}$ :

$$A = \nu RT \ln \frac{p_1}{p_2}. \quad (17)$$

Зрозуміло, що, бажаючи дістати роботу розширення вираженою в кілограмметрах, ми повинні газову сталу  $R$  підставити в формулу (16) або (17) вираженою теж у кілограмметрах ( $R = 0,848 \text{ кгм}$ ); якщо  $R$  виражено в калоріях або в ергах, то відповідно і  $A$  буде виражено в калоріях або в ергах (§ 147).

Згідно з законом Джоуля внутрішня енергія ідеального газу не змінюється при ізотермічному розширенні або стиску газу. Це означає,

<sup>1)</sup> Знаком  $\ln$  позначають натуральний логарифм (при основі  $e = 2,718 \dots$ ) на відміну від знака  $\lg$ , що служить для позначення звичайних логарифмів. Нагадаємо, що  $\ln N = 2,3 \lg N$ .

що вся надавана газів при ізотермічному розширенні теплота іде на виконання роботи; всю роботу, витрачену на ізотермічний стиск газу, газ віддає у формі тепла; для ідеального газу при  $t = \text{const}$ :

$$Q = A. \quad (18)$$

Отже, наведені вище формули можуть однаковою мірою служити як для розрахунку виконуваної газом ізотермічної роботи, так і для розрахунку теплоти  $Q$ , потрібної для ізотермічного розширення газу, інакше кажучи, „захованої теплоти“ ізотермічного розширення.

**§ 238. Термохімічні рівняння.** Хімічні процеси звичайно супроводяться або виділенням тепла, або вбиранням тепла. Ті процеси, при яких система виділяє тепло, називають екзотермічними, а ті, при яких система вбирає підводжуване зовні тепло, називають ендотермічними.

Залежно від умов, при яких відбувається хімічна реакція, поряд з виділенням або вбиранням тепла система може в одних випадках виконувати роботу, в інших може статися, що для підтримання хімічного процесу буде потрібна витрата роботи. Значну роботу система здатна виконати в тих випадках, коли утворюються газоподібні продукти реакції. Прикладом може бути вибух пороху. Багато реакцій можуть бути „електрифіковані“ з допомогою гальванічних елементів; хімічні процеси, які відбуваються в гальванічному елементі, супроводяться виконанням роботи, яка йде на утворення електричного струму. Протилежний приклад являють реакції, які відбуваються при електролізі; тут хімічний процес потребує витрати роботи.

У термохімії убуток внутрішньої енергії системи називають умовно тепловим ефектом реакції. Насправді убуток внутрішньої енергії може бути відданий частково у формі тепла, частково — у формі роботи. Яка саме частина убутку внутрішньої енергії буде віддана у формі тепла і яка — у формі роботи, це значною мірою залежить від тих умов, у які поставлена хімічна система. Треба пам'ятати, що величина, яку в термохімії називають тепловим ефектом реакції, сполучає в собі обидві ці частини: і теплоту, віддану системою, і роботу, виконану системою (виміряну, зрозуміло, в тих самих одиницях, як і теплота; звичайно — в калоріях).

Ми позначали приріст внутрішньої енергії символом  $\Delta U$ :

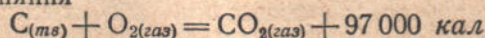
$$\Delta U = U_2 - U_1.$$

Величина, супротивна за знаком, являтиме собою убуток внутрішньої енергії; отже, тепловий ефект реакції є  $-\Delta U$ . Термохімічні рівняння пишуть за такою схемою: ліворуч ставлять внутрішню енергію вихідних речовин  $U_1$ , праворуч — внутрішню енергію продуктів реакції  $U_2$  і тепловий ефект реакції ( $-\Delta U$ ):

$$U_1 = U_2 + (-\Delta U). \quad (19)$$

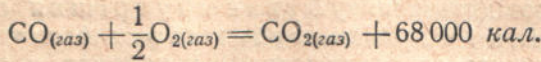
Внутрішню енергію одного моля будьякої речовини при тій температурі і тому тиску, для якого написано термохімічне рівняння, виражають хімічною формулою речовини. Наприклад,  $O_2$  у термохімічних рівняннях означає внутрішню енергію 32 г кисню;  $CO_2$  означає внутрішню енергію 44 г вуглекислоти і т. д. Нерідко термохімічні рівняння пишуть не для грамолекул, а для кілограммолекул; у цьому разі  $O_2$  буде означати внутрішню енергію 32 кг кисню.

Наприклад, рівняння

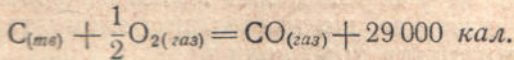


означає, що коли в процесі горіння граматом (12 г) твердого вуглецю сполучається з молем газоподібного кисню (32 г), то утворюється один моль (44 г) вуглекислоти і виділяється в формі тепла і роботи 97 000 кал.

