

Цена 95 коп.

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА

И. В. РАДЧЕНКО

# МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА

И. В. РАДЧЕНКО



И. В. РАДЧЕНКО

# МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»  
ГЛАВНАЯ РЕДАКЦИЯ  
ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ  
МОСКВА 1965

## ОГЛАВЛЕНИЕ

## АННОТАЦИЯ

Учебное пособие по курсу молекулярной физики для вузов. В книге изложены современные представления о природе и свойствах вещества в газообразном, жидком и твердом состояниях. Одна из особенностей книги заключается в том, что многие вопросы рассматриваются в ней как с позиций молекулярно-кинетической теории, так и с термодинамической точки зрения. Более подробно, чем обычно, трактуются разделы о явлениях переноса в газах и жидкостях, структуре и свойствах реальных кристаллов, структуре жидкостей, критическом состоянии, метастабильных состояниях.

Книга предназначена для студентов вузов, но полезна и студентам педагогических институтов и университетов.

Предисловие . . . . .	10
-----------------------	----

## ВВЕДЕНИЕ

1. Предмет и задачи молекулярной физики . . . . .	11
2. Статистический метод . . . . .	11
3. Абстракции, модельные представления и модели в молекулярной физике . . . . .	13
4. Термодинамический метод . . . . .	17
5. Структура газов, жидкостей и твердых тел и молекулярное движение в них . . . . .	18

## ГЛАВА ПЕРВАЯ

## ИДЕАЛЬНЫЙ ГАЗ

1.1. Предварительные сведения . . . . .	20
1.2. Законы идеального газа . . . . .	21
1.3. Молекулярное движение в идеальном газе . . . . .	26
1.4. Понятие о математической вероятности и о среднем значении переменной величины . . . . .	28
1.5. Понятие о статистическом законе распределения . . . . .	31
1.6. Распределение молекул газа по скоростям. Закон Максвелла . . . . .	33
1.7. Средняя квадратичная и средняя скорости молекул . . . . .	36
1.8. Средняя кинетическая энергия молекулы. Распределение энергии по степеням свободы. Молекулярно-кинетическое понимание абсолютной температуры . . . . .	37
1.9. Броуновское движение. Определение числа Авогадро . . . . .	40
1.10. Распределение молекул по объему и флуктуации числа молекул. опыты Сведберга. Флуктуации объема, занятого $N$ молекулами идеального газа, при постоянном $N$ . . . . .	44
1.11. Распределение молекул идеального газа по высоте в однородном поле тяготения . . . . .	48
1.12. опыты Перрена. Экспериментальное определение числа Авогадро . . . . .	52
1.13. Закон Больцмана для распределения частиц по энергиям . . . . .	55
1.14. Экспериментальное определение скоростей молекул. опыт Штерна . . . . .	57
1.15. Экспериментальное изучение распределения молекул по скоростям . . . . .	58
1.16. Молекулярно-кинетический вывод уравнения состояния идеального газа. Основное уравнение кинетической теории газов для давления (Клаузиуса) . . . . .	61
1.17. Теорема вириала Клаузиуса и вывод уравнения состояния идеального газа с помощью этой теоремы . . . . .	65

## ГЛАВА ВТОРАЯ

**ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА В ГАЗАХ**

2.1. Число столкновений и длина свободного пробега молекулы . . .	68
2.2. Зависимость эффективного сечения молекулы от температуры . . .	72
2.3. Теплопроводность газа. Уравнение Фурье . . . . .	73
2.4. Внутреннее трение или вязкость газов. Уравнение Ньютона . . .	76
2.5. Самодиффузия в газах. Уравнение Фика . . . . .	80
2.6. Общая теория процессов переноса в газах . . . . .	82
2.7. Вычисление коэффициентов внутреннего трения, теплопроводности и самодиффузии . . . . .	84
2.8. Концентрационная диффузия газов . . . . .	89
2.9. Термическая диффузия в газах . . . . .	95

## ГЛАВА ТРЕТЬЯ

**ВАКУУМ И ЕГО СВОЙСТВА**

3.1 Вакуум . . . . .	102
3.2. Эффузия разреженного газа . . . . .	104
3.3. Эффект Кнудсена и абсолютный манометр Кнудсена . . . . .	107
3.4. Молекулярное перетекание разреженного газа через капилляр . . .	109
3.5. Радиометрический эффект . . . . .	111
3.6. Скольжение разреженных газов . . . . .	112

## ГЛАВА ЧЕТВЕРТАЯ

**РАБОТА И ТЕПЛОТА.****ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ**

4.1. Термодинамическая система и ее состояние. Термодинамические процессы . . . . .	114
4.2. Стационарное и равновесное состояния термодинамической системы . . . . .	117
4.3. Нестатические и квазистатические процессы . . . . .	118
4.4. Работа при квазистатических процессах . . . . .	120
4.5. Вычисление работы при квазистатических процессах . . . . .	123
4.6. Примеры работы при нестатических изменениях состояния . . . . .	124
4.7. Теплообмен при квазистатических и нестатических изменениях состояния . . . . .	125
4.8. Принцип эквивалентности между теплотой и работой . . . . .	126
4.9. Внутренняя энергия термодинамической системы. Первое начало термодинамики . . . . .	128
4.10. Работа при адиабатическом процессе и внутренняя энергия термодинамической системы . . . . .	131

## ГЛАВА ПЯТАЯ

**ТЕПЛОЕМКОСТИ ГАЗОВ**

5.1. Теплоемкость как свойство системы. Единицы теплоемкости . . .	133
5.2. Распределение энергии по степеням свободы молекул и средняя энергия молекулы идеального газа . . . . .	134
5.3. Внутренняя энергия идеального газа . . . . .	135
5.4. Разность между удельными молярными теплоемкостями идеального газа при постоянном давлении и при постоянном объеме . . . . .	136
5.5. Вычисление удельных молярных теплоемкостей идеального газа . . . . .	138
5.6. Зависимость теплоемкости газов при постоянном объеме от температуры . . . . .	140
5.7. Понятие о квантовой теории теплоемкости газов . . . . .	142

5.8. Адиабатический процесс в идеальном газе . . . . .	147
5.9. Скорость звука в газах. Дисперсия скорости звука . . . . .	149
5.10. Поглощение звука в газах . . . . .	154

## ГЛАВА ШЕСТАЯ

**ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ**

6.1. Тепловые и холодильные машины и формулировки второго начала термодинамики . . . . .	156
6.2. Обратимые и необратимые процессы . . . . .	160
6.3. Цикл Карно . . . . .	162
6.4. Термодинамический коэффициент полезного действия цикла Карно с идеальным газом . . . . .	164
6.5. Теорема Карно и следствия из нее . . . . .	165
6.6. Теорема Клаузиуса . . . . .	168
6.7. Энтропия и математическое выражение второго начала термодинамики для квазистатических процессов . . . . .	170
6.8. Изменение энтропии при квазистатических процессах . . . . .	172
6.9. Изменение энтропии в адиабатических системах и направление термодинамических процессов в изолированной системе . . . . .	175
6.10. Второе начало термодинамики для нестатических процессов и основное уравнение термодинамики . . . . .	177
6.11. Понятие о макрораспределении, микрораспределении и способе подсчета числа микрораспределений . . . . .	179
6.12. Зависимость числа микросостояний молекул идеального газа от объема газа . . . . .	180
6.13. Макросостояние и число микросостояний молекул идеального газа, находящегося в термодинамическом равновесии . . . . .	182
6.14. Статистическое определение энтропии . . . . .	183
6.15. Границы применимости второго начала термодинамики и несостоятельность «теории» тепловой смерти вселенной . . . . .	185

## ГЛАВА СЕДЬМАЯ

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ**

7.1. Метод циклов . . . . .	190
7.2. Характеристические функции. Уравнения Максвелла. Уравнения Гиббса-Гельмгольца . . . . .	192
7.3. Мнемонический квадрат для построения основных термодинамических уравнений . . . . .	198
7.4. Физический смысл характеристических функций $F$ , $H$ и $G$ . . . . .	202
7.5. Вывод уравнения Клапейрона—Клаузиуса с помощью основных термодинамических соотношений . . . . .	207
7.6. Теплоемкости $\bar{C}_p$ и $\bar{C}_v$ . Первое и второе $T dS$ -уравнения. Разность $\bar{C}_p - \bar{C}_v$ и отношение $\bar{C}_p/\bar{C}_v$ . . . . .	208
7.7. Температурные коэффициенты объемного расширения и давления. Коэффициенты сжимаемости. Разность $\bar{C}_p - \bar{C}_v$ и отношение $C_p/C_v$ . . . . .	211
7.8. Химический потенциал . . . . .	214

## ГЛАВА ВОСЬМАЯ

**РЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ**

8.1. Отклонения поведения реальных газов от законов идеального. Температура Войля . . . . .	216
8.2. Природа межмолекулярных взаимодействий в газах . . . . .	219



8.3. Уравнение Ван дер Ваальса . . . . .	225
8.4. Физический смысл постоянных $a$ и $b$ в уравнении Ван дер Ваальса . . . . .	229
8.5. Изотермы Ван дер Ваальса. Критическая точка . . . . .	233
8.6. Внутренняя энергия газа . . . . .	236
8.7. Адиабатическое расширение газа без совершения внешней работы. Коэффициент Джоуля для газов . . . . .	237
8.8. Опыт Джоуля . . . . .	240
8.9. Изотермический метод измерения коэффициента Джоуля . . . . .	242
8.10. Эффект Джоуля—Томсона. Коэффициент Джоуля—Томсона . . . . .	243
8.11. Точка инверсии эффекта Джоуля—Томсона . . . . .	246
8.12. Вычисление коэффициентов Джоуля—Томсона . . . . .	248

#### ГЛАВА ДЕВЯТАЯ

### ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВНЕШНЕЙ ФОРМЫ КРИСТАЛЛОВ И ПРОСТРАНСТВЕННЫЕ РЕШЕТКИ

9.1. Закономерности внешней формы кристаллов . . . . .	251
9.2. Двухмерная решетка. Пространственная решетка . . . . .	253
9.3. Построение и описание решеток . . . . .	255
9.4. Пространственная решетка и кристаллическая структура . . . . .	256
9.5. Операции симметрии и элементы симметрии. Точечная группа . . . . .	257
9.6. Классификация пространственных решеток Бравэ . . . . .	262
9.7. Индексы кристаллографических плоскостей и индексы направлений . . . . .	263
9.8. Плотность упаковки точек решетки на кристаллографических плоскостях . . . . .	266
9.9. Определение числа точек, которые входят в одну ячейку решетки. Выбор элементарной ячейки . . . . .	267
9.10. Вычисление периода решетки . . . . .	269

#### ГЛАВА ДЕСЯТАЯ

### СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ТЕЛ

10.1. Классификация кристаллов по роду частиц, из которых построен кристалл . . . . .	271
10.2. Некоторые кристаллические структуры . . . . .	272
10.3. Плотнупакованные кристаллические структуры . . . . .	274
10.4. Полиморфизм . . . . .	278
10.5. Анизотропия кристаллов . . . . .	282
10.6. Симметрия физических свойств кристаллов . . . . .	284

#### ГЛАВА ОДИННАДЦАТАЯ

### СТРУКТУРА РЕАЛЬНЫХ КРИСТАЛЛОВ И ДИФФУЗИЯ В НИХ

11.1. Перемещение атомов в твердых телах . . . . .	286
11.2. Точечные дефекты в структуре кристаллов . . . . .	287
11.3. Линейные дефекты в структуре кристаллов . . . . .	290
11.4. Атомные механизмы диффузии в металлах . . . . .	295
11.5. Законы Фика . . . . .	296
11.6. Коэффициенты диффузии и энергия активации диффузии . . . . .	298
11.7. Методы экспериментального определения коэффициентов диффузии в металлах. Эффект Киркендала . . . . .	300
11.8. Поверхностная диффузия . . . . .	302

#### ГЛАВА ДВЕНАДЦАТАЯ

### МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ

12.1. Упругие и пластические деформации . . . . .	304
12.2. Механизм упругой и пластической деформации твердого тела . . . . .	305
12.3. Деформация сдвига под действием приложенной к кристаллу растягивающей силы . . . . .	308
12.4. Скольжение при пластической деформации монокристаллов . . . . .	309
12.5. Скольжение в плотноупакованных кристаллических структурах . . . . .	309
12.6. Прimitивная модель скольжения при деформации монокристаллов и ее недостатки. Пластичность монокристаллов с точки зрения теории дислокаций . . . . .	312
12.7. Источник Франка—Рида . . . . .	317
12.8. Упрочнение при самоторможении скольжения . . . . .	319

#### ГЛАВА ТРИНАДЦАТАЯ

### ТЕПЛОЕМКОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

13.1. Закон Дюлонга и Пти . . . . .	321
13.2. Разность между теплоемкостями твердого тела при постоянном давлении и при постоянном объеме . . . . .	322
13.3. Классическая теория теплоемкости одноатомных твердых тел . . . . .	324
13.4. Квантовая теория (Эйнштейна) теплоемкости одноатомных твердых тел . . . . .	325
13.5. Квантовая теория теплоемкости твердых тел Дебая и Борна . . . . .	330
13.6. Важность изучения теплоемкости твердых тел . . . . .	334

#### ГЛАВА ЧЕТЫРНАДЦАТАЯ

### СТРУКТУРА ЖИДКОСТЕЙ И АМОРФНЫХ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

14.1. Сходство между жидким и кристаллическим состояниями вблизи температуры кристаллизации . . . . .	336
14.2. Модель жидкости . . . . .	338
14.3. Функция радиального распределения. Ближний и дальний порядки. Молекулярно-кинетическая характеристика жидкого состояния . . . . .	341
14.4. Основы рентгеновского метода изучения структуры жидкости . . . . .	346
14.5. Твердые аморфные тела . . . . .	347

#### ГЛАВА ПЯТНАДЦАТАЯ

### ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА В ЖИДКОСТЯХ. ВНУТРЕННЕЕ ТРЕНИЕ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

15.1. Молекулярное движение в жидкости . . . . .	351
15.2. Зависимость коэффициента диффузии в жидкости от длины скачка молекулы и от температуры . . . . .	352
15.3. Связь между коэффициентом диффузии и броуновским смещением частицы в жидкости . . . . .	353
15.4. Молекулярно-кинетическая теория внутреннего трения в жидкостях . . . . .	359
15.5. Неньютоновские жидкости . . . . .	363
15.6. Упруговязкие жидкости . . . . .	365
15.7. Внутреннее трение в твердых телах . . . . .	369

## ГЛАВА ШЕСТНАДЦАТАЯ

## ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

16.1. Поверхностная энергия и коэффициент поверхностного натяжения. Переходный слой жидкость—пар . . . . .	376
16.2. Краевой угол. Смачивание и несмачивание . . . . .	380
16.3. Изменение свободной поверхностной энергии как мера смачивания. Избирательное смачивание . . . . .	383
16.4. Адгезия и когезия . . . . .	385
16.5. Добавочное когезионное давление, обусловленное кривизной поверхности жидкости . . . . .	387
16.6. Капиллярные явления . . . . .	389
16.7. Раскливающее действие. Опыты Дерягина и Ребиндера . . . . .	390
16.8. Поверхностная энергия кристаллов. Принцип Кюри—Вульфа . . . . .	392

## ГЛАВА СЕМНАДЦАТАЯ

## РАВНОВЕСИЕ ФАЗ

17.1. Молекулярная картина испарения. Теплота испарения . . . . .	396
17.2. Равновесие пара и жидкости. Давление насыщенного пара . . . . .	397
17.3. Скорость испарения жидкости . . . . .	401
17.4. Зависимость равновесного давления пара от кривизны поверхности жидкости, с которой пар соприкасается . . . . .	403
17.5. Равновесие фаз . . . . .	405
17.6. Фазовые переходы первого и второго рода. Уравнение Клапейрона—Клаузиуса. Уравнения Эренфеста . . . . .	409

## ГЛАВА ВОСЕМНАДЦАТАЯ

## КРИТИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА

18.1. Открытие критической температуры . . . . .	415
18.2. Опыты Эндрюса. Непрерывность газообразного и жидкого состояний вещества . . . . .	416
18.3. Способы определения критической точки . . . . .	419
18.4. Свойства вещества в критическом состоянии . . . . .	422
18.5. Приведенные параметры состояния и теорема о соответственных состояниях. Температура Бойля . . . . .	427
18.6. Связь физических свойств жидкости с критическими параметрами . . . . .	429

## ГЛАВА ДЕВЯТНАДЦАТАЯ

## МЕТАСТАБИЛЬНЫЕ СОСТОЯНИЯ

19.1. Явления вторжения . . . . .	434
19.2. Образование капель в паре . . . . .	437
19.3. Работа образования зародыша новой фазы внутри старой . . . . .	439
19.4. Устойчивость метастабильного состояния . . . . .	440
19.5. Образование пузырей пара внутри жидкости и на подложке . . . . .	442
19.6. Сопоставление изотерм Ван дер Ваальса с экспериментальными . . . . .	447
19.7. Кипение . . . . .	448
19.8. Переохлаждение жидкостей . . . . .	452
19.9. Переохлаждение металлов . . . . .	454
19.10. Зависимость переохлаждения от предшествующего перегрева . . . . .	455

## ГЛАВА ДВАДЦАТАЯ

## ВЗАИМНЫЕ ПЕРЕХОДЫ ГАЗ — КРИСТАЛЛ — ЖИДКОСТЬ И ЯВЛЕНИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ КРИСТАЛЛА

20.1. Испарение с поверхности кристалла . . . . .	458
20.2. Рост кристаллов в паре или растворе . . . . .	460
20.3. Кристаллизация из расплава . . . . .	465
20.4. Кристаллизация самопроизвольная и на примесях . . . . .	466
20.5. Скорость образования центров кристаллизации и скорость роста кристалла . . . . .	467
20.6. Признаки спонтанной кристаллизации. Классификация жидкостей по их способности к переохлаждению . . . . .	470
Алфавитный указатель . . . . .	472

## ПРЕДИСЛОВИЕ

При составлении этой книги автор стремился полнее и по-новому изложить вопросы, которые обычно рассматриваются в молекулярной физике. Кроме того, в книге есть много нового материала, в чем читатель сам может убедиться, перелистав книгу или просмотрев ее оглавление.

С огромной благодарностью я вспоминаю здесь Б. Н. Финкельштейна за его весьма благожелательное отношение к этой книге еще тогда, когда она только рождалась. Большую пользу принесли мне и критические замечания рецензента М. П. Шаскольской. Рукопись была просмотрена Ю. А. Криштал. Ей я признателен за замечания и особенно за то, что она по моей просьбе написала для этой книги раздел о внутреннем трении в твердых телах.

*И. Радченко*

Днепропетровск,  
июнь 1965 года

## ВВЕДЕНИЕ

### 1. Предмет и задачи молекулярной физики

В молекулярной физике изучаются следующие вопросы:

- 1) молекулярное строение газов, жидкостей и твердых тел;
- 2) явления в газах, жидкостях и твердых телах, обусловленные молекулярным движением;
- 3) процессы, возникающие в веществе при внешних воздействиях — механических, термических и др.
- 4) процессы перехода из одного агрегатного состояния в другое;
- 5) явления на границах между веществами в различных агрегатных состояниях.

Задача молекулярной физики состоит в том, чтобы на основе представлений о молекулярном движении объяснить физические свойства вещества в газообразном, жидком и твердом состояниях, явления перехода из одного состояния в другое, а также физические процессы, происходящие в веществе при внешних воздействиях.

### 2. Статистический метод

Молекулярная физика изучает явления, которые составляют результат совокупного действия огромного числа частиц. Приведем пример. Молекулярная физика утверждает, что давление газа на стенку сосуда есть результат ударов молекул. Но чем объяснить, что давление газа на любой не слишком малый участок стенки одинаково? Равенство давления газа по всем направлениям возникает само собой как результат хаотичности движения молекул, и возможно оно только тогда, когда у нас имеется огромное множество молекул.

В связи с этим напомним, что число молекул в  $1 \text{ см}^3$  газа при нормальных условиях равно  $2,7 \cdot 10^{19}$ . Это — число Лошмидта, определенное еще в 1865 году. Представление о числе Лошмидта можно составить с помощью следующих сопоставлений.

Если из сосуда, объем которого равен  $1 \text{ см}^3$ , будет ежесекундно вылетать по одному миллиону молекул, то, пока они все вылетят, пройдет около миллиона лет.

Если воздушным насосом откачать воздух, находящийся в сосуде, до давления  $10^{-9} \text{ атм}$ , то в каждом кубическом сантиметре газа все еще останется несколько миллиардов молекул.

Массовые явления, т. е. явления, в которых принимает участие огромное число частиц, подчиняются законам больших чисел или, иначе, законам статистики.

В основе статистического метода применительно к молекулярной физике лежат следующие утверждения.

1. Совокупность огромного множества молекул имеет такие свойства, каких нет у каждой молекулы в отдельности. Например, свойствами совокупности, или коллектива, молекул являются давление, температура, теплопроводность, вязкость. Нельзя говорить о температуре, теплопроводности или вязкости одной молекулы.

Таким образом, хотя поведение каждой молекулы в отдельности подчиняется законам механики, движение совокупности огромного числа молекул есть новая форма движения, качественно отличающаяся от механической.

Наличие в коллективе молекул таких свойств, каких нет у каждой молекулы в отдельности, является конкретным проявлением закона материалистической диалектики о возникновении нового качества в результате количественных изменений.

2. Существует определенная количественная связь между свойствами коллектива молекул и средними значениями тех физических величин, которые характеризуют поведение и свойства каждой молекулы. Например, средняя кинетическая энергия молекулы газа пропорциональна его абсолютной температуре, являющейся свойством коллектива молекул.

3. Свойства коллектива молекул являются макроскопическими свойствами, свойства каждой молекулы в отдельности — микроскопическими. Для установления связи между макроскопическими свойствами вещества и микроскопическими свойствами, например, между давлением газа и скоростями молекул, не нужно знать положения и скорости всех молекул в каждый момент времени. Достаточно знать, каково вероятное число молекул, содержащихся в данном малом (но не слишком малом) мысленно выделенном объеме, и какова вероятность того, что скорости молекул лежат в том или ином малом (но опять не слишком узком) интервале скоростей. Заметим, что мысленно выделенный объем мы считаем слишком малым, если в него входит так мало молекул, что законы статистики уже неприменимы, т. е. когда нет оснований пользоваться средними числами.

4. Статистика оперирует со средними значениями тех величин, которые характеризуют поведение и свойства каждой молекулы в отдельности. Поэтому ни направление движения, ни величина скорости каждой молекулы, ни число молекул в каждом малом объеме не играют роли при вычислении какой-либо макроскопической величины. Важны только средние значения этих величин. Например, при вычислении давления газа на стенку не нужно знать точно, сколько молекул движется в данном направлении. Совершенно достаточно исходить из утверждения, что с учетом огромной величины числа молекул и неупорядоченности их движения при отсутствии внешних воздействий нет оснований выделять какое-либо направление как преимущественное. В среднем по данному направлению в любой момент времени движется столько же молекул, сколько и по произвольно взятому другому направлению, т. е. все направления движения молекул газа равновероятны.

Пользование средними величинами в молекулярной физике обусловлено не тем, что мы не можем следить за движением каждой молекулы в отдельности (хотя это в действительности так и есть), а тем, что совокупность огромного числа молекул имеет новые свойства, каких нет у отдельных молекул, и подчиняется она новым законам, а именно, законам статистики.

### 3. Абстракции, модельные представления и модели в молекулярной физике

Молекулярная физика широко пользуется абстракциями, модельными представлениями и моделями.

1. *Абстракции.* Теперь известно, что каждый атом — это целый мир с необычными для нас видами движений частиц, которые его составляют (протонов, нейтронов, электронов). Эта необычность проявляется, например, в том, что к частицам, из которых состоят атомы, неприменимы законы механики Ньютона. Однако при изучении тех свойств вещества, которые рассматриваются в молекулярной физике, обычно нет необходимости учитывать внутреннее строение атома. Атомы и молекулы (или ионы) принимаются здесь за основные строительные элементы («кирпичи»), из которых построено вещество. И подобно тому, как при постройке кирпичного дома строители не интересуются, из каких частиц состоит кирпич и как эти частицы соединяются друг с другом, а интересуются качеством кирпича как целого, так и при изучении свойств вещества в различных агрегатных состояниях нам обычно не нужно знать, из каких частиц и как построены атомы и молекулы. Эта мысль подтверждается хотя бы тем, что классическая молекулярно-кинетическая теория газов (основоположниками которой были Клаузиус, Максвелл, Больцман) достигла своего расцвета в XIX веке, т. е. еще

в тот период времени, когда о строении атома ничего не было известно.

Однако внутреннее строение молекул и атомов можно не учитывать только в простейшей кинетической теории и совершенно необходимо учитывать в строгой теории, в особенности же в при-

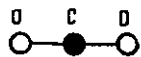


Рис. 1.

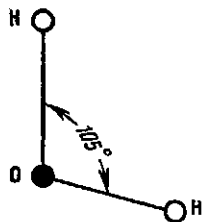


Рис. 2.

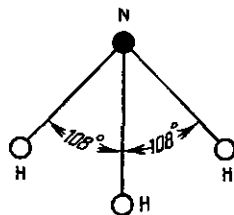


Рис. 3.

менении к газам при низких температурах и к конденсированному (твердому или жидкому) состоянию вещества.

Молекулы имеют определенную форму, которая зависит от способа размещения в молекуле частиц, из которых она построена.

Приведем несколько примеров.

Молекула углекислого газа имеет прямолинейную форму (рис. 1).

Такой же формой обладают молекулы  $\text{CS}_2$ ,  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{HCN}$  и др. Молекулам воды присуща треугольная форма (рис. 2). Угол между направлениями сил связи в ней равен  $105^\circ$ . Таково же строение молекулы  $\text{H}_2\text{S}$ , но угол равен  $92^\circ$ . Молекула  $\text{NH}_3$  имеет вид пирамиды (рис. 3): в вершине пирамиды находится атом азота, а углы между направлениями сил связи все одинаковы и равны  $108^\circ$ . Аналогичное строение имеет молекула  $\text{PbBr}_3$ , но углы между связями для нее равны  $100^\circ$ . У молекулы  $\text{CCl}_4$  от атома углерода идут 4 связи в направлениях, образующих друг с другом угол  $109^\circ 28'$  (рис. 4).

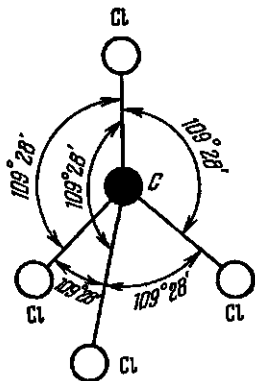


Рис. 4.

Итак, форма молекул бывает различная. Однако в молекулярной физике молекулы часто считаются шарообразными.

Между молекулами газов действуют как силы притяжения, так и силы отталкивания. Однако в молекулярной физике не всегда принимают во внимание оба рода сил: иногда только один — силы притяжения или силы отталкивания, а иногда межмолекулярными силами вообще пренебрегают, в зависимости от поставленной задачи или от степени приближения.

Таким образом, при теоретическом рассмотрении свойств вещества иногда абстрагируются от тех или иных свойств молекул, из которых состоит вещество: абстрагируются от сложного строения атомов и молекул, принимая их за простые, неделимые частицы, от формы молекул, считая ее шарообразной, от сил взаимодействия между молекулами.

В зависимости от характера исследуемых вопросов степень абстракции меняется. Например, при теоретическом выводе уравнения состояния идеального газа представляют себе, что газ состоит из молекул, которые сами не имеют объема и не взаимодействуют друг с другом. Однако, изучая реальные газы, учитывают и объем молекул, и силы межмолекулярного взаимодействия.

Обычно допускают, что молекулы имеют форму шара, независимо от того, сколько атомов их образует и как они построены. Иногда же необходимо принимать во внимание структуру молекулы. Например, при изучении теплоемкостей двухатомных газов молекулы представляют себе в виде гантелей.

2. *Модельные представления.* Молекулярная физика широко пользуется модельными представлениями, воплощая рассматриваемые явления и процессы в хорошо знакомые нам образы.

Приступая, например, к расчету давления газа на стенку, мысленно представляют себе, как молекула, ударившись с разгону о стенку, отскакивает от нее подобно упругому мячику.

Говоря о явлениях конденсации, в своем воображении рисуют картину, как молекула пара, двигаясь у поверхности жидкости, настолько близко подходит к этой поверхности, что попадает в сферу действия молекул жидкости, затягивающих ее в жидкость.

Мысленным взором мы видим, как при кристаллизации из пара или раствора молекулы, совершив «посадку» на поверхности кристалла и встретившись там с другими молекулами, блуждающими по поверхности или уже закрепившимися на определенных местах, присоединяются к ним, образуя колонии, в которых все молекулы размещены некоторым закономерным образом.

Рассматривая процесс пластической деформации кристалла, мы представляем себе, как один слой кристалла скользит по другому под действием внешней силы, как при этом от слоев отламываются куски и, застревая в трещинах, тормозят движение слоев.

3. *Модели.* Вместо мысленных опытов нередко производятся действительные опыты с какими-нибудь частицами. Так, молекулы заменяются дробинками, зернышками, стальными или фарфоровыми шариками, и на них производятся модельные опыты. И хотя эти частицы по своим размерам во много миллионов раз превосходят изображаемые ими молекулы, все же на основе наблюдений за их поведением можно составить себе определенное представление

о действительных явлениях, которые происходят в системах, состоящих из молекул.

Каждому состоянию вещества соответствует определенная молекулярно-механическая модель, упрощенно изображающая строение вещества.

Наиболее существенной чертой газа является неупорядоченность, хаотичность движения молекул. Моделью газа, отражающей эту особенность, может быть совокупность множества шариков, находящихся в сосуде, который непрерывно встряхивают, отчего шарики неупорядоченно движутся, сталкиваясь друг с другом и со стенками сосуда.

Простейшей моделью жидкости являются шарики или зернышки, размещенные на плоскости. Именно на этой модели впервые было составлено отчетливое представление о ближнем порядке в жидкостях (Дебай, Принс и др.). Моделью жидкости, в которой учитываются межмолекулярные силы, могут служить, например, намагниченные шарики, расположенные на стеклянной пластинке или насыпанные в ящик.

В кристаллах на первый план выступает упорядоченность в размещении образующих его частиц. Поэтому моделью кристалла может быть постройка из шариков или кубиков с их размещением тем или иным закономерным образом. Некоторые особенности строения реального кристалла (дислокации) были детально изучены на моделях из стальных шариков, уложенных на плоскости (модель Регеля), или из мыльных пузырей, плавающих на поверхности воды (модель Ломера — Брэгга).

Из всего вышесказанного следует, что образы молекулярной физики отличаются большой наглядностью. Однако, стремясь к наибольшей наглядности и пользуясь модельными представлениями как методом научного исследования и одним из способов глубокого проникновения в сущность явлений и запоминания основных закономерностей, нужно учитывать ограниченность моделей и модельных представлений и соблюдать большую осторожность, чтобы по аналогии не привнести в исследуемое явление или процесс совершенно несвойственных им характеристик.

Создавая те или иные абстракции, воплощая их в наглядные образы, молекулярная физика никогда не отрывается от действительности. Ее исходным пунктом обычно является опыт. Чтобы установить допустимую степень абстракции, производится тщательный и глубокий анализ того, какие стороны изучаемого явления или процесса являются в данном случае наиболее существенными, а какие играют второстепенную роль. На основе созданных таким образом представлений молекулярная физика с помощью основных физических законов и математики теоретически устанавливает

взаимосвязь между различными свойствами вещества, закономерности процессов и т. д.

Так, на основе представлений об идеальном газе как о совокупности двигающихся хаотически упругих шариков выводится основное уравнение кинетической теории газов, из которого как следствия вытекают экспериментальные газовые законы (Бойля—Мариотта, Гей-Люссака, Шарля, Авогадро, Дальтона).

В некоторых случаях модельные представления и модельные опыты предшествуют наблюдению действительных явлений. Так было, например, с открытием дислокаций в кристаллах. Сначала дислокации были только теоретическим представлением, затем они были изучены на моделях из шариков и мыльных пузырей и, наконец, подтверждены рентгенографическими, электронографическими и другими наблюдениями над кристаллами.

Сопоставляя полученные теоретически результаты с опытными данными, молекулярная физика, с одной стороны, проверяет правильность своих представлений, их соответствие объективной действительности и, с другой стороны, добивается более глубокого проникновения в сущность физических явлений и закономерностей, открывая такие стороны явлений или особенности процессов, которые без теории оставались бы незамеченными.

#### 4. Термодинамический метод

Метод молекулярно-кинетической теории является одним из методов изучения свойств вещества в газообразном, жидком и твердом состояниях, а также взаимных переходов из одного состояния в другое.

Свойства идеального и реального газов, упругость и сжимаемость, теплоемкость, адсорбция и диффузия, поведение вещества под действием давления и температуры, испарение и конденсация, плавление и кристаллизация могут изучаться также и термодинамическим методом.

В основе термодинамики лежат первое и второе начала — наиболее общие и неопровержимые истины, установленные в результате обобщения опытных данных. Из этих истин с помощью математики и логических рассуждений делаются выводы о свойствах изучаемых систем при определенных условиях и о процессах, происходящих в системах при изменении этих условий. Эти выводы так же неопровержимы, как и положенные в основу термодинамики истины. В этом сила термодинамического метода.

Область применения термодинамики значительно шире, чем молекулярно-кинетической теории. Законы термодинамики можно применять также к процессам в гальванических элементах, к электрическому разряду, магнитным явлениям, процессам теплового

излучения, радиоактивному распаду, процессам развития звезд и т. д. Вообще нет такой области физики и химии, в которой нельзя было бы пользоваться термодинамическим методом. Более того, некоторые науки, например физическая химия, достигли современного уровня развития только на основе термодинамики.

Вместе с тем термодинамический метод в известном смысле ограничен. Термодинамика ничего не говорит о микроскопическом строении вещества, о «механизме» явлений, а только устанавливает связи между макроскопическими свойствами вещества. Так, термодинамика утверждает, что повышение давления понижает температуру плавления льда, так как удельный объем льда больше удельного объема воды. При этом термодинамика устанавливает количественную зависимость температуры плавления от давления. Но термодинамика не может объяснить нам, почему удельный объем льда больше удельного объема воды. Объяснить это может только молекулярно-кинетическая теория, которая устанавливает связь между свойствами вещества и особенностями его структуры. Таким образом, молекулярная физика и термодинамика дополняют друг друга.

Взаимосвязь термодинамики, молекулярно-кинетической теории и статистической физики привела в наши дни к возникновению новой науки — статистической термодинамики.

## **5. Структура газов, жидкостей и твердых тел и молекулярное движение в них**

Газообразные, твердые и жидкие тела имеют разную структуру и неодинаковый характер молекулярного движения в них. Причина этого состоит в том, что структура вещества и характер молекулярного движения в нем определяются силами межмолекулярного взаимодействия, а силы взаимодействия быстро убывают с увеличением межмолекулярных расстояний.

В газах среднее расстояние между молекулами во много раз больше размеров самих молекул. Межмолекулярные силы сцепления на таких расстояниях слабы, и молекулы движутся почти независимо друг от друга, меняя направление движения при столкновениях между собой или со стенками сосуда.