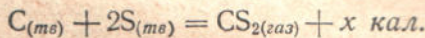
У багатьох випадках з допомогою термохімічних рівнянь обчислюють тепловий ефект таких реакцій, для яких безпосередній вимір теплового ефекту дослідним шляхом чомусь буває неможливий. Так, дослідним шляхом не можна визначити теплоту згорання твердого вуглецю у вуглецьII-оксид  $\text{CO}$ , бо при горінні вуглецю завжди утворюється якась кількість вуглекислоти  $\text{CO}_2$ ; але виміряно теплоту згорання вуглецьII-оксиду у вуглекислоту:



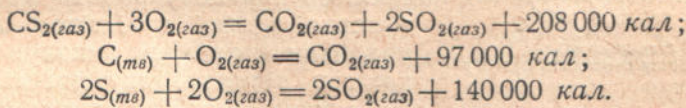
Неважко бачити, що коли це рівняння відняти від написаного вище рівняння, матимемо саме шукану теплоту згорання вуглецю у вуглецьII-оксид:



У термохімії найчастіше роблять так: дослідним шляхом визначають *теплоти згорання різних елементів і їх сполук*. Віднімають від теплоти згорання будьякої сполуки суму теплот згорання елементів, з яких складається ця сполука; таким чином знаходять *тепловий ефект утворення цієї сполуки з елементів*. Наприклад, припустимо, нас цікавить тепловий ефект утворення вуглець-сульфіду з твердого вуглецю і сірки:



Щоб визначити  $x$ , беремо з термохімічних дослідних визначень теплоти згорання: моля вуглець-сульфіду, одного грамаатома твердого вуглецю і двох грамаатомів твердої сірки:



Віднімаючи від першого рівняння два дальших або, інакше кажучи, віднімаючи від теплоти згорання вуглець-сульфіду суму теплот згорання  $\text{C}$  і  $2\text{S}$ , знаходимо шуканий тепловий ефект реакції сполучення вуглецю і сірки:



Ми бачимо, що ця реакція ендотермічна: тепловий ефект її негативний.

**§ 239. Другий принцип. „Результати“, які супроводять перехід тепла в роботу.** Другий принцип термодинаміки такий<sup>1)</sup>: *неможливий процес, єдиним результатом якого було б перетворення теплоти в роботу.*

<sup>1)</sup> Різні автори по-різному формулювали другий принцип. Наводимо деякі формулювання.

Карно: найбільший коефіцієнт корисної дії теплової машини не залежить від роду проміжного тіла і цілком визначається граничними температурами, між якими машина працює.

Клаузіус: теплота не може переходити від холодного до теплого тіла сама собою, даровим процесом.

Клаузіус: ентропія всякої ізольованої системи прямує до максимуму.

Томсон (Кельвін): неможливо перетворити на роботу теплоту будьякого тіла, не виконуючи ніякої іншої дії, крім охолодження цього тіла.

Оствальд: здійснення перпетуум мобіле другого роду неможливе.

Больцман: природа прагне до переходу від станів менш імовірних до станів більш імовірних.

Планк: неможливо побудувати періодично діючу машину, яка не виконує нічого іншого, крім підняття вантажу і охолодження резервуара теплоти.

Тут особливу увагу треба звернути на слова „єдиним результатом“. Їх суть полягає ось у чому.

Якщо йдеться про перетворення тепла в роботу, значить, є принаймні два тіла: одно, яке віддає енергію у формі тепла і яке тому ми назвемо тепловіддаючим, і друге, яке дістає енергію від першого тіла у формі тепла, а віддає енергію у формі роботи, і яке тому ми назвемо робочим тілом. Процес перетворення тепла в роботу полягає, поперше, в тому, що в зв'язку з тепловіддаванням убуває внутрішня енергія тепловіддаючого тіла і відповідно змінюється його термодинамічний стан (наприклад, знижується температура), і, подруге, в тому, що коштом роботи, виконуваної робочим тілом, зростає запас якихнебудь видів енергії, властивої будьяким тілам. Обидві ці і тільки ці зміни, взяті разом, ми і маємо на увазі, коли хочемо уявити процес, єдиний результат якого полягав би у перетворенні теплоти в роботу (рис. 253).

Другий принцип відзначає, що процес, при якому тепло переходить у роботу, можливий тільки тоді, коли перехід тепла в роботу (і, отже, охолодження тепловіддаючого тіла) є не єдиним результатом цього процесу, повинні існувати ще якісь інші результати. Це означає, що поряд з охолодженням тепловіддаючого тіла обов'язково повинна відбуватися якась зміна термодинамічного стану ще принаймні одного, а то й кількох тіл, що беруть участь у процесі.

Процеси, при яких відбувається перетворення тепла в роботу, в природі трапляються так само часто, як і процеси переходу роботи в теплоту. На поверхні земної кулі вітри, дощі, річки, водопади постійно виконують роботу коштом теплоти, яку доставляє сонце. Не можна тому розглядати процеси переходу роботи в теплоту як правило, а процеси перетворення тепла в роботу як виняток. Відмінність, що її встановлює між цими процесами другий принцип термодинаміки, полягає не в цьому. Висловлюючись фігурально, природа має однакову схильність як до тих, так і до інших процесів. Але коли відбувається перетворення роботи в теплоту, то з погляду результатів цього процесу справа може обмежуватися зміною термодинамічного стану самого тільки теплодержуючого тіла (наприклад, при нагріванні тертям); протилежно до цього завжди, коли відбувається перетворення теплоти в роботу, поряд з охолодженням тепловіддаючого тіла обов'язково відбувається зміна термодинамічного стану ще одного або кількох тіл.