В кристаллах расстояния между молекулами значительно меньше, чем в газах, а межмолекулярные взаимодействия сильнее. Поэтому характер молекулярного движения в кристаллах совершенно иной. В кристаллах молекулы, атомы или ионы (в зависимости от природы вещества) переходят с места на место сравнительно редко, колеблясь большую часть времени около некоторых неподвижных положений равновесия, или узлов. Эти узлы распределены в

пространстве тем или иным закономерным образом, который определяется характером межмолекулярных взаимодействий.

Повышение температуры кристалла приводит к увеличению амплитуды колебаний составляющих его частиц, к увеличению расстояния между узлами (расширение тела при нагревании) и, следовательно, к ослаблению сил сцепления. От этого случаи оставления частицами своего узла становятся все более частыми, и при некоторой температуре, называемой точкой плавления, исчезает упорядоченность в размещении центров колебаний, решетка разрушается и кристалл плавится.

Газы и кристаллы резко отличаются друг от друга своей структурой и характером молекулярного движения. Для газов типична хаотичность, а для кристаллов — упорядоченность. В этом смысле газы и кристаллы противоположны друг другу.

В жидкостях же сочетаются свойства, типичные для газов, со свойствами, типичными для кристаллов.

Молекулы жидкости не так прочно связаны друг с другом, как молекулы кристалла, но и не так свободны, как молекулы газов; молекулы жидкости колеблются, подобно молекулам кристаллов, но положения равновесия, около которых совершаются колебания, не остаются неподвижными, как в кристаллах, а непрерывно меняются.

Таковы в самых общих чертах особенности молекулярного движения в различных агрегатных состояниях вещества. Обо всем этом подробно рассказывается в этой книге.



1.1. Предварительные сведения

Состояние вещества характеризуется совокупностью величин, называемых параметрами состояния. В простейших случаях параметрами состояния являются давление  $p$ , удельный (молярный или киломолярный) объем  $\tilde{V}$  и абсолютная температура  $T$ .

Уравнение, связывающее  $p$ ,  $\tilde{V}$  и  $T$ , называют уравнением состояния (см. § 4.1).

Удельным объемом называется объем единичной массы вещества. Это есть величина, обратная плотности  $\rho$ , т. е.

$$v = \frac{V}{m} = \frac{1}{\rho}.$$

В системе СИ удельный объем выражают в единицах  $\text{м}^3/\text{кг}$ .

Молярным объемом  $\tilde{V}$  называется объем одного моля вещества; следовательно,

$$\tilde{V} = \frac{V}{\nu},$$

где  $\nu$ —число молей.

Моль (грамм-молекула) есть масса вещества в граммах, численно равная его относительной молекулярной массе.

Давлением  $p$  называется величина, равная пределу отношения нормальной составляющей силы  $F_n$  к площади  $S$ , на которую действует эта сила. Следовательно,

$$p = \lim \frac{F_n}{S} = \left( \frac{\partial F}{\partial S} \right)_n.$$

При равномерном распределении силы

$$p = \frac{F_n}{S}.$$

Единица давления в системе СИ—ньютон на квадратный метр ( $\text{н}/\text{м}^2$ ), т. е. такое равномерно распределенное давление, при котором на площадь  $1 \text{ м}^2$  действует нормальная к поверхности сила, равная  $1 \text{ н}$ . Эта единица очень мала и пользоваться ею на прак-

тике неудобно. Удобнее употреблять внесистемную единицу  $1 \text{ бар}$ , равную  $10^5 \text{ н}/\text{м}^2$ ; он приблизительно равен физической атмосфере ( $\text{ат.м}$ ):

$$1 \text{ ат.м} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ н}/\text{м}^2 = 1,013 \text{ бар};$$

$$1 \text{ н}/\text{м}^2 = 10 \text{ дин}/\text{см}^2 = 9,87 \cdot 10^{-6} \text{ ат.м} = 7,50 \cdot 10^{-3} \text{ мм рт. ст.}$$

Давление, равное  $1 \text{ мм рт. ст.}$ , называется *торр*.

Если давление равно  $1 \text{ н}/\text{м}^2$ , а объем  $1 \text{ м}^3$ , то произведение давления на объем равно одному джоулю, т. е.  $1 \text{ н}/\text{м}^2 \cdot 1 \text{ м}^3 = 1 \text{ дж}$ .

1.2. Законы идеального газа

Одним из уравнений состояния газа для частного случая, когда температура постоянна, является следующее уравнение, выражающее закон Бойля—Мариотта:

$$pV = C \quad (m = \text{const}, T = \text{const}).$$

Если изменять объем данной массы  $m$  газа, поддерживая температуру  $T$  постоянной, то давление изменяется так, что произведение давления на объем остается постоянной величиной  $C$ . Эта постоянная  $C$  зависит от массы газа  $m$  и температуры  $T$ .

Короче, закон Бойля—Мариотта формулируется следующим образом.

Произведение давления газа на объем при постоянной температуре есть величина постоянная, которая зависит от массы газа и от температуры.

На рис. 1.1 закон Бойля—Мариотта изображен графически для нескольких температур. По оси абсцисс отложен объем  $V$ , а по оси ординат—давление  $p$ .

Кривая, изображающая зависимость между физическими величинами, которые характеризуют свойства вещества при постоянной температуре, называется *изотермой*.

Изотермы, изображающие зависимость  $p$  от  $V$  для газа, который подчиняется закону Бойля—Мариотта, представляют собой гиперболы, располагающиеся на графике тем выше, чем выше температура.

Газы не строго подчиняются закону Бойля—Мариотта. Это проявляется в том, что кривые, изображающие зависимость давления газа от объема при постоянной температуре, отличаются от гипербол. Но если отклонения невелики, то отличие от гипербол трудно

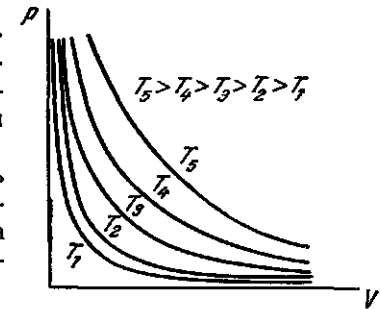


Рис. 1.1.

заметить. Легче обнаружить отклонения от закона Бойля—Мариотта, если воспользоваться иным изображением зависимости давления газа от объема, а именно, откладывать по оси абсцисс давление, а по оси ординат—произведение давления на объем.

Возьмем по  $\nu$  киломолей водорода, азота и кислорода. Построим для них по опытным данным график зависимости отношения  $pV/\nu$  от  $p$  для небольших давлений (0—40 бар) при трех значениях температуры (рис. 1.2). Если закон Бойля—Мариотта соблюдается ( $pV/\nu = \text{const}$ ), то эта зависимость должна изображаться горизонтальной прямой, параллельной оси  $p$ . Как видно из рис. 1.2, б, для

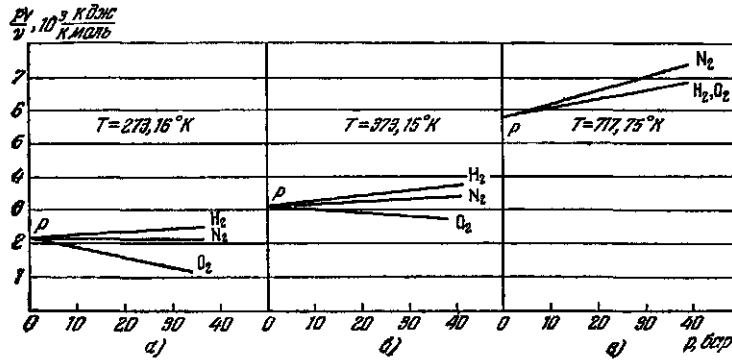


Рис. 1.2.

всех трех газов получаются прямые линии, но при температуре 373,15° К (температура кипения воды под давлением 1 атм) только для кислорода прямая  $pV/\nu$  приблизительно параллельна оси  $p$ . Таким образом, при этой температуре (если давление не превышает 40 бар) закон Бойля—Мариотта справедлив только для кислорода, тогда как для водорода и азота наблюдаются отклонения от этого закона.

Рассмотрим теперь аналогичную зависимость для тех же газов при температуре 273,16° К (тройная точка воды; см. § 17.5). Здесь мы обнаружим, что почти горизонтально идет линия азота, тогда как линия кислорода наклонна. Таким образом, при  $T = 273,16^\circ \text{К}$  закон Бойля—Мариотта справедлив для азота, но не соблюдается для кислорода.

При сопоставлении друг с другом рис. 1.2, а и рис. 1.2, б с рис. 1.2, в для 717,75° К выясняется, что для одного и того же газа, например кислорода, величина отношения  $pV/\nu$  может при повышении давления возрастать, уменьшаться или оставаться постоянной в зависимости от температуры. Впоследствии (§ 8.1) мы узнаем, что для всякого газа существует такая температура (тем-

пература Бойля), выше которой  $pV$  с повышением  $p$  при постоянной температуре только возрастает. Более того, когда мы рассмотрим ход  $pV/\nu$  в функции  $p$  в более широком интервале давлений (до нескольких сотен атмосфер), то убедимся в том, что ход таких кривых зависит не только от температуры, но и от давления: при одинаковой температуре для одного и того же газа в одном интервале давлений  $pV/\nu$  может уменьшаться, а в другом—увеличиваться (все эти особенности хода кривых  $pV/\nu$  в функции  $p$  объясняются в § 8.1). Обратим внимание на следующий важный факт.

Линии, изображающие экспериментальную зависимость  $pV/\nu$  от  $p$  при постоянной температуре, когда их продолжить в область низких давлений, сходятся в одной точке, лежащей на оси  $pV/\nu$ . Это значит, что при бесконечном увеличении объема, когда, следовательно,  $p \rightarrow 0$ , произведение давления на объем одного киломоля газа стремится к постоянной величине. Как видно из графиков, эта постоянная зависит от температуры. Оказывается, однако, что, если предельные значения  $pV/\nu$  (отрезки  $OP$  на рис. 1.2) разделить на соответствующую абсолютную температуру, то получатся равные числа. Так мы приходим к установлению следующего фундаментального свойства газов.

Если давление газа стремится к нулю при постоянной температуре, то частное от деления на абсолютную температуру предельного значения, к которому стремится произведение давления газа на объем одного киломоля, есть величина постоянная для всех газов, т. е.

$$\frac{pV}{T\nu} = R. \quad (1.1)$$

Эта постоянная  $R$ , равная 8,31 кдж/кмоль, называется универсальной газовой постоянной.

Уравнение (1.1) называют уравнением Клапейрона—Менделеева и обычно записывают в виде

$$pV = \nu RT. \quad (1.2)$$

Газ, подчиняющийся уравнению Клапейрона—Менделеева, называется *идеальным*.

*Идеальный* газ есть предельный случай реального при  $p \rightarrow 0$ . Уравнение Клапейрона—Менделеева является обобщенной формой законов Бойля—Мариотта, Гей-Люссака и Шарля. Все эти законы являются законами идеального газа. Все они справедливы при  $p \rightarrow 0$ , а выражающие их уравнения выводятся как частные случаи из уравнения Клапейрона—Менделеева. Покажем это.

1. При  $T = \text{const}$  уравнение (1.2) преобразуется в следующее уравнение закона Бойля—Мариотта:

$$pV = \text{const} \quad (T = \text{const}, \nu = \text{const}).$$

2. При  $p = \text{const}$  получаем закон Гей-Люссака в виде

$$\frac{V}{T} = \text{const} \quad (p = \text{const}, \nu = \text{const}).$$

При постоянном давлении отношение объема газа к абсолютной температуре есть величина постоянная.

3. При  $V = \text{const}$  получаем закон Шарля

$$\frac{p}{T} = \text{const} \quad (V = \text{const}, \nu = \text{const}).$$

При постоянном объеме отношение давления газа к абсолютной температуре есть величина постоянная.

4. К законам идеального газа относится и закон Авогадро.

В равных объемах газов при одинаковых давлениях и температурах содержится одинаковое число молекул.

Покажем, что закон Авогадро можно вывести как следствие из уравнения Клапейрона—Менделеева.

Запишем уравнение Клапейрона—Менделеева для двух разных газов 1 и 2.

$$p_1 V_1 = \nu_1 R T_1,$$

$$p_2 V_2 = \nu_2 R T_2.$$

Допустим, что газы находятся при одинаковом давлении ( $p_1 = p_2$ ) и занимают равные объемы ( $V_1 = V_2$ ). Тогда

$$p_1 V_1 = p_2 V_2$$

и

$$\nu_1 R T_1 = \nu_2 R T_2.$$

Если к тому же и температуры газов равны друг другу ( $T_1 = T_2$ ), то

$$\nu_1 = \nu_2.$$

Следовательно, число молей газа 1 равно числу молей газа 2. Но если одинаковы числа молей, то одинаковы и числа молекул. Таким образом, мы получили закон Авогадро.

Если не соблюдается закон Бойля—Мариотта, то, как можно показать, не справедлив и закон Авогадро. Воспользуемся рис. 1.2. При давлении 1 бар и  $T = 373,15^\circ \text{K}$  произведение  $pV/\nu$  для водорода больше, чем для азота, а для азота больше, чем для кислорода. Так как величины  $pV/\nu$  взяты при одном и том же давлении, то неравенство значений  $pV/\nu$  для азота, водорода и кислорода свидетельствует о неравенстве их объемов. Таким образом, если взять по одному киломолю водорода, кислорода и азота при одном и том же давлении и при одинаковых температурах, то эти газы займут разные объемы, хотя, как известно, в одном киломоле всех

газов содержится одно и то же число молекул ( $\bar{N} = 6,02 \cdot 10^{26} \text{ кмоль}^{-1}$ ), что уже не согласуется с законом Авогадро, а это и требовалось доказать.

Из уравнений Клапейрона—Менделеева и закона Авогадро вытекает одно важное следствие, характеризующее свойства идеального газа.

Напишем уравнение Клапейрона—Менделеева для одного киломоля газа в следующем виде:

$$p = \frac{RT}{\bar{V}}.$$

$R$  есть величина постоянная для всех газов, взятых в количестве одного киломоля. Но в одном киломоле содержится одно и то же число молекул. Это число Авогадро. Таким образом,  $R$  есть величина постоянная для газов, содержащих одинаковые числа молекул. Поэтому целесообразно ввести газовую постоянную  $k$ , отнесенную к одной молекуле:

$$k = \frac{R}{\bar{N}}. \quad (1.3)$$

Это—*постоянная Больцмана*.

Найдем численное значение постоянной Больцмана

$$k = \frac{R}{\bar{N}} = \frac{8,31 \cdot 10^3 \text{ Дж/кмоль} \cdot \text{град}}{6,02 \cdot 10^{26} \text{ кмоль}^{-1}} = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/град}.$$

Введем постоянную Больцмана в уравнение Клапейрона—Менделеева, воспользовавшись соотношением (1.3):

$$p = \frac{RT}{\bar{V}} = \frac{k\bar{N}T}{\bar{V}}. \quad (1.4)$$

Но  $\bar{N}/\bar{V} = n$  есть число молекул в единичном объеме. Так, уравнение состояния идеального газа—уравнение Клапейрона—Менделеева—преобразуется к новому виду

$$p = nkT. \quad (1.5)$$

Это важное уравнение. Из него следует, что давление идеального газа при данной температуре определяется только числом молекул в единице объема и не зависит от рода молекул.

Воспользовавшись формулой (1.5), можно вывести еще один справедливый для идеального газа закон. Это—закон Дальтона для смеси идеальных газов.

Пусть у нас имеется смесь нескольких невзаимодействующих друг с другом идеальных газов. Допустим, что в единичном объеме смеси содержится  $n_1$  молекул газа 1,  $n_2$  молекул газа 2 и  $n_3$  молекул газа 3. Поэтому общее число молекул в единичном объеме

$$n = n_1 + n_2 + n_3.$$

По формуле (1.5) давление газа определяется только числом молекул в единичном объеме. Следовательно,

$$p = nkT = (n_1 + n_2 + n_3)kT = n_1kT + n_2kT + n_3kT.$$

Поскольку всякий газ подчиняется уравнению (1.5), постольку

$$n_1kT = p_1, \quad n_2kT = p_2, \quad n_3kT = p_3.$$

Здесь  $p_1$ ,  $p_2$  и  $p_3$  есть давления, которые оказывали бы газы смеси, если бы они заполняли весь данный объем по отдельности. Это давление мы называем парциальным. Так выводится закон Дальтона для смеси газов.

*Давление смеси идеальных газов равно сумме парциальных давлений газов, входящих в смесь, т. е.*

$$p = p_1 + p_2 + p_3.$$

### 1.3. Молекулярное движение в идеальном газе

Согласно уравнению  $p = nkT$ , давление идеального газа при данной температуре зависит только от числа молекул в единичном объеме и не зависит от природы этих молекул (водорода, гелия, азота и т. д.).

Мы уже знаем, что любой газ становится идеальным и подчиняется уравнению Клапейрона—Менделеева, а следовательно и уравнению  $p = nkT$  при  $p \rightarrow 0$ . Значит, при этом условии индивидуальные особенности газа не сказываются на величине его давления.

Чтобы составить представление о том, какие свойства газов несущественны для идеального газа, нарисуем картину молекулярного движения в газах. Молекулы газа движутся прямолинейно, меняя направление движения и скорость при всяком столкновении друг с другом или со стенкой сосуда. При уменьшении плотности газа частота столкновений убывает. В очень разреженных газах время, в течение которого молекулы движутся свободно, становится намного больше времени, на протяжении которого они взаимодействуют. Очевидно, что при  $p \rightarrow 0$  межмолекулярные взаимодействия перестают играть роль и что тогда свойства газа определяются только числом молекул в единичном объеме. Поэтому в пределе при  $p \rightarrow 0$  для всех газов справедливо одно и то же уравнение — уравнение Клапейрона—Менделеева.

Величинами, которыми определяются межмолекулярные взаимодействия, являются объем молекул и силы межмолекулярного взаимодействия. Остановимся на этом вопросе подробнее.

1. Для не слишком плотного газа собственным объемом молекул можно пренебречь.

Рассмотрим, в какой мере собственный объем молекул ограничивает свободу их движения в сосуде. Допустим, например, что

40 молей гелия находятся в сосуде с объемом  $1 \text{ м}^3$ . Диаметр  $d$  молекулы гелия равен приблизительно  $2 \text{ \AA}$  ( $2 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ ). В одном моле любого вещества содержится  $\tilde{N} = 6,02 \cdot 10^{23}$  (число Авогадро) молекул. Значит, общий объем, занимаемый молекулами 40 молей гелия, определится как произведение

$$\frac{1}{6} (\pi d^3 \cdot 40) \tilde{N} \approx 0,5 \cdot 8 \cdot 10^{-30} \cdot 40 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \approx 10^{-4} \text{ м}^3.$$

Таким образом, общий собственный объем молекул 40 молей гелия, помещенного в сосуд емкостью  $1 \text{ м}^3$ , составляет около 0,0001 объема сосуда. При этих условиях, очевидно, собственным объемом молекул можно пренебречь и считать, что молекулы двигаются практически во всем объеме сосуда.

Чтобы составить представление о том, насколько разрежен этот газ, найдем, рассчитав его давление при температуре  $27^\circ \text{C}$ , по формуле Клапейрона—Менделеева, что

$$p = \frac{\nu RT}{V} = \frac{40 \cdot 8,31 \cdot 300}{1} \times \frac{\text{моль} \cdot \frac{\text{дж}}{\text{моль} \cdot \text{град}} \cdot \text{град}}{\text{м}^3} \approx 10^5 \frac{\text{н}}{\text{м}^2} = 1 \text{ атм.}$$

Таким образом, уже при давлении  $1 \text{ атм}$ , а тем более при еще меньших давлениях, собственным объемом молекул можно пренебречь. Только при давлениях в сотни и тысячи атмосфер собственный объем молекул заметно сказывается на характере молекулярного движения и свойствах газа.

2. Между молекулами газа действуют силы притяжения, но только на очень малом расстоянии порядка  $10^{-8}$ — $10^{-7} \text{ см}$ . Если же молекула приходит в столь близкое соприкосновение с другой, что их электронные оболочки проникают друг в друга, то происходит сильное отталкивание. Но в разреженном газе столкновения между молекулами происходят редко, так что свойства такого (идеального) газа от межмолекулярных сил притяжения и отталкивания не зависят.

Однако даже в идеальном газе столкновения между молекулами существуют и полностью пренебрегать ими нельзя. Именно межмолекулярными столкновениями объясняются те свойства, которые являются характерными для идеального газа. Какие же это свойства?

1. Молекулы газа распределены равномерно по всему объему. Если каким-либо способом создать в газе неравномерное распределение молекул, а затем предоставить его самому себе, то вследствие столкновений в конце концов установится равномерное распределение.

2. В любой момент времени по данному направлению движется столько же молекул, сколько и по всякому другому. Таким образом, в идеальном газе все направления движения молекул равновероятны. Если бы этого не было и если бы существовало некоторое преимущественное направление движения молекул, то в этом направлении

возникло бы течение газа. Однако, как показывает опыт, в газе, находящемся в замкнутом сосуде и не подверженном внешним воздействиям, установившиеся потоки газа никогда не возникают. Равномерное распределение молекул по объему и направлениям движения является следствием хаотичности движений молекул, а эта хаотичность возникает как результат столкновений между молекулами.

3. При столкновениях скорости молекул меняются по направлению и величине, благодаря чему возникает некоторое стационарное (устойчивое) распределение молекул по скоростям: одни молекулы движутся быстро, другие медленно, но на всякий интервал скоростей, например от 10 до 20 м/сек или от 20 до 30 м/сек, будет приходится в среднем (по времени) некоторое определенное число молекул. При отсутствии внешних воздействий установившееся при данной температуре распределение скоростей молекул в дальнейшем не изменяется. Распределение скоростей молекул в идеальном газе называется максвелловским распределением (см. § 1.8).

Итак, существенная особенность молекулярного движения в идеальном газе — хаотичность, которая проявляется в равномерном распределении молекул по объему и по направлениям движения, а также в максвелловском распределении их скоростей.

#### 1.4. Понятие о математической вероятности и о среднем значении переменной величины

1. *Математическая вероятность.* В молекулярной физике часто приходится пользоваться понятием математической вероятности и среднего значения физической величины. Остановимся на выяснении этих понятий. Это тем более необходимо, что научное понятие о вероятности отличается от того, которым пользуются в обыденной жизни. Главное отличие состоит в том, что в науке вероятности событий можно выражать числами и сравнивать их количественно. Как находят такие числа?

Рассмотрим пример с газом. Пусть объем сосуда, в котором находится газ, равен  $V$ . Допустим, что одну молекулу газа мы как-то пометили и следим за ее перемещением. Какова же вероятность того, что эта молекула в данный момент времени находится в объеме  $\Delta V$ , который является частью объема  $V$ ? Ответ на этот вопрос можно отыскать двумя способами.

*1-й способ.* Допустим, что у нас есть двое часов, причем одни часы обыкновенные, а другие имеют ту особенность, что идут, когда отмеченная нами молекула находится в объеме  $\Delta V$  и останавливаются, когда она из него выходит. Установив часы на нуль, пустим их в ход на длительное время  $t$ . Это время  $t$  покажут первые часы, тогда как вторые позволят узнать суммарное время  $t$ , в течение которого молекула находилась в объеме  $\Delta V$ . Отношение

$t/\tau$ , когда  $\tau$  беспрестанно возрастает, есть вероятность  $w$  появления данной молекулы в объеме  $\Delta V$ , т. е.

$$w = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{t}{\tau}. \quad (1.6)$$

В формуле (1.6) предполагается, что предел существует. Существование его несомненно, если внешние условия, в которых находится частица, со временем не изменяются. В противном случае предела быть не может: его нет, например, если газ непрерывно расширяется.

*2-й способ.* Если время наблюдения  $\tau$  очень велико, то частица многократно побывает во всех частях объема  $V$ . При равноправности всех частей объема  $V$  общее время пребывания молекулы в объеме  $\Delta V$  должно быть пропорционально величине этого объема. Поэтому вероятность появления молекулы в объеме  $\Delta V$  можно выразить отношением этого объема к общему объему, т. е.

$$w = \frac{\Delta V}{V}.$$

Если  $\Delta V = V$ , то вероятность  $w = 1$ . Это значит, что молекула обязательно находится где-то в объеме  $V$ . Таким образом, вероятность становится достоверностью, если математическая вероятность равна 1.

Математическая вероятность события всегда выражается отношением двух чисел и не может быть больше единицы.

Рассмотрим в виде примера такой вопрос. Молекулы газа, двигаясь хаотически, могут иметь всевозможные скорости. Какова вероятность того, что численное значение скорости  $u$  данной молекулы лежит между  $u_1$  и  $u_1 + du$ ? Пусть  $n$  — общее число молекул, а  $dn$  — число молекул, скорости которых лежат между  $u_1$  и  $u_1 + du$ . Тогда искомая вероятность определится по формуле

$$dw = \frac{dn}{n}. \quad (1.7)$$

2. *Среднее значение переменной величины.* Пусть некоторая переменная величина (например, скорость молекулы) принимает  $n_1$  раз значение  $x_1$ ,  $n_2$  раз значение  $x_2$  и т. д., а общее число этих значений

$$n = n_1 + n_2 + n_3 + \dots$$

Тогда среднее значение  $\bar{x}$  этой величины

$$\bar{x} = \frac{n_1 x_1 + n_2 x_2 + n_3 x_3 + \dots}{n}, \quad (1.8)$$

или

$$\bar{x} = \frac{n_1}{n} x_1 + \frac{n_2}{n} x_2 + \frac{n_3}{n} x_3 + \dots \quad (1.9)$$

Но  $n_1/n$  есть вероятность  $\omega_1$  того, что величина  $x$  принимает значение  $x_1$ ;  $n_2/n$  — вероятность того, что она принимает значение  $x_2$  и т. д.

Поэтому равенство (1.9) можно переписать в виде

$$x = \omega_1 x_1 + \omega_2 x_2 + \omega_3 x_3 + \dots,$$

т. е.

$$\bar{x} = \sum_{i=1}^{i=n} \omega_i x_i. \quad (1.10)$$

Итак, среднее значение переменной величины  $x$  равно сумме произведений всех значений этой величины на вероятность того, что она принимает данное значение.

Если какая-либо величина принимает непрерывный ряд значений между 0 и  $\infty$ , то среднее значение этой величины выражается интегралом

$$\bar{x} = \int_0^{\infty} x d\omega, \quad (1.11)$$

где  $d\omega$  есть вероятность того, что значение  $x$  лежит в бесконечно малом интервале между  $x$  и  $x+dx$ .

Средним квадратичным данной величины называется корень квадратный из ее среднего квадрата, т. е.

$$x_0 = \sqrt{\bar{x^2}}.$$

Для нахождения среднего квадрата можно воспользоваться формулами (1.8)—(1.10). Тогда

$$\bar{x^2} = \frac{n_1 x_1^2 + n_2 x_2^2 + n_3 x_3^2 + \dots}{n}, \quad (1.12)$$

или

$$\bar{x^2} = \omega_1 x_1^2 + \omega_2 x_2^2 + \omega_3 x_3^2 + \dots \quad (1.13)$$

В случае, когда величина  $x^2$  принимает непрерывный ряд значений в интервале от 0 до  $\infty$ , ее средний квадрат, согласно формуле (1.10), выразится в виде интеграла

$$\bar{x^2} = \int_0^{\infty} x^2 d\omega. \quad (1.14)$$

Если, возведя обе части равенства (1.14) в квадрат, сравнить результат с формулой (1.11), то станет ясно, что квадрат средней величины не равен среднему квадрату этой величины, т. е.  $(\bar{x})^2 \neq \bar{x^2}$ .

### 1.5. Понятие о статистическом законе распределения

Нам известно, что молекулы при столкновении меняют свои скорости, но мы не можем предвидеть, с какой скоростью станет двигаться произвольно выбранная молекула в той или иной момент времени. Мы говорим, что скорость любой молекулы в данный момент времени случайна. Однако числа молекул, скорости которых лежат в том или другом интервале скоростей, распределяются по определенному статистическому закону.

Наглядное представление о случайном явлении и о статистическом законе дает модельный опыт с доской Гальтона (рис. 1.3, а).

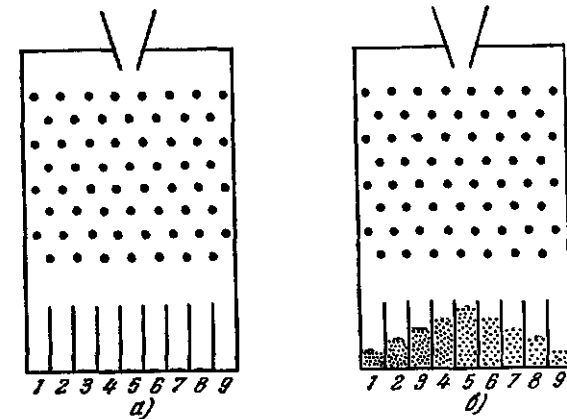


Рис. 1.3.

В верхней части доски забиты гвоздики в шахматном порядке. Внизу расположены желобки одинаковой ширины. Спереди прибор закрыт стеклом. Вверху над гвоздиками укреплена воронка. Будем бросать в воронку по одной дробинке, следя за ее движением. Ударяясь о гвоздики, дробинки меняют направление движения и падают в какой-нибудь желобок. Допустим, что первая дробинка упала в желобок 3. Вторая дробинка будет двигаться, конечно, по иной траектории и, вероятно, упадет в другой желобок. Но может случиться и так, что и она упадет в желобок 3. Повторим опыт много раз, записывая, в какой желобок упадет дробинка. Вот начало записи в одном из опытов: 5, 4, 5, 2, 3, 1, 5, 9, 3, 3, 3, 2, 1, ... Есть ли какая-либо закономерность в чередовании этих чисел? Не существует ли закона, который позволил бы предсказать, в какой желобок попадет дробинка при том или ином бросании, например, 101-м? Такого закона нет: и траектория дробинки, и столкновение ее с тем или другим гвоздиком, и попадание в тот или иной желобок — все это явления случайные.

Поместим теперь в воронку сразу много дробинок и не станем обращать внимания на то, как при падении дробинки движутся между гвоздиками, а заинтересуемся только результатом — распределением дробинок по желобкам (рис. 1.3, б). Оказывается, что больше всего дробинок попадет в средний желобок, а в боковых их окажется тем меньше, чем дальше желобок отстоит от середины. При повторении опыта всякий раз получится одно и то же распределение, независимо от общего числа дробинок, но при непременном условии, что это число достаточно велико.

Проведем еще один опыт. Прежде чем насыпать дробинки в воронку, пронумеруем их тем или иным способом. Когда они распределятся по желобкам, сосчитаем, сколько дробинок попало в желобок 1, записав их номера. Так же поступим с дробинками, попавшими в остальные желобки. Затем перемешаем все дробинки и повторим опыт. Номера дробинок в каждом из желобков будут теперь иными, но в каждом желобке окажется почти столько же дробинок, как и раньше.

Таким образом, в опыте попадание дробинки в тот или иной желобок — явление случайное, а распределение дробинок по желобкам подчиняется определенному статистическому закону. Отобразим этот закон графически. Обозначим через  $N$  общее число дробинок, через  $N_1$  число дробинок, попавших в желобок 1, через  $N_2$  число дробинок, оказавшихся в желобке 2 и т. д. Найдем отношения  $N_1/N$ ,  $N_2/N$ ,  $N_3/N$ ... Закономерность состоит в том, что эти отношения при повторении опытов остаются приблизительно постоянными, если число дробинок велико.

Желобки имеют одинаковую ширину. Поэтому число дробинок в каждом желобке пропорционально высоте столбика дробинок в этом желобке. Следовательно,

$$N_1 : N_2 : N_3 \dots = \frac{N_1}{N} : \frac{N_2}{N} : \frac{N_3}{N} \dots = h_1 : h_2 : h_3 \dots$$

Таким образом, графически статистический закон распределения дробинок по желобкам изобразится ломаной линией (рис. 1.3, б). Но этому графику можно приписать и иной смысл. Будем бросать в воронку одну и ту же дробинку и найдем, сколько раз из общего числа бросаний дробинка попадет в тот или иной желобок. Пусть  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n_3$  и т. д. суть числа попаданий соответственно в желобки 1, 2, 3 и т. д., и пусть общее число бросаний составило  $n$ . Тогда вероятность попадания дробинки в данный желобок будет измеряться отношениями  $n_1/n$ ,  $n_2/n$ ,  $n_3/n$  и т. д.

Построив столбики, высоты которых пропорциональны числам  $n_1/n$ ,  $n_2/n$ ,  $n_3/n$  и т. д., получим график распределения вероятностей попадания одной дробинки в любой данный желобок. Если этот график сопоставить с тем, который мы до этого получили для

распределения множества дробинок по желобкам, то окажется, что эти графики друг от друга не отличаются.

Таким образом, один и тот же график (рис. 1.3, б) можно истолковать двояко: 1) как изображение статистического закона распределения дробинок по желобкам и 2) как изображение вероятности попадания дробинки в тот или иной желобок.

Чем уже желобки, тем глаже будет кривая распределения дробинок. Предельно мы получим так называемую кривую Гаусса (рис. 1.4), поскольку распределение дробинок по желобкам в рассмотренных опытах описывается функцией Гаусса, которую приближенно можно записать так:

$$w_n \approx \frac{1}{\sqrt{2\pi n}} e^{-(n-\bar{n})^2/2\bar{n}}$$

где  $\bar{n}$  есть среднее значение величины  $n$  (в рассмотренном примере  $n$  есть число дробинок в желобке),  $e$  — основание натуральных логарифмов, а  $w_n$  — вероятность данного значения  $n$ .

Кривая, изображающая гауссово распределение (ее называют гауссовой или нормальной), имеет колоколообразную форму, симметричную относительно максимума, который лежит при  $n = \bar{n}$ . Такой кривой описывается, например, распределение ошибок измерения, распределение компонент скорости молекул газа, находящегося в тепловом равновесии, но сами скорости молекул распределяются по иному закону, который называется максвелловским. Этот закон рассматривается в следующем параграфе.



Рис. 1.4.

## 1.6. Распределение молекул газа по скоростям. Закон Максвелла

В результате столкновений друг с другом и со стенками сосуда молекулы идеального газа движутся хаотически с равномерным распределением по направлениям движения. А как распределяются молекулы по величине их скорости?

Скорость каждой молекулы при столкновении изменяется; она может возрастать и убывать. Но по кинетической теории, как бы ни изменялись скорости молекул при столкновениях, средний квадрат  $\bar{u}^2$  скоростей молекул с массой  $m$  в газе, находящемся в состоянии равновесия при постоянной температуре  $T$ , остается постоянным и равным  $\bar{u}^2 = 3kT/m$ , где  $k$  — постоянная Больцмана (см. § 1.2).



Это объясняется тем, что в газе, находящемся в состоянии равновесия, устанавливается некоторое стационарное, не меняющееся со временем распределение молекул по скоростям, которое подчиняется определенному статистическому закону. Этот закон теоретически вывел Максвелл (1859), а Н. Н. Пирогов более строго его обосновал, установив границы его применимости и распространяя на многоатомные газы (1855—1886).

Задачу о статистическом распределении молекул по скоростям можно сформулировать следующим образом: какая часть общего числа молекул имеет величину скорости в данном интервале скоростей, например между  $u_1$  и  $u_1 + du$ ? Но этот вопрос можно поставить иначе. Допустим, что одну молекулу мы можем как-либо пометить и отличать от других. Какова вероятность того, что меченая молекула имеет в данный момент времени скорость, лежащую в данном интервале скоростей?