§ 240. **Поняття про компенсацію.** Маючи на увазі зазначену обставину, говорять, що перехід тепла в роботу можливий лише в тому разі, коли перехід цей компенсується певною зміною термодинамічного стану тіл, які беруть участь у цьому процесі. *Некомпенсований перехід тепла в роботу неможливий.*

Під компенсацією тут розуміють або зміну стану робочого тіла, або зміну стану будьякого третього тіла чи кількох тіл, що беруть участь у процесі. Наприклад, ми легко можемо перетворити теплоту в роботу, якщо, нагріваючи робоче тіло, дамо йому змогу розширяться і змусимо його при цьому перемагати тиск, під яким воно перебуває. У цьому разі перехід тепла в роботу компенсується збільшенням того об'єму, що його займає робоча речовина.

Рис. 253. Схема неможливого процесу перетворення тепла в роботу.

$a$  — термодинамічний стан змінюється;  
 $b$  — термодинамічний стан наприкінці процесу попередній.

Рис. 253. Схема неможливого процесу перетворення тепла в роботу.

Найважливішим для теплотехніки прикладом є такий: робочому тілу надають теплоти і використовують виконувану ним роботу розширення, а потім вертають робоче тіло у початковий термодинамічний стан; далі знову і знову повторюють той самий цикл (§ 265). Але, щоб вернути робоче тіло у початковий стан, його треба стиснути, а для цього треба витратити роботу. Якби ми почали стискати робоче тіло при тій самій температурі, при якій воно розширилося, то на це потрібно було б витратити всю ту роботу, яка була одержана при розширенні, і в результаті ніякого переходу тепла в роботу ми не дістали б. Щоб робота, потрібна на стиск, була менша роботи, одержаної при розширенні, необхідно, щоб процес стиску, хоча б у якійсь своїй частині, відбувався при температурі нижчій. Отже, треба, стискаючи робоче тіло, охолоджувати його, тобто треба залучити до процесу третє тіло, яке слугуватиме холодильником,— ми будемо називати його тепловідхідним тілом. В результаті здійсненого таким чином циклу (§ 231, прямий цикл, рис. 248) ми дістанемо перехід теплоти в роботу, при чому в роботу перейде тільки частина теплоти, одержаної робочим тілом від тепловіддаючого тіла, а друга частина теплоти буде віддана робочим тілом тепловідхідному тілу. В даному разі компенсація переходу тепла в роботу полягає в нагріванні тепловідхідного тіла (рис. 254).

§ 241. Нерівноцінність тепла і роботи. Ми бачимо, отже, що дві єдино можливі форми передачі енергії—теплота і робота—є нерівноцінними формами передачі енергії.

Вони нерівноцінні насамперед тому, що робота може бути безпосередньо напрямлена нами на поповнення запасу якого завгодно виду енергії (наприклад, потенціальної енергії тяжіння, електричної, магнітної енергії і т. д.), а теплота безпосередньо, тобто без проміжного перетворення на роботу, може бути напрямлена на поповнення запасу тільки самої внутрішньої енергії тіл. Нерівноцінність теплоти і роботи в зазначеному розумінні є результатом самого змісту цих понять (§ 228 і 229).

Зазначена нерівноцінність тепла і роботи була б неістотною, якби тільки на цьому справа і закінчувалася. Справді, тут поки йшла мова про нерівноцінність тепла і роботи при їх безпосередньому використанні. Звичайно, ця їх нерівноцінність була б неістотною, якби можна було без будь-яких ускладнень перетворювати теплоту в роботу.

Проте, тут на сцену виступає другий принцип термодинаміки. Він говорить, що некомпенсований перехід тепла в роботу неможливий. Отже, у зв'язку з існуванням другого принципу термодинаміки виходить, що теплота справді далеко нерівноцінна роботі.

Перший принцип термодинаміки встановлює (і в цьому полягає його суть), що є дві еквівалентні одна одній і єдино можливі форми передачі енергії—робота і теплота.

Другий принцип термодинаміки встановлює (і в цьому полягає його суть), що теплота хоч і еквівалентна, але нерівноцінна роботі.

§ 242. Коефіцієнт корисної дії теплових машин. Під коефіцієнтом корисної дії двигуна розуміють відношення виконуваної двигуном роботи

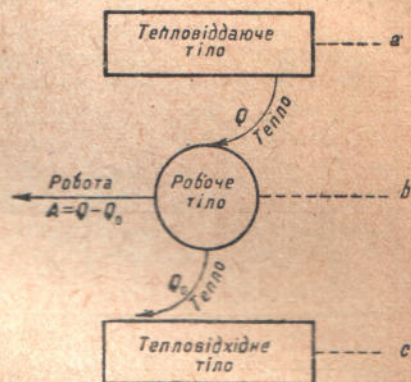


Рис. 254. Приклад компенсованого перетворення тепла в роботу.

- a* — термодинамічний стан змінюється;  
*b* — термодинамічний стан наприкінці процесу попередній;  
*c* — термодинамічний стан змінюється.

до енергії, яка за цей час була надана двигунові. Чи може тепловий двигун перетворювати всю надану йому теплоту на роботу? Чи може к. к. д.<sup>1)</sup> теплового двигуна дорівнювати одиниці?

Легко вказати випадок, коли все тепло перетворюється в роботу. Внутрішня енергія ідеального газу залежить тільки від температури; а тому при ізотермічному рівноважному розширенні ідеального газу внутрішня енергія залишається незмінною, вся надана газіві теплота перетворюється в роботу, виконувану газом, який розширяється. Проте, бажаючи використати газ як робоче тіло в тепловому двигуні, ми, після того як газ розширився, повинні стиснути його до початкового об'єму. На це треба непродуктивно витратити частину роботи, виконаної газом. Треба при цьому залучити до процесу третє тепловідхідне тіло, якому у формі

тепла буде віддана робота, витрачена на стиск газу. В результаті частина відданого нагрівником тепла перейде до тепловідхідного тіла, і тільки частина (як ми переконаємося нижче — порівняно невелика), яка залишилася, відданого нагрівником тепла буде перетворена в роботу.

Завжди, коли з допомогою теплового двигуна ми перетворюємо теплоту (наприклад, теплоту згорання кам'яного вугілля або нафти) в роботу, ми змушені миритися з компенсуванням цього „недозволеного“ термодинамікою процесу побіжним нагріванням тепловідхідного тіла. Цим тепловідхідним тілом у деяких випадках є

повітря (наприклад, при випусканні спрацьованої пари або газу в атмосферу), в інших випадках — вода, що охолоджує конденсатор, в якому згущується спрацьована пара.

Отже, к. к. д. теплової машини, навіть у тому разі, якби вона була сконструйована ідеально (без втрат на тертя), ніколи не може дорівнювати одиниці.

Тепловий двигун повинен бути пристосований до тривалої діяльності. А тому процеси, які відбуваються в тепловому двигуні, повинні замикатися у періодично повторюваний цикл. Кажуть, що цикл має ту або іншу форму, розуміючи під цим зображену графічно послідовність температурних, об'ємних і інших змін, що їх зазнає робоча речовина двигуна (пара або газ). К. к. д. теплової машини залежить від форм циклу, а найбільше він залежить від тих границь температур, в яких робоча речовина машини виконує цикл. Чим вужчі ці границі температур при заданій температурі джерела тепла, тим менший к. к. д. Особливості фізичної і хемічної природи робочої речовини не впливають на к. к. д. Для якої завгодно робочої речовини найвигіднішим для к. к. д. циклом є цикл, вказаний уперше засновником термодинаміки Саді Карно.

У циклі Карно (рис. 255) робоча речовина спершу ізотермічно, потім адіабатно розширяється (в наслідок цього температура спадає), а потім вона у тій самій послідовності — спершу ізотермічно, потім адіабатно — стискується (в підсумку вона набуває вихідної температури і густини). Термодинамічний розрахунок показує, що, працюючи за циклом Карно, тепла машина мала б к. к. д., який дорівнював би

$$\eta = 1 - \frac{T_0}{T}, \quad (20)$$

<sup>1)</sup> К. к. д. — загальноживане скорочення слів „коefficient корисної дії“.

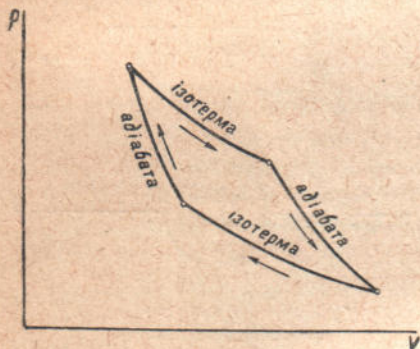


Рис. 255. Цикл Карно.

де  $T$  — абсолютна температура, при якій відбувається ізотермічне розширення робочої речовини (наприклад, температура пари, подаваної в циліндр із котла), і  $T_0$  — абсолютна температура, при якій відбувається ізотермічний стиск робочої речовини (наприклад, температура конденсації пари у воду; значить, при випусканні пари в атмосферу  $T_0 = 100 + 273,1 = = 373,1^\circ\text{K}$ ). К. к. д. циклу Карно є максимальним для заданих границь температур  $T$  і  $T_0$ . На практиці цикл Карно може бути здійснений тільки наближено. А тому справжній термодинамічний к. к. д. теплових машин завжди менший, ніж  $\frac{T - T_0}{T}$ . Значні втрати тепла в топці і втрати на тертя ще більше знижують повний к. к. д. теплових двигунів.