Закон Максвелла о распределении по скоростям для молекул находящегося в состоянии равновесия идеального газа выражается следующей формулой:

$$dw = \frac{dn}{n} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{u^2}{\alpha^3} e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}} \frac{1}{\alpha} du = w_n du, \quad (1.15)$$

где  $n$  — число молекул в единице объема,  $dn$  — среднее число молекул в единичном объеме со скоростями между  $u$  и  $u + du$ ,  $dw$  — вероятность того, что молекула имеет скорость в интервале между  $u$  и  $u + du$ ,  $e$  — основание натуральных логарифмов,  $\alpha$  — наиболее вероятная скорость молекулы,  $w_n$  — максвелловская функция распределения.

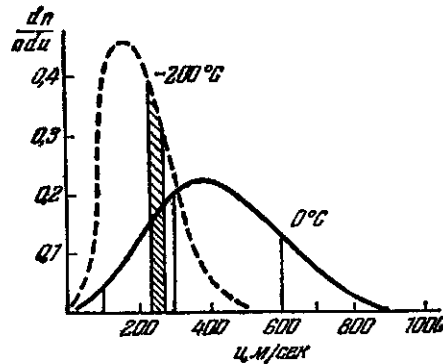


Рис. 1.5

На рис. 1.5 изображено распределение молекул кислорода по скоростям при температурах  $0^\circ$  и  $-200^\circ$  С. По оси абсцисс отложены скорости, а по оси ординат  $dn/n du$ . Площадь густо заштрихованной фигуры численно равна доле  $dn/n$  общего числа молекул  $n$ , которую образуют молекулы кислорода со скоростями между  $u_1$  и  $u_1 + du$ , при температуре  $0^\circ$  С. Площадь, ограниченная кривой распределения и осью абсцисс, равна единице. При температуре  $-200^\circ$  С доля молекул, приходящаяся на тот же интервал скоростей

(между  $u_1$  и  $u_1 + du$ ), больше, чем при  $0^\circ$  С, на величину редко заштрихованной площади.

Кривые максвелловского распределения молекул по скоростям имеют следующие особенности: они проходят через начало координат, асимптотически приближаются к оси абсцисс при бесконечно больших скоростях, имеют максимум, асимметричны (слева от максимума кривые идут круче, чем справа). То, что кривая максвелловского распределения проходит через начало координат, означает, что неподвижных молекул в газе нет. А из того, что кривая асимптотически приближается к оси абсцисс при бесконечно больших скоростях, следует, что очень большие скорости молекул маловероятны. Это легко объяснить. Чтобы молекула могла приобрести при столкновениях очень большую скорость, ей необходимо испытать подряд много таких столкновений, при которых она получает энергию, и ни одного столкновения, при котором она ее теряет. Но такое событие маловероятно.

Скорость  $u_m$ , которая соответствует максимуму кривой распределения, является наиболее вероятной скоростью. В формуле (1.15) она для краткости была обозначена  $\alpha$ . Наиболее вероятная скорость

$$u_m = \alpha = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}. \quad (1.16)$$

Если при графическом изображении закона Максвелла по оси абсцисс откладывать скорости молекул  $u$ , то форма кривой и положение максимума зависят от массы молекулы и от температуры газа (рис. 1.5). Но если по оси абсцисс откладывать отношение скорости к наиболее вероятной скорости  $u/u_m = x$ , то для всех температур и любых масс молекул получится одна и та же кривая (рис. 1.6).

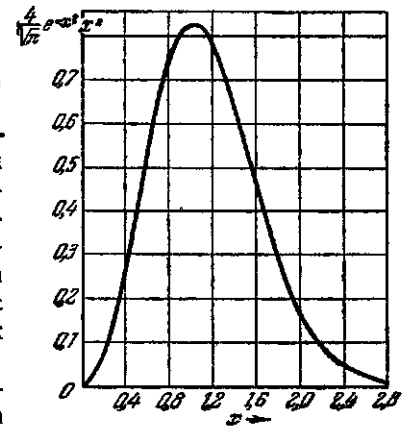


Рис. 1.6.

Приведем пример расчета по этому графику. Найдем, какая часть общего числа молекул кислорода имеет при температуре  $27^\circ$  С скорости между 562 и 572 м/сек. Вычислим наиболее вероятную скорость

$$u_m = \sqrt{\frac{2 \cdot 8,31 \cdot 10^3 \cdot 300}{32} \left( \frac{\text{дж/к.моль} \cdot \text{град}}{\text{кг/к.моль}} \cdot \text{град} \right)^{1/2}} = 395 \text{ м/сек.}$$

Найдем отношение скорости  $u$ , равной 562 м/сек, к наиболее вероятной скорости  $u_m (= 395 \text{ м/сек})$ .

$$\frac{u}{u_m} = 562 \text{ м/сек} : 395 \text{ м/сек} = 1,42.$$

Определим по рис. 1.6 ординату, которая соответствует  $u/u_m = 1,42$ . Она равна 0,62. Ширина интервала скоростей равна  $572 \text{ м/сек} - 562 \text{ м/сек} = 10 \text{ м/сек}$ . Ее отношение к наиболее вероятной скорости равно  $10/395 = 0,0253$ .

Если умножить эту дробь на ординату 0,62, то мы найдем, какая часть молекул имеет скорости в заданном интервале. Таким образом,

$$0,62 \cdot 0,0253 = 0,0156 = 1,56\%.$$

Так можно поступать только в случае не слишком широкого интервала скоростей. В противном случае необходимо проинтегрировать вероятность  $d\omega$  (1.15) в заданном интервале.

Пирогов доказал (1885), что максвелловское распределение скоростей молекул возможно, строго говоря, только в газе, который занимает неограниченный объем. Если же газ находится в сосуде конечных размеров, то скорости молекул не превысят некоторой определенной величины, которая зависит от размеров сосуда. В этом случае распределение скоростей молекул значительно отличается от максвелловского.

### 1.7. Средняя квадратичная и средняя скорости молекул

Зная закон статистического распределения молекул по скоростям, можно определить основные величины, характеризующие газ: среднюю квадратичную скорость и среднюю скорость молекул.

*Средняя квадратичная скорость.* Найдем средний квадрат скорости молекул идеального газа, воспользовавшись формулой (1.14) и законом Максвелла (1.15):

$$\overline{u^2} = \int_0^{\infty} u^2 d\omega = \frac{4}{\alpha^3 \pi} \int_0^{\infty} u^4 e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}} du = \frac{3}{2} \alpha^2. \quad (1.17)$$

Как видим, средний квадрат скорости молекул  $\overline{u^2}$  в  $3/2$  раза больше квадрата наиболее вероятной скорости  $\alpha$ .

Из (1.16) и (1.17) получим значение среднего квадрата скорости молекулы

$$u^2 = \frac{3kT}{m}. \quad (1.18)$$

Если числитель и знаменатель в правой части равенства (1.18) умножить на число Авогадро  $\tilde{N}$ , то получится следующая более удобная для расчетов формула:

$$\overline{u^2} = \frac{3kT}{m} \frac{\tilde{N}}{\tilde{N}} = \frac{3RT}{M}. \quad (1.19)$$

Величина  $\sqrt{\overline{u^2}} = u_0$  называется средней квадратичной скоростью молекулы. Следовательно,

$$u_0 = \sqrt{\overline{u^2}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}. \quad (1.20)$$

Приводим вычисленные по формуле (1.20) средние квадратичные скорости молекул при температуре  $0^\circ \text{C}$  для трех газов.

Газ	Кислород	Водород	Углекислый газ
Средняя квадратичная скорость молекул, м/сек . . .	461	1843	394

*Средняя скорость молекулы.* Вычислим среднюю скорость молекулы, воспользовавшись формулой (1.11) и законом Максвелла (1.15):

$$\bar{u} = \int_0^{\infty} u d\omega = \frac{4}{\alpha^3 \pi} \int_0^{\infty} u^3 e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}} du = \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}}. \quad (1.21)$$

Подставив (1.16) в (1.21), находим, что

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{8}{\pi} \left( \frac{kT}{m} \right)}. \quad (1.22)$$

Из соотношений (1.16), (1.20) и (1.22) следует, что наиболее вероятная, средняя и средняя квадратичная скорости образуют следующую пропорцию:

$$\alpha : \bar{u} : u_0 = 1 : 1,1 : 1,2.$$

### 1.8. Средняя кинетическая энергия молекулы. Распределение энергии по степеням свободы. Молекулярно-кинетическое понимание абсолютной температуры

*Средняя кинетическая энергия молекулы.* Перепишем формулу (1.18) в виде

$$m\overline{u^2} = 3kT \quad (1.23)$$

и разделим обе части этого равенства на 2. Тогда

$$\frac{m\overline{u^2}}{2} = \frac{3}{2} kT.$$

Но

$$m\overline{u^2} = m \frac{u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 + \dots}{n} = \frac{mu_1^2 + mu_2^2 + mu_3^2 + \dots}{n} = \overline{mu^2}.$$

Поэтому (1.23) можно переписать в следующем виде:

$$\frac{\overline{mu^2}}{2} = \frac{3}{2} kT. \quad (1.24)$$

Это — уравнение Больцмана, называемое основным уравнением кинетической теории газов для энергии молекулы.

Согласно уравнению Больцмана (1.24), средняя кинетическая энергия молекулы прямо пропорциональна абсолютной температуре и не зависит от массы молекулы.

Следовательно, если мы имеем смесь двух газов с разными массами молекул  $m_1$  и  $m_2$ , то средние кинетические энергии этих молекул будут одинаковы, т. е.

$$\frac{m_1 \overline{u_1^2}}{2} = \frac{m_2 \overline{u_2^2}}{2}.$$

Значит, средние квадраты скоростей молекул, имеющих разные массы, для смеси газов, находящихся в тепловом равновесии, обратно пропорциональны массам молекул:

$$\frac{\overline{u_1^2}}{u_2^2} = \frac{m_2}{m_1}.$$

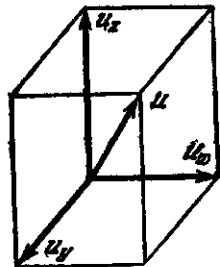


Рис 1.7.

Энергия, приходящаяся на одну степень свободы молекулы. Разложим вектор скорости  $u$  произвольно взятой молекулы газа на компоненты по направлениям осей  $x$ ,  $y$ ,  $z$ . Обозначим эти компоненты  $u_x$ ,  $u_y$ ,  $u_z$  (рис. 1.7).

Вектор скорости  $u$  равен геометрической сумме векторов компонент скорости:

$$u = u_x + u_y + u_z.$$

Рассматривая  $u$  как диагональ параллелепипеда, построенного на  $u_x$ ,  $u_y$ ,  $u_z$ , получим следующее соотношение между численными значениями этих векторов:

$$u^2 = u_x^2 + u_y^2 + u_z^2. \quad (1.25)$$

Разложив скорость каждой молекулы на компоненты, найдем средние значения квадратов  $u_x^2$ ,  $u_y^2$ ,  $u_z^2$ . Поскольку молекул чрезвычайно много и поскольку движутся они хаотически, постольку, согласно теории вероятностей, средние значения квадрата скорости

молекулы по любому направлению одинаковы, т. е.

$$\overline{u_x^2} = \overline{u_y^2} = \overline{u_z^2}.$$

Поэтому уравнение (1.25) можно переписать в следующем виде:

$$\overline{u^2} = 3\overline{u_x^2} = 3\overline{u_y^2} = 3\overline{u_z^2};$$

отсюда

$$\overline{u_x^2} = \overline{u_y^2} = \overline{u_z^2} = \frac{1}{3} \overline{u^2}. \quad (1.26)$$

Умножив все члены равенства (1.26) на половину массы молекулы и приняв во внимание формулу (1.24), получим, что

$$\frac{\overline{mu_x^2}}{2} = \frac{\overline{mu_y^2}}{2} = \frac{\overline{mu_z^2}}{2} = \frac{1}{3} \left( \frac{3}{2} kT \right) = \frac{1}{2} (kT). \quad (1.27)$$

Если какое-нибудь тело способно двигаться по любому из трех взаимно-перпендикулярных направлений пространства, то говорят, что оно имеет три степени свободы поступательного движения. Воспользуясь этим понятием, истолкуем уравнение (1.27) следующим образом.

Энергия, приходящаяся на одну степень свободы молекулы, равна  $1/2 (kT)$ . Этот результат справедлив не только для газов. Он применим к большей части систем, находящихся в тепловом равновесии, и называется теоремой Больцмана о равномерном распределении энергии.

На каждую степень свободы системы, находящейся в тепловом равновесии, приходится в среднем энергия  $1/2 (kT)$ .

Эта теорема справедлива при обычных и при высоких температурах, но не подтверждается опытами при низких температурах.

Молекулярно-кинетическое толкование абсолютной температуры. Уравнением (1.24) можно воспользоваться для молекулярно-кинетического истолкования абсолютной температуры и абсолютного нуля температуры.

Абсолютная температура есть величина, пропорциональная средней кинетической энергии поступательного движения молекул идеального газа. Отсюда вытекает наглядное представление об абсолютном нуле температуры.

Абсолютный нуль температуры есть такая температура, при которой прекращается поступательное движение молекул идеального газа.

Неверно было бы утверждать, что при абсолютном нуле прекращается всякое движение. И при абсолютном нуле температуры сохраняются некоторые виды движений. Так, свободные электроны в металлах, которыми обусловлена металлическая электропроводность, находятся в движении и при абсолютном нуле температуры.

Молекулы газов и частицы, из которых построены кристаллы, даже при абсолютном нуле имеют, согласно положениям квантовой теории, энергию колебательного движения, так называемую нулевую энергию.

В термодинамике доказывается, что абсолютный нуль температуры недостижим (третье начало термодинамики). Нельзя отобрать у системы всю энергию теплового движения, но можно сколь угодно близко подходить к температуре абсолютного нуля.

### 1.9. Броуновское движение.

#### Определение числа Авогадро

Шотландский ботаник Броун, наблюдая под микроскопом взвесь цветочной пыльцы в воде, обнаружил, что частицы пыльцы оживленно и беспорядочно двигались, то колеблясь, то вращаясь, то перемещаясь с места на место, подобно пылинкам в солнечном луче (1827). Броун подумал сначала, что он открыл новый вид живых существ. Тогда он, подвергнув частицы такому сильному нагреванию, от которого живые существа должны были бы погибнуть, повторил опыт. Оказалось, что частицы отнюдь не утратили своей подвижности, а характер их движения несколько не изменился. Позже выяснилось, что так же двигаются не только цветочная пыльца или споры растений, но и любые частицы, взвешенные в жидкости или газе, при одном условии, что они достаточно малы. Например, для наблюдения броуновского движения можно в разреженный газ добавить немного табачного дыма. Частицы содержащегося в дыме угля двигаются так же, как и цветочная пыльца или капли масла, взвешенные в воде. При этом скорость движения частиц тем больше, чем меньше диаметр  $d$  частицы. При  $d \approx 0,004$  мм перемещение взвешенной в воде частицы едва заметно, но для частицы с диаметром в 100 раз меньше скорость ее перемещения (при температуре  $23^\circ\text{C}$ ) достигает почти  $0,00038$  см/сек.

Причина броуновского движения долгое время оставалась загадочной. Попытки объяснить это движение сотрясениями сосуда, содержащего жидкость с частицами, конвекционными течениями, силами поверхностного натяжения, химическими процессами и т. д. оказались несостоятельными. В результате многочисленных опытов было твердо установлено, что нет никаких способов приостановить броуновское движение, но можно повлиять на его интенсивность: частицы движутся тем быстрее, чем выше температура, чем меньше вязкость жидкости, в которой они взвешены, и чем меньше масса частицы.

Прошло около 80 лет с тех пор, как Броун впервые обнаружил названное его именем движение частиц, прежде чем вопрос о при-

чине броуновского движения был окончательно решен. Выяснилось, что броуновское движение вызывается ударами о частицы, производимыми молекулами жидкости, в которой частицы взвешены. Частицы, принимающие участие в броуновском движении, можно уподобить футбольному мячу, который гоняют игроки, надевшие на себя скачочные шапки-невидимки: видно только, как мяч летает из стороны в сторону, а самих игроков невидно. Невидимые игроки—это молекулы.

Ошибочно было бы думать, что наблюдаемое нами смещение броуновской частицы есть результат единичного столкновения частицы с молекулой: ведь масса молекулы во много миллионов раз меньше массы частицы. Не большего эффекта надо ждать и от одновременного удара о частицу нескольких молекул, так как для заметного смещения частицы необходимо, чтобы много молекул одновременно ударило с одной стороны, а это маловероятно. Если учесть, однако, колоссальность числа ежесекундных ударов молекул в частицу ( $\sim 10^{20}$ ), то можно предположить, что видимое смещение частицы есть суммарный результат огромного числа невидимых смещений за сравнительно небольшое время (доли секунды). На это можно возразить, что из-за неупорядоченности движения молекул среднее смещение частицы при огромном числе единичных смещений должно равняться нулю. Возражение, как показал Смолуховский, несостоятельно, потому что чем больше столкновений, тем больше несостоятельность значительного отклонения от среднего.

Мысль о том, что броуновское движение вызывается беспорядочным тепловым движением молекул, высказывалась в конце XIX века многими физиками и прежде всего бельгийским физиком *Гуи* (1888). Теоретически эти представления обосновали *Эйнштейн* (1905—1908) и *Смолуховский* (1906—1914).

Броуновские частицы теоретически можно рассматривать как колоссальные молекулы, участвующие в тепловом движении наряду с молекулами среды, в которой они находятся, считая среднюю кинетическую энергию поступательного движения частиц равной средней кинетической энергии молекул среды.

Экспериментальная проверка теории броуновского движения *Эйнштейна*—*Смолуховского* была выполнена *Перреном* в 1908 году (см. §§ 1.12 и 15.3).

*С. И. Вавилов* и *Е. М. Брумберг* в 1932 году разработали новый метод исследования броуновского движения. Они фотографировали частицы гуммигута, взвешенные в жидкости, очень длительное время. Вследствие броуновского движения на фотоснимках получались зачерненные пятна, размеры которых были тем больше, чем дольше длилась экспозиция, чем выше была температура и чем меньше оказывалась вязкость жидкости. Фото 1 и 2 (рис. 1.8) относятся к частице размером 1 мк при экспозициях 1 и 2 мин

соответственно; фото 3 и 4—к той же частице при экспозициях 5 и 10 мин в более вязкой жидкости—гликоле, а фото 5 и 6 получены для той же частицы в глицерине (все снимки негативные). Теория этого метода исследования броуновского движения была развита А. Н. Колмогоровым и М. А. Леонтовичем.

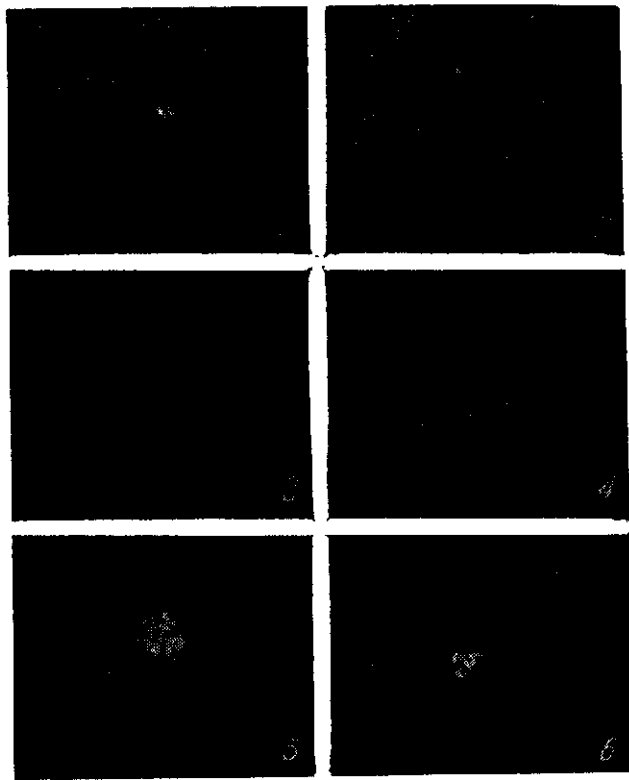


Рис. 1.8.

Изучение броуновского движения может дать ответ на один очень интересный вопрос: где граница чувствительности измерительных приборов со стрелкой или зеркальцем, например гальванометров, электрометров и т. д.? С первого взгляда кажется, что этот вопрос не имеет никакого отношения к броуновскому движению. Но ведь чем чувствительнее прибор, тем меньше и легче его стрелка или подвешенное на нити зеркальце. При таких условиях стрелка и зеркальце под ударами молекул окружающего их воздуха

станут совершать броуновское движение. Читатель спросит: неужели никто не догадался поместить подвеску гальванометра с зеркальцем в вакуум, чтобы исключить броуновское движение? Оказывается, вакуум не помогает. При самой высокой достижимой в наши дни степени разрежения в единичном объеме все еще остается очень много молекул, так что во всяком вакууме удары молекул существуют, колебания зеркальца не прекращаются, а только приобретают иной характер, что хорошо видно на рис. 1.9, где воспроизведена запись колебаний зеркальца, подвешенного на кварцевой нити, при

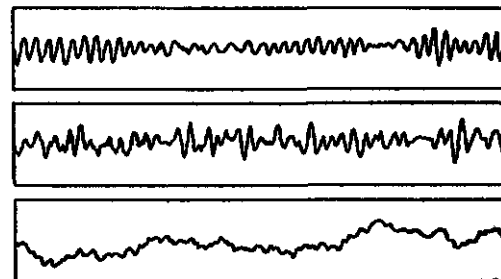


Рис. 1.9

давлениях (сверху вниз)  $10^{-4}$  и  $10^{-3}$  мм рт. ст., а также при 1 атм (опыт Капплера). При большом разрежении удары молекул становятся более редки, а в промежутках между очередными ударами зеркальце, выведенное из положения равновесия, совершает колебания с собственной частотой.

**Определение числа Авогадро.** С помощью наблюдений за броуновским движением частиц можно определить постоянную Больцмана, а следовательно, и число Авогадро. Рассмотрим один из таких методов.

Допустим, что крошечное зеркальце подвешено на тонкой нити в разреженном газе. Эта система имеет очень малый момент инерции  $J$  и очень малый направляющий момент  $D$ . Под действием нерегулярных ударов молекул зеркальце совершает колебания, причем время между двумя поворотами зеркальца значительно меньше периода собственных колебаний системы. Повороту зеркальца на угол  $\varphi$  соответствует потенциальная энергия  $E_{\varphi} = 1/2 (D\varphi^2)$ . Зеркальце является частицей с одной степенью свободы, участвующей в броуновском движении. Такая частица имеет среднюю кинетическую энергию  $E_k = 1/2 (kT)$ .

При колебаниях зеркальца средняя потенциальная энергия равна средней кинетической энергии, т. е.

$$\frac{1}{2} (D\varphi^2) = \frac{1}{2} (kT).$$

В это уравнение, кроме постоянной Больцмана, входят измеримые величины. Следовательно, постоянную Больцмана можно вычислить. Найдя  $k$ , можно вычислить и число Авогадро  $\tilde{N}$  по формуле (1.3), гласящей, что  $\tilde{N} = \frac{R}{k}$ .

### 1.10. Распределение молекул по объему и флюктуации числа молекул. Опыты Сведберга. Флюктуации объема, занятого $N$ молекулами идеального газа, при постоянном $N$

Выделим мысленно из объема  $V$ , в котором содержится  $N$  молекул, небольшой объем  $v$ . При равномерном распределении молекул в объеме  $v$  в нем должно находиться  $\bar{n} = Nv/V$  молекул. Однако в действительности в разные моменты времени число молекул в объеме  $v$  будет то больше, то меньше среднего числа  $\bar{n}$ . Такие случайные отклонения от среднего называют флюктуациями.

*Флюктуациями* в широком смысле слова называют беспорядочные отклонения случайных величин в ту и другую сторону от средних их значений. Флюктуируют число частиц, взвешенных в жидкости или газе, концентрация растворенного вещества, давление газа, температура, сила электрического тока и т. д. Флюктуациям подвержены не только величины, которыми пользуются в физике, но и технические (размер изделия), биологические (рост, продолжительность жизни), социально-экономические (плотность населения в данном месте, цена товара) и т. д.

Основы общей теории флюктуаций заложены американским ученым *Гиббсом* (1902).

Теория флюктуаций числа частиц, взвешенных в газе или жидкости, была разработана *Н. Н. Пироговым* и *Смолуховским* (1904) и подтверждена опытами шведского физика *Сведберга* (1911).

*Опыты Сведберга.* Сведберг изучал движение коллоидных частиц золота, ртути и других металлов с помощью ультрамикроскопа. Частицы освещались мгновенными вспышками света через равные промежутки времени. Диафрагмой выделялось столь малое поле зрения, что попадавшие в него частицы (казавшиеся в микроскопе светлыми точками) можно было одновременно охватить взглядом и сосчитать.

В одном из опытов Сведберг произвел 517 наблюдений за движением взвешенных в воде частиц золота, диаметр которых составлял  $38 \cdot 10^{-6}$  мм. Частицы наблюдались в объеме  $10^{-6}$  мл<sup>3</sup>. Вспышки света и счет частиц производились по 27 раз ежеминутно.

При первом отсчете в рассматриваемом объеме была одна частица, при втором — две, при третьем — ни одной; ни одной

частицы не было также при четвертом и пятом отсчетах, а при шестом — две и т. д. Результаты 517 отсчетов приведены в табл. 1.1.

Таблица 1.1

#### Результаты опытов Сведберга

Число частиц $N$	0	1	2	3	4	5	6
Число случаев, когда появляется $N$ частиц	112	168	130	69	32	5	1
$\Delta N = N - \bar{N}$	-1,53	-0,53	+0,47	+1,47	+2,47	+3,47	+4,47
$(\Delta N)^2$	2,34	0,28	0,22	2,16	6,10	12,04	19,98

Среднее число частиц в поле зрения микроскопа за 517 наблюдений равно

$$\bar{N} = \frac{1}{517} \cdot [0 \cdot 112 + 1 \cdot 168 + 2 \cdot 130 + 3 \cdot 69 + 4 \cdot 32 + 5 \cdot 5 + 6 \cdot 1 + \dots] = 1,53.$$

Отклонения единичных значений  $N$  от среднего  $\bar{N} = 1,53$  приведены в третьей строке таблицы. В четвертой строке даны значения квадратов отклонений единичных значений от среднего  $(\Delta N)^2$ .

*Мера флюктуации.* За меру относительной флюктуации величины  $N$  принимается величина  $\delta$ , определяемая по формуле

$$\delta^2 = \frac{(\overline{\Delta N})^2}{(\bar{N})^2}, \quad (1.28)$$

где  $\overline{\delta^2}$  — средний квадрат флюктуации,  $(\overline{\Delta N})^2$  — средний квадрат отклонения величины  $N$  от среднего значения  $\bar{N}$ .

Вычислим среднее значение квадрата относительной флюктуации  $\overline{\delta^2}$  числа частиц, появляющихся в поле зрения микроскопа в рассмотренном нами опыте Сведберга. Пользуясь таблицей, находим, что

$$\overline{(\Delta N)^2} = \frac{1}{517} \cdot [2,34 \cdot 112 + 0,28 \cdot 168 + 0,22 \cdot 130 + 2,16 \cdot 69 + 6,10 \cdot 32 + 12,04 \cdot 5 + 19,98 \cdot 1] = 1,47.$$

Ранее же нами было найдено, что  $\bar{N} = 1,53$ . Найдем теперь  $\overline{\delta^2}$  по

формуле (1.28), т. е. в виде

$$\overline{\delta^2} = \frac{(\overline{\Delta N})^2}{(\overline{N})^2} = \frac{1,47}{1,53^2} = 0,62. \quad (1.29)$$

Вычислим еще

$$1/\overline{N} = 1/1,53 = 0,64. \quad (1.30)$$

Сопоставив (1.29) с (1.30), мы обнаруживаем приближительную справедливость следующего равенства:

$$\overline{\delta^2} = \frac{1}{\overline{N}}. \quad (1.31)$$

Случайно ли это совпадение? Нет, на частном примере мы вывели чрезвычайно общую формулу, которая справедлива для флуктуации числа таких независимых величин, как объем, занятый молекулами газа, плотность газа, число распадающихся радиоактивных ядер и т. д. Словесно равенство (1.31) формулируется так:

*Среднее значение квадрата относительной флуктуации числа частиц равно обратной величине этого числа.*

Как показал Смолуховский, флуктуациями плотности газов, которые входят в состав воздушной оболочки Земли, объясняется голубой цвет неба. Он подтвердил это интересным опытом. Если яркий пучок света пропускать через зачерненную изнутри трубку, заполненную воздухом, то при наблюдении через боковое окошко воздух в трубе кажется окрашенным в голубой цвет. Теория этого явления рассматривается в оптике.

Б. В. Ильин доказал, что теория флуктуаций Смолуховского правильна не только для ультрамикроскопических частиц, с которыми производил опыты Сведберг, но и для частиц, которые видны в оптический микроскоп.

Выведем формулу для флуктуации объема, занятого  $N$  молекулами идеального газа, при постоянном числе молекул.

В большой сосуд, заполненный газом (при нормальном давлении), поместим открытый с одной стороны крохотный цилиндр и закроем его поршнем так, чтобы плотность газа в цилиндре при этом была такой же, как и в большом сосуде. Поршень можно рассматривать как крупную молекулу, участвующую в броуновском движении. Если беспорядочно движущийся поршень уменьшит объем газа  $V$  в цилиндре на  $\Delta V$ , то он приобретет при этом потенциальную энергию

$$E_n = -\frac{1}{2} (\Delta p \Delta V),$$

где  $\Delta p/2$  — среднее значение разности давлений газа в цилиндре и во внешнем сосуде, возникающей при сжатии газа колеблющимся поршнем.

Эта потенциальная энергия  $E_n$  равна среднему во времени значению кинетической энергии  $E_k = \frac{1}{2} (kT)$ . Берется  $1/2 (kT)$ , а не  $3/2 (kT)$ , так как поршень имеет одну степень свободы. Следовательно,

$$\frac{1}{2} (kT) = -\frac{1}{2} (\Delta p \Delta V). \quad (1.32)$$

Величину  $\Delta p$  можно представить в виде

$$\Delta p = \frac{dp}{dV} \Delta V. \quad (1.33)$$

Подставив (1.33) в (1.32) и преобразовав результат подстановки, для среднего квадрата флуктуации объема получим, что

$$\overline{(\Delta V)^2} = -\frac{kT}{\frac{dp}{dV}}. \quad (1.34)$$

При  $\Delta p \ll p$  (у нас  $p$  равно нормальному давлению) процесс изменения объема на  $\Delta V$  можно считать бесконечно медленным и потому изотермическим. В этом случае для нахождения  $dp/dV$  можно воспользоваться уравнением состояния

$$pV = NkT,$$

считая температуру постоянной, а объем  $V$  равным среднему объему  $\overline{V}$ .

Таким образом,

$$\frac{dp}{dV} = -\frac{N}{V^2} kT. \quad (1.35)$$

Из уравнений (1.35) и (1.34) находим, что

$$\frac{\overline{(\Delta V)^2}}{\overline{V}^2} = \frac{1}{N}. \quad (1.36)$$

По этой формуле находится флуктуация объема идеального газа, занятого  $N$  молекулами, при постоянном  $N$ . Как видим, формула (1.36) не отличается от формулы (1.31).

*Флуктуация плотности газа.* Выразим  $N$  через число молекул в единице объема  $n_0$  в виде

$$N = n_0 V.$$

Поскольку  $N$  в объеме  $V$  постоянно, постольку

$$\Delta N = n_0 \Delta V + V \Delta n_0 = 0.$$

Отсюда

$$\frac{\Delta V}{V} = -\frac{\Delta n_0}{n_0}. \quad (1.37)$$

Подставив (1.37) в (1.36), находим, что

$$\left(\frac{\Delta n_0}{n_0}\right)^2 = \frac{1}{N}. \quad (1.38)$$



Введем в (1.36) плотность газа  $\rho$  по уравнению  $n_0 = \rho/m$ , где  $m$  — масса молекулы. Тогда

$$\left(\frac{\Delta\rho}{\rho}\right)^2 = \frac{1}{N}. \quad (1.39)$$

Таким образом, квадрат относительной флюктуации плотности газа  $(\Delta\rho/\rho)^2$  есть величина, обратная числу молекул в данном объеме.

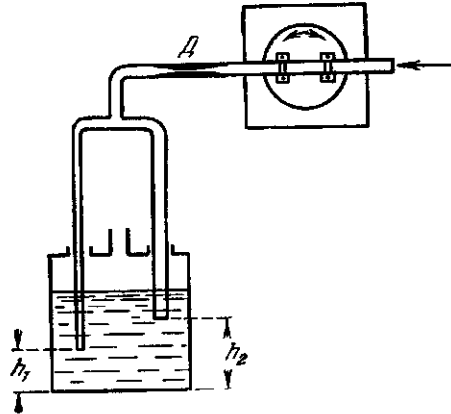


Рис. 1.10.

Как видим, формулы (1.36), (1.38) и (1.39) не отличаются от (1.31). Подчеркнем, что все эти формулы справедливы только при бесконечно медленных флюктуациях, что предполагалось при выводе формулы (1.36). Флюктуации давления газа впервые были экспериментально обнаружены в 1958 году на следующем опыте. Представим себе два сообщающихся друг с другом капилляра разного диаметра, погруженных в воду (рис. 1.10). Если через дроссель  $D$  медленно дуть воздух в капилляры, то он пузырьками будет выходить из капилляров. Теория позволяет рассчитать, какой должна быть разность уровней  $(h_2 - h_1)$ , на которых находятся концы капилляров, чтобы пузырьки воздуха выходили из обоих капилляров одновременно. Оказывается, однако, что осуществить это на опыте никак нельзя. Самое большое, чего можно достигнуть — это, чтобы пузырьки выходили то из одного, то из другого отверстия, но не строго поочередно, а так, что за очень большой промежуток времени из обоих капилляров выйдет одинаковое число пузырьков. Этот результат является убедительным доказательством флюктуаций давления газа.

### 1.11. Распределение молекул идеального газа по высоте в однородном поле тяготения

Говоря о распределении молекул газа по объему, мы не учитывали, что молекулы имеют вес. Рассмотрим теперь, как распределяются молекулы газа в поле тяготения. Ограничимся случаем газа у Земли, где поле тяготения можно считать однородным.

В газе, который находится в поле земного тяготения, так же как и вне поля, существует молекулярный хаос, но области, лежа-

щие на различных высотах, неравноправны. Это проявляется в том, что молекулы имеют потенциальную энергию

$$E_{\text{п}} = mgz,$$

которая зависит от высоты над уровнем, выбранным нами за начальный, где потенциальная энергия считается равной нулю.

Рассмотрим находящийся при постоянной температуре вертикальный столб газа с основанием единичной площади. Число молекул в единичном объеме этого столба зависит от высоты. Пусть на высоте между  $z$  и  $z + dz$  оно равно  $n$ . Разумеется, это верно в среднем, так как молекулы, двигаясь хаотически, поднимаются и опускаются, так что число молекул в единичном объеме газа испытывает флюктуации.

Итак, если среднее число молекул в единичном объеме на высоте между  $z$  и  $z + dz$  равно  $n$ , то масса столба газа с основанием единичной площади будет равна  $nm dz$ , а его вес  $nmg dz$ , где  $m$  — масса молекулы, а  $g$  — ускорение силы тяжести.

Следовательно, разность давлений на высотах  $z$  и  $z + dz$

$$dp = -nmg dz. \quad (1.40)$$

Если воспользоваться уравнением (1.5) состояния идеального газа

$$p = nkT,$$

то, приняв во внимание, что температура постоянна, находим, что

$$dp = kT dn. \quad (1.41)$$

Из соотношений (1.40) и (1.41) следует, что

$$\frac{dn}{n} = -\frac{mg}{kT} dz, \quad (1.42)$$

или после интегрирования

$$n = n_0 e^{-mgz/kT}, \quad (1.43)$$

где  $n_0$  — среднее число молекул в единичном объеме на начальном уровне, а  $n$  — среднее число молекул в таком же объеме на высоте  $z$ .

Это — формула Лапласа — Больцмана для распределения молекул по высоте в однородном поле тяготения.

Закономерное распределение молекул по высоте в поле тяготения есть следствие неупорядоченности движения огромного множества молекул, подобное закономерному распределению скоростей молекул. Следовательно, закон распределения молекул по высоте есть закон статистический. Как статистический закон, он остается в силе до тех пор, пока число молекул велико.

Поскольку давление газа прямо пропорционально числу молекул в единичном объеме, постольку формулу (1.43) можно переписать в виде

$$p = p_0 e^{-mgz/kT}.$$

Это — *барометрическая формула*. Она позволяет вычислить давление атмосферы на высоте  $z$  или, наоборот, измерив давление, вычислить высоту места. Основанный на выражаемой формулой (1.44) закономерности прибор для определения высоты над земной поверхностью называется *высотомером* или *альтиметром*.

Формулы (1.43) и (1.44) показывают, что число молекул в единичном объеме и давление газа убывают в геометрической прогрессии при возрастании высоты в арифметической прогрессии. Например, давление и плотность воздуха при температуре  $0^\circ \text{C}$  уменьшаются приблизительно вдвое через каждые 5,4 км подъема.

Как объяснить, что молекулы газа, несмотря на свой вес, не падают вниз, как камни? Кинетическая теория дает простой и ясный ответ на этот вопрос. Молекулы газа могут удерживаться на некоторой высоте над поверхностью Земли, так как они имеют энергию, достаточную для того, чтобы двигаться вверх, преодолевая собственный вес. Но почему только немногие молекулы поднимаются на очень большую высоту? Потому, что энергия не у всех молекул одинакова. При столкновении друг с другом молекулы обмениваются энергией. Поэтому то одни, то другие из них приобретают энергию, достаточную для того, чтобы перемещаться вверх против силы тяжести. Конечно, молекулы могут двигаться как вверх, так и вниз, так что их движение можно представить себе как нерегулярную последовательность подъемов и опусканий. В результате молекулы переходят из верхних слоев в нижние и наоборот, но в верхних слоях в среднем находится некоторое постоянное число молекул, которое, однако, бывает тем меньше, чем выше слой. Надо ли это понимать так, что все быстрые молекулы поднимаются вверх, а все медленные останутся внизу и что быстрые молекулы, двигаясь вверх и преодолевая силу тяжести, уменьшат свою скорость и станут двигаться так же медленно, как и те, которые остались внизу? А может быть, и в верхних слоях атмосферы встречаются молекулы, двигающиеся с большой скоростью? Какова вероятность того, что на большой высоте молекула будет иметь данную скорость? Такая ли это вероятность, как в нижних слоях атмосферы или другая? Иначе говоря, зависит ли скорость молекулы от координаты?

Ответ на эти вопросы не самоочевиден. Его дает только строгая теория. Теория говорит, что вероятность данного значения скорости не зависит от положения молекулы в пространстве и наоборот. Отсюда важное следствие: распределение молекул по

скоростям не зависит от того, находятся ли они в поле тяготения или в каком-либо ином поле, или же вообще в пространстве без поля.

Итак, распределение молекул идеального газа по скоростям в поле тяготения на всех высотах одинаково. Это максвелловское распределение.

Так как гравитационное поле не влияет на распределение молекул по скоростям, оно не влияет также и на среднюю кинетическую энергию молекулы, а следовательно, и на температуру, так как температура идеального газа пропорциональна средней кинетической энергии молекулы. В равновесных условиях при отсутствии иных внешних воздействий, кроме поля, температура газа должна быть одинакова на всех высотах.

Безусловно, в реальных условиях земной атмосферы ряд факторов (конвекционные течения, ветры, нагревание почвы солнцем и пр.) обуславливает изменение температуры с высотой. Но тогда и барометрическая формула верна только приблизительно, так как она выведена для столба газа, находящегося в состоянии равновесия.

Рассмотрим теперь, как распределяются по высоте молекулы с разной массой.

Из формулы (1.43) следует, что отношение  $n/n_0$  не изменяется, если величина произведения  $mz$  остается постоянной. Поэтому если масса молекулы одного газа в несколько раз меньше массы молекулы другого, то плотности этих газов будут уменьшаться в одинаковое число раз на высотах, обратно пропорциональных массам молекул.

На рис. 1.11 характеризуется зависимость плотности газа от высоты над поверхностью Земли. По оси абсцисс отложено расстояние от уровня, на котором плотность равна  $\rho_0$ , а по оси ординат — отношение плотности на данной высоте к плотности на начальном уровне  $\rho/\rho_0$ .

Из этого графика видно, что плотность кислорода уменьшается вдвое на высоте  $z \approx 5 \text{ км}$ , тогда как плотность водорода становится вдвое меньше на высоте  $z = 80 \text{ км}$ ; для гелия такая высота  $z$  равна 40 км.

Далее, из графика видно, что при подъеме на одну и ту же высоту плотность кислорода убывает гораздо быстрее, чем плотность более легких газов. Таким образом, состав атмосферы должен

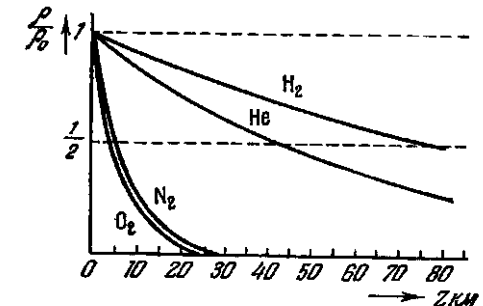


Рис. 1 11

быстро меняться с высотой. Например, плотность кислорода на высоте 40 км меньше плотности на начальной высоте в  $2^8$  раз.

Так как плотность тяжелых газов убывает с высотой быстрее, чем у легких, на больших высотах должны были бы оставаться преимущественно более легкие газы. Однако исследование состава атмосферы не подтверждает этого вывода, так как он относится к газу, находящемуся в равновесных условиях. Состав сухого воздуха в атмосфере до высоты 20 км почти не меняется с высотой из-за интенсивного перемешивания воздушными течениями; да и температура газа в столбе высотой до 20 км постоянной не остается.

Новейшие данные о распределении давления, плотности, температуры и состава атмосферы, окружающей Землю, добыты с помощью искусственных спутников Земли и космических ракет.

### 1.12. Опыт Перрена. Экспериментальное определение числа Авогадро

По закону Авогадро в одной грамм-молекуле любого вещества содержится одно и то же число молекул  $\tilde{N}$ . Одна из первых попыток экспериментального определения этого числа принадлежит Жану Перрену (1906). Основная идея его опытов заключалась в следующем.

Наблюдая за частицей, участвующей в броуновском движении, под микроскопом, мы видим, как она перемещается вправо и влево, вперед и назад, опускаясь, поднимаясь и вновь опускаясь. Таким образом, частица ведет себя подобно молекуле газа, так что ее можно считать как бы искусственной молекулой, которая отличается от натуральной только тем, что ее масса во много раз больше. Если эти представления правильны, то распределение по высоте взвешенных в жидкости частиц должно быть таким же, как и распределение молекул газа в воздушном столбе. Распределение взвешенных в жидкости частиц можно наблюдать непосредственно через микроскоп; если же сделать все частицы одинаковыми и измерить их массу, то по формуле (1.43), написанной применительно к взвешенным в жидкости частицам, можно определить постоянную Больцмана  $k$  и число Авогадро  $\tilde{N}$ .

В опытах Перрена частицы готовились из гуммигута (или мастики). Если гуммигут растереть в воде, то образуется эмульсия ярко желтого цвета, состоящая из частиц разных размеров. Сначала с помощью центрифуги, а затем отбором под микроскопом Перрен за несколько месяцев получил из одного килограмма гуммигута несколько дециграммов частиц одинакового размера (десятые доли микрометра).

Изготовленная из этих частиц водная эмульсия была помещена в крошечную кювету, накрыта покровным стеклышком, а края стеклышка, чтобы предотвратить испарение, залиты парафином.

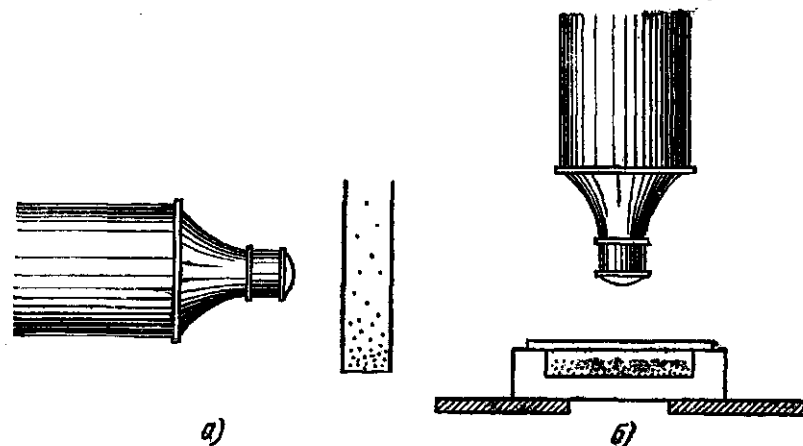


Рис. 1.12.

Распределение частиц по высоте можно наблюдать двумя способами. В первом случае микроскоп располагают горизонтально (рис. 1.12, а). Тогда сразу видно, что число частиц убывает с высотой. Но для установления закона убывания пользуются вторым способом, когда микроскоп устанавливается вертикально (рис. 1.12, б). В этом случае видны только частицы, находящиеся в слое, на который сфокусирован микроскоп. Толщина этого слоя в опытах Перрена составляла около одного микрометра. Поднимая или опуская тубус, микроскоп можно фокусировать на слои, которые лежат выше или ниже начального. На рис. 1.13 схематически показано, как частицы распределяются по высоте (а) и какова наблюдаемая в микроскоп картина (б) в слоях, которые отстоят друг от друга на расстоянии 30 мк.

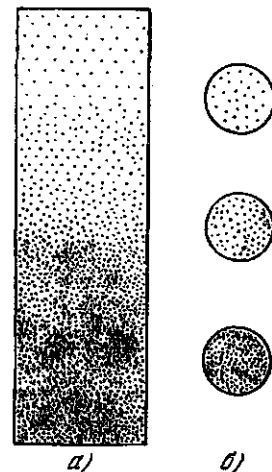


Рис. 1.13.

Вот результаты одной серии опытов Перрена. При общем числе частиц 13 000 и диаметре одной частицы 0,212 мк числа частиц в слоях, отстоявших от дна на расстояниях 5, 35, 65 и 95 мк, относились друг к другу, как 100:47:22,6:12. Как видим, через каждые 30 мк

число частиц в поле зрения микроскопа убывает вдвое. Таким образом, при возрастании высоты в арифметической прогрессии число частиц в поле зрения микроскопа уменьшается в геометрической прогрессии. Следовательно, как и предполагал Перрен, частицы, взвешенные в жидкости, распределяются по высоте в поле тяготения по тому же закону, что и молекулы газа.

Закон распределения по высоте частиц, взвешенных в жидкости, можно выразить следующей формулой:

$$n = n_0 e^{-mgz(1-d/D)/kT}, \quad (1.45)$$

где  $n_0$  — число частиц в единичном объеме на произвольном начальном уровне,  $n$  — число частиц в единичном объеме на уровне, лежащем на  $z$  единиц выше,  $m$  — масса частицы,  $D$  — плотность вещества частицы,  $d$  — плотность жидкости, в которой взвешены частицы,  $T$  — абсолютная температура,  $m(1-d/D)g = mg - \frac{m}{D}dg$  есть вес частицы за вычетом веса вытесненной жидкости.

Воспользовавшись формулой (1.45), можно вычислить постоянную Больцмана  $k$ . Для этого надо определить, сколько частиц, взвешенных в жидкости, находится на двух произвольно выбранных уровнях  $z_1$  и  $z_2$ .

$$\text{На уровне } z_1 \quad n_1 = n_0 e^{-m(1-d/D)gz_1/kT}, \quad (1.46)$$

$$\text{На уровне } z_2 \quad n_2 = n_0 e^{-m(1-d/D)gz_2/kT}, \quad (1.47)$$

Разделив (1.46) на (1.47), находим, что

$$\frac{n_1}{n_2} = e^{-\frac{mg}{kT}(z_1-z_2)\left(1-\frac{d}{D}\right)}.$$

Отсюда

$$\ln n_1 - \ln n_2 = \frac{mg}{kT}(z_2 - z_1)\left(1 - \frac{d}{D}\right). \quad (1.48)$$

Если учесть, что

$$k = \frac{R}{N},$$

то из (1.48) находим число Авогадро в следующем виде:

$$\tilde{N} = \frac{RT(\ln n_2 - \ln n_1)}{mg(z_2 - z_1)\left(1 - \frac{d}{D}\right)}.$$

Для повышения надежности результата Перрену необходимо было произвести очень много опытов, так как число частиц в поле зрения микроскопа подвержено флюктуациям. Менялись размеры

частиц, менялась среда, в которой они были взвешены (например, вместо воды он брал глицерин), менялась температура. И во всех этих случаях с точностью до экспериментальной погрешности число Авогадро было всегда одинаковым и согласующимся с более ранним его определением путем измерения вязкости газа.

Это был блестящий успех, но Перрен все продолжал исследования и подтвердил полученный результат путем изучения сперва поступательного, а затем и вращательного броуновского движения частиц, взвешенных в жидкости. За эти опыты, увенчавшиеся окончательной победой атомизма и отличающиеся точностью, остроумием и простотой, Жану Перрену в 1926 году была присуждена Нобелевская премия.

### 1.18. Закон Больцмана для распределения частиц во энергиям

Напишем формулу Лапласа—Больцмана для распределения молекул по высоте в поле тяготения

$$n = n_0 e^{-mgz/kT}.$$

Если учесть, что  $mgz$  есть потенциальная энергия  $\Delta E_n$  молекулы в поле тяготения, то эту формулу можно переписать в виде

$$n = n_0 e^{-\Delta E_n/kT}, \quad (1.49)$$

где  $n_0$  — число молекул в единичном объеме на начальной высоте  $z_0$ ,  $\Delta E_n$  — разность потенциальных энергий одной молекулы на высотах  $z$  и  $z_0$ .

Формула (1.49) выражает закон распределения молекул по величине их потенциальной энергии в поле тяготения.

Покажем, что максвелловский закон распределения молекул по скоростям [см. формулу (1.15)]

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

можно преобразовать так, что мы узнаем распределение молекул по кинетическим энергиям, которое выражается формулой, имеющей вид закона Больцмана (1.49).

Умножив числитель и знаменатель показателя степени в формуле (1.15) на  $m/2$ , запишем этот показатель в виде

$$\frac{mu^2}{2} : \frac{m\alpha^2}{2}. \quad (1.50)$$

Обозначим через  $E_k$  кинетическую энергию молекулы, тогда

$$E_k = \frac{mu^2}{2}. \quad (1.51)$$

Но, как нам известно, из формулы (1.16)

$$\alpha^2 = \frac{2kT}{m}.$$

Таким образом, с помощью равенств (1.51) и (1.16) отношение (1.50) можно представить в виде

$$\frac{mu^2}{2} : \frac{ma^2}{2} = \frac{E_k}{kT}, \quad (1.52)$$

а уравнение (1.15) преобразовать к виду, характеризующему распределение молекул по кинетическим энергиям, а именно

$$dn \sim e^{E_k/kT}. \quad (1.53)$$

Если действуют внешние силы, то молекулы должны обладать не только кинетической энергией, но и потенциальной, зависящей от положения или ориентации молекулы в силовом поле. Тогда распределение молекул по энергиям при тепловом равновесии выражается формулой

$$dn \sim e^{-E/kT}, \quad (1.54)$$

где полная энергия  $E = E_k + E_n$  (сумма кинетической и потенциальной энергий молекулы).

Как нам уже известно (см. § 1.11), распределение молекул по скоростям не зависит от их распределения по высоте в поле силы тяжести. Следовательно, формулу (1.54) можно представить в виде

$$dn \sim e^{-E_k/kT} e^{-E_n/kT}. \quad (1.55)$$

Значение формулы (1.49) выходит за пределы кинетической теории газов. Это — закон Больцмана для распределения частиц по энергиям в любом силовом поле при тепловом равновесии. В словесной формулировке он гласит следующее.

*При тепловом равновесии отношение чисел частиц в единичном объеме, энергии которых в некотором силовом поле различаются на величину  $\Delta E$ , равно*

$$\frac{n}{n_0} = e^{-\Delta E/kT}. \quad (1.56)$$

*Приведем примеры.* При распределении полярных молекул по энергиям в электрическом поле через  $\Delta E$  обозначают потенциальную энергию диполя.

В формуле, выражающей зависимость давления пара от температуры,  $\Delta E$  есть удельная теплота испарения, отнесенная к одной молекуле.

В явлениях электронной эмиссии раскаленного тела через  $\Delta E$  обозначается работа выхода электрона.

Применительно к спектральному распределению энергии черного тела  $\Delta E$  обозначает энергию  $h\nu$  кванта света с частотой  $\nu$  (постоянная Планка  $h = 6,62 \cdot 10^{-34}$  Дж·сек).

#### 1.14. Экспериментальное определение скоростей молекул. Опыт Штерна

Первое экспериментальное определение скоростей молекул было выполнено германским физиком Штерном в 1920 году. Схема опыта представлена на рис. 1.14. В направлении оси  $O$  латунного цилиндра радиуса  $R$  (10 см) натянута покрытая слоем серебра тонкая платиновая нить, которую можно нагревать электрическим током. Вокруг нити есть цилиндр малого радиуса  $r$  (0,1 мм) с узкой продольной щелью. Этот цилиндр жестко скреплен с большим цилиндром, способным вращаться около своей оси. Весь прибор помещен в вакуум при давлении около  $10^{-6}$  торр. При нагревании нити приблизительно до  $900^\circ \text{C}$ , что близко к температуре плавления серебра, оно испаряется с нити и струя атомов серебра вырывается из щели. С помощью нескольких дополнительных щелей из этой струи вырезывается узкий параллельный пучок. Оседая на поверхности латунного цилиндра, серебряный пар конденсируется, образуя коричневатую полоску  $A$ , параллельную оси цилиндра. Если теперь привести прибор во вращение, то прорезь в малом цилиндре и полоска  $A$  будут оставаться в одной и той же плоскости, проходящей через один и тот же радиус  $OA$ , так как малый цилиндр жестко связан с большим. Атомы серебра будут по-прежнему лететь в этой плоскости, но они уже не попадут на полоску  $A$ , а образуют при оседании новую полоску  $B$ , смещенную относительно  $A$  на расстояние  $s$  в сторону, противоположную направлению вращения прибора. Для ясности приведем следующее сравнение. Допустим, что крошечный стрелок помещился в маленьком цилиндрике и при неподвижном приборе целится через прорезь в мишень  $A$ . Если это ловкий стрелок, то он постоянно попадает в  $A$ . Приведем теперь цилиндр во вращение с постоянной скоростью. Стрелок по-прежнему видит перед собой мишень  $A$ . Если он не знает о том, что прибор вращается, то, целясь в мишень, он в нее не попадает. Все его пули смещаются относительно  $A$  в одну и ту же сторону. Аналогично атомы серебра, двигаясь по прямой вдоль одного и того же радиуса, при вращении прибора в  $A$  не попадают, а оседают в  $B$ . Это

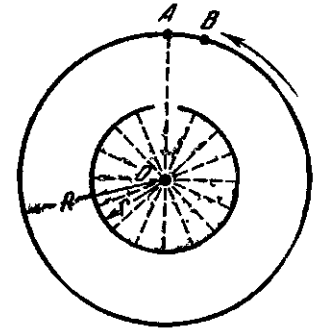


Рис. 1.14.

объясняется так. За время  $t$  атом серебра, двигаясь со скоростью  $u$ , пройдет расстояние от нити до поверхности большого цилиндра. За это время полоска  $A$  сместится на расстояние  $s = vt$ , где  $v$  — окружная скорость вращения цилиндра.

Таким образом,

$$\frac{R}{u} = \frac{s}{v}. \quad (1.57)$$

Определив  $R$ ,  $s$ ,  $v$  по уравнению (1.57), можно вычислить скорость атома серебра при температуре проволоки.

Найденная этим методом величина скорости молекул серебра оказалась равной 600 м/сек, что близко к средней скорости, определяемой по формуле (1.20).

Сообщим некоторые детали опыта Штерна. Электродвигатель вращался со скоростью 1500—2700 об/мин. Смещение полоски составляло 0,035—0,063 см. В неподвижном приборе ширина полоски атомов серебра равнялась приблизительно 0,4 мм.

### 1.15. Экспериментальное изучение распределения молекул по скоростям

Прибор Штерна, описанный в предыдущем параграфе, позволяет определять и распределение молекул по скоростям. Метод основан на следующих соображениях. Рассматривая полоски, образовавшиеся на поверхности цилиндра, мы увидим, что полоска  $A$  имеет резкие края, а полоска  $B$  — размытые. Схематически это изображено на



Рис. 1 15.

рис. 1.15. Различие между полосками объясняется тем, что не все молекулы имеют одинаковую скорость. Чем быстрее движется молекула, тем ближе к  $A$  она оседает при вращении цилиндра. Медленнее же молекулы оказываются дальше от  $A$ .

Измерив толщину налета серебра в разных местах полоски  $B$ , можно составить представление о том, как молекулы распределяются по скоростям. Для определения толщины налета на внутренней поверхности цилиндра можно укрепить стеклянную пластинку там, где оседают молекулы, а затем по окончании опыта пропустить луч света через налет на стекле. Ослабление света в этом случае тем больше, чем толще налет.

Этот метод изучения распределения молекул по скоростям весьма неточен вследствие малой ширины полосок. Рассмотрим идею более совершенного метода (Элдридж, 1927).

Представим себе, что два тонких диска закреплены на общей оси (рис. 1.16). Параллельно этой оси движутся молекулы, выходящие из печи  $\Pi$ , проходят через прорезы  $A$  и  $B$  в дисках и попадают в счетчик  $C$ . Во избежание столкновений молекул пучка с молекулами газа вся система находится в вакууме. Приведем диски во вращение около их общей оси с постоянной угловой скоростью  $\omega$ . Теперь молекулы будут проходить сквозь прорезь в первом диске, когда она пересекает пучок. Далее они полетят по той же прямой, что и при неподвижных дисках. Если все они имеют одинаковую скорость  $u$ , то при вращении дисков попадут на одно и то же место  $B$  на втором диске, смещенное относительно  $A$  на расстояние  $s$ , которое связано с расстоянием между дисками  $l$  и скоростью молекул  $u$  соотношением

$$\frac{l}{u} = \frac{s}{\omega r}, \quad (1.58)$$

где  $r$  — расстояние от оси вращения до середины прорези  $A$ . И если теперь в месте  $B$  второго диска сделать прорезь, то все молекулы пучка при вращении системы дисков с той же угловой скоростью  $\omega$  станут попадать в счетчик. Допустим теперь, что скорости молекул разные (и больше  $u$ , и меньше  $u$ ). Тогда при той же скорости вращения дисков в счетчик попадут только те молекулы пучка, скорость которых равна  $u$ . Если же скорость вращения дисков увеличить, то, согласно (1.58), в счетчик попадут более быстрые молекулы. Таким образом, меняя скорость вращения дисков и измеряя число молекул, попадающих в счетчик при том или ином значении скорости вращения  $\omega$ , можно установить, какая доля общего числа молекул движется с данной скоростью  $u$ , т. е. выявить закон распределения скоростей молекул. Чем уже щели, тем точнее результат. Но при узких щелях в счетчик за единичное время попадает слишком мало молекул, так как молекулы попадают в прибор только в те моменты, когда щель пересекает пучок. Число молекул, проходящих через систему, можно увеличить, если заменить диски с прорезями зубчатыми дисками. Однако такой прибор имеет следующий недостаток. Если молекула, имеющая данную скорость  $u$ ,

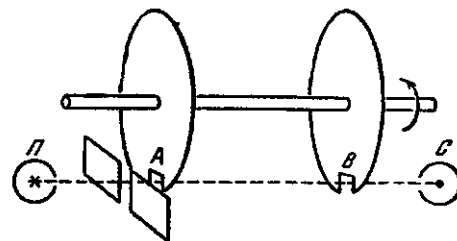


Рис. 1 16.

проходит через систему из двух зубчатых дисков при скорости вращения  $\omega$ , то она будет проходить и при скорости  $2\omega$ ,  $3\omega$  и т. д.

Этот недостаток устранен в приборе Миллера и Куша (1955). Рассмотрим его устройство.

Представим себе сплошной металлический цилиндр, на боковой поверхности которого вырезаны две неглубокие узкие канавки: одна — параллельная оси цилиндра, а другая — винтовая (рис. 1.17). Цилиндр способен вращаться около своей оси. Установим цилиндр

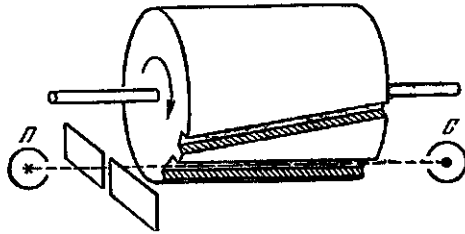


Рис. 1.17.

таким образом, чтобы молекулярный пучок, выходящий из печи  $P$ , которая заполнена парами исследуемого металла (калия или таллия), свободно проходил через прямую канавку, не касаясь ее боков, и попал на счетчик частиц.

Вся система (цилиндр — селектор скоростей молекул, печь — источник молекул, счетчик частиц) помещается в вакуум, чтобы исключить столкновения молекул пучка с молекулами воздуха. Счетчик частиц состоит из раскаленной вольфрамовой нити, окруженной отрицательно заряженным цилиндрическим коллектором. Попадая на нить, молекулы пучка адсорбируются ее поверхностью, а затем, вновь испарившись в виде положительно заряженных ионов, попадают в коллектор. По силе возникающего при этом ионного тока можно судить о числе молекул, попавших в коллектор за единичное время.

Если привести цилиндр во вращение, то ни одна молекула, вошедшая в прямую канавку, не попадает на счетчик, какова бы ни была ее скорость. Однако молекула, вошедшая в винтовую канавку, двигаясь по прямой, параллельной оси цилиндра, при вращении цилиндра в соответствующую сторону выйдет из канавки с противоположной стороны, если соблюдается определенное соотношение между скоростью молекулы и скоростью вращения цилиндра. Найдем это соотношение.

Молекула со скоростью  $u$  проходит расстояние, равное длине цилиндра  $l$ , за время

$$t = \frac{l}{u}. \quad (1.59)$$

Вращение цилиндра не мешает прямолинейному движению молекулы при условии, что цилиндр, вращаясь с угловой скоростью  $\omega$ , повернется за время  $t$  на такой угол  $\varphi$ , на который выход из вин-

товой канавки смещен относительно входа в нее, т. е.

$$t = \frac{\varphi}{\omega}. \quad (1.60)$$

Из равенств (1.59) и (1.60) находим, что

$$\frac{l}{u} = \frac{\varphi}{\omega}. \quad (1.61)$$

Следовательно, каждому значению угловой скорости  $\omega$  вращения цилиндра соответствует некоторая определенная скорость молекулы  $u$ . Таким образом, приводя цилиндр во вращение то с одной, то с другой скоростью и измеряя силу ионного тока в счетчике, можно найти закон распределения скоростей молекул. Результаты опытов, выполненных с калием и таллием, дали превосходное согласие с максвелловским законом распределения.

Укажем некоторые детали конструкции селектора скоростей. Длина цилиндра  $l = 25,4$  см, его радиус  $r = 10$  см, ширина канавки равна  $0,0424$  см, а ее высота —  $0,318$  см. Угловое смещение конца канавки относительно ее начала  $\varphi = 2\pi/74,7$ . Для усиления интенсивности пучка молекул, проходящего через селектор скоростей, на цилиндре была вырезана не одна винтовая канавка, а много (702).

Для юстировки прибор был снабжен не одной прямой канавкой, а двумя — на противоположных сторонах диаметра. Это нужно для того, чтобы избежать динамического разбаланса. Размеры щели в печи были во много раз меньше длины свободного пробега молекулы (см § 2.1). При нарушении этого условия наблюдались отклонения от максвелловского закона распределения.

### 1.16. Молекулярно-кинетический вывод уравнения состояния идеального газа.

Основное уравнение кинетической теории газов для давления (Клаузиуса)

Вычислим давление газа на стенку, считая молекулы упругими шариками, движение которых подчиняется законам Ньютона.

Проанализируем сначала, как возникает давление газа. Представим себе такой мысленный опыт. В цилиндре, заполненном газом, может двигаться без трения поршень. Молекулы ударяют о поршень, сообщая ему при каждом ударе некоторое количество движения и заставляя его перемещаться. Какую силу надо приложить к поршню извне, чтобы он оставался неподвижным? Число молекул, ударяющих о поршень одновременно, будет тем больше, тем меньше. Скорости молекул, одновременно приходящих к поршню, также будут разными в разные моменты времени. Поэтому давление газа будет переменным. Следовательно, поршень останется неподвижным



при условии, что действующая на него извне сила изменяется со временем так же, как и сила давления газа. Если же приложить извне некоторую постоянную силу, равную среднему значению действующей изнутри силы, то поршень будет колебаться около некоторого среднего положения. Но при огромном числе молекул отклонения давления газа в разные моменты времени от среднего значения будут ничтожно малы. В этом случае можно считать, что изнутри на поршень действует постоянное давление, равное среднему значению давления, которое обусловлено ударами молекул.

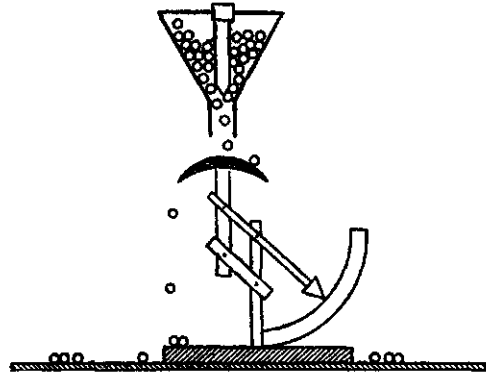


Рис. 1.18.

Давление газа можно определить по формуле

$$p = \frac{\bar{f}}{S}, \quad (1.62)$$

где  $\bar{f}$  — нормальная к стенке площадью  $S$  средняя сила, обусловленная ударами молекул. Если бы постоянная сила  $\bar{f}$  действовала в течение времени  $t$ , то по второму закону Ньютона должно соблюдаться равенство

$$\bar{f}t = \Delta\bar{K}, \quad (1.63)$$

где  $\Delta\bar{K}$  есть среднее изменение количества движения ударяющих о стенку молекул за время  $t$ .

Из (1.62) и (1.63) получаем, что

$$p = \frac{\Delta\bar{K}}{tS}. \quad (1.64)$$

Формула (1.64) подсказывает нам способ решения задачи: чтобы вычислить давление газа на стенку, достаточно найти среднее количество движения, которое молекулы сообщают стенке единичной площади при столкновении с нею за единичное время.

Допустим, что газ находится в сосуде кубической формы с твердыми и гладкими стенками, ребро которого равно  $l$  (рис. 1.19). Расположим координатные оси по направлениям ребер куба.

Примем молекулы за упругие шарики. Остановим свое внимание на какой-нибудь молекуле, которая движется со скоростью  $u_1$  в направлении оси  $x$ . При упругом ударе о стенку направление скорости молекулы изменится на обратное, так что молекула сообщает стенке количество движения

$$mu_1 - (-mu_1) = 2mu_1.$$

Допустим, что столкновений между молекулами нет. Тогда, отразившись от правой стенки, молекула будет двигаться к левой, снова к правой и т. д. При этом скорость молекулы будет оставаться неизменной по величине, так как удары упругие. Таким образом, молекула будет периодически возвращаться к правой стенке и сообщать ей при каждом ударе количество движения  $2mu_1$ .

Время между двумя последовательными ударами об одну и ту же стенку, перпендикулярную к оси  $x$ , можно найти путем деления удвоенного расстояния между стенками  $2l$  на скорость  $u_1$ , т. е.

$$\tau = \frac{2l}{u_1}.$$

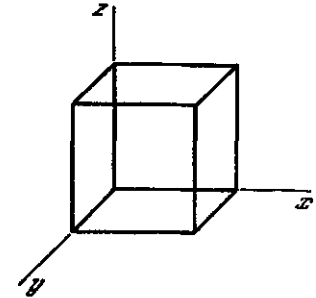


Рис. 1.19

Найдем ежесекундное число ударов  $\nu$  одной молекулы о стенку, перпендикулярную к оси  $x$ , в виде

$$\nu = \frac{1}{\tau} = 1 : \frac{2l}{u_1} = \frac{u_1}{2l}. \quad (1.65)$$

Поскольку при каждом ударе молекулы стенке сообщается количество движения  $2mu_1$ , постольку за одну секунду, т. е. за  $\nu$  ударов, стенке будет сообщено количество движения

$$\Delta K = 2mu_1 \frac{u_1}{2l} = \frac{mu_1^2}{l}. \quad (1.66)$$

Допустим, что все молекулы по величине их скорости можно разделить на группы. Пусть в единичном объеме содержится  $n_1$  молекул со скоростями  $u_1$ ,  $n_2$  молекул со скоростями  $u_2$  и т. д. Тогда общее число молекул в единичном объеме

$$n = n_1 + n_2 + n_3 + \dots,$$

а общее число молекул в объеме  $V = l^3$  равно  $nl^3$ .

Поскольку в единичном объеме содержится в среднем  $n_1$  молекул, скорости которых равны  $u_1$ , постольку в объеме  $l^3$  число таких молекул равно  $n_1 l^3$ . Молекулы движутся хаотически. Поэтому все

направления движения равновероятны, и на направление, параллельное оси  $x$ , приходится  $n_1/3$  молекул со скоростью  $u_1$ . Все эти  $n_1/3$  молекул ежесекундно сообщают стенке с площадью поверхности  $l^2$  количество движения

$$\frac{m u_1^2}{l} n_1 \frac{l^3}{3}.$$

Если это количество движения разделить на площадь  $l^2$ , то найдем, согласно (1.64), давление, производимое совокупностью молекул со скоростью  $u_1$ . Следовательно,

$$p_1 = \frac{1}{3} m n_1 u_1^2 l^2 : l^2 = \frac{1}{3} n_1 m u_1^2. \quad (1.67)$$

Аналогично найдем давление, производимое совокупностью молекул со скоростями  $u_2$  в виде

$$p_2 = n_2 m u_2^2 / 3.$$

Полное давление, производимое всеми молекулами газа выразится равенством

$$p = \frac{1}{3} n_1 m u_1^2 + \frac{1}{3} n_2 m u_2^2 + \dots = \frac{1}{3} m (n_1 u_1^2 + n_2 u_2^2 + \dots). \quad (1.68)$$

Умножим и разделим правую часть равенства (1.68) на общее число молекул  $n$ . Тогда

$$p = \frac{1}{3} m n \left[ \frac{n_1 u_1^2 + n_2 u_2^2 + \dots}{n} \right]. \quad (1.69)$$

Выражение в скобках есть средний квадрат скорости молекул

$$\frac{n_1 u_1^2 + n_2 u_2^2 + \dots}{n} = \overline{u^2}.$$

Поэтому (1.69) можно переписать в виде

$$p = \frac{1}{3} n m \overline{u^2}. \quad (1.70)$$

Это есть *основное уравнение кинетической теории газов для давления, называемое уравнением Клаузиуса*.