§ 243. **Сума зведених теплот — ентропія.** Елементарна робота рівномірного розширення дорівнює добуткові тиску на приріст об'єму:  $\delta A = = p dV$ . В загальнішому випадку тіло може виконувати не тільки одну роботу розширення, але і ще якінебудь інші види роботи. Наприклад, для розділення краплі рідини на дрібніші краплини повинна бути витрачена робота, направлена проти сил поверхневого натягу; ця робота буде виражатися так:  $\delta A = \sigma dq$ , де  $q$  — площа поверхні, а  $\sigma$  — поверхневий натяг. Якщо тіло являє собою провідник електрики, заряджений до потенціала  $\varphi$ , то для збільшення електричного заряду тіла  $e$  на величину  $de$  треба витратити роботу:  $\delta A = \varphi de$ . Завжди взагалі елементарна робота рівноважного процесу може бути представлена у вигляді добутку такого типу:

$$\delta A = H \cdot dh.$$

Множник  $H$  має назву фактора інтенсивності роботи (його називають також „узагальненою силою“); множник  $h$  має назву фактора екстенсивності роботи<sup>1)</sup> (його називають також „узагальненою координатою“). Об'єм тіла  $V$ , площа його поверхні  $q$ , його заряд  $e$  є фактори екстенсивності; тиск  $p$ , поверхневий натяг  $\sigma$ , потенціал  $\varphi$  — фактори інтенсивності (узагальнені сили).

Сумарна робота великою мірою залежить від „шляху процесу“:

$$A = \int_1^2 H \cdot dh.$$

Не знаючи, як саме відбувається перехід тіла із стану  $C_1$  в стан  $C_2$  [не знаючи виду функції  $H = f(h)$ ], ми нічого не можемо сказати про те, яка була виконана тілом робота  $A$ . Залежно від „шляху процесу“ ця робота може бути великою або малою. На діаграмі ( $p$ ,  $V$ ) вона завжди буде виражатися площею, розміщеною під кривою  $p = f(V)$ , яка характеризує шлях процесу і обмежена з лівого і з правого боку ординатами  $p_1$  і  $p_2$  (рис. 244, стор. 261).

Про все це ми згадали ось для чого. Припустимо, що нас цікавить приріст фактора екстенсивності роботи — приріст величини  $dh$ . Цей приріст дорівнює, очевидно, різниці  $h_2 - h_1$ , незалежно від того, по якому шляху відбувається перехід тіла із стану  $C_1$  в  $C_2$ . Який би не був шлях процесу, зрозуміло, що сумарний приріст  $h_2 - h_1$  складається з елементарно малих приростів  $dh$ , при чому кожний з цих елементарно малих

<sup>1)</sup> У наведеній формулі  $\delta A = H \cdot dh$  і взагалі в даному параграфі (на відміну від інших параграфів) ми користуємося символом  $A$  для позначення в одних випадках роботи, виконаної тілом, а в інших випадках роботи, витраченої нами. Відповідно і  $h$  є фактор екстенсивності виконаної тілом роботи або ж в інших випадках фактор екстенсивності витраченої роботи.

приростів  $dh$  дорівнює елементарній роботі, виконуваній тілом, поділеній на фактор інтенсивності роботи  $H$ :

$$dh = \frac{\delta A}{H};$$

$$h_2 - h_1 = \int_1^2 \frac{\delta A}{H}.$$

Якщо ми умовимося називати відношення  $\frac{\delta A}{H}$  зведеною роботою, то ми

повинні будемо сказати, що сума зведених робіт  $\int_1^2 \frac{\delta A}{H}$  не залежить від

шляху процесу; для якого завгодно рівноважного процесу, що переводить тіло із стану  $C_1$  в  $C_2$ , сума зведених робіт дорівнює приростові фактора екстенсивності роботи.

У п'ятдесятих роках минулого сторіччя Клаузіус, розвиваючи ідеї Карно про к. к. д. теплових машин, встановив, що *абсолютну температуру  $T$  можна розглядати як фактор інтенсивності тепловіддавання,*

і що в зв'язку з цим *сума зведених теплот  $\int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$  не залежить від шляху*

*процесу.* Ця, доведена Клаузіусом на основі другого принципу, теорема, що сума зведених теплот однакова для всіх рівноважних процесів, які переводять тіло з якогось початкового стану  $C_1$  в стан  $C_2$ , є найважливішою теоремою термодинаміки.