Умножим и разделим правую часть равенства (1.70) на 2, т. е.

$$p = \frac{2}{3} n \frac{m \overline{u^2}}{2}. \quad (1.71)$$

Но

$$\overline{m u^2} = \overline{m u^2}.$$

Поэтому (1.71) можно переписать в виде

$$p = \frac{2}{3} n \frac{m \overline{u^2}}{2}. \quad (1.72)$$

Уравнение (1.72) есть основное уравнение кинетической теории газов (Клаузиуса). Читается оно так:

*Давление идеального газа численно равно двум третям кинетической энергии поступательного движения молекул, находящихся в единичном объеме.*

Подставим в (1.72) выражение для средней кинетической энергии молекулы (1.24), что дает

$$\frac{m \overline{u^2}}{2} = \frac{3}{2} kT.$$

Тогда получим уже известную нам формулу (1.5)

$$p = nkT.$$

Так с помощью молекулярно-кинетической теории мы получили уравнение состояния идеального газа, являющееся обобщенной формой законов Клапейрона — Менделеева и Авогадро.

### 1.17. Теорема вириала Клаузиуса и вывод уравнения состояния идеального газа с помощью этой теоремы

Пусть  $x, y, z$  — координаты центра тяжести молекулы, а  $X, Y, Z$  — компоненты действующей на нее силы.

Напишем уравнение движения молекулы вдоль оси  $x$  в виде

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = X.$$

Умножим обе части этого равенства на  $x$  и преобразуем его следующим образом:

$$m x \frac{d^2 x}{dt^2} = X x, \quad (1.73)$$

$$\frac{d}{dt} (x^2) = 2x \frac{dx}{dt}, \quad \frac{d^2}{dt^2} (x^2) = \frac{d}{dt} \left( 2x \frac{dx}{dt} \right) = 2x \frac{d^2 x}{dt^2} + 2 \left( \frac{dx}{dt} \right)^2.$$

Отсюда

$$x \frac{d^2 x}{dt^2} = \frac{1}{2} \frac{d}{dt} (x^2) - \left( \frac{dx}{dt} \right)^2. \quad (1.74)$$

Подставив (1.74) в (1.73) и разделив все члены уравнения на 2, приведем его к виду

$$\frac{m}{2} \left( \frac{dx}{dt} \right)^2 = -\frac{Xx}{2} + \frac{m}{4} \frac{d^2 (x^2)}{dt^2}. \quad (1.75)$$

Величина  $\frac{m}{2} \left( \frac{dx}{dt} \right)^2$ , стоящая в левой части равенства (1.75), есть кинетическая энергия молекулы. Найдем среднее значение этой

величины за время  $t$ , проинтегрировав (1.75) по времени от 0 до  $t$  и разделив на  $t$ . Это дает нам

$$\frac{m}{2t} \int_0^t \left( \frac{dx}{dt} \right)^2 dt = -\frac{1}{2t} \int_0^t Xx dt + \frac{m}{4t} \left[ \frac{d(x^2)}{dt} - \left( \frac{d(x^2)}{dt} \right)_0 \right]. \quad (1.76)$$

Здесь  $\left( \frac{d(x^2)}{dt} \right)_0$  есть значение  $\frac{d(x^2)}{dt}$  в момент начала счета времени. Если бы движение молекулы было периодическим, то в конце каждого периода  $\frac{d(x^2)}{dt}$  принимало бы начальное значение и выражение в квадратных скобках было бы равно нулю. Но движение молекул хаотическое. В этом случае выражение в квадратных скобках в нуль не обращается, но испытывает флуктуации около среднего значения и остается величиной конечной при бесконечном возрастании  $t$ . Поэтому при хаотическом движении молекул частное от деления на  $t$  выражения в квадратных скобках в формуле (1.76) стремится к нулю. Таким образом, получаем

$$\frac{m}{2t} \int_0^t \left( \frac{dx}{dt} \right)^2 dt = -\frac{1}{2t} \int_0^t Xx dt. \quad (1.77)$$

Надо отметить, что уравнение (1.76) не содержит ничего нового по сравнению с тем, что было известно во времена Клаузиуса. Новое заключается в утверждении, что выражение в квадратных скобках этого уравнения стремится к нулю при бесконечном возрастании  $t$ .

Если воспользоваться обычным способом обозначения средних величин, то (1.77) можно переписать так:

$$\frac{m}{2} \overline{\left( \frac{dx}{dt} \right)^2} = -\frac{\bar{X}x}{2}. \quad (1.78)$$

Напишем аналогичные выражения для координат  $y$  и  $z$ :

$$\frac{m}{2} \overline{\left( \frac{dy}{dt} \right)^2} = -\frac{\bar{Y}y}{2}, \quad (1.78a)$$

$$\frac{m}{2} \overline{\left( \frac{dz}{dt} \right)^2} = -\frac{\bar{Z}z}{2}. \quad (1.78b)$$

Сложив (1.78), (1.78a) и (1.78b) почленно и учтя, что

$$\left( \frac{dx}{dt} \right)^2 + \left( \frac{dy}{dt} \right)^2 + \left( \frac{dz}{dt} \right)^2 = u^2,$$

получим

$$\frac{1}{2} \overline{mu^2} = -\frac{1}{2} \overline{(Xx + Yy + Zz)}. \quad (1.79)$$

Просуммировав (1.79) по всем молекулам газа, найдем в окончательном виде

$$\frac{1}{2} \sum \overline{mu^2} = -\frac{1}{2} \sum \overline{(Xx + Yy + Zz)}. \quad (1.80)$$

Выражение в правой части равенства (1.80) Клаузиус назвал вириалом действующих сил, а само это равенство называется теоремой вириала, которая читается так:

*Среднее значение кинетической энергии молекул газа равно среднему значению взятого с обратным знаком вириала действующих сил.*

Воспользуемся теперь теоремой вириала для вывода уравнения состояния идеального газа.

Предположим, что газ заключен в параллелепипеде, ребра которого  $a$ ,  $b$ ,  $c$  расположены вдоль осей координат  $x$ ,  $y$ ,  $z$ .

На молекулы газа, находящегося в этом сосуде, силы действуют только при столкновении со стенкой. Это — силы давления стенок на газ. Для стенок, перпендикулярных к оси  $Ox$ , эти силы равны  $pbc$  и  $-pbc$ , где  $p$  — давление газа. Координаты этих стенок 0 и  $x$ . Поэтому соответствующий им член вириала равен  $-\frac{1}{2} p b c a = -\frac{1}{2} p V$ ,

где  $V$  — объем газа. Аналогично находим, что стенкам, перпендикулярным к осям  $Oy$  и  $Oz$ , также соответствуют члены вириала  $-\frac{1}{2} p V$ . Таким образом, для идеального газа

$$\frac{1}{2} \sum \overline{(Xx + Yy + Zz)} = -\frac{3}{2} (pV). \quad (1.81)$$

Если в газе находится всего  $N$  молекул, то

$$\sum \frac{1}{2} \overline{mu^2} = N \frac{1}{2} \overline{mu^2}. \quad (1.82)$$

Подставив (1.82) и (1.81) в (1.80), находим, что

$$N \frac{1}{2} \overline{mu^2} = \frac{3}{2} pV,$$

отсюда

$$p = \frac{2}{3} n \frac{\overline{mu^2}}{2},$$

где  $n = N/V$ .

Это — известное нам уравнение состояния идеального газа.

ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА В ГАЗАХ

Непрерывное хаотическое движение молекул газа обуславливает процессы диффузии, теплопроводности и внутреннего трения. Эти процессы имеют много общего и поэтому объединяются под общим названием: процессы переноса. Элементарная теория процессов переноса в газах основана на модели упругих шаров и понятии длины свободного пробега.

2.1. Число столкновений и длина свободного пробега молекулы

Вычислим число столкновений молекулы за одну секунду. Допустим, что все молекулы имеют диаметр  $d_1$  и неподвижны, кроме молекулы  $A$  диаметром  $d_2$ , которая движется относительно других

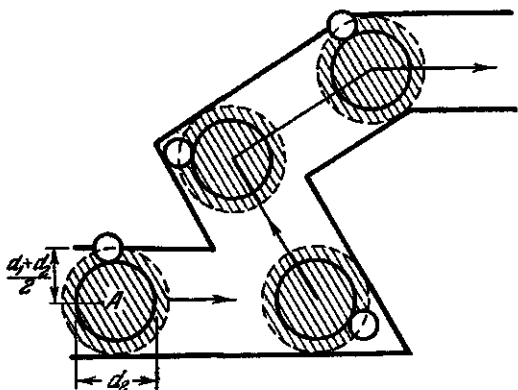


Рис. 2.1.

молекул со средней скоростью  $\bar{u}$ . Опишем около молекулы  $A$  сферу молекулярного действия радиусом, равным полусумме диаметров молекул  $(d_1 + d_2)/2$  (рис. 2.1). Заменим неподвижные молекулы точками, помещенными в центрах этих молекул. При своем движении молекула столкнется со всеми молекулами, центры которых попадут в сферу молекулярного действия. При каждом столкнове-

нии молекула  $A$  меняет направление своего движения. За одну секунду сфера молекулярного действия молекулы  $A$  опишет в пространстве ломаный цилиндр, объем которого равен  $\sigma \bar{u}$ , где  $\sigma$  — сечение сферы молекулярного действия, которое мы будем называть *эффективным сечением* соударения молекул, а  $\bar{u}$  — длина цилиндра, численно равная средней скорости молекулы  $A$ . Радиус эффективного сечения молекулы мы будем называть эффективным радиусом. В случае столкновения одинаковых молекул эффективный радиус равен  $d = d_1 = d_2$ , а эффективное сечение составит  $\pi d^2/4$ . Если число молекул в единичном объеме равно  $n$ , то в объеме  $\sigma \bar{u}$  должно находиться  $\sigma n \bar{u}$  молекул. Так как движущаяся молекула сталкивается со всеми молекулами, находящимися в этом объеме, однократно, среднее число столкновений одной молекулы за одну секунду

$$\bar{v} = \sigma n \bar{u}.$$

Этот же результат можно получить иначе. Допустим, что молекула  $A$  неподвижна и около нее описана сфера, поперечное сечение которой равно  $\sigma$ , а все остальные молекулы движутся в одном и том же направлении навстречу молекуле  $A$  с одной и той же скоростью  $\bar{u}$ . Заменим неподвижную молекулу мишенью в виде кружка с площадью, равной площади эффективного сечения  $\sigma$ . Движущиеся молекулы, центр которых пройдет внутри этого кружка, испытывают столкновение с молекулой  $A$ , а ежесекундное число столкновений окажется, как и раньше, равным числу центров молекул в объеме цилиндра с сечением  $\sigma$  и длиной  $\bar{u}$ .

Если учесть, что все молекулы движутся, то среднее значение скорости молекул относительно друг друга, как показывает теория, равно  $\sqrt{2} \bar{u}$ . Тогда для среднего числа ежесекундных столкновений одной молекулы получим формулу

$$\bar{v} = \sqrt{2} \sigma n \bar{u}. \tag{2.1}$$

Это формула *Клаузиуса — Максвелла*.

Чтобы найти среднее число  $v_n$  ежесекундных столкновений всех молекул, находящихся в единичном объеме, достаточно умножить (2.1) на  $n$  и разделить на 2; тогда

$$v_n = \frac{\sqrt{2} \sigma n^2 \bar{u}}{2}. \tag{2.2}$$

Столкновения молекул происходят попарно, и если не разделить на 2, то одно и то же столкновение будет учтено дважды: один раз, когда молекула  $A$  рассматривается как неподвижная, а остальные молекулы налетают на нее, и второй раз, когда за неподвижную принимается какая-нибудь другая молекула, а молекула  $A$  есть одна из налетающих на нее молекул.

Если допустить, что в смеси двух газов молекулы газа 1 движутся, а молекулы газа 2 неподвижны, то среднее число ежесекундных столкновений разнородных молекул в единичном объеме смеси двух газов определится равенством

$$\bar{v} = \sigma_{12} \bar{u} n_1 n_2, \quad (2.3)$$

где  $\sigma_{12}$  — эффективное сечение соударения молекулы газа 1 с молекулой газа 2.

Среднее расстояние, которое молекула проходит между двумя последовательными столкновениями, называется *средней длиной свободного пробега молекулы*.

Чтобы вычислить среднюю длину свободного пробега молекулы  $\bar{\lambda}$ , достаточно разделить среднее расстояние, пройденное молекулой за одну секунду (это расстояние численно равно средней скорости молекулы  $\bar{u}$ ), на среднее число ежесекундных столкновений  $\bar{v}$ , т. е.

$$\lambda = \frac{\bar{u}}{\bar{v}}. \quad (2.4)$$

Подставив (2.1) в (2.4), находим, что

$$\bar{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2} \sigma n}. \quad (2.5)$$

Таким образом, средняя длина свободного пробега молекулы газа обратно пропорциональна эффективному сечению соударения молекул и числу молекул в единичном объеме.

Число молекул в единичном объеме прямо пропорционально давлению газа. Поэтому из формулы (2.5) следует, что средняя длина свободного пробега молекулы обратно пропорциональна давлению газа.

Интересно заметить, что при нормальном давлении средняя длина свободного пробега молекулы является величиной порядка  $10^{-5}$  см, а при давлении  $10^{-4}$  торр, когда в 1 см<sup>3</sup> газа находится приблизительно  $4 \cdot 10^{12}$  молекул, средняя длина свободного пробега молекул составляет около 50 см. Таким образом,  $4 \cdot 10^{12}$  молекул в сосуде с линейными размерами меньше 50 см будут двигаться почти без столкновений.

Найдем, сколько молекул из общего числа  $n_0$  проходят без столкновений путь, длина которого лежит между  $x$  и  $x + dx$ ; иначе говоря, найдем закон распределения длин свободного пробега молекул.

Пусть в момент начала наблюдения  $n$  молекул, движущихся параллельно оси  $x$ , проходят через произвольно выбранную площадку, перпендикулярную к оси  $x$ , и движутся далее параллельно

этой оси. Сколько молекул пройдет от этой плоскости путь  $x$  без столкновений?

На пути единичной длины одна молекула испытывает в среднем  $1/\bar{\lambda}$  столкновений. На пути  $dx$  произойдет в среднем  $(1/\bar{\lambda}) dx$  столкновений. Следовательно, число молекул, не испытавших столкновений после прохождения пути  $dx$ , изменится на величину

$$dn = -\frac{n dx}{\bar{\lambda}}, \quad (2.6)$$

отсюда

$$\frac{dn}{n} = -\frac{dx}{\bar{\lambda}}. \quad (2.7)$$

Проинтегрировав (2.7), полагая при этом, что при  $x=0$  число молекул, не испытавших столкновения, равно  $n_0$ , находим, что

$$\int_{n_0}^n \frac{dn}{n} = -\int_0^x \frac{dx}{\bar{\lambda}}.$$

Отсюда

$$\ln \frac{n}{n_0} = -\frac{x}{\bar{\lambda}},$$

или

$$n = n_0 e^{-\frac{x}{\bar{\lambda}}}. \quad (2.8)$$

Это *формула Клаузиуса*, по которой определяется число молекул, прошедших путь  $x$  без столкновений.

Если положить в формуле (2.8)  $x = \bar{\lambda}$ , то найдем, что путь, равный длине свободного пробега, проходят без столкновений чуть больше 1/3 молекул. При  $x = 5\bar{\lambda}$  получим, что без столкновений это расстояние проходит 1/148 доля всех молекул, а положив  $x = 10\bar{\lambda}$ , найдем, что расстояние, в 10 раз превышающее среднюю длину свободного пробега, проходит приблизительно 1 молекула из 22 000.

Подставив (2.8) в (2.6), получим выражение для числа молекул, свободный пробег которых заключается между  $x$  и  $x + dx$ , в виде

$$dn = \frac{1}{\bar{\lambda}} n_0 e^{-x/\bar{\lambda}} dx. \quad (2.9)$$

Формула (2.9) проверялась Ленаром в 1903 году на электронах. На нейтральных атомах она впервые была проверена Борном (1920) на следующем опыте.

На пути пучка атомов серебра, выходящего из печи в сильно разреженный воздух, ставилась стеклянная пластинка, на которой

происходила конденсация паров этого металла. Изучалось, как зависит количество серебра, осевшее на пластинке за определенное время, от положения пластинки на пути пучка атомов. Этот метод не обеспечивает, однако, большой точности. Современными методами длину свободного пробега молекулы можно измерять гораздо точнее. При этом формула (2.9) хорошо подтверждается.

## 2.2. Зависимость эффективного сечения молекулы от температуры

Если так или иначе измерить среднюю длину свободного пробега молекулы  $\bar{\lambda}$ , то по формуле (2.5) можно вычислить эффективное сечение молекулы  $\sigma$ . Оказывается, однако, что если произвести такие измерения для одного и того же числа молекул, но при разных температурах, то для  $\sigma$  получим тем меньшую величину, чем выше температура. Отсюда следует, что эффективное сечение молекулы почему-то уменьшается с повышением температуры. Чтобы объяснить это, надо учесть, что молекулы могут менять направление движения не потому, что они непосредственно сталкиваются друг с другом, подобно бильiardным шарам, а потому, что они начинают взаимодействовать уже на некотором расстоянии друг от друга. Если же, несмотря на это, явления взаимодействия молекул при встрече описывать как столкновения, то за радиус эффективного сечения молекулы надо принять не сумму радиусов сталкивающихся молекул, как мы поступали раньше, а то наименьшее расстояние, на которое сближаются молекулы при встрече, проходя друг мимо друга.

Влияние взаимного притяжения между молекулами на длину свободного пробега и на эффективный радиус можно, по Сэзерленду (1893), описать так. Силы межмолекулярного притяжения возрастают с уменьшением расстояния между молекулами. Поэтому они не влияют на движение молекул, пока молекулы находятся далеко друг от друга, но заметно искривляют их пути, когда одна молекула пролетает вблизи другой. Чем выше температура, тем больше скорость движения одной молекулы относительно другой и тем меньше то минимальное расстояние, на которое могут сближаться молекулы, пролетая друг мимо друга и не меняя при этом направления движения. Таким образом, с повышением температуры эффективный радиус молекулы уменьшается, а длина свободного пробега, согласно формуле (2.5), возрастает.

Зависимость эффективного сечения молекулы от температуры выражается следующей формулой Сэзерленда:

$$\sigma = \sigma_0 \sqrt{1 + \frac{C}{T}}, \quad (2.10)$$

где  $C$  — постоянная Сэзерленда,  $\sigma_0$  — эффективное сечение при  $T \rightarrow \infty$ . Постоянная  $C$ , очевидно, имеет размерность температуры. Ее численное значение определяется из опыта. Для азота  $C = 102,7^\circ \text{K}$ . Для других газов постоянная  $C$  имеет величину от 50 до  $300^\circ \text{K}$ .

## 2.3. Теплопроводность газа. Уравнение Фурье

Рассмотрим процесс теплопроводности в газе на простейшем примере, когда теплота переносится в одном направлении (одномерная теплопроводность) и когда процесс носит стационарный характер.

Известны три способа передачи теплоты: теплопроводность, конвекция и лучеиспускание. Только при теплопроводности и конвекции в передаче теплоты принимает участие вещество (газ, жидкость). Конвекция обусловлена разностью удельных весов нагретых и холодных слоев: в поле тяготения более нагретые слои поднимаются вверх, а более холодные опускаются вниз.

Чтобы создать в газе одномерный тепловой поток и устранить конвекцию, поместим газ между двумя горизонтальными пластинами с разными температурами, причем температура верхней пластины должна быть выше температуры нижней, а линейные размеры пластин должны значительно превышать расстояние между ними.

Чтобы процесс был стационарным, нужно температуры пластин поддерживать постоянными. Например, верхняя пластина может быть дном сосуда с водой, кипящей под постоянным давлением, а нижняя — крышечкой ящика, заполненного тающим льдом.

С молекулярной точки зрения процесс теплопроводности можно описать так. Молекулы газа, которые находятся в слое, прилегающем к верхней пластине, могут адсорбироваться пластиной и некоторое время двигаться по ее поверхности. Когда они снова перейдут в газ, их средняя кинетическая энергия должна соответствовать температуре пластины и быть больше средней энергии молекул газа в слое, прилегающем к пластине. Следовательно, молекулы, перешедшие с пластины в газ, будут при столкновениях передавать молекулам прилегающего слоя некоторую часть энергии, заимствованной ими от нагретой пластины. Поскольку все направления движения молекул равновероятны, постольку некоторые молекулы, увеличившие свою энергию путем столкновений, будут проникать в нижние слои и передавать часть своей энергии находящимся там молекулам. С другой стороны, молекулы нижних менее нагретых слоев, проникая в верхние слои, станут приносить с собой в среднем энергию, меньшую чем энергия слоя, в который они приходят. Таким образом, если мысленно провести между пластинами плоскость, параллельную пластинам, то одни молекулы будут проходить через нее сверху вниз, имея кинетическую энергию  $\epsilon_1$ , а другие — снизу

вверх с меньшей кинетической энергией  $\epsilon_2$ . Поэтому в результате начнется перенос энергии от более нагретых слоев к менее нагретым. Это — процесс теплопроводности. Кинетическую энергию хаотического движения молекулы мы называем тепловой энергией. Таким образом, процесс теплопроводности состоит в переносе тепловой энергии от более нагретых слоев к менее нагретым.

Отношение количества теплоты  $Q$ , проходящего через некоторую площадь за время  $t$ , ко времени  $t$  называется тепловым потоком  $\Phi$ , т. е.

$$\Phi = \frac{Q}{t}. \quad (2.11)$$

Отношение теплового потока  $\Phi$ , проходящего через нормальную к его направлению площадь  $s$  к величине площади  $s$ , называется удельным тепловым потоком, или поверхностной плотностью теплового потока; таким образом,

$$q = \frac{\Phi}{s} = \frac{Q}{ts}. \quad (2.12)$$

Как показывает опыт, в рассматриваемом нами случае, когда газ заключен между параллельными горизонтальными пластинами и когда температуры пластин остаются постоянными, т. е. при стационарном и одномерном процессе теплопроводности, удельный тепловой поток прямо пропорционален разности температур между пластинами и обратно пропорционален расстоянию между ними, т. е.

$$q = \kappa \frac{T_1 - T_2}{z}, \quad (2.13)$$

где  $\kappa$  — коэффициент теплопроводности.

Выясним физический смысл величины  $(T_1 - T_2)/z$  в уравнении (2.13).

Опыт показывает, что температура газа в различных слоях, параллельных пластинам, не одинакова: она тем выше, чем ближе рассматриваемый слой к более нагретой пластине. Величина  $(T_1 - T_2)/z$  есть мера повышения температуры на единичное расстояние между пластинами в направлении, противоположном направлению теплового потока. Когда температуры параллельных пластин разные, но постоянные, температура газа между ними изменяется равномерно с расстоянием, т. е.

$$\frac{T_1 - T_2}{z} = \frac{\Delta T}{\Delta z},$$

где  $\Delta T$  — разность температур между двумя произвольно выбранными слоями, взятыми на расстоянии  $\Delta z$ . В общем случае  $\Delta T/\Delta z$  будет неодинаковой величиной для различных интервалов  $\Delta z$ . Тогда вместо  $\Delta T/\Delta z$  надо пользоваться градиентом температуры.

Градиентом температуры ( $\text{grad } T$ ) в данной точке  $P$  называется предел, к которому стремится отношение  $\Delta T/\Delta z$ , когда  $\Delta z$  стремится к нулю. Следовательно,

$$\lim_{\Delta z \rightarrow 0} \frac{\Delta T}{\Delta z} = \frac{dT}{dz} = \text{grad } T. \quad (2.14)$$

Заметим, что температура — величина скалярная, а градиент температуры — вектор, направленный в сторону наиболее быстрого повышения температуры.

Пользуясь понятием о градиенте температуры, перепишем уравнение теплопроводности (2.13) в виде

$$q = -\kappa \frac{dT}{dz}. \quad (2.15)$$

Знак минус поставлен потому, что тепловой поток направлен противоположно градиенту температуры.

Уравнение (2.15) называется *законом Фурье для теплопроводности: удельный тепловой поток при теплопроводности прямо пропорционален градиенту температуры.*

Если разность температур между горячей и холодной пластинами со временем не изменяется, то градиент температуры в каждой точке тоже не меняется со временем.

Процесс теплопроводности при постоянном во времени градиенте в каждой точке называется *стационарным.*

Формула (2.15) есть уравнение теплопроводности для стационарного процесса. При нестационарных условиях, т. е. когда градиент температуры в данной точке со временем изменяется, в уравнении (2.15) вместо производной  $dT/dz$  следует писать частную производную  $(\partial T/\partial z)_t$ , помня, что градиент температуры в каждой точке газа есть функция не только координат, но и времени.

*Физический смысл коэффициента теплопроводности.* Из уравнения (2.15) вытекает, что при

$$\frac{dT}{dz} = 1, \quad |q| = \kappa.$$

Таким образом, коэффициент теплопроводности численно равен удельному тепловому потоку при единичном градиенте температуры.

*Единицы измерения  $\Phi$ ,  $q$ ,  $\text{grad } T$ ,  $\kappa$ .*

*Тепловой поток  $\Phi$ .* Положив в (2.11)  $Q = 1$  дж и  $t = 1$  сек, получим  $\Phi = \text{дж/сек} = \text{вт}$ .

*Удельный тепловой поток, или поверхностная плотность теплового потока  $q$ .* Положив в формуле (2.12)  $\Phi = 1$  вт и  $s = 1$  м<sup>2</sup>, получим  $\text{вт/м}^2$ .

*Ватт на 1 м<sup>2</sup> — плотность теплового потока, при которой через площадь 1 м<sup>2</sup> проходит тепловой поток 1 вт.*

Градиент температуры  $\text{grad } T$ . Положив в формуле (2.14)  $\Delta t = 1 \text{ град}$  и  $\Delta z = 1 \text{ м}$ , получим  $\text{град/м}$ .

Одна единица градиента температуры есть  $1 \text{ град/м}$ , т. е. такой постоянный градиент температуры, при котором температура в направлении градиента изменяется на  $1 \text{ град}$  на  $1 \text{ м}$ .

## 2.4. Внутреннее трение или вязкость газов.

### Уравнение Ньютона

Как и в случае теплопроводности, рассмотрим одномерную задачу.

Допустим, что между двумя пластинами бесконечных размеров находится газ (рис. 2.2). Нижняя пластина расположена в плоскости  $xu$  и неподвижна, а верхняя находится на высоте  $z$  над ней

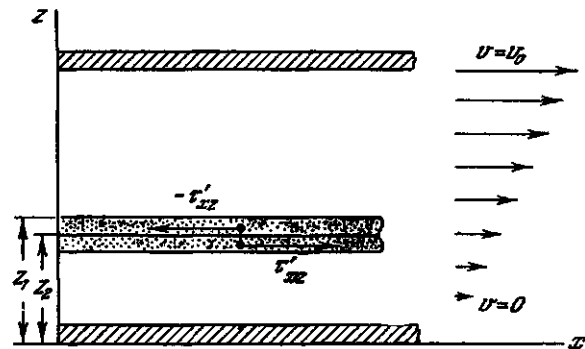


Рис. 2.2.

и движется со скоростью  $v_0$  параллельно нижней пластине в направлении оси  $x$ . Оказывается, что газ тоже движется. Мысленно разобьем газ на тонкие слои, параллельные пластинам. Допустим, что соприкасающиеся с пластинами слои газа прилипают к ним. Тогда слой газа, прилегающий к верхней пластине, будет двигаться со скоростью этой пластины; слой же, прилегающий к нижней, будет неподвижен, а остальные слои из-за трения между слоями станут двигаться параллельно пластинам с тем большей скоростью, чем дальше они отстоят от неподвижной пластины.

Обозначим через  $v_1$  скорость слоя 1, через  $v_2$  — скорость слоя 2, а через  $(z_1 - z_2)$  — расстояние между этими слоями. Отношение  $(v_1 - v_2)/(z_1 - z_2)$  показывает, как изменяется скорость движения газа параллельно пластинкам при переходе от слоя к слою в направлении, перпендикулярном к слоям. Предел этого отношения при  $z_2 \rightarrow z_1$

$$\lim_{z_2 \rightarrow z_1} \frac{v_1 - v_2}{z_1 - z_2} = \frac{dv}{dz} = \text{grad } v \quad (2.16)$$

называется градиентом скорости в точке, находящейся на расстоянии  $z_1$  от неподвижной пластинки.

Градиент скорости в данной точке есть вектор, направленный в сторону наиболее быстрого возрастания скорости.

Поскольку в нашем опыте всякий вышележащий слой движется быстрее, чем смежный с ним нижележащий, постольку верхний слой из-за трения между слоями увлекает за собой с некоторой силой  $f_{xz}$  нижний. С другой стороны, нижний слой тормозит движение верхнего, действуя на него с такой же по величине силой  $f_{xz}$ , но в обратную сторону. Силы  $f_{xz}$  и  $-f_{xz}$ , действующие по границе между слоями, называются силами внутреннего трения. Они направлены по касательной к поверхности раздела между двумя соприкасающимися слоями и вызывают сдвиг одного слоя относительно другого.

Отношение силы внутреннего трения  $f_{xz}$ , приложенной по касательной к площади  $s$  между слоями, к величине этой площади  $s$  является касательным напряжением, т. е.

$$\tau'_{xz} = \frac{f_{xz}}{s}. \quad (2.17)$$

Символ  $\tau'_{xz}$  обозначает, что касательное напряжение  $\tau'$  действует в направлении оси  $x$  на поверхность слоя, нормаль к которой совпадает с положительным направлением оси  $z$ .

Сдвигающее напряжение  $\tau'_{xz}$  создает в газе обусловленное внутренним трением касательное напряжение  $\tau_{xz}$ , равное  $\tau'_{xz}$ , но противоположно направленное  $\tau'_{xz}$ .

По закону Ньютона касательное напряжение, создаваемое в газе (или в жидкости) внутренним трением, прямо пропорционально градиенту скорости, т. е.

$$\tau_{xz} = -\eta \frac{dv}{dz}, \quad (2.18)$$

где  $\eta$  — коэффициент внутреннего трения, иначе называемый коэффициентом динамической вязкости.

Молекулы слоя газа, который прилегает к движущейся пластинке, могут временно адсорбироваться пластинкой. Когда через некоторое время они оторвутся от пластинки, они станут продолжать движение по инерции со скоростью пластинки  $v_0$ . Таким образом, каждая из этих молекул приобретает от движущейся пластинки количество движения  $mv_0$  в направлении движения пластинки.

Поскольку кроме скорости  $v_0$ , направленной в сторону движения пластинки, рассматриваемые молекулы, как и все остальные, имеют скорость неупорядоченного теплового движения  $\bar{u}$ , постольку из слоя, прилегающего к движущейся пластинке, они могут попадать



в соседние слои и, сталкиваясь там с молекулами, сообщать им некоторое количество направленного движения, заимствованного от движущейся пластинки. Поэтому и молекулы нижележащих слоев приходят в движение. Допустим, что уже установилось течение газа в направлении оси  $x$  с градиентом скорости в направлении оси  $z$ . Тогда движение молекул в направлениях  $y$  и  $z$  будет оставаться беспорядочным, а средние компоненты скорости молекул по этим направлениям будут равны нулю ( $u_y = u_z = 0$ ). Однако в направлении оси  $x$  средняя компонента скорости молекул должна быть равна скорости слоя. Представим себе внутри газа плоскость, параллельную пластинам. Молекулы пересекают выбранную нами плоскость в обоих направлениях одинаково часто. Из-за наличия градиента скорости молекулы, проходящие через эту плоскость сверху вниз, несут среднее количество движения  $mu_x$ , большее чем молекулы, идущие снизу вверх. Таким образом, результирующий (чистый) поток количества движения будет больше нуля. Согласно кинетической теории, сущность внутреннего трения в газах состоит в переносе молекулами количества движения, причем этот перенос происходит в направлении, противоположном градиенту скорости.

Отвлекаясь от действительного механизма переноса количества движения молекулами, можно представлять себе, будто бы молекулы переходят только сверху вниз и на каждую молекулу при переходе через площадку из слоя, движущегося с большей скоростью  $v_1$ , в слой, движущийся с меньшей скоростью  $v_2$ , действует сила торможения, направленная в сторону, противоположную направлению скорости  $v_1$ . Если за время  $t$  через площадку  $s$  из слоя, движущегося со скоростью  $v_1$ , перешло  $N$  молекул в слой, движущийся с меньшей скоростью  $v_2$ , то результирующая всех сил, которые уменьшили скорость от  $v_1$  до  $v_2$ , и есть сила внутреннего трения, а импульс этой силы  $ft$  равен, согласно второму закону Ньютона, уменьшению количества движения молекул в направлении действия сил, т. е.

$$ft = K_{st}. \quad (2.19)$$

Удельный поток количества движения

$$K = \frac{K_{st}}{st}. \quad (2.20)$$

Подставив (2.19) в (2.20) и приняв во внимание (2.17), находим, что

$$K = \frac{ft}{st} = \tau_{xz}. \quad (2.21)$$

Таким образом, удельный поток количества движения при внутреннем трении в газе численно равен напряжению, действующему

по границе между слоями. Введя (2.21) в (2.18), получим

$$K = -\eta \frac{dv}{dz}. \quad (2.22)$$

Следовательно, удельный поток количества движения, переносимого молекулами в процессе внутреннего трения, прямо пропорционален градиенту скорости.

Знак минус объясняется тем, что при внутреннем трении направление потока количества движения противоположно направлению градиента скорости.

Единицы измерения  $K$ ,  $\text{град } v$ ,  $\eta$ .

Удельный поток количества движения  $K$ . Положив в формуле (2.21)  $f = 1 \text{ н}$  и  $s = 1 \text{ м}^2$ , получим  $1 \text{ н/м}^2$ .

Единица удельного потока количества движения есть  $1 \text{ н/м}^2$ .

Градиент скорости  $\text{град } v$ . Положив в формуле (2.16)  $\Delta v = \frac{\text{м}}{\text{сек}}$  и  $\Delta z = 1 \text{ м}$ , получим  $1/\text{сек}$ .

Единица градиента скорости есть  $1/\text{сек}$ .

Коэффициент внутреннего трения  $\eta$ . Положив в формуле (2.22)

$K = 1 \text{ н/м}^2$  и  $\frac{dv}{dz} = \frac{1}{\text{сек}}$ , находим, что  $\eta$  выражается в единицах  $\text{н} \cdot \text{сек/м}^2$ .

Ньютон-секунда на квадратный метр есть коэффициент динамической вязкости такого вещества, в котором на  $1 \text{ м}^2$  слоя действует сила трения, равная одному ньютону при градиенте скорости  $1 \text{ м/сек/м}$ .

В абсолютной системе СГС единицей динамической вязкости является  $1 \text{ дин} \cdot \text{сек/см}^2$ . Эта единица называется пуаз; следовательно,

$$1 \frac{\text{н} \cdot \text{сек}}{\text{м}^2} = 10 \text{ пуаз}.$$

Отношение динамической вязкости к плотности вещества называется кинематической вязкостью, т. е.

$$\nu = \frac{\eta}{\rho}.$$

Найдем единицу кинематической вязкости в системе СИ.

Положив  $\eta = 1 \text{ н} \cdot \text{сек/м}^2$ ,  $\rho = 1 \text{ кг/м}^3$ , получим  $1 \text{ м}^2/\text{сек}$ .

Одна единица кинематической вязкости в системе СИ есть  $1 \text{ м}^2/\text{сек}$ . Эта единица называется квадратный метр в секунду.

Одна единица кинематической вязкости в абсолютной системе единиц есть  $1 \text{ см}^2/\text{сек}$ . Эта единица называется стокс; следовательно,

$$1 \text{ м}^2/\text{сек} = 10^4 \text{ см}^2/\text{сек} = 10^4 \text{ стокс}.$$

## 2.5. Самодиффузия в газах. Уравнение Фика

Поместим по одну сторону перегородки, разделяющей сосуд на две части, газ 1 (кислород), а по другую сторону газ 2 (азот) при одинаковом давлении и равных температурах. Если удалить перегородку, то через некоторое время газы перемешаются, и концентрация компонент смеси всюду станет одинаковой. Это проникновение молекул одного газа в среду молекул другого называется *взаимной*, или *концентрационной, диффузией* газов.

Если сверху и снизу от перегородки, расположенной горизонтально, поместить одинаковые газы при одном и том же давлении и одинаковой температуре, а затем перегородку удалить, то через некоторое время часть молекул, находившихся в верхней части сосуда, окажется в нижней, и наоборот. Это — явление *самодиффузии*.

Так как молекулы одного и того же газа все одинаковы, то для изучения процесса самодиффузии пометим некоторые из молекул. Практически это можно сделать, воспользовавшись радиоактивными изотопами или заменив часть молекул другими по химическому составу, но имеющими почти такие же размеры и массу (например, CO и N<sub>2</sub>).

Допустим, что концентрации меченых молекул по обе стороны произвольно выбранного сечения неодинаковы. Тогда меченые и немеченые молекулы, хаотически двигаясь, будут проходить через это сечение в ту и в другую сторону. Но результирующий поток меченых молекул будет направлен оттуда, где их концентрация больше, туда, где она меньше. То же самое справедливо и для немеченых молекул. Очевидно, что направление результирующего потока немеченых молекул противоположно результирующему потоку меченых.

Самодиффузия есть процесс, аналогичный процессам внутреннего трения и теплопроводности. Разница заключается только в величине, которая переносится. Какая же величина переносится при самодиффузии? Вообще переносится та величина, которая изменяется от слоя к слою. Такой величиной при теплопроводности является энергия теплового движения молекул, при внутреннем трении — количество направленного движения. При самодиффузии от слоя к слою изменяется отношение  $n_1/n$  числа меченых молекул  $n_1$  в единичном объеме к общему числу молекул  $n$  в этом объеме. Вот эта-то величина  $n_1/n$ , т. е. относительная концентрация меченых молекул, и переносится при самодиффузии.

Пусть концентрация меченых молекул  $n_1$  возрастает в направлении оси  $z$ . Тогда вектор градиента концентрации меченых молекул  $dn_1/dz$  совпадает с положительным направлением оси  $z$ , а диффузионный поток меченых молекул будет направлен в обратную сторону. Диффузионным потоком молекул называется отношение

числа молекул  $N$ , проходящих через нормальную к направлению градиента концентрации площадку, ко времени  $t$ , за которое они через эту площадку проходят.

Отношение диффузионного потока молекул через площадку  $s$  к величине этой площадки называется удельным диффузионным потоком  $\Gamma$ ; следовательно,

$$\Gamma = \frac{N}{st}. \quad (2.23)$$

Согласно закону Фика, удельный диффузионный поток молекул при самодиффузии прямо пропорционален градиенту концентрации меченых молекул, т. е.

$$\Gamma = -D \frac{dn_1}{dz}. \quad (2.24)$$

В этой формуле  $D$  есть коэффициент самодиффузии, а  $dn_1/dz$  — градиент концентрации.

Знак минус в формуле (2.24) свидетельствует о том, что направление диффузионного потока меченых молекул противоположно направлению градиента концентрации этих молекул.

Величина коэффициента самодиффузии для того или иного газа при данной температуре и данном давлении не зависит ни от того, какую часть молекул мы пометили, ни от того, метили ли мы молекулы вообще. Коэффициент самодиффузии есть характеристика теплового движения молекул. Чтобы его измерить, надо было пометить в газе некоторые молекулы. Но когда измерение закончено и коэффициент самодиффузии найден, метки на молекулах можно снять. Вопрос о связи коэффициента самодиффузии с другими величинами, характеризующими тепловое движение молекул, рассматривается далее.

*Единицы измерения  $\Gamma$ ,  $dn_1/dz$ ,  $D$ .*

*Удельный диффузионный поток  $\Gamma$ .* Положив в формуле (2.23)  $N=1$ ,  $s=1 \text{ м}^2$ ,  $t=1 \text{ сек}$ , установим, что  $\Gamma$  измеряется в единицах  $1/\text{м}^2 \cdot \text{сек}$ .

Удельный диффузионный поток равен единице, если через  $1 \text{ м}^2$  за  $1 \text{ сек}$  проходит 1 молекула.

*Градиент концентрации  $\Delta n_1/\Delta z$ .* Положив  $\Delta n_1=1/\text{м}^3$  и  $\Delta z=1 \text{ м}$ , устанавливаем, что градиент концентрации измеряется в единицах  $1/\text{м}^4$ .

*Коэффициент самодиффузии и диффузии.* Положив в формуле (2.24)  $\Gamma=1/\text{м}^2 \text{ сек}$  и  $dn_1/dz=1/\text{м}^4$ , устанавливаем, что  $D$  измеряется в единицах  $\text{м}^2/\text{сек}$ .

Единица коэффициента диффузии в системе СИ —  $\text{м}^2/\text{сек}$ , а в системе СГС —  $\text{см}^2/\text{сек}$ .

## 2.6. Общая теория процессов переноса в газах

Сущность процессов переноса в газах состоит в том, что молекулы, двигаясь хаотически, переносят через произвольно выбранное сечение ту или иную величину: кинетическую энергию при теплопроводности, количество движения при внутреннем трении, относительную концентрацию меченых молекул при самодиффузии. Для переноса всегда требуется наличие градиента переносимой величины.

При теоретическом рассмотрении процессов переноса мы будем представлять себе молекулы в виде упругих шариков, между которыми никаких сил взаимного притяжения не действует. При этом мы будем рассматривать такие явления переноса, когда тем или иным способом поддерживается стационарное состояние.

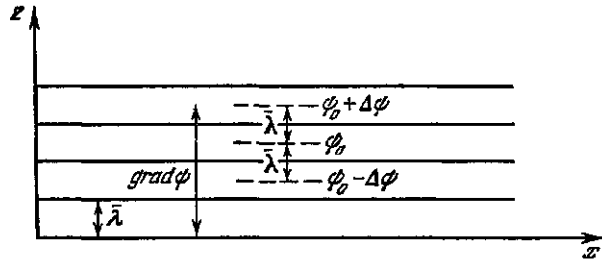


Рис. 2.3.

Обозначим переносимую величину буквой  $\psi$ . Ради краткости будем говорить: «молекулы переносят  $\psi$ », вместо «молекулы переносят величину  $\psi$ ».

Пусть направление  $\text{grad } \psi$  (градиента  $\psi$ ) совпадает с положительным направлением оси  $z$ . Поскольку количество  $\psi$ , приходящееся на одну молекулу, меняется при столкновениях с другими молекулами, а между двумя столкновениями молекула пробегает среднее расстояние, равное длине свободного пробега  $\bar{\lambda}$ , постольку при рассмотрении явлений переноса удобно мысленно разделить весь объем газа на слои толщиной  $\bar{\lambda}$ , перпендикулярные направлению градиента  $\psi$  (рис. 2.3). Тогда молекулы в данном слое должны обладать одной и той же величиной  $\psi$ , а при переходе от слоя к слою величина  $\psi$  изменится на

$$\Delta\psi = \frac{d\psi}{dz} \bar{\lambda}. \quad (2.25)$$

Если обозначить через  $\psi_0$  количество  $\psi$  на молекулу в некотором произвольно выбранном слое, то в соседнем вышележащем слое на каждую молекулу будет приходиться сумма  $\psi_0 + \Delta\psi$ , а соседнем нижележащем — разность  $\psi_0 - \Delta\psi$ .

На произвольно выбранной высоте  $z$  проведем параллельную пластинкам плоскость, выделив из нее площадку  $s$ . Вследствие хаотичности движений молекул возникнет обмен молекулами в смежных слоях. При этом всякая молекула, переходящая через  $s$  из вышележащего слоя, перенесет  $\psi_0 + \Delta\psi$ , а молекула, переходящая из нижележащего, перенесет  $\psi_0 - \Delta\psi$ .

Если плотность газа всюду постоянна, то число молекул, ежесекундно проходящих через площадь  $s$  сверху вниз, должно быть равно числу молекул, проходящих через ту же площадь за то же время снизу вверх. Поэтому результирующий (чистый) перенос величины  $\psi$  через площадку  $s$  за время  $t$  молекулами, число которых равно  $N_{st}$ , можно вычислить по формуле

$$\Pi_{st} = N_{st}(\psi_0 + \Delta\psi) - N_{st}(\psi_0 - \Delta\psi) = 2N_{st}\Delta\psi, \quad (2.26)$$

где  $\Pi_{st}$  — количество перенесенной величины  $\psi$ .

Уточним, чему же равно  $N_{st}$ . Рассмотрим сначала, какие молекулы могут пройти через  $s$  сверху вниз за  $t$  секунд. Очевидно, что это могут быть только те молекулы, которые движутся вниз и в момент начала счета времени находятся от  $s$  на расстоянии, не превышающем  $l = ut$ , где  $\bar{u}$  — средняя скорость теплового движения молекул. Построим на  $s$  параллелепипед высотой  $l$ . Объем этого параллелепипеда равен  $ls = \bar{u}ts$ . Если  $n$  — число молекул в единичном объеме, то в объеме  $\bar{u}ts$  содержится в среднем  $N$  молекул, где

$$N = n\bar{u}ts. \quad (2.27)$$

Все молекулы, входящие в выделенный объем, находятся от  $s$  на расстоянии, не превышающем  $l$ . Следовательно, все эти молекулы имеют шанс пройти через  $s$  за  $t$  сек от начала счета времени. Но в действительности проходят только те, которые движутся соответствующим образом, а именно, сверху вниз.

Так как все направления движения молекул равновероятны, можно считать, что в вертикальном направлении движется  $1/3$  всех молекул, причем одна половина этой трети движется сверху вниз, а другая снизу вверх. Таким образом, сверху вниз за  $t$  сек через площадку  $s$  пролетает  $1/6$  всех молекул, содержащихся в выделенном нами объеме, т. е.

$$N_{st} = \frac{1}{6} n\bar{u}ts. \quad (2.28)$$

Внеся (2.25) и (2.28) в (2.26), найдем, что

$$\Pi_{st} = \frac{1}{3} n\bar{u} \frac{d\psi}{dz} \bar{\lambda} st. \quad (2.29)$$

Разделив (2.29) на  $st$ , мы получим следующее выражение для удельного потока переносимой величины:

$$\Pi = \frac{1}{3} n \bar{u} \frac{d\psi}{dz} \bar{\lambda}. \quad (2.30)$$

### 2.7. Вычисление коэффициентов внутреннего трения, теплопроводности и самодиффузии

1. Коэффициент внутреннего трения газа. При внутреннем трении молекулы переносят количество движения  $mv$ . Следовательно,

$$\psi = mv, \quad \frac{d\psi}{dz} = m \frac{dv}{dz}. \quad (2.31)$$

Подставив (2.31) в (2.30) и написав  $K$  вместо  $\Pi$ , получим

$$K = \frac{1}{3} n m \bar{u} \bar{\lambda} \frac{dv}{dz}. \quad (2.32)$$

Сопоставление абсолютного значения (2.32) с (2.22) показывает, что

$$\eta = \frac{1}{3} n m \bar{u} \bar{\lambda} = \frac{1}{3} \rho \bar{u} \bar{\lambda}, \quad (2.33)$$

где плотность газа  $\rho = m n$ .

Из (2.33) вытекает, что коэффициент внутреннего трения газа не зависит от его давления (закон Максвелла). На самом деле, скорость молекулы  $\bar{u}$  не зависит от давления; произведение  $\rho \bar{\lambda}$  также не зависит от давления, так как плотность газа  $\rho$  прямо пропорциональна давлению  $p$ , а средняя длина свободного пробега молекулы  $\bar{\lambda}$  обратно пропорциональна  $p$ . Следовательно, согласно (2.33),  $\eta$  не зависит от величины давления.

То, что коэффициент внутреннего трения  $\eta$  газов не зависит от их давления, можно объяснить следующим образом. Чем выше давление газа, тем больше его плотность и, следовательно, тем больше молекул участвует в переносе количества движения. Но каждая молекула при этом переносит свое количество движения на соответственно меньшее расстояние. Таким образом, оба эффекта взаимно компенсируются.

Вывод о независимости коэффициента внутреннего трения газов от давления был сделан Максвеллом из теории и сначала показался странным и удивительным даже самому Максвеллу. Однако вскоре он был подтвержден экспериментально и с тех пор считается одним из сильнейших доказательств правильности кинетической теории газов.

В настоящее время известно, что закон Максвелла верен только приблизительно и что коэффициент внутреннего трения газов с по-

вышением их давления возрастает, особенно быстро при низких температурах. Эта зависимость объясняется наличием сил межмолекулярного взаимодействия, которые в классической теории явлений переноса не учитываются.

Посмотрим далее, какой вывод можно сделать из формулы (2.33) относительно зависимости коэффициента внутреннего трения газов от температуры. Поскольку произведение  $\bar{\lambda} n$  от температуры не зависит, а скорость молекулы прямо пропорциональна корню квадратному из абсолютной температуры  $\sqrt{T}$ , постольку из (2.33) следует,

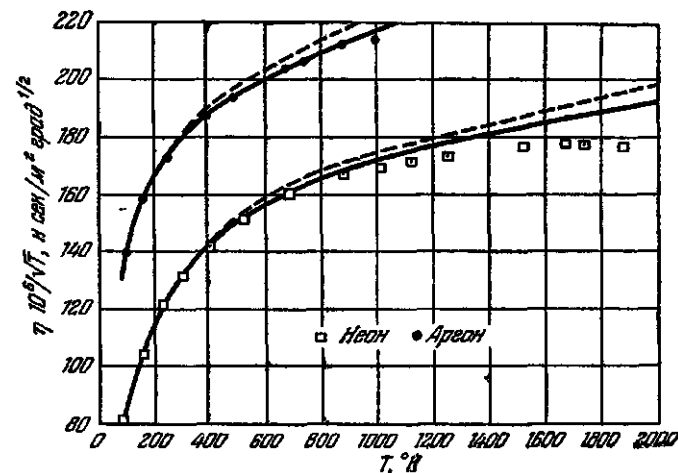


Рис. 2.4

что коэффициент внутреннего трения газов должен по классической теории возрастать с повышением температуры пропорционально  $\sqrt{T}$ . Однако опыт показывает, что  $\eta$  растет с температурой быстрее, чем  $\sqrt{T}$ , и притом неодинаково для разных газов. В виде примера на рис. 2.4 воспроизведена зависимость вязкости неона и аргона от температуры. По оси абсцисс отложена абсолютная температура, а по оси ординат величина  $10^6 \eta / \sqrt{T}$  н·сек/м<sup>2</sup>·град<sup>1/2</sup>.

Если бы величина  $\eta$  возрастала пропорционально  $\sqrt{T}$ , то мы получили бы прямую линию, параллельную оси температур. В действительности этого нет. Расхождение теории с опытом можно частично объяснить тем, что теория не учитывала сил взаимного притяжения. Силы притяжения между молекулами приводят к тому, что с повышением температуры эффективное сечение молекулы, согласно формуле Сезерленда (2.10), уменьшается, а длина свободного пробега возрастает. Поэтому при повышении температуры  $\eta$

растет не только из-за увеличения скорости молекул, но и из-за того, что средняя длина свободного пробега становится больше. Следовательно,  $\eta$  растет с температурой быстрее, чем  $\sqrt{T}$ .

Теорию явлений переноса в газах можно усовершенствовать, отразив в формуле (2.33) зависимость  $\bar{\lambda}$  от температуры с помощью формулы Сэзерленда. Тогда выражение для коэффициента вязкости приводится к виду

$$\eta = \frac{A \sqrt{T}}{1 + B/T},$$

где  $A$  и  $B$  — суть постоянные для данного газа.

Это уравнение хорошо оправдывается для некоторых газов, например для азота в интервале температур от  $-190$  до  $300^\circ\text{C}$ .

Более совершенная теория должна учесть, что длина  $\lambda$  зависит еще и от скорости молекул, но учет этой зависимости сопряжен с большими математическими трудностями. Поэтому возникла необходимость построения теории переноса в газах, не связанной с понятием о длине свободного пробега. Подробнее об этом говорится несколько дальше.

2. *Коэффициент теплопроводности.* При теплопроводности молекулы переносят кинетическую энергию. Следовательно, в этом случае

$$\psi = \frac{3}{2} kT, \quad \text{а} \quad \frac{d\psi}{dz} = \frac{3}{2} k \frac{dT}{dz}. \quad (2.34)$$

Подставив (2.34) в (2.30) и написав  $q$  вместо  $\Pi$ , получим

$$q = \frac{1}{2} nk\bar{u}\bar{\lambda} \frac{dT}{dz}. \quad (2.35)$$

Сопоставление (2.35) с абсолютным значением (2.15) дает следующее выражение для коэффициента теплопроводности газов:

$$\kappa = \frac{1}{2} nk\bar{u}\bar{\lambda}. \quad (2.36)$$

Формулу (2.36) можно представить в ином виде, если исключить из нее постоянную Больцмана и ввести удельную теплоемкость газа при постоянном объеме  $c_v$ , которая, как следует из дальнейшего (см. § 5.5), связана в случае одноатомного газа с постоянной Больцмана  $k$  уравнением

$$k = \frac{2}{3} mc_v, \quad (2.37)$$

где  $m$  — масса молекулы.

Из (2.36) и (2.37) находим, что

$$\kappa = \frac{1}{3} n\bar{u}\bar{\lambda}c_v. \quad (2.38)$$

Из (2.38) вытекает, что коэффициент теплопроводности газов, подобно коэффициенту внутреннего трения, не зависит от давления.

Пользуясь для вычисления коэффициента теплопроводности общим уравнением переноса (2.30), мы допускаем одну существенную ошибку. Скорость в формуле (2.30) считается величиной постоянной во всех слоях газа. При внутреннем трении это так и есть, поскольку переносимая величина никак не связана со средней скоростью теплового движения  $\bar{u}$ . Но в случае теплопроводности температура газа меняется от слоя к слою. Следовательно, должна меняться при этом и переносимая величина  $\overline{mu^2}/2$ , и скорость переноса  $\bar{u}$ . Оказывается, однако, что если бы мы учли этот факт, то в результате сложных вычислений получили бы уравнение, отличающееся от (2.38) только числовым коэффициентом.

3. *Коэффициент самодиффузии.* При самодиффузии переносится величина  $n_1/n$ , где  $n$  — общее число молекул в единичном объеме, а  $n_1$  — число меченых молекул в этом объеме.

Если мы рассматриваем явление самодиффузии, то можем записать, что

$$\psi = \frac{n_1}{n} \quad \text{и} \quad \frac{d\psi}{dz} = \frac{d}{dz} \left( \frac{n_1}{n} \right).$$

Но поскольку  $n$  есть величина постоянная, постольку

$$\frac{d\psi}{dz} = \frac{1}{n} \frac{dn_1}{dz}. \quad (2.39)$$

Подставив (2.39) в (2.30), написав  $\Gamma$  вместо  $\Pi$  и сократив после этого на  $n$ , получим

$$\Gamma = \frac{1}{3} \bar{u}\bar{\lambda} \frac{dn_1}{dz}. \quad (2.40)$$

Сопоставление (2.40) с абсолютным значением (2.24) показывает, что

$$D = \frac{1}{3} \bar{u}\bar{\lambda}. \quad (2.41)$$

Если учесть, что по формуле (2.5)

$$\bar{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2}\sigma n},$$

то из (2.41) следует, что коэффициент самодиффузии газов обратно пропорционален плотности газа.

Формулу (2.41) для коэффициента самодиффузии газов можно приложить к взаимной диффузии газов, молекулы которых по размерам и массе мало отличаются друг от друга (например,  $\text{CO}$  и  $\text{N}_2$ ), но для смеси газов, молекулы которых имеют разные массы,

рассмотренная нами теория, в основу которой положено понятие о длине свободного пробега, непригодна.

4. *Связь между коэффициентами переноса для газов.* Если сопоставить друг с другом формулы (2.33), (2.38) и (2.41), то найдем, что все три коэффициента связаны друг с другом следующими простыми соотношениями:

$$\begin{aligned} \eta &= D\rho, \\ \kappa &= D\rho c_v, \\ \kappa &= \eta c_v, \end{aligned} \quad (2.42)$$

где плотность газа  $\rho = \pi m$ .

Следовательно, если измерить один из коэффициентов  $\kappa$ ,  $\eta$  или  $D$ , то, зная плотность газа и его удельную теплоемкость, можно вычислить два других коэффициента.

5. *Вычисление молекулярных постоянных: диаметра молекулы и числа Авогадро  $\bar{N}$ .*

Подставив (2.5) в (2.33), найдем, что

$$\eta = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \bar{m} \bar{u} \frac{1}{\sigma}. \quad (2.43)$$

Умножим числитель и знаменатель в (2.43) на число Авогадро  $\bar{N}$ , а вместо  $\sigma$  напомним  $\pi d^2$ , где  $d$  — эффективный диаметр молекулы. Тогда

$$\eta = \frac{\bar{M} \bar{u}}{3 \sqrt{\frac{2}{\pi}} \pi d^2 \bar{N}}.$$

Отсюда

$$d^2 \bar{N} = \frac{\bar{M} \bar{u}}{3 \sqrt{\frac{2}{\pi}} \pi \eta}.$$

Поскольку

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{8}{\pi} \frac{RT}{\bar{M}}},$$

постольку

$$d^2 \bar{N} = \frac{2}{3\pi\eta} \sqrt{\frac{\bar{M}RT}{\pi}}. \quad (2.44)$$

Таким образом, если диаметр молекулы известен, то по формуле (2.44) можно вычислить число Авогадро и, наоборот, по известному числу Авогадро можно вычислить диаметр молекулы.

В первом приближении молекулы можно считать кубиками с ребром, длина которого равна диаметру молекулы. Тогда  $\bar{N}$  таких кубиков займут объем

$$d^3 \bar{N} = \frac{\bar{M}}{\rho}. \quad (2.45)$$

Из (2.44) и (2.45) получим, что

$$d = \frac{3\pi^{3/2}\eta}{2\rho} \sqrt{\frac{\bar{M}}{RT}}.$$

Для вычисления диаметра молекулы можно воспользоваться также формулами (2.38) и (2.41). Однако величины диаметров молекул в этом случае будут зависеть от того, какой формулой мы пользовались для их вычисления. Особенно большое расхождение с экспериментом дают вычисления по коэффициенту диффузии. Это свидетельствует о несовершенстве теории, основанной на модели упругих шаров и понятии о длине свободного пробега молекулы.

## 2.8. Концентрационная диффузия газов

Если в смеси двух газов 1 и 2, находящейся при постоянной температуре и при постоянном давлении, компоненты распределены неравномерно, то начнется взаимная диффузия газов и в конце концов установится равномерное распределение. Взаимная диффузия иначе называется *концентрационной*.

Если  $n_1$  — число молекул газа 1, а  $n_2$  — число молекул газа 2 в единичном объеме смеси и если градиенты концентраций  $dn_1/dz$  и  $dn_2/dz$  направлены по оси  $z$ , то удельные диффузионные потоки  $\Gamma_1$  и  $\Gamma_2$  молекул газов 1 и 2 выразятся соответственно следующими равенствами:

$$\begin{aligned} \Gamma_1 &= -D_{12} \frac{dn_1}{dz}, \\ \Gamma_2 &= -D_{21} \frac{dn_2}{dz}, \end{aligned} \quad (2.46)$$

где  $D_{12}$  — коэффициент диффузии газа 1 в газ 2, а  $D_{21}$  — коэффициент диффузии газа 2 в газ 1.

Если температура и давление газа в смеси всюду постоянны, то общее число молекул в единичном объеме также всюду постоянно, т. е.

$$n = n_1 + n_2.$$

Следовательно,

$$\frac{dn_1}{dz} = \frac{d(n - n_2)}{dz} = -\frac{dn_2}{dz}. \quad (2.47)$$

При этом условии удельные результирующие (чистые) потоки молекул газа 1 и газа 2 также должны быть равными, но противоположно направленными, т. е.

$$\Gamma_1 = -\Gamma_2. \quad (2.48)$$

Из (2.46)—(2.48) следует, что

$$D_{12} = D_{21}. \quad (2.49)$$

Таким образом, при взаимной диффузии газов коэффициент диффузии газа 1 в газ 2 равен коэффициенту диффузии газа 2 в газ 1.

Взаимная диффузия в смеси газов имеет одну существенную особенность по сравнению с такими процессами переноса, как теплопроводность и внутреннее трение. При теплопроводности или внутреннем трении в смеси газов не имеет значения, одинаковые или разные молекулы сталкиваются друг с другом, перед тем как пройти через сечение, через которое осуществляется перенос энергии или соответственно количества движения. Но при взаимной диффузии газов это существенно: диффузионный поток и коэффициент диффузии определяются столкновениями разнородных молекул и не зависят от столкновений одинаковых молекул. Учет этого обстоятельства, основанный на понятии длины свободного пробега молекулы, очень сложен. Приходится пользоваться двумя средними длинами свободного пробега (для газов 1 и 2), которые являются характеристиками данной смеси газов и зависят от состава смеси. А между тем результаты плохо согласуются с экспериментальными данными. Лучшие результаты дает теория, в которой понятие о длине свободного пробега не используется. Она основана на представлении о переносе количества движения при столкновении разнородных молекул. Начало этой теории положили *Максвелл* (1861) и *Стефан* (1872). Мы рассмотрим один из более поздних вариантов этой теории.

Если в смеси двух газов существуют градиенты концентрации обоих газов, то должны существовать градиенты парциальных давлений, так как, согласно (1.5), парциальное давление газа  $i$ , обозначаемое  $p_i$ , равно  $n_i kT$ , а общее давление постоянно во всем объеме, т. е.

$$p = p_1 + p_2.$$

Пусть одномерная диффузия более легкого газа 1 происходит в направлении оси  $z$ . Это свидетельствует о наличии градиента концентрации этого газа обратного направления.

Выделим мысленно тонкий слой газа, перпендикулярный к оси  $z$ , с единичной площадью основания и высотой  $dz$ . Объем этого слоя равен  $dz$ . Парциальное давление газа 1 в этом слое будет меньше, чем в нижележащем, на величину  $dp_1 = kT dn_1$ , где  $dn_1$  — уменьшение концентрации газа 1 в направлении оси  $z$  при перемещении на  $dz$ .

С молекулярно-кинетической точки зрения давление газа обусловлено тем, что молекулы переносят количество движения. Поэтому

уменьшение парциального давления газа 1 в направлении оси  $z$  в слое  $dz$  можно объяснить уменьшением в этом слое  $z$ -компоненты общего количества движения молекул газа 1. Отчего же происходит это уменьшение?

В рассматриваемом случае слои газа друг относительно друга не перемещаются. Поэтому силы внутреннего трения отсутствуют, а в тонком слое  $dz$  нет переноса  $z$ -компоненты количества движения молекул газа 1 или газа 2 в направлении, перпендикулярном к градиенту концентрации. Кроме того, при обычных давлениях газа передачей  $z$ -компоненты количества движения молекул стенкам сосуда можно пренебречь, так как в этом случае столкновения со стенкой очень редки по сравнению со взаимными столкновениями молекул друг с другом, потому что длина свободного пробега молекулы при обычных давлениях газа гораздо меньше размеров сосуда.

В соответствии с законом сохранения количества движения результирующая  $z$ -компонента количества движения молекул газа 1 в тонком слое  $dz$  не может измениться при взаимных столкновениях молекул газа 1. Отсюда вывод о том, что уменьшение результирующей  $z$ -компоненты количества движения молекул газа 1 обусловлено столкновениями между разнородными молекулами. Молекулы газа 1, сталкиваясь с молекулами газа 2, передают им «чистое» количество движения в направлении оси  $z$ . Это приводит к снижению парциального давления газа 1 в слое  $dz$  на величину  $dp_1$  и к повышению парциального давления газа 2 в этом слое на такую же величину.

Итак, изменение парциального давления газа 1 в слое  $dz$  должно быть численно равно  $z$ -компоненте количества движения, ежесекундно передаваемого молекулами газа 1 молекулам газа 2 в слое  $dz$ .

Обозначим через  $\bar{M}_{12}$  среднюю  $z$ -компоненту результирующего количества движения, переданного молекулами газа 1 молекулам газа 2 в единичном объеме за 1 сек. Тогда

$$dp_1 = kT dn_1 = -\bar{M}_{12} dz. \quad (2.50)$$

$\bar{M}_{12}$  мы будем считать положительным, если газ 1 передает количество движения газу 2 в положительном направлении оси  $z$ . В этом случае парциальное давление газа 1 в направлении оси  $z$  уменьшается. Следовательно,  $\frac{dp_1}{dz} < 0$ .

Чтобы найти  $\bar{M}_{12}$ , нужно вычислить число ежесекундных столкновений неодинаковых молекул в единичном объеме  $v_{12}$ , умножить его на количество движения  $K_{12}$ , передаваемого молекулой газа 1 молекуле газа 2 при столкновениях между ними, и найти среднее значение этого произведения; следовательно,

$$\bar{M}_{12} = K_{12} v_{12}. \quad (2.51)$$

Однако решение задачи можно упростить, взяв вместо среднего значения произведения  $\overline{K_{12}v_{12}}$  произведение средних значений  $\overline{K_{12}}$  и  $\overline{v_{12}}$ . В этом случае получим

$$\overline{M_{12}} = \overline{K_{12}} \overline{v_{12}}. \quad (2.52)$$

Среднее значение произведения двух переменных величин не равно произведению средних значений этих величин, однако ошибка при замене выражения (2.51) выражением (2.52) сказывается только на числовом коэффициенте.

Найдем сначала  $\overline{v_{12}}$ . Если допустить, что молекулы газа 1 движутся со скоростью  $v$ , а молекулы газа 2 неподвижны, то число ежесекундных столкновений одной молекулы газа 1 с молекулами газа 2

$$v_{12} = \pi d_{12}^2 v n_2 n_1, \quad (2.53)$$

где  $n_2$  — число молекул газа 2 в единичном объеме,  $d_{12}$  — эффективный диаметр столкновения разнородных молекул, который можно считать равным среднему диаметру этих молекул

$$d_{12} = \frac{d_1 + d_2}{2}.$$

В действительности молекулы газа 2 также движутся. Поэтому в уравнение (2.53) надо подставить среднее значение скорости  $\overline{v_r}$  разнородных молекул друг относительно друга. Если учесть максвелловский закон распределения молекул по скоростям, то для одинаковых молекул  $\overline{v_r}$ , как мы уже говорили (см. § 2.1), равно средней скорости молекулы  $\overline{v}$ , умноженной на  $\sqrt{2}$ .

Для разнородных молекул при учете максвелловского закона распределения молекул по скоростям средняя относительная скорость молекул

$$\overline{v_r} = \sqrt{\overline{v_1^2} + \overline{v_2^2}}. \quad (2.54)$$

Подставив (2.54) в (2.53) вместо  $v$  и умножив полученное выражение на число молекул газа 1 в единичном объеме  $n_1$ , получим выражение для среднего числа ежесекундных столкновений  $\overline{v_{12}}$  разнородных молекул в единичном объеме в виде

$$\overline{v_{12}} = n_1 n_2 \pi d_{12}^2 \sqrt{\overline{v_1^2} + \overline{v_2^2}}. \quad (2.55)$$

Найдем теперь среднее количество движения  $\overline{K_{12}}$ , передаваемое при столкновениях разнородных молекул.

Пусть средняя  $z$ -компонента скорости молекулы газа 1 до столкновения равна  $\overline{u_1}$ . Тогда средняя  $z$ -компонента количества движения

молекул газа 1 до столкновения равна  $m_1 \overline{u_1}$ , где  $m_1$  — масса молекулы газа 1. Найдем среднюю  $z$ -компоненту количества движения молекулы 1 после столкновения. В теории удара упругих шаров доказывается, что если выбрать систему отсчета, связанную с центром масс двух соударяющихся шаров, то все направления движения шара после столкновения равновероятны. Таким образом, если рассматривать молекулы газа как упругие шарики, то средняя скорость молекул относительно центра масс после столкновения будет равна нулю. Следовательно, относительно всякой другой системы отсчета средняя скорость молекулы 1 после столкновения будет равна скорости центра масс соударяющихся молекул  $u_{ц}$ , т. е.

$$u_{ц} = \frac{m_1 \overline{u_1} + m_2 \overline{u_2}}{m_1 + m_2}. \quad (2.56)$$

Таким образом, средняя  $z$ -компонента количества движения молекулы 1 после столкновения равна  $m_1 u_{ц}$ , а изменение  $z$ -компоненты количества движения этой молекулы при столкновении с молекулой 2

$$\overline{K_{12}} = m_1 (\overline{u_1} - \overline{u_{ц}}). \quad (2.57)$$

Если подставить (2.56) в (2.57) и в полученное уравнение ввести приведенную массу по уравнению

$$m^* = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}, \quad (2.58)$$

то изменение количества движения молекулы 1 в направлении оси  $z$  при столкновении с молекулой 2 можно записать в виде

$$\overline{K_{12}} = m_1 (\overline{u_1} - \overline{u_{ц}}) = m^* (\overline{u_1} - \overline{u_2}). \quad (2.59)$$

Если масса молекулы газа 1 меньше массы молекулы газа 2, то средняя скорость молекулы газа 1 больше средней скорости молекулы газа 2. Поэтому из уравнения (2.59) следует, что при столкновении разнородных молекул в среднем количество движения передается от молекул легкого газа молекулам тяжелого. Подставив (2.59) и (2.55) в (2.52), получим следующее приближенное выражение для количества движения, передаваемого в среднем в единичном объеме за единицу времени от молекул легкого газа 1 молекулам тяжелого газа 2:

$$\overline{M_{12}} = m^* (\overline{u_1} - \overline{u_2}) n_1 n_2 \pi d_{12}^2 \sqrt{\overline{v_1^2} + \overline{v_2^2}}. \quad (2.60)$$

Наиболее важным результатом, выражаемым этой формулой, является то, что  $\overline{M_{12}}$  зависят от концентраций газов  $n_1$  и  $n_2$ , а также от скоростей переноса  $\overline{u_1}$  и  $\overline{u_2}$ . Чтобы лучше уяснить



характер этой зависимости, выделим в (2.60) те величины, которые не зависят от  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $\bar{u}_1$ ,  $\bar{u}_2$ , введя обозначение

$$f_{12} = m^* \pi d_{12}^2 \sqrt{\bar{v}_1^2 + \bar{v}_2^2}. \quad (2.61)$$

Тогда формула (2.60) приводится к виду

$$\bar{M}_{12} = n_1 n_2 (\bar{u}_1 - \bar{u}_2) f_{12}. \quad (2.62)$$

Раскрыв в (2.62) скобки, находим, что

$$\bar{M}_{12} = n_1 n_2 \bar{u}_1 f_{12} - n_1 n_2 \bar{u}_2 f_{12}. \quad (2.63)$$

Приняв во внимание, что  $\Gamma_1 = n_1 \bar{u}_1$  — удельный диффузионный поток молекул газа 1, а удельный диффузионный поток молекул газа 2  $\Gamma_2 = n_2 \bar{u}_2$  и что, согласно (2.48),

$$\Gamma_1 = -\Gamma_2,$$

находим, что

$$n_1 \bar{u}_1 = -n_2 \bar{u}_2 = \Gamma_1. \quad (2.64)$$

Подставив (2.64) в (2.63) и приняв во внимание, что

$$n_1 + n_2 = n,$$

преобразуем (2.63) к виду

$$\bar{M}_{12} = n \Gamma_1 f_{12}. \quad (2.65)$$

Подстановка (2.65) в (2.50) дает нам

$$kT dn_1 = -\bar{M}_{12} dz = n \Gamma_1 f_{12} dz. \quad (2.66)$$

Отсюда получается следующее выражение для удельного потока молекул газа при диффузии:

$$\Gamma_1 = -\frac{kT}{n f_{12}} \frac{dn_1}{dz}. \quad (2.67)$$

Из (2.67) и (2.61) находим, что

$$D_{12} = \frac{kT}{n f_{12}} = \frac{kT}{nm^* \pi d_{12}^2 \sqrt{\bar{v}_1^2 + \bar{v}_2^2}}. \quad (2.68)$$

Таким образом, мы получили выражение для коэффициента концентрационной диффузии газов.