Клаузіус назвав суму надалих тілу зведених теплот ентропією, точніше—приростом ентропії (рис. 256). Ентропію позначають літерою  $S$ . Ентропія, так само як і енергія, є величина різницева; про ентропію тіла, взятого в якомусь заданому стані  $C_2$ , можна говорити тільки в розумінні зіставлення цього заданого стану  $C_2$  з якимось іншим станом  $C_1$ , що його ми обрали як вихідний (початковий) стан. Коли говорять: „ентропія тіла в стані  $C_2$  відносно стану  $C_1$ “, то мають на увазі ту саму величину, про яку можна інакше сказати, що це є „приріст, якого зазнає ентропія тіла при переході тіла з стану  $C_1$  в стан  $C_2$ “:

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}. \quad (21)$$

За суттю сказаного вище *ентропія  $S$  являє собою фактор екстенсивності тепловіддавання.* Для всіх видів роботи фактори екстенсивності можуть бути вимірювані безпосередньо, і тому співвідношенням, яке визначає приріст фактора екстенсивності роботи як суму зведених робіт,

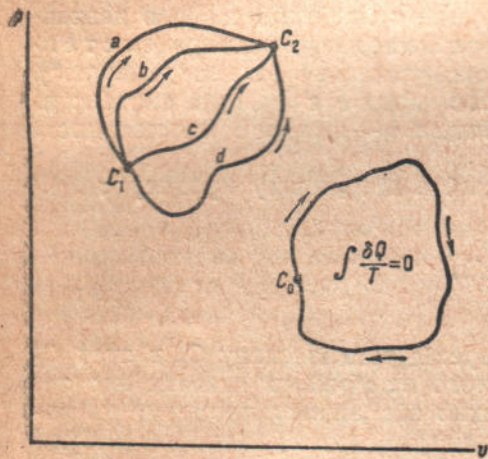


Рис. 256. Ентропія  $S_2 - S_1$  дорівнює сумі зведених теплот, знайдений для якого завгодно рівноважного шляху переходу  $C_1 \rightarrow C_2$  (наприклад, для шляху  $a$ , або  $b$ , або  $c$  і т. ін.). Для рівноважного циклу сума зведених теплот дорівнює нулеві.



нема потреби користуватися. Інша справа з ентропією. Ми не знаємо способу безпосередньо вимірювати ентропію і тому змушені обчислювати ентропію як суму наданих тілу зведених теплот.

Важливо пам'ятати, що тут увесь час ми мали на увазі рівноважні процеси. При нерівноважності процесу, при швидкому нагріванні або охолодженні тіло стає неоднорідним щодо температури; температура стає неоднаковою в різних ділянках тіла. Щоб і для цього випадку зберегти поняття зведеної теплоти  $\frac{\delta Q}{T}$ , треба додатково умовитися, на яку саме температуру ділити надану тілу теплоту.

§ 244. **Основне рівняння термодинаміки.** Трохи далі ми покажемо, що в уявленні про ентропію відбита суть другого принципу термодинаміки, подібно до того як в уявленні про внутрішню енергію відбита суть першого принципу. Тепер ми напишемо рівняння, яке зв'яже елементарний приріст ентропії  $dS$  з елементарним приростом внутрішньої енергії  $dU$ . Це рівняння називають основним рівнянням термодинаміки.

З означення ентропії випливає, що

$$d\bar{S} = \frac{\delta Q}{T}. \quad (22)$$

З другого боку, згідно з першим принципом, надана тілу теплота  $\delta Q$  іде на приріст внутрішньої енергії  $dU$  і на виконання роботи  $\delta A$ :

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

Отже:

$$dS = \frac{dU + \delta A}{T}. \quad (23)$$

Це і є основне рівняння термодинаміки. За виводом тут  $\delta A$  означає елементарну роботу, виконувану тілом при рівноважному процесі.

Якщо тіло виконує тільки один вид роботи — роботу розширення, то  $\delta A = pdV$  і

$$dS = \frac{dU + pdV}{T}. \quad (24)$$

З цього простого рівняння термодинаміка черпає багато висновків відносно зв'язку, який існує між різними фізичними величинами: теплоємностями, захованими теплотами, модулями пружності, коефіцієнтами розширення і тиску і т. д. Застосовуючи основне рівняння до випадків випаровування, топлення, розширення, до хемічних реакцій і т. ін., термодинаміка встановлює ряд закономірностей, зокрема майже всі ті закономірності, що якісно (без виведення формул) були пояснені в двох попередніх розділах на основі молекулярно-кінетичної теорії.

§ 245. **Ентропія ідеального газу.** Обчислимо ентропію одного моля ідеального газу. Внутрішня енергія  $U$  ідеального газу пропорційна абсолютній температурі, при чому коефіцієнт пропорційності являє собою теплоємність при сталому об'ємі:  $U = C_v T$ ; отже,  $dU = C_v dT$ . Тиск газу зв'язаний з об'ємом і температурою рівнянням Клапейрона  $p = \frac{RT}{V}$ .

Підставимо ці вирази для  $dU$  і  $p$  в основне рівняння термодинаміки (24) і проінтегруємо його від якогось початкового стану  $C_0$ , коли об'єм і температура газу є  $V_0$  і  $T_0$ , до якогось заданого нами стану  $C$ , коли об'єм і температура газу є  $V$  і  $T$ :

$$S - S_0 = \int_{(C_0)}^{(C)} \frac{C_v dT + \frac{RT}{V} dV}{T}.$$

Неважко бачити, що інтеграл, який стоїть у правій частині цього рівняння, розпадається на два інтеграли, при чому в першому з них ми маємо під знаком інтеграла добуток сталої величини  $C_v$  на диференціал натурального логарифма абсолютної температури  $\left(\frac{dT}{T} = d \ln T\right)$ ; в другому — добуток газової константи  $R$  на диференціал натурального логарифма об'єму. Отже, знаходимо:

$$S - S_0 = C_v \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{V}{V_0}. \quad (25)$$