Так как в (2.68) не входят ни  $n_1$ , ни  $n_2$ , отсюда вытекает важный вывод:

*Коэффициент концентрационной диффузии газов не зависит от концентрации компонент.*

Этот вывод подтверждается опытом.

## 2.9. Термическая диффузия в газах

Диффузия может порождаться не только разницей концентраций компонент смеси двух газов, но и другими причинами. Одной из таких причин является неодинаковость температуры в различных частях смеси.

Заполним однородной смесью двух газов два сосуда, расположенные друг над другом и соединенные трубкой. Если верхний сосуд нагревать, а нижний охлаждать, то молекулы тяжелого газа обычно диффундируют в направлении потока теплоты, а молекулы легкого — в обратном направлении. В результате произойдет частичное разделение компоненты первоначально однородной смеси. Так, градиент температуры создает градиент концентрации газов. Это есть явление термической (тепловой) диффузии.

Возникновение градиента концентрации газов должно привести к концентрационной диффузии, стремящейся устранить градиент концентрации. Таким образом, эти два эффекта — термическая диффузия и концентрационная диффузия — действуют противоположным образом.

Если разность температур на концах трубки, содержащей смесь газов, поддерживать постоянной, то установится стационарное состояние с неисчезающим градиентом, при котором перенос молекул путем концентрационной диффузии уравновешивается переносом путем термической диффузии.

Термическая диффузия была сначала экспериментально обнаружена на жидкостях (1856) и особенно полно исследована *Соре* (1880—1881) в растворах солей, заполняющих вертикальную трубку, верхняя часть которой нагревается, а нижняя охлаждается.

Термическая диффузия в газах была предсказана теоретически *Энскогом* (1911) и независимо от него *Чепменом* (1912) и впервые наблюдалась *Чепменом* и *Дутсоном* (1917).

Теория термической диффузии в газах очень сложна. Мы рассмотрим элементарную теорию этого явления, основанную на представлении об обмене количеством движения между разнородными молекулами.

Допустим, что вертикальная трубка заполнена смесью двух газов и что масса молекулы газа 1 меньше массы молекулы газа 2. Газ 1 мы будем называть легким, а газ 2 тяжелым. Допустим, далее, что градиент температуры направлен снизу вверх, т. е. в положительном направлении оси  $z$ . Простоты ради предположим, что масса молекулы тяжелого газа настолько велика, что движением этих молекул можно пренебречь, и что молекулы газа 1 разделены на два параллельных потока: в направлении градиента температуры и в противоположном ему направлении. В первом потоке молекулы газа движутся от менее нагретых мест к более нагретым (назовем

эти молекулы «холодными»), а во втором потоке молекулы газа  $I$  движутся от более нагретых мест к менее нагретым (назовем эти молекулы «горячими»).

Пусть  $n_1^+$  и  $v_1^+$  суть соответственно концентрация и скорость потока холодных молекул, а  $n_1^-$  и  $v_1^-$  — соответствующие величины для горячих молекул. При стационарном состоянии в единичный объем поступает столько же холодных молекул, сколько приходит в него горячих, т. е. оба потока компенсируют друг друга; это означает равенство

$$n_1^+ v_1^+ = n_1^- v_1^- \quad (2.69)$$

Следовательно,

$$n_1^+ m v_1^+ = n_1^- m v_1^- \quad (2.70)$$

Таким образом, в стационарном состоянии оба потока легких молекул, движущихся в противоположных направлениях, ежесекундно приносят в единичный объем одинаковые количества движения.

Обозначим через  $M_{12}^+$  количество движения, ежесекундно передаваемое в единичном объеме «холодными» молекулами легкого газа молекулам тяжелого газа. Аналогичную величину для «горячих» молекул газа  $I$  обозначим через  $M_{12}^-$ .

Общее число ежесекундных столкновений неодинаковых молекул в единичном объеме для каждого потока выразится, согласно (2.3), равенствами

$$v_{12}^+ = n_1^+ n_2 v_1^+ \sigma_{12}(v_1^+) \quad (2.71)$$

и

$$v_{12}^- = n_1^- n_2 v_1^- \sigma_{12}(v_1^-), \quad (2.72)$$

где  $\sigma_{12}(v_1)$  суть эффективные сечения соударений разнородных молекул, являющиеся в общем случае функциями относительной скорости молекул  $v_r$ .

Холодная молекула газа  $I$  при столкновении с молекулой газа 2 сообщает ей в среднем следующее количество движения:

$$K_{12}^+ = \alpha m_1 v_1^+, \quad (2.73)$$

аналогично для «горячей» молекулы получаем

$$K_{12}^- = \alpha m_1 v_1^-, \quad (2.74)$$

где  $\alpha < 2$ . Коэффициент  $\alpha$  был бы равен 2, если бы молекулы тяжелого газа были совершенно неподвижными, а столкновения идеально упругими.

Количества движения, ежесекундно сообщаемые молекулами легкого газа молекулам тяжелого в единичном объеме, равны про-

изведениям (2.71) на (2.73) и (2.72) на (2.74); следовательно,

$$M_{12}^+ = K_{12}^+ v_{12}^+ = \alpha m_1 v_1^+ n_1^+ n_2 v_1^+ \sigma_{12}(v_1^+) \quad (2.75)$$

и

$$M_{12}^- = K_{12}^- v_{12}^- = \alpha m_1 v_1^- n_1^- n_2 v_1^- \sigma_{12}(v_1^-). \quad (2.76)$$

Разделив (2.75) на (2.76) и приняв во внимание условие (2.69), находим, что

$$\frac{M_{12}^+}{M_{12}^-} = \frac{v_1^+ \sigma_{12}(v_1^+)}{v_1^- \sigma_{12}(v_1^-)}. \quad (2.77)$$

Сопоставление (2.77) с (2.71) и (2.72) показывает, что количества движения, передаваемые в единичном объеме молекулам тяжелого газа потоками легких молекул, движущимися в противоположных направлениях, относятся друг к другу, как соответствующие частоты столкновений одной молекулы легкого газа с молекулами тяжелого.

Направление «чистого» переноса количества движения молекулами легкого газа определяется знаком разности  $M_{12}^+ - M_{12}^-$ .

Мы приняли, что направление градиента температуры совпадает с положительным направлением оси  $z$ , т. е. что  $\frac{dT}{dz} > 0$  и что верхние индексы  $+$  и  $-$  относятся соответственно к потокам холодных и горячих молекул. При таком обозначении  $v_1^+ < v_1^-$ . Направление чистого переноса  $M_{12}^+ - M_{12}^-$  определяется, таким образом, зависимостью произведения  $v_1 \sigma(v_1)$  от скорости  $v_1$ . Если эта величина становится при возрастании скорости больше, что, по видимому, всегда случается, то  $v_1^+ \sigma_{12}(v_1^+) < v_1^- \sigma_{12}(v_1^-)$  и, следовательно,  $M_{12}^+ < M_{12}^-$ . Таким образом, чистый перенос количества движения от легких молекул к тяжелым происходит в отрицательном направлении оси  $z$ , т. е. в том направлении, в котором движутся горячие молекулы легкого газа. Следовательно, легкие молекулы стремятся сконцентрироваться в более нагретой области.

Возможна ли термическая диффузия в смеси газов с молекулами одинаковой массы? Оказывается, возможна, но при условии, что молекулы разных газов имеют разные размеры.

Если молекулы, имеющие одинаковую массу, но разные размеры, приходят из более нагретой области, то скорости этих молекул будут разными, так как молекулы меньшего размера будут реже сталкиваться с другими молекулами и, следовательно, лучше «сохранять» свою скорость, приобретенную ими в более нагретой области. Чистый перенос количества движения от меньших молекул к крупным молекулам должен происходить в направлении, противоположном градиенту температуры. Следовательно, должна

происходить термическая диффузия, причем молекулы меньшего размера будут стремиться собраться в более нагретой области.

Интересен случай, когда «эффект массы» и «эффект размера» действуют в противоположных направлениях, т. е. когда тяжелые молекулы имеют меньший размер, чем легкие. Если разность масс таких молекул очень мала, а разность размеров велика, то может случиться, что «эффект размера» станет преобладающим, в результате чего тяжелые молекулы будут стремиться сконцентрироваться в более нагретой области. Примером может служить смесь углекислого газа  $\text{CO}_2$  и циклопропана  $\text{C}_3\text{H}_6$ .

Уравнение диффузии, в котором учитывается и градиент концентрации, и градиент температуры, т. е. и концентрационная, и термическая диффузия, записывается так:

$$\Gamma_1 = -nD_{12} \frac{dc_1}{dz} + n \frac{D_T}{T} \frac{dT}{dz}, \quad (2.78)$$

где

$$c_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{n_1}{n},$$

$D_{12}$  — коэффициент диффузии,  $D_T$  — коэффициент термической диффузии,  $\Gamma_1$  — удельный диффузионный поток молекул газа 1, т. е. число молекул этого газа, которое ежесекундно проходит через единичную площадь, перпендикулярную к направлению потока, при условии, что  $\Gamma_1 + \Gamma_2 = 0$ .

Формула (2.78) отличается от (2.46) не только дополнительным вторым членом, но и формой первого члена, который мы писали раньше в виде  $-D_{12} \frac{dn_1}{dz}$ . Произведения  $nD_{12} \frac{dc_1}{dz}$  и  $D_{12} \frac{dn_1}{dz}$  эквивалентны друг другу, если  $n$  всюду постоянно, так как  $n_1 = nc_1$ , но они будут отличаться друг от друга, если существует градиент температуры, так как в этом случае  $n$  есть функция температуры  $n = f(T)$  и  $\frac{dn}{dz} \neq 0$ .

Перепишем (2.78) в виде

$$\Gamma_1 = -nD_{12} \left( \frac{dc_1}{dz} - \frac{k_T}{T} \frac{dT}{dz} \right). \quad (2.79)$$

Отношение  $k_T = \frac{D_T}{D_{12}}$  называется термодиффузионным отношением.

Если наступило стационарное состояние в замкнутой трубке, то  $\Gamma_1 = \Gamma_2 = 0$  и

$$dc_1 = \frac{k_T dT}{T}. \quad (2.80)$$

Если проинтегрировать это уравнение, считая  $k_T$  величиной постоянной вдоль всей трубки, то получим

$$c_1 - c'_1 = k_T \ln \frac{T'}{T}. \quad (2.81)$$

Здесь  $c_1$  — объемная концентрация в области с температурой  $T$ , а  $c'_1$  — объемная концентрация в области с температурой  $T'$ . Величина  $c_1 - c'_1$  называется разделением.

Коэффициент  $k_T$  зависит от следующих факторов: 1) отношения масс и диаметров молекул двух видов, 2) природы взаимодействия между разнородными молекулами и отчасти природы межмолекулярных сил между одинаковыми молекулами, 3) концентрации компонент смеси.

Обычно полагают

$$k_T = \alpha c_1 c_2 = \alpha c_1 (1 - c_1). \quad (2.82)$$

Измерив величину разделения  $c_1 - c'_1$ , можно вычислить термодиффузионное отношение  $k_T$ . Если сравнить полученную величину с теоретически вычисленными для специальных молекулярных моделей, то можно получить сведения о природе межмолекулярных сил.

В 1938 году впервые было показано, что термическая диффузия может быть использована для практических целей. В этом году К. Клузиус и Г. Дикель добились методом термической диффузии разделения изотопов хлора. Впоследствии им удалось достигнуть почти полного разделения некоторых других изотопов.

Колонка для разделения изотопов по методу Клузиуса и Дикеля состоит из замкнутой вертикальной трубки, охлаждаемой током воды. По оси трубки расположена проволока, нагреваемая электрическим током. В этом случае поперечный градиент температуры порождает два эффекта: термическую диффузию в направлении градиента температуры и конвекционное движение газа — вверх вблизи горячей проволоки и вниз вблизи холодной стенки. Разделительный эффект под действием конвекции усиливается.

Понимание сущности процесса очень облегчается с помощью следующего схематического описания, которое предложено Грю и Иббсом. Представим себе, что смесь двух газов, например водорода и азота, находится в длинной вертикальной трубе прямоугольного сечения, причем одна вертикальная стенка нагревается, а противоположная ей охлаждается. Тогда тяжелые молекулы (азота) движутся к холодной стенке, а легкие (водорода) диффундируют к нагретой стенке и увлекаются конвекционным потоком вверх. Для простоты разделим газ на два потока, из которых один движется вверх у нагретой стенки, а другой — вниз у холодной. Разделим каждый из потоков на равные объемные элементы, в каждом из которых

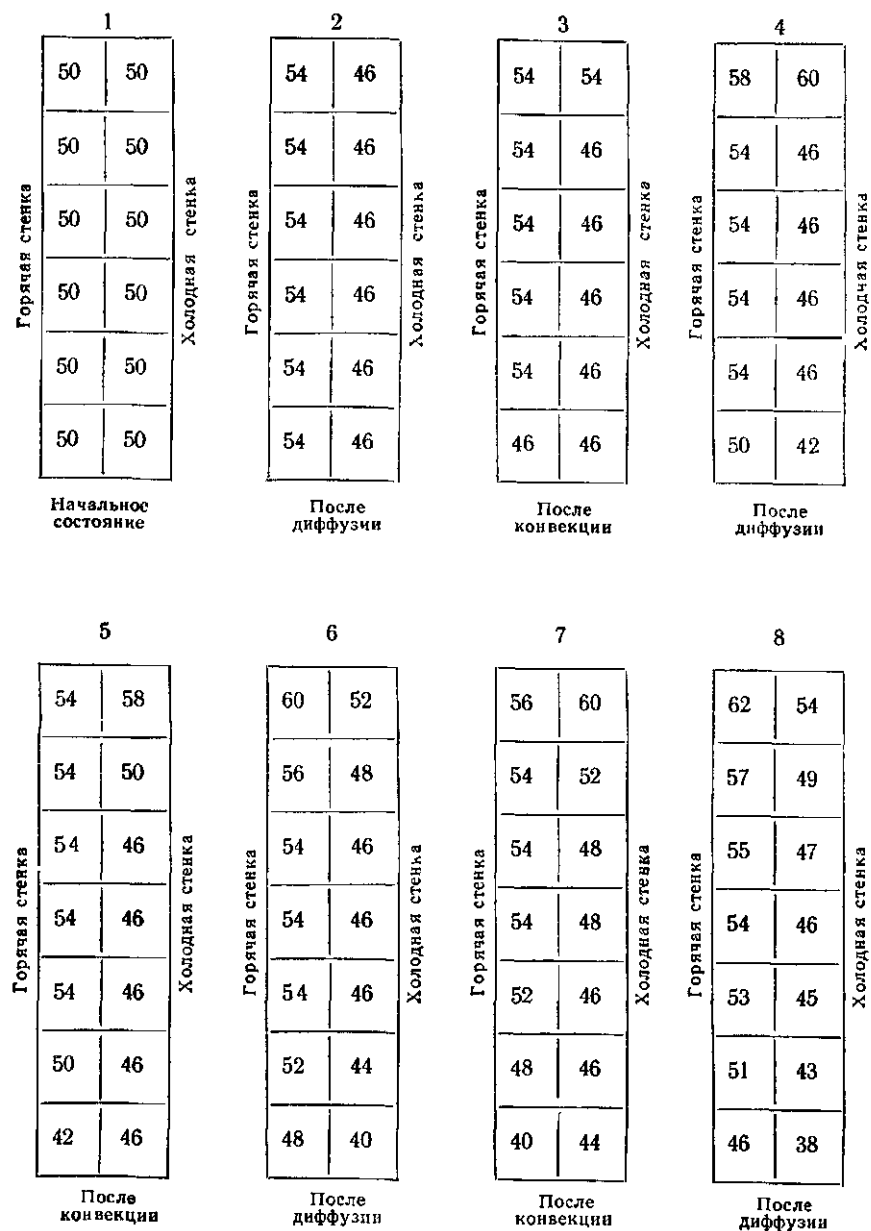


Рис. 2.5.

состав газа можно считать постоянным и которые движутся как целое.

Допустим, что термическая диффузия происходит до тех пор, пока не наступит концентрационное равновесие. Затем происходит конвекция и, когда газ перейдет из одного элемента объема в соседний, снова происходит диффузия, затем опять конвекция и т. д. Последовательное изменение состава при чередовании диффузии и конвекции иллюстрируется на рис. 2.5, где предполагается, что начальный состав смеси равен 50%, разделение вследствие одной только термической диффузии составляет 8% и не зависит от состава. Числа указывают концентрацию более легкого газа.

Важнейшее применение термодиффузионной колонки — разделение изотопов. Клузиус и Дикель почти сполна разделили этим способом  $\text{Cl}^{35}$  и  $\text{Cl}^{37}$  в виде  $\text{HCl}$ . Были поставлены 5 колонок общей высотой 36 м. Этот метод пригоден для разделения и других изотопов, например изотопов урана, и удобен в лабораторной практике.

3.1. Вакуум

Если газ откачивать из сосуда, то по мере понижения давления число столкновений молекул друг с другом уменьшается, а средняя длина свободного пробега молекулы увеличивается. Наконец, при достаточно большом разрежении столкновения между молекулами на пути от стенки до стенки станут редким явлением. Тогда свойства газа будут определяться не межмолекулярными столкновениями, а столкновениями молекул со стенками. Если средняя длина свободного пробега молекул есть величина такого же порядка, как и линейные размеры сосуда, или еще больше, то состояние такого газа называется *вакуумом*. Таким образом, вакуумное состояние газа характеризуется соотношением между линейными размерами сосуда и средней длиной свободного пробега молекул. Например, воздух в комнате при атмосферном давлении вакуумом не является, так как при этом давлении средняя длина свободного пробега молекул есть величина порядка  $10^{-5}$  см, но в сосуде, линейные размеры которого меньше  $10^{-5}$  см (поры дерева и многих других пористых тел), тот же воздух уже обладает свойствами вакуума.

Различают три следующих вида вакуума: 1) низкий, когда средняя длина свободного пробега молекул  $\bar{\lambda}$  приближается к линейным размерам сосуда  $d$ , но еще меньше этих размеров, 2) средний, когда  $\bar{\lambda}$  сравнима с  $d$ , и 3) высокий (глубокий), когда  $\bar{\lambda}$  гораздо больше  $d$ .

При не слишком малых размерах сосуда (не поры и не капилляры) степень вакуумирования можно охарактеризовать величиной давления газа. Высокий вакуум соответствует давлениям  $10^{-4}$  торр и меньше, средний от  $10^{-4}$  до 1 торр, низкий от 1 атм до 1 торр.

Низкий вакуум по своим свойствам не отличается от разреженного газа, не заключенного в сосуд, например в кометных хвостах или газовых туманностях, так как в низком вакууме столкновения со стенками еще не играют существенной роли.

В высоком вакууме процессы теплопроводности и внутреннего трения меняют свой характер. По существу даже название «внутреннее» для высокого вакуума теряет смысл, так как внутреннее трение

обусловлено столкновениями между молекулами, а в высоком вакууме они отсутствуют. В связи с этим коэффициент теплопроводности  $\kappa$  и коэффициент внутреннего трения  $\eta$ , которые при обычных давлениях не зависят от давления, в вакууме с понижением давления уменьшаются. Зависимость  $\kappa$  и  $\eta$  от давления иллюстрируется на рис. 3.1. Как видно из этого графика, при давлениях, когда средняя длина свободного пробега молекулы  $\bar{\lambda}$  становится сравнимой с расстоянием  $d$  между стенками сосуда ( $\lambda \approx d$ ), коэффициент теплопроводности и коэффициент внутреннего трения с понижением давления уменьшаются, причем в высоком вакууме ( $\bar{\lambda} \gg d$ ) линейным образом.

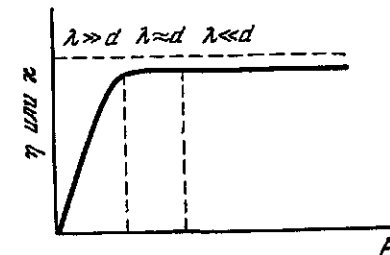


Рис. 3.1.

Линейную зависимость  $\kappa$  и  $\eta$  от давления в высоком вакууме можно объяснить так. Допустим, что и для высокого вакуума справедливы выражения (2.33) и (2.38), т. е.

$$\eta = \frac{1}{3} (n\bar{m}\bar{u}\bar{\lambda}) \quad \text{и} \quad \kappa = \frac{1}{3} (n\bar{m}\bar{u}\bar{\lambda}c_v)$$

с той лишь разницей, что вместо  $\bar{\lambda}$  в эти уравнения надо поставить расстояние между стенками  $d$ , т. е.

$$\eta = \frac{1}{3} (n\bar{m}\bar{u}d) \quad \text{и} \quad \kappa = \frac{1}{3} (n\bar{m}\bar{u}c_v d), \quad (3.1)$$

Тогда из уравнений (3.1) следует, что  $\kappa$  и  $\eta$  пропорциональны числу молекул в единичном объеме, а значит и давлению газа. Это и понятно. При обычных давлениях перенос энергии или количества движения молекулами производится эстафетным образом, тогда как в высоком вакууме всякая молекула должна сама перенести соответствующую величину через все расстояние от одной стенки до другой.

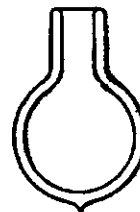


Рис. 3.2.

Влавление уменьшения теплопроводности высокого вакуума при понижении давления используется в термосах и сосудах Дьюара (называемых также просто дьюарами). Дьюар—это стеклянный или металлический сосуд с двойными стенками, между которыми воздух откачан (рис. 3.2). Внутренние стенки сосуда обычно посеребрены для уменьшения теплообмена через излучение. Дьюары применяются для длительного хранения охлажденных газов. Дьюары большой емкости делаются металлическими. Обычный термос представляет

собой стеклянный дьюар, заключенный в металлический футляр для защиты от механических повреждений.

Еще одной особенностью высокого вакуума является невозможность возникновения в нем конвекционных потоков. Эту особенность легко объяснить, если принять во внимание, что в высоком вакууме молекулы друг с другом не сталкиваются и движутся независимо друг от друга.

Вакуум в настоящее время широко используется в технике. Наличие вакуума благоприятствует многим химическим реакциям. Например, в вакууме более ускоренно идет диссоциация некоторых металлических окислов и карбонатов, а также восстановление этих окислов углеродом.

В таких процессах, как сушка, испарение, дистилляция, понижение давления повышает скорость процесса.

Общезвестно использование вакуума в электролампах, в трубках для телевидения, радиолампах, фотоэлементах, рентгеновских трубках, ускорителях частиц и т. д.

Изучение свойств разреженных газов в настоящее время представляет большой интерес еще и в связи со сверхзвуковыми полетами на больших высотах.

В последнее время вакуум широко применяется в металлургии — в вакууме производятся выделение металла из руды (например, магния), плавка стали, меди, сплавов, литье и отжиг. Производство тугоплавких металлов — титана, циркония, молибдена — ведется в настоящее время только в вакууме.

Вакуум используется также в пищевой промышленности, например при получении концентратов молока, фруктовых соков.

### 3.2. Эффузия разреженного газа

Представим себе сосуд, разделенный тонкой перегородкой на 2 части  $A$  и  $B$ . Пусть в  $A$  находится разреженный газ, а в  $B$  газа нет. Выделим мысленно на поверхности перегородки площадку  $s$ . Рассуждая, как при выводе уравнения переноса в § 2.6, можно найти, что число молекул, ударяющихся об эту площадку за единичное время, выражается формулой (2.28), т. е.

$$N = \frac{1}{6} (n \bar{u} s),$$

где  $n$  — число молекул в единичном объеме,  $\bar{u}$  — средняя скорость молекулы, определяемая по формуле  $\bar{u} = \sqrt{(8/\pi) (kT/m)}$ .

Более строгая теория дает значение  $N$ , отличающееся от (2.28) только числовым коэффициентом, в виде

$$N = \frac{1}{4} (n \bar{u} s). \quad (3.2)$$

Воспользовавшись уравнением (1.5) и формулой (1.22), преобразуем (3.2) к новому виду

$$N = C \sqrt{\left(\frac{1}{mT}\right)} ps, \quad (3.3)$$

где постоянная  $C = \sqrt{1/2\pi k}$ .

Проделаем теперь в перегородке отверстие площадью  $s$ . Чему равно число молекул, пролетающих через это отверстие из  $A$  в  $B$ ? Равно ли оно числу молекул, которые попадали на площадку  $s$ , когда отверстия не было, и которое определялось по формуле (3.2)?

Ответ на этот вопрос зависит от давления газа, размеров отверстия и толщины перегородки.

Средняя длина свободного пробега молекулы газа  $\bar{\lambda}$  обратно пропорциональна давлению  $p$ . При обычных давлениях и не микроскопических размерах отверстия длина  $\bar{\lambda}$  меньше линейных размеров отверстия. При этих условиях молекулы многократно сталкиваются с другими молекулами вблизи отверстия. В результате возникает коллективное движение молекул в направлении к отверстию. Поэтому формула (3.3) неприменима, так как она выведена для случая, когда молекулы газа движутся хаотично. Если же давление газа очень низкое или если толщина перегородки и размеры отверстия меньше длины свободного пробега  $\bar{\lambda}$ , то молекулы будут пролетать через отверстие, не испытывая столкновений с другими молекулами у отверстия или с его боковыми стенками. Таким образом, молекулы в этом случае будут двигаться независимо друг от друга, так что для нахождения числа молекул, ежесекундно вылетающих в пустоту через отверстие  $s$  в стенке, можно пользоваться формулой (3.3).

Поток молекул газа через отверстие в тонкой стенке при столь малом давлении газа или при столь малом отверстии, что длина свободного пробега молекул больше размеров отверстия, называется *эффузионным потоком*. При этом стенку называют тонкой, если ее толщина меньше  $\bar{\lambda}$ .

Формула (3.3) была применена Кнудсеном для измерения давления паров ртути в следующем опыте. В кольцевом желобе сосуда (рис. 3.3) помещена ртуть. Температура в  $A$  поддерживается постоянной с помощью термостата  $T$ . Сосуд  $A$  сообщается при помощи цилиндрической трубки  $B$  с калиброванным капилляром  $M$ . Вся система откачивается до высокого вакуума. Капилляр  $M$  охлаждается

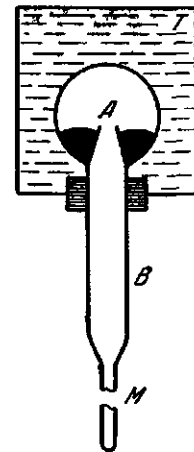


Рис. 3.3.

жидким воздухом. Пары ртути устремляются в  $B$  и конденсируются в  $M$ . Опыт производят до тех пор, пока в  $M$  соберется достаточное количество ртути. Зная  $N$ ,  $m$ ,  $T$  и  $s$ , можно вычислить давление паров. Один из опытов производился в течение 13 суток при температуре ртути  $0^\circ\text{C}$ . Давление паров ртути оказалось равным  $0,25 \cdot 10^{-6}$  атм.

Допустим теперь, что тонкая перегородка с отверстием радиуса  $d$  разделяет два сосуда  $A$  и  $B$ , содержащие один и тот же газ, но при различных давлениях, столь малых, однако, что  $\lambda > d$ . Тогда молекулы будут эфундировать из  $B$  в  $A$  и из  $A$  в  $B$ . Эти потоки не зависят друг от друга, так как столкновения молекул у отверстия отсутствуют. Поэтому результирующий поток молекул через единичную площадь за единицу времени определится равенством

$$N = C \sqrt{\frac{1}{mT}} (p_A - p_B), \quad (3.4)$$

где  $p_A$  и  $p_B$  — давления газа в сосудах  $A$  и  $B$  соответственно.

Если в сосудах  $A$  и  $B$  находятся смеси двух газов при одной и той же температуре, то каждый газ будет эфундировать через отверстие  $s$  независимо от другого. Эффузионные потоки обоих газов будут определяться разностью парциальных давлений по обе стороны отверстия. Таким образом,

$$N_1 = C \sqrt{\frac{1}{m_1 T}} (p_{1,A} - p_{1,B}), \quad (3.5)$$

где  $p_{1,A}$  и  $p_{1,B}$  — парциальные давления первого газа в сосудах  $A$  и  $B$  соответственно.

Аналогично для второго газа имеем, что

$$N_2 = C \sqrt{\frac{1}{m_2 T}} (p_{2,B} - p_{2,A}).$$

Найдем величину отношения  $N_1/N_2$  в виде

$$\frac{N_1}{N_2} = \sqrt{\frac{m_2}{m_1}} \cdot \frac{p_{1,A} - p_{1,B}}{p_{2,B} - p_{2,A}}. \quad (3.6)$$

Итак, эффузионные потоки молекул обратно пропорциональны корню квадратному из массы молекул. Следовательно, при прочих равных условиях быстрее будет вытекать через отверстие в стенке тот газ, масса молекул которого меньше. Допустим, например, что сосуд  $A$  заполнен водородом (газ 1), а сосуд  $B$  кислородом (газ 2) при одинаковом давлении и одной и той же температуре. Тогда в уравнении (3.6)  $p_{1,B} = 0$ ,  $p_{2,A} = 0$  и  $p_{1,A} = p_{2,B}$ . Следовательно, согласно (3.6),

$$\frac{N_1}{N_2} = \sqrt{\frac{m_2}{m_1}},$$

где  $m_1$  — масса молекулы водорода, а  $m_2$  — масса молекулы кислорода.

Таким образом, в начальный момент времени, когда в одном из сосудов находится только водород, а в другом — только кислород, при одинаковом давлении и одной и той же температуре молекулы водорода будут входить в  $B$  в 4 раза быстрее, чем оттуда выходят молекулы кислорода. Поэтому давление в  $B$  сначала возрастет, а затем снова сравняется с давлением в  $A$ , когда парциальные давления этих газов в обоих сосудах станут одинаковыми.

Даже если бы начальное давление кислорода в  $B$  было несколько больше давления водорода в  $A$ , все-таки в  $B$  влетало бы больше молекул водорода, чем оттуда вылетало бы молекул кислорода. В противоположность этому, если водород и кислород имеют равные, но настолько высокие давления, что условие эффузии не удовлетворяется, то эффузионного потока газов из одного сосуда в другой не возникнет, а будет происходить их взаимная диффузия, пока концентрации компонент смеси не станут одинаковыми в обоих сосудах.

Кнудсен (1908) проверил формулу (3.5) на опыте, выпуская газ через отверстия при разных давлениях. В двух платиновых листочках толщиной 0,0025 и 0,0050 мм были сделаны отверстия произвольной формы. Площадь одного отверстия составляла  $5,21 \cdot 10^{-4}$ , а другого  $66 \cdot 10^{-4}$  мм<sup>2</sup>. При таких давлениях, когда средняя длина свободного пробега молекул была больше линейных размеров отверстий, результаты опытов оказались в согласии с теорией.

Формулой (3.5) можно воспользоваться для измерения максимального давления паров некоторых очень мало летучих веществ, например ртути. Для этого достаточно выпустить пар через небольшое отверстие в пустой сосуд и охладить этот сосуд, чтобы пар сконденсировался. Если затем измерить массу сконденсировавшегося пара, то можно вычислить давление.

Эффузия газа через мембрану со множеством маленьких отверстий используется на практике для разделения изотопов.

### 3.3. Эффект Кнудсена и абсолютный манометр Кнудсена

Представим себе сосуд, разделенный пористой перегородкой  $A$  на две части  $B$  и  $C$  (рис. 3.4); пусть  $B$  и  $C$  соединены друг с другом манометрической трубкой, которая заполнена жидкостью. Колена манометра сообщаются друг с другом через трубки с краном  $K$ . Пусть разреженный газ в  $B$  имеет температуру  $T_1$ , а в  $C$  температуру  $T_2$ , которые поддерживаются постоянными. Пусть  $T_1 < T_2$ . Откроем на некоторое время кран  $K$ , чтобы давления по обе стороны перегородки выравнялись. Если затем кран  $K$  закрыть, то

мы увидим, что жидкость в колене  $P$  опустится, а в колене  $Q$  поднимется. Это объясняется тем, что газ проходит через поры перегородки от менее нагретых краев пор к более нагретым. Таким образом, разность температур на концах капилляров порождает разность давлений. Это явление называется *эффектом Кнудсена* или *термической эффузией*.

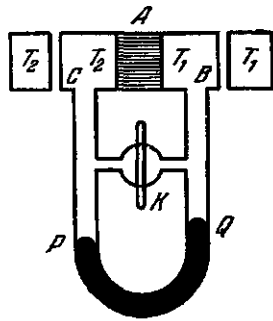


Рис. 3.4.

молекул из  $B$  в  $C$  и из  $C$  в  $B$  соответственно запишутся в виде

$$N_1 = \left( \frac{c}{\sqrt{mT_1}} \right) p_1 s, \quad N_2 = \left( \frac{c}{\sqrt{mT_2}} \right) p_2 s.$$

Условием равновесия газов, находящихся по разные стороны перегородки, является равенство потоков  $N_1 = N_2$ , т. е.

$$\left( \frac{c}{\sqrt{mT_1}} \right) p_1 s = \left( \frac{c}{\sqrt{mT_2}} \right) p_2 s.$$

Отсюда

$$\frac{p_1}{\sqrt{T_1}} = \frac{p_2}{\sqrt{T_2}}. \quad (3.7)$$

Таким образом, если в сосуде разделить газ на две части пористой перегородкой, диаметр капилляров которой меньше средней длины свободного пробега молекул, то разность температур на концах капилляров приведет к возникновению разности давлений газов, а условием равновесия будет не равенство давлений, а равенство отношений давления к корню квадратному из абсолютной температуры.

Явление термической эффузии играет большую роль в жизни природы. Например, оно обеспечивает «дыхание» грунта. Днем поверхность земли нагревается солнцем, воздух из более глубоких слоев почвы выходит по капиллярам на поверхность земли и разносится ветром. Ночью поверхность земли охлаждается и воздух по капиллярам грунта перемещается внутрь к более нагретым слоям. Так осуществляется обмен воздуха в почве, необходимый для нормального роста растений.