Звичайно це важливе рівняння ентропії ідеального газу записують так: вважають, що раз назавжди умовилися про вибір початкового стану  $C_0$  і що тому члени  $-C_v \ln T_0$  і  $-R \ln V_0$  є величини сталі; об'єднуючи ці члени, позначають їх у сукупності однією літерою, наприклад, літерою  $a$ ; далі умовляються розуміти під  $S$  ентропію, віднесену до зафіксованого таким чином початкового стану  $C_0$ , що дозволяє вважати  $S_0$  рівним нулеві; тоді

$$S = C_v \ln T + R \ln V + a. \quad (26)$$

Вище, коли ми замінювали в основному рівнянні термодинаміки величини  $U$  і  $p$  їх виразами за законами Джоуля і Клапейрона, ми припустили, що маємо справу з одним молем газу. Якщо є  $\nu$  молів газу, то  $U = \nu C_v T$ , де  $C_v$  — граммолекулярна теплоємність і  $p = \nu \frac{RT}{V}$ . А тому ентропія  $\nu$  молів газу дорівнює:

$$S = \nu C_v \ln T + \nu R \ln V + \nu a.$$

Ентропія  $\nu$  молів газу в  $\nu$  разів більша, ніж ентропія одного моля; маючи це на увазі, говорять, що ентропія газу, так само як і внутрішня енергія газу, є величина аддитивна. Внутрішню енергію і ентропію реальних тіл звичайно також можна вважати за величини аддитивні, крім тих випадків, коли ми хочемо взяти до уваги ефекти, пов'язані з виявом сил поверхневого натягу.

Розмірність ентропії така сама, як і розмірність теплоємності, — відношення енергії до температури; а тому калоричною одиницею ентропії є  $1 \text{ кал/град}$ . Пам'ятаючи, що загальноживаною температурною одиницею в фізиці і в техніці є градус Цельсія, можна, щоб спростити написання, вважати температуру за абстрактне число і виражати ентропію і теплоємність просто в одиницях енергії, краще — в калоріях. Щоб засвоїти формулу ентропії ідеального газу, застосуємо її до двох окремих випадків<sup>1)</sup>.

Уявимо собі, що один моль двоатомного газу (наприклад, 22,4 л повітря, взятого при  $0^\circ \text{C}$  і атмосферному тиску) нагрівають без зміни об'єму від абсолютної температури  $T_1$  до  $T_2$ . Приріст ентропії дорівнюватиме:

$$S_2 - S_1 = C_v \ln \frac{T_2}{T_1},$$

$$\text{де } C_v = 5 \text{ кал.}$$

Звідси бачимо, що ентропія одного моля двоатомного газу зростає на 5 кал, коли абсолютну температуру газу через ізохорне нагрівання збіль-

<sup>1)</sup> Нагадаємо, що для обчислення натурального логарифма числа  $N$  треба звичайний (десятковий) логарифм цього числа помножити на 2,30:

$$\ln N = 2,30 \lg N.$$

шують в 2,72 раза (число 2,72 наближено являє собою основу натуральних логарифмів;  $\ln 2,72 \approx 1$ ).

Нехай один моль газу, однаково якого — одноатомного, двоатомного чи багатоатомного, — зазнає ізотермічного розширення від об'єму  $V_1$  до об'єму  $V_2$ . Тоді приріст ентропії дорівнюватиме:

$$S_2 - S_1 = R \ln \frac{V_2}{V_1},$$

де  $R = 2$  кал.

Звідси бачимо, що ентропія моля газу зростає на 2 кал кожного разу, коли об'єм газу ізотермічно збільшується в 2,72 раза. Легко підрахувати, що зростання ентропії одного моля газу на 1 кал відбувається при ізотермічному збільшенні об'єму в 1,65 раза.

§ 246. Ентропія газу як функція  $T$  і  $p$  та як функція  $V$  і  $p$ . В одержаній і розглянутій у попередньому параграфі формулі ентропія газу представлена як функція температури і об'єму:

$$S = C_v \ln T + R \ln V + a. \quad (26)$$

Використавши рівняння Клапейрона, можна перетворити цю формулу так, що вона набуде вигляду:

$$S = f_1(T, p)$$

або ж

$$S = f_2(p, V).$$

Щоб одержати ентропію як функцію  $T$  і  $p$ , треба, очевидно, в написаному вище рівнянні (26) об'єм  $V$  замінити його виразом через  $T$  і  $p$ . За рівнянням Клапейрона:  $V = \frac{RT}{p}$ . Логарифмуючи це відношення  $\frac{RT}{p}$ , дістанемо три члени. Перший з них  $R \ln R$  об'єднаємо з константою  $a$  і позначимо суму їх через  $a_1$ . Другий член  $R \ln T$  сполучимо з першим членом рівняння  $C_v \ln T$ , винесемо за дужки  $\ln T$  і візьмемо до уваги, що  $C_v + R = C_p$ . Отже, знаходимо:

$$S = C_p \ln T - R \ln p + a_1 \quad (27)$$

$$(a_1 = a + R \ln R).$$

Аналогічно дістанемо  $S$  як функцію  $p$  і  $V$ . Для цього у перше з написаних вище рівнянь підставимо замість абсолютної температури  $T$  її вираз із рівняння Клапейрона:  $T = \frac{pV}{R}$ . Логарифмуючи ці відношення, дістанемо три члени. Перший з них:  $C_v \ln p$ . Другий член  $C_v \ln V$  сполучимо з  $R \ln V$ , винесемо за дужки  $\ln V$  і візьмемо до уваги, що  $C_v + R = C_p$ . Третій член  $-C_v \ln R$  об'єднаємо з константою  $a$  і позначимо їх суму через  $a_2$ . Отже, дістанемо:

$$S = C_p \ln p + C_p \ln V + a_2 \quad (28)$$

$$(a_2 = a - C_v \ln R).$$

§ 247. Виведення рівняння Пуассона. Адіабата об'єднує ті стани, для яких ентропія однакова; справді, якщо  $\delta Q = 0$  і процес рівноважний, то з рівняння  $dS = \frac{\delta Q}{T}$  виходить, що  $dS = 0$ , тобто  $S = \text{const}$ .

Знаючи ентропію як функцію параметрів стану, ми легко можемо написати рівняння адиабати; для цього треба тільки у рівнянні  $S = f(p, V)$  вважати, що величина  $S$  залишається незмінною; тоді це рівняння покаже, як змінюється тиск залежно від об'єму при ізентропійному процесі. Ми

переконаємося зараз, що для ідеального газу цей шлях приводить до рівняння Пуассона, яке без виведення було подано в § 235.

Будемо виходити з наведеного наприкінці попереднього параграфу виразу для ентропії ідеального газу (формула 28). Поділимо всі члени цього виразу на  $C_p$ , позначимо відношення теплоємностей  $\frac{C_p}{C_v}$  через  $\gamma$  і пропонуємо<sup>1)</sup> рівняння; тоді дістанемо:

$$pV^\gamma = e^{\frac{s-a_1}{C_v}}$$

Права частина цієї рівності залежить тільки від ентропії  $i$ , отже, при рівноважному адиабатному стиску права, а тому і ліва частини рівності залишаються незмінними:

$$pV^\gamma = \text{const.}$$

Аналогічно з виразів:  $S = f_1(T, p)$  і  $S = f_2(T, V)$ , написаних для ідеального газу (рівняння 27 і 26), можна дістати дві інші форми рівняння Пуассона.

**§ 248. Процеси оборотні і необоротні.** Коротко резюмуючи суть другого принципу термодинаміки, можна сказати, що некомпенсований перехід тепла в роботу неможливий.

З неможливості одного процесу — процесу некомпенсованого переходу тепла в роботу — випливає неможливість безлічі процесів; *неможливі всі ті процеси, складовою частиною яких повинен був би стати некомпенсований перехід тепла в роботу*.

Це спричиняє поділ усіх процесів, які можуть відбуватися в дійсності, на два класи: процеси оборотні і процеси необоротні.

Терміни „оборотний“ і „необоротний“ процеси стосуються виключно процесу, що його зазнає ізольована система в цілому.

Під ізольованою системою ми розуміємо таку сукупність тіл (включаючи механізми, що на них впливають), на яку ніяких зовнішніх енергетичних впливів не роблять, яка ізольована від навколишніх тіл непроникною для тепла оболонкою і повна енергія якої в зв'язку з цим не може ні зростати, ні спадати.

Якщо ізольована система зазнає якогось процесу, який символічно ми позначимо так:

$$A \rightarrow B$$

(із стану  $A$  система переходить у стан  $B$ ), то може бути два і тільки два випадки.

Поперше, може статися, що здійснити зворотний перехід системи з  $B$  в  $A$ , не роблячи при цьому ніяких змін в навколишніх тілах, неможливо через те, що для цього треба було б некомпенсовано перетворити в роботу якусь кількість тепла. В цьому разі процес ( $A \rightarrow B$ ), що його зазнає ізольована система, ми називаємо *необоротним*.

Подруге, може статися, що зворотний перехід системи з  $B$  в  $A$  можливий без будь-яких змін в навколишніх тілах. У цьому разі процес ( $A \rightarrow B$ ), що його зазнає ізольована система, ми називаємо *оборотним*.

Інакше кажучи:

*який завгодно процес, що переводить ізольовану систему із стану  $A$  в стан  $B$ , є процес оборотний, якщо процес, що має єдиним своїм результатом повернення системи із стану  $B$  в  $A$ , можливий;*

*який завгодно процес, що переводить ізольовану систему із стану*

<sup>1)</sup> Нагадаємо, що  $\ln$  є знак натурального логарифма; якщо  $y = \ln x$ , то  $x = e^y$ , де  $e$  — основа натуральних логарифмів ( $e = 2,718\dots$ ).