**Абсолютный манометр Кнудсена.** Допустим, что пластинки  $A$  и  $B$  помещены в сильно разреженный газ параллельно друг другу

на расстоянии, значительно меньшем средней длины свободного пробега молекул (рис. 3.5). Подвижная пластина  $B$  имеет такую же температуру  $T$ , как и окружающий газ, а температура неподвижной пластины  $A$  немного выше и равна  $T + t$ . Температуру газа, находящегося между пластинами, можно считать равной средней температуре пластин  $T + t/2$ . Благодаря разности температур давление газа между пластинами  $p_1$  будет больше, чем в остальном газе  $p$ . Таким образом, на подвижную пластину будет действовать давление

$$p_2 = p_1 - p. \quad (3.8)$$

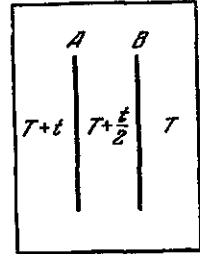


Рис. 3.5.

Но, согласно условию (3.7) равновесия неодинаково нагретого разреженного газа, должно соблюдаться следующее равенство:

$$\frac{p_1}{p} = \sqrt{\frac{T + \frac{t}{2}}{T}} \approx 1 + \frac{1}{4} \frac{t}{T}. \quad (3.9)$$

Из (3.8) и (3.9) находим, что

$$p_2 = \frac{t}{4T} p. \quad (3.10)$$

Давление  $p_2$  можно измерить по отклонению подвижной пластины. Температуры  $t$  и  $T$  также доступны измерению. Таким образом, можно определить давление газа в сосуде  $p$ . Рассмотренный прибор получил название абсолютного манометра Кнудсена. С помощью этого прибора измеряются давления порядка  $10^{-3}$  торр и ниже.

### 3.4. Молекулярное перетекание разреженного газа через капилляр

Соединим капиллярной трубкой два сосуда, один из которых заполнен газом, а другой пустой. Если диаметр трубки мал по сравнению с длиной свободного пробега молекул, то скорость перетекания газа через трубку определяется не столкновениями молекул друг с другом, а столкновениями со стенками капилляра. Если бы стенки капилляра были зеркально гладкими, то скорость молекул после столкновения со стенкой всегда была бы направлена только вперед, т. е. в сторону течения газа. В этом случае стенки капилляра не влияли бы на количество вытекающего газа и через капилляр ежесекундно проходило бы столько же газа, сколько и через отверстие в стенке такого же размера, как поперечное сечение капилляра. Однако поверхность стенок капилляра всегда шероховата,



благодаря чему молекулы отражаются от нее по всевозможным направлениям. Есть еще одна причина незеркального отражения молекул газа от стенки: по крайней мере некоторые молекулы не просто отражаются от стенки, а сначала адсорбируются стенкой, некоторое время блуждают по ее поверхности, а затем при благоприятных условиях слетают со стенки. При этом направление, по которому движется молекула, покидая поверхность стенки, совершенно случайно: молекула ведь «не заботится» о том, чтобы соблюдался закон упругого удара, гласящий, что угол падения равен углу отражения, да и «не помнит», по какому направлению она двигалась перед столкновением со стенкой.

Итак, молекулы отражаются от стенки капилляра как от шероховатой поверхности, и многие из них, войдя в капилляр, движутся не вперед, а назад, ко входу в капилляр, возвращаясь в тот сосуд, из которого они попали в капилляр.

По исследованиям Кнудсена, масса разреженного газа, ежесекундно протекающего через капилляр, выражается равенством

$$M = \frac{\sqrt{\rho_1}}{W} (p_1 - p_2), \quad (3.11)$$

где сопротивление капиллярной трубки  $W = 3l/4 \sqrt{2\pi r^3}$ ,  $\rho_1$  — отношение плотности газа  $\rho$  к его давлению,  $p_1 - p_2$  — разность парциальных давлений на концах капилляра,  $l$  — длина трубки, а  $r$  — радиус трубки.

Из (3.11) следует, что масса разреженного газа, ежесекундно протекающего через капилляр за одну секунду, не зависит от давления газа (из-за постоянства величины  $\rho_1$ ), а зависит только от размеров капилляра и разности парциальных давлений на его концах. Перетекание газа через капилляр, подчиняющееся этому закону, называется *молекулярным* или *кнудсеновым*.

Чтобы пояснить значение формулы (3.11), приведем пример из техники высокого вакуума. Когда насосом откачивают воздух из какого-либо аппарата, трубка, соединяющая насос с аппаратом, оказывает сопротивление прохождению газа. Если давление газа мало, это сопротивление, согласно (3.11), обратно пропорционально кубу ее радиуса. Таким образом, если взять трубку малого радиуса, сопротивление будет столь большим, что можно лишиться всех преимуществ пользования современным быстро действующим насосом: хотя такой насос и мог бы ежесекундно забирать большое количество газа, но этому мешает замедленное движение газа через трубку.

Поясним это на примере. Допустим, что диффузионный насос может откачивать 50 л/сек. Если его соединить с откачиваемым сосудом при помощи трубки (вакуумпровода) радиуса  $r$  и дли-

ной 50 см, то скорость откачки составит 1,92 л/сек при  $r = 1$  см, 26,5 л/сек при  $r = 3$  см и 43,5 л/сек при  $r = 5$  см. Таким образом, эффективность откачки становится хорошей в данном случае при радиусе вакуумпровода не меньше 5 см.

### 3.5. Радиометрический эффект

На рис. 3.6, а показаны две пластинки, между которыми подвешен легкий металлический листочек. Если температуры пластинок одинаковы, то листочек находится в вертикальном положении. Если же температуры пластинок разные, то листочек отклоняется в сторону более холодной пластинки. Сила, отклоняющая листочек в этом опыте, называется радиометрической силой, а сам прибор радиометром.

Радиометрическая сила состоит из двух компонент  $R_1$  и  $R_2$ .

1. Листочек, помещенный между пластинками, имеющими неодинаковые температуры  $T_1 > T_2$ , будет также неодинаково нагрет с двух сторон. От этого газ будет скользить, как в капиллярах пористого тела, вдоль краев листочка  $a$  и  $b$  от менее нагретой стороны к более нагретой (рис. 3.6, б). По закону равенства действия и противодействия скользящий газ вызовет появление сил  $F_a$  и  $F_b$ , приложенных к пластинке. Это — одна компонента радиометрической силы. Она возникает при больших давлениях газа, а величина ее обратно пропорциональна давлению газа, т. е.

$$R_1 = \frac{1}{Bp}.$$

2. Другая компонента радиометрической силы возникает следующим образом. Молекулы газа при отражении от более нагретой стороны листочка сообщают ему большее количество движения, чем молекулы, отражающиеся от менее нагретой стороны. Таким образом, возникает радиометрическая сила, направленная от более нагретой стороны листочка к менее нагретой, т. е. в ту же сторону, что и первая компонента. Вторая компонента радиометрической силы является преобладающей при низких давлениях газа. Она пропорциональна давлению, т. е.

$$R_2 = Ap.$$

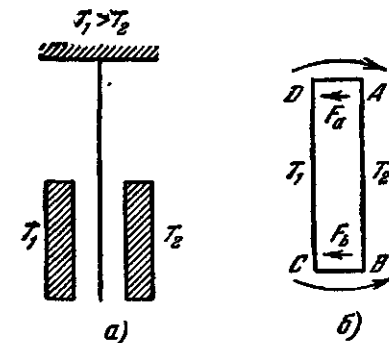


Рис. 3.6.

В промежуточной области давлений действуют обе компоненты. Радиометрический эффект при низких давлениях удобно наблюдать на *радиометре Крукса* (рис. 3.7). Зачерненные с одной стороны слюдяные крылышки прикреплены к колпачку, помещенному на острие иглы, которая находится в стеклянном баллоне с высоким вакуумом. На свету или вблизи нагретого тела крылышки радиометра начинают вращаться в сторону незачерненной поверхности. Это объясняется тем, что зачерненная поверхность нагревается больше, чем незачерненная. В результате возникает радиометрический эффект.

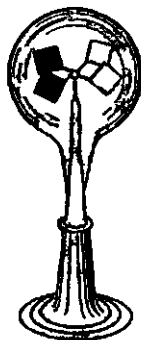


Рис. 3.7.

Надо отметить, что на крылышки радиометра действует также световое давление. Однако вращающий момент, обусловленный световым давлением, направлен противоположно тому, который обусловлен радиометрическим эффектом. Разделить оба эффекта и измерить световое давление впервые удалось организатору первой русской школы физиков Петру Николаевичу Лебедеву, который по справедливости считается величайшим мастером физического эксперимента.

Радиометрическим эффектом объясняется, между прочим, почему пыль оседает на холодных стенках вблизи батарей центрального отопления: взвешенные в воздухе пылинки перемещаются от нагретых тел к холодным, если размеры пылинок меньше средней длины свободного пробега молекул при атмосферном давлении.

### 3.6. Скольжение разреженных газов

Рассматривая процесс внутреннего трения в газах, мы считали, что скорость движения слоя газа, прилегающего к движущейся пластинке, совпадает со скоростью пластинки. Это действительно так, когда средняя длина свободного пробега молекул меньше расстояния между пластинками. В вакууме же, когда средняя длина свободного пробега молекул гораздо больше расстояния между параллельными пластинками, движущимися друг относительно друга с разными скоростями, находящийся между ними газ скользит по поверхности пластинок. Это объясняется следующим образом. Если одна из пластинок *A* неподвижна, а другая *B* движется со скоростью  $v$ , то газ между пластинками можно разделить на два потока, считая, что половина всех молекул летит от стенки *B* к стенке *A*, имея компоненту скорости, параллельную пластинкам и равную  $v$ , а другая половина молекул летит от *A* к *B*, не имея компоненты скорости, параллельной пластинкам.

В среднем молекулы газа, находящегося между пластинками, будут перемещаться параллельно пластинкам со скоростью

$$\bar{v} = \frac{\frac{n}{2} \cdot 0 + \frac{n}{2} v}{n} = \frac{v}{2}. \quad (3.12)$$

Таким образом, газ, находящийся между пластинками, будет двигаться как единое целое (внутреннее трение в вакууме отсутствует) со скоростью, лежащей между скоростями пластинок. Это — явление скольжения газа. Выражение (3.12) характеризует наибольшее скольжение. Вообще же скольжение бывает меньше, чем это дает формула (3.12).

Этим фактом можно было бы воспользоваться для определения понятия о внутренней энергии: внутренняя энергия есть такая функция состояния, изменение которой измеряется работой адиабатического перехода из одного состояния в другое. В термодинамике доказывается, что адиабатический переход между любыми двумя состояниями всегда возможен, по крайней мере в одном направлении. Однако точных измерений адиабатической работы при переходе системы из одного состояния в другое разными адиабатическими путями до сих пор не было. Поэтому рассмотренное здесь определение внутренней энергии через адиабатическую работу имеет формальное значение, и мы им пользоваться не будем.

### 5.1. Теплоемкость как свойство системы.

#### Единицы теплоемкости

Почему в заглавии главы написано во множественном числе — теплоемкости газов? Потому ли, что разные газы (водород, азот, кислород) имеют разные удельные теплоемкости? Нет, не по этой причине, а потому, что один и тот же газ имеет бесчисленное множество теплоемкостей, величина которых зависит от процесса, при котором система получает теплоту.

Теплоемкостью тела (или системы тел) называется отношение количества теплоты, поглощенного телом в определенном термодинамическом процессе, к повышению температуры, т. е.

$$C = \frac{dQ}{dt},$$

где  $dQ$  — элементарное количество теплоты,  $dt$  — элементарное изменение температуры.

Единица теплоемкости — джоуль на градус (*дж/град*).

Отношение теплоемкости  $C$  однородного тела к его массе  $m$  называется удельной массовой теплоемкостью, т. е.

$$c = \frac{C}{m}.$$

Единица удельной массовой теплоемкости — джоуль на килограмм и градус (*дж/кг·град*).

Кроме того, используются и следующие единицы:

$$1 \text{ кал/г·град} \text{ и } 1 \text{ ккал/кг·град};$$

$$1 \text{ кал/г·град} = 4,1868 \text{ дж/кг·град (точно)}.$$

Единица удельной мольной теплоемкости — джоуль на киломоль и градус (*дж/кмоль·град*).

Количество теплоты  $Q$  не есть свойство системы. Поэтому и теплоемкость, вообще говоря, не есть свойство системы. Но при фиксированном процессе теплоемкость становится свойством системы. Так, теплоемкость при постоянном давлении  $C_p$  и теплоемкость при постоянном объеме  $C_v$  являются свойствами системы.

## 5.2. Распределение энергии по степеням свободы молекул и средняя энергия молекулы идеального газа

Средняя энергия, приходящаяся на одну степень свободы поступательного движения молекулы идеального одноатомного газа, равна, согласно (1.27),  $1/2 kT$ .

Допустим теперь, что молекула состоит из двух атомов, расположенных на небольшом расстоянии друг от друга, подобно шарам в гантели-снаряде для гимнастических упражнений. Сколько энергии будет приходить на одну степень свободы вращательного движения такой гантелеобразной молекулы, если она может вращаться около оси, проходящей через центр тяжести? Ответ на этот вопрос дает закон Больцмана о равномерном распределении энергии по степеням свободы молекул. На каждую степень свободы системы, находящейся в тепловом равновесии, приходится в среднем энергия  $1/2 kT$ . Согласно этому закону, на одну степень свободы вращательного движения молекулы приходится в среднем столько же энергии, сколько и на одну степень свободы поступательного, т. е.  $1/2 kT$ .

«Жесткая» молекула двухатомного газа имеет 5 степеней свободы: три степени свободы поступательного движения — по направлениям осей  $x$ ,  $y$ ,  $z$  и две вращательного — около двух взаимно перпендикулярных осей, проходящих через центр тяжести молекулы перпендикулярно к линии, соединяющей атомы. Так как на одну степень свободы приходится энергия, равная  $1/2 kT$ , то на 5 степеней свободы жесткой двухатомной молекулы приходится  $5/2 kT$ .

Если же молекула двухатомного газа не жесткая и если атомы в ней могут совершать колебания вдоль прямой, соединяющей центры атомов, то средняя энергия двухатомной молекулы будет еще больше. Какая именно? Для ответа найдем, сколько энергии приходится на одну степень свободы колебательного движения молекулы.

Колеблющийся атом обладает кинетической и потенциальной энергией, подобно тому, как энергия колебаний маятника является только кинетической, когда маятник проходит через положение равновесия, и только потенциальной, когда маятник достигает наибольшего отклонения от положения равновесия, и частично кинетической, частично потенциальной во всех промежуточных положениях.

Если считать, что атомы и молекулы совершают гармонические колебания, и если учесть, что колебания в разных молекулах происходят несогласованно друг с другом, то можно утверждать, что в любой момент времени одна половина общей энергии колебаний молекул кинетическая, а другая потенциальная.

Если применить к колебательному движению закон Больцмана о равномерном распределении энергии по степеням свободы (сокращенно говорят и «закон равномерного распределения»), то найдем, что энер-

гия, приходящаяся в среднем на одну степень свободы колебательного движения, равна не  $1/2 (kT)$ , а  $kT$ , так как в среднем на потенциальную энергию гармонических колебаний молекулы приходится столько же энергии, сколько и на кинетическую, т. е. тоже  $1/2 (kT)$ . Таким образом, на одну степень свободы колебательного движения молекулы в среднем приходится вдвое больше энергии, чем на одну степень свободы поступательного или вращательного движения.

Итак, средняя энергия молекулы двухатомного газа, обладающей тремя степенями свободы поступательного движения, двумя вращательного и одной колебательного, равна .

$$\bar{E} = 3 \cdot \frac{1}{2} (kT) + 2 \cdot \frac{1}{2} (kT) + 1 \cdot kT = \frac{7}{2} kT.$$

Составим общую формулу для вычисления средней энергии молекулы. Число степеней свободы поступательного движения свободной молекулы газа равно 3. Числа степеней свободы вращательного и колебательного движений для разных видов молекул (и разных температур) могут быть разными. Пусть числа степеней свободы вращательного и колебательного движений равны соответственно  $r$  и  $s$ . Тогда средняя энергия такой молекулы

$$\bar{E} = (3 + r + 2s) \frac{1}{2} (kT), \quad (5.1)$$

а энергия  $\nu$  киломолей

$$U_1 = \bar{E} N \nu = (3 + r + 2s) \frac{1}{2} k T N \nu = \nu (3 + r + 2s) \frac{1}{2} RT. \quad (5.2)$$

## 5.3. Внутренняя энергия идеального газа

Внутреннюю энергию  $U$  газа, взятого в количестве  $\nu$  киломолей, можно представить в виде суммы двух слагаемых  $U_1$  и  $U_2$ , где в  $U_1$  входят кинетическая энергия поступательного, кинетическая энергия вращательного, а также кинетическая и потенциальная энергии колебательного движения молекул, а в  $U_2$  — потенциальная энергия межмолекулярного взаимодействия.

Энергия  $U_1$  определяется по формуле (5.2), а энергия  $U_2$  для идеального газа равна нулю, так как в идеальном газе межмолекулярные силы отсутствуют.

Таким образом, внутренняя энергия  $\nu$  киломолей идеального газа

$$U = U_1 = \nu (3 + r + 2s) \frac{1}{2} RT. \quad (5.3)$$

Из (5.3) следует, что внутренняя энергия идеального газа прямо пропорциональна абсолютной температуре.

Таким образом, каждому состоянию, характеризующемуся точкой на изотерме идеального газа, соответствует одно и то же значение внутренней энергии идеального газа.

Молекулы одноатомного газа не имеют степеней свободы вращательного и колебательного движений ( $r=0, s=0$ ). Таким образом, согласно (5.3), внутренняя энергия одноатомного газа

$$U = \nu \cdot \frac{3}{2} RT. \quad (5.4)$$

#### 5.4. Разность между удельными мольными теплоемкостями идеального газа при постоянном давлении и при постоянном объеме

Удельной мольной теплоемкостью вещества называется величина

$$\tilde{c}_z = \frac{1}{\nu} \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_z, \quad (5.5)$$

где  $\nu$  — количество вещества в киломолях. Подстрочные индексы  $z$  при  $\tilde{c}$  и  $\frac{\partial Q}{\partial T}$  напоминают, что количество теплоты и теплоемкость вообще не являются свойствами системы и зависят от пути процесса, при котором система получает теплоту.

По первому началу термодинамики

$$\delta Q = dU + \delta A. \quad (5.6)$$

Подставив (5.6) в (5.5), находим, что

$$\tilde{c}_z = \frac{1}{\nu} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_z + \frac{1}{\nu} \left( \frac{\partial A}{\partial T} \right)_z. \quad (5.7)$$

Напишем теперь выражение для удельной мольной теплоемкости вещества при постоянном объеме в следующем виде:

$$\tilde{c}_V = \frac{1}{\nu} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \frac{1}{\nu} \left( \frac{\partial A}{\partial T} \right)_V. \quad (5.8)$$

Элементарная работа  $\delta A = p dV$ . При постоянном объеме  $dV = 0$  и, следовательно,  $\delta A = 0$ . Приняв это во внимание, из (5.8) получим

$$\tilde{c}_V = \frac{1}{\nu} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V. \quad (5.9)$$

Таким образом, удельная мольная теплоемкость вещества при постоянном объеме равна частной производной по температуре от внутренней энергии одного моля вещества при постоянном объеме.

Напишем выражение для удельной мольной теплоемкости вещества при постоянном давлении. Согласно (5.7),

$$\tilde{c}_p = \frac{1}{\nu} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + \frac{1}{\nu} \left( \frac{\partial A}{\partial T} \right)_p. \quad (5.10)$$

Воспользуемся этой формулой для нахождения удельной мольной теплоемкости идеального газа при постоянном давлении.

Внутренняя энергия идеального газа  $U$  есть функция только абсолютной температуры и не зависит от давления и объема. Поэтому для идеального газа

$$\left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{dU}{dT}. \quad (5.11)$$

Поясним это графически. На рис. 5.1 изображены две изотермы идеального газа для температур  $T$  и  $T + dT$ . Изменение внутренней энергии при изобарическом переходе  $AC$  равно  $(\partial U / \partial T)_p dT$ . Изменение внутренней энергии при изохорическом переходе  $AB$  равно  $(\partial U / \partial T)_V dT$ . Но в состоянии  $B$  и в состоянии  $C$ , изображаемых лежащими на одной и той же изотерме точками, внутренняя энергия идеального газа одна и та же. Таким образом,

$$\left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p dT = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT,$$

$$\left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V.$$

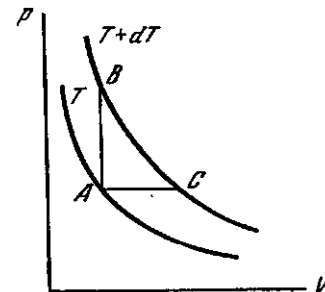


Рис. 5.1.

Для идеального газа работа изобарического расширения, согласно (4.6), выражается равенством

$$\delta A = \nu R dT.$$

Воспользовавшись (5.10) и учтя формулы (5.9), (5.11) и (4.6), находим, что

$$\tilde{c}_p = \tilde{c}_V + R,$$

или

$$\tilde{c}_p - \tilde{c}_V = R. \quad (5.12)$$

Это уравнение Роберта Майера. Оно читается так:

Удельная мольная теплоемкость идеального газа при постоянном давлении превышает его удельную мольную теплоемкость при постоянном объеме на величину универсальной газовой постоянной.

### 5.5. Вычисление удельных мольных теплоемкостей идеального газа

Взяв уравнение (5.9)

$$\tilde{c}_V = \frac{1}{\nu} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

и воспользовавшись (5.2), получим общую формулу для вычисления удельной мольной теплоемкости идеального газа при постоянном объеме в виде

$$\tilde{C}_V = (3 + r + 2s) \cdot \frac{1}{2} R. \quad (5.13)$$

Из (5.13) и уравнения Роберта Майера (5.12) получим следующую общую формулу для вычисления удельной мольной теплоемкости идеального газа при постоянном давлении:

$$\tilde{C}_p = (3 + r + 2s) \cdot \frac{1}{2} R + R = (5 + r + 2s) \cdot \frac{1}{2} R. \quad (5.14)$$

*Одноатомный газ.* Молекулы одноатомного газа не вращаются ( $r=0$ ) и не колеблются ( $s=0$ ). Поэтому для одноатомного газа из (5.13) и (5.14) находим, что

$$\tilde{C}_V = \frac{3}{2} R \quad (5.15)$$

и

$$\tilde{C}_p = \frac{5}{2} R. \quad (5.16)$$

Таким образом, удельная мольная теплоемкость одноатомного идеального газа при постоянном объеме равна трем вторым, а при постоянном давлении—пяти вторым универсальной газовой постоянной  $R$ .

Найдем отношение  $\tilde{C}_p/\tilde{C}_V$ , обозначаемое  $\gamma$ , для одноатомного идеального газа

$$\gamma = \frac{\tilde{C}_p}{\tilde{C}_V} = \frac{5}{2} R : \frac{3}{2} R = \frac{5}{3}.$$

Вычислим удельную мольную теплоемкость одноатомного идеального газа при постоянном объеме:

$$\tilde{C}_V = 8,31 \cdot 10^3 \text{ Дж/кмоль} \cdot \text{град} \cdot \frac{3}{2} \approx 12,5 \text{ кДж/кмоль} \cdot \text{град}.$$

Для сравнения приводим в табл. 5.1 экспериментальные значения теплоемкостей  $\tilde{C}_V$  некоторых одноатомных газов в единицах  $\text{кДж/кмоль} \cdot \text{град}$ .

Таблица 5.1

#### Теплоемкости одноатомных газов

Газы и пары	Ag	Hg	K	Na	Ne	Ne	Xe	Kr
$\tilde{C}_V$	12,47	12,51	12,56	12,56	12,56	12,60	12,56	12,56

*Двухатомный газ.* Молекула двухатомного газа имеет три степени свободы поступательного движения, две вращательного ( $r=2$ ), а число степеней свободы колебательного равно нулю, если колебаний нет, или единице, если атомы колеблются вдоль линии, соединяющей их центры.

Если  $s=0$ , то по уравнениям (5.13) и (5.14) получим для двухатомного идеального газа, молекулы которого не участвуют в колебаниях, следующие соотношения:

$$\tilde{C}_V = (3 + 2) \cdot \frac{1}{2} R = \frac{5}{2} R, \quad (5.17)$$

$$\tilde{C}_p = \frac{5}{2} R + R = \frac{7}{2} R, \quad (5.18)$$

$$\gamma = \frac{\tilde{C}_p}{\tilde{C}_V} = \frac{7}{2} R : \frac{5}{2} R = \frac{7}{5} = 1,4. \quad (5.19)$$

Если вычислить  $\tilde{C}_V$  для двухатомного газа по формуле (5.17), то  $\tilde{C}_V = 20,77 \text{ кДж/кмоль} \cdot \text{град}$ .

Для сравнения в табл. 5.2 приводим экспериментальные значения  $\tilde{C}_V$  для некоторых двухатомных газов в единицах  $\text{кДж/кмоль} \cdot \text{град}$ .

Таблица 5.2

#### Теплоемкости двухатомных газов

Газы	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO	NO
$\tilde{C}_V$	20,16	20,62	20,75	20,62	17,04

Как видим, теплоемкости  $\tilde{C}_V$  азота, водорода, кислорода и окиси углерода близки к теоретическому значению. Но для некоторых других газов и паров (йод, бром, хлористый йод) теплоемкость больше теоретической ( $25 \div 28 \text{ кДж/кмоль} \cdot \text{град}$ ). Это как раз те газы, молекулы которых диссоциируют на атомы при не очень высоких температурах, в результате чего двухатомный газ становится хотя бы частично одноатомным (полная диссоциация наступает при

более высоких температурах). Например, почти все молекулы йода диссоциируют на атомы уже при температуре около  $1500^{\circ}\text{C}$ . Естественно допустить, что еще до диссоциации молекулы изменяются ее структура и характер внутримолекулярного движения, например возникают колебания атомов. Тогда к степеням свободы поступательного и вращательного движений присоединяются степени свободы колебательного движения, увеличивая теплоемкость.

Для трехатомных газов разница между теоретическими и экспериментальными молярными теплоемкостями еще больше, чем для одноатомных и двухатомных газов. Например, значения теплоемкости  $\tilde{C}_V$  для  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  почти в 2 раза меньше теоретических.

### 5.6. Зависимость теплоемкости газов при постоянном объеме от температуры

Согласно рассмотренной нами классической теории, теплоемкость газов от температуры не зависит. Однако опыт показывает, что это приблизительно верно только для одноатомных газов. Например, для аргона в интервале температур от  $273$  до  $2273^{\circ}\text{K}$  теплоемкость  $\tilde{C}_V$  меняется от  $1,4R$  до  $1,5R$ , где  $R$  — газовая постоянная. Однако для двухатомных и особенно для многоатомных газов теплоемкость при повышении температуры возрастает. Для примера рассмотрим, как меняется с температурой теплоемкость  $\tilde{C}_V$  углекислого газа, выраженная в единицах  $\text{кдж/кмоль}\cdot\text{град}$  (табл. 5.3).

Таблица 5.3

Зависимость теплоемкости углекислого газа от температуры

Температура, $^{\circ}\text{C}$	0	100	200	500	1200	2000
$\tilde{C}_V$	27,96	32,19	37,84	40,82	42,12	46,47

На рис. 5.2 иллюстрируется температурная зависимость теплоемкости  $\tilde{C}_V$  для водорода. Как видим, в интервале температур от  $20$  до  $2000^{\circ}\text{K}$  теплоемкость  $\tilde{C}_V$  водорода изменяется от  $R$  до  $3R$ . При температуре около  $20^{\circ}\text{K}$  она равна приблизительно  $R$ , затем быстро растет с повышением температуры, становится при  $30^{\circ}\text{K}$  равной  $\frac{3}{2}R$  и остается постоянной приблизительно до  $60^{\circ}\text{K}$ . Таким образом, теплоемкость  $\tilde{C}_V$  водорода равна в области температур  $30 \div 60^{\circ}\text{K}$  теплоемкости одноатомного газа. Затем она снова начинает возра-

стать и при температуре около  $350^{\circ}\text{K}$  близка к  $\frac{5}{2}R$ , т. е. почти равна теплоемкости двухатомного газа при обычных температурах. При дальнейшем повышении температуры  $\tilde{C}_V$  постепенно возрастает и при температуре в несколько тысяч градусов приближается к  $\frac{7}{2}R$ .

Этот ход зависимости теплоемкости водорода от температуры можно объяснить, если допустить, что энергия не распределяется равномерно по степеням свободы молекул и что число степеней свободы двухатомных молекул с повышением температуры становится больше.

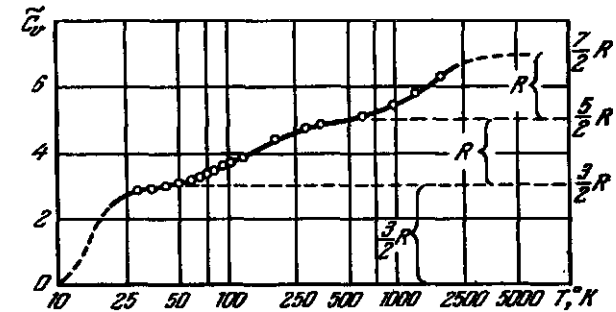


Рис. 5.2.

При низких температурах энергия распределяется только между степенями свободы поступательного движения. Но с повышением температуры некоторые молекулы начинают вращаться. Чем выше температура, тем больше молекул вращается. Уже при температурах  $250\text{--}500^{\circ}\text{K}$  на степени свободы вращательного движения приходится в среднем столько же, сколько и на степени свободы поступательного движения, так что теплоемкость  $\tilde{C}_V$  становится равной приблизительно  $\frac{5}{2}R$  т. е. тому значению, которого требует кинетическая теория газов для двухатомного газа.

При дальнейшем повышении температуры «возбуждаются» и степени свободы колебательного движения, но в колебаниях участвуют не все молекулы, а только те, которые получили необходимую энергию. По мере повышения температуры в колебаниях участвует все больше молекул, благодаря чему теплоемкость растет. Наконец, при достаточно высокой температуре она могла бы достигнуть теоретического значения теплоемкости двухатомного газа ( $\frac{7}{2}R$ ), все молекулы которого движутся поступательно, вращаются и совершают колебания. Но прежде чем это случится, молекулы водорода диссоциируют на атомы. Поэтому значение  $\tilde{C}_V = \frac{7}{2}R$  показано на графике пунктиром.

Водород—не исключение. И для других газов теплоемкость достигает теоретического значения только при высоких температурах.

Классическая теория теплоемкости газов, даже дополненная чуждым ее основам допущением, что степени свободы вращательного и колебательного движений возбуждаются в определенной последовательности, не может удовлетворительно объяснить зависимость теплоемкости газов от температуры. Так как в основе классической теории теплоемкости газов лежит закон о равномерном распределении энергии по степеням свободы молекул, то приходится допустить, это этот закон справедлив ограниченно. Это объясняется тем, что при выводе этого закона предполагалось, что движение молекул подчиняется законам классической механики и классической статистики, а это верно только при высоких температурах.

### 5.7. Понятие о квантовой теории теплоемкости газов

1. Согласно классической механике, вращательная и колебательная энергии молекул могут принимать любые значения, т. е. изменяться непрерывным образом. Но квантовая механика требует, чтобы вращательная и колебательная энергии молекул принимали только определенные значения, соответствующие стационарным состояниям.

Вращательная энергия молекулы  $E_r$  в различных стационарных состояниях определяется по формуле

$$E_r = \left( \frac{h^2}{8\pi^2 J} \right) j(j+1), \quad (5.20)$$

где  $h$ —постоянная Планка, равная  $6,62 \cdot 10^{-34}$  дж·сек,  $J$ —момент инерции молекулы,  $j=0, 1, 2, 3, \dots$ —есть квантовое число, нумерующее вращательный уровень.

Величину  $h^2/8\pi^2 J$  называют «вращательным квантом».

Колебательная энергия молекулы в стационарном состоянии определяется по формуле

$$E_v = \left( v + \frac{1}{2} \right) h\nu_0, \quad (5.21)$$

где  $h$ —постоянная Планка,  $\nu_0$ —частота колебаний,  $v=0, 1, 2, 3, \dots$ —есть квантовое число, нумерующее колебательный уровень. Из (5.21) следует, что на нулевом колебательном уровне ( $v=0$ ) энергия колебаний молекулы равна  $1/2 h\nu_0$ . Это—нулевая энергия, не исчезающая и при абсолютном нуле температуры.

На рис. 5.3 изображены отдельно уровни вращательной и колебательной энергий для окиси углерода. Для вращательной энергии масштаб по оси ординат выбран в 100 раз крупнее.

2. Молекулы могут воспринимать подводимую к ним энергию только квантами (определенными количествами, порциями), равными той энергии, которая нужна для перехода молекулы из одного стационарного состояния в другое, с одного энергетического уровня на другой, более высокий.

Если же молекула теряет вращательную или колебательную энергию, то также только целыми квантами, соответствующими разности энергий в стационарных состояниях, между которыми совершается переход.

Если найти разность энергий молекулы на двух соседних уровнях, то получим следующие выражения:

для вращательной энергии

$$\Delta E_r = \left( \frac{h^2}{\pi^2 J} \right) (j+1), \quad (5.22)$$

для колебательной энергии

$$\Delta E_v = h\nu_0. \quad (5.23)$$

Из (5.22) и (5.23) видно, что расстояния между уровнями вращательной энергии молекул возрастают пропорционально квантовому числу  $j$ , тогда как расстояния между уровнями колебательной энергии все одинаковы.

3. Рассмотрим теперь, почему, согласно квантовой теории, теплоемкость газа зависит от температуры.

Воспользовавшись выражением (5.13) для теплоемкости многоатомного газа

$$\tilde{C}_v = (3 + r + 2s) \cdot \frac{1}{2} R,$$

раскроем скобки; тогда

$$\tilde{C}_v = \frac{3}{2} R + \left( \frac{r}{2} \right) R + sR. \quad (5.24)$$

Таким образом, теплоемкость многоатомного газа можно представить в виде суммы

$$\tilde{C}_v = (\tilde{C}_v)_t + (\tilde{C}_v)_r + (\tilde{C}_v)_v, \quad (5.25)$$

где  $(\tilde{C}_v)_t = 3/2 R$ —поступательная,  $(\tilde{C}_v)_r = rR/2$ —вращательная, а  $(\tilde{C}_v)_v = sR$ —колебательная теплоемкости.

Для двухатомного газа  $r=2$  и  $s=1$ . Поэтому для двухатомного газа  $(\tilde{C}_v)_r = (\tilde{C}_v)_v = R$ . Эти значения вращательной и колебательной

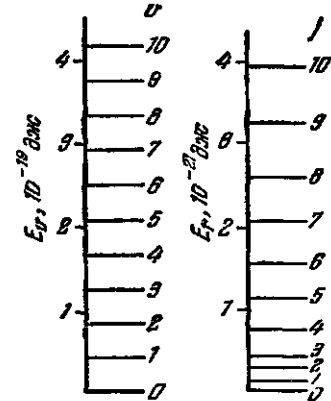


Рис. 5.3.



теплоемкостей двухатомного газа дает классическая теория теплоемкости газов, в основу которой положен закон о равномерном распределении энергии по степеням свободы молекул вместе с допущением, что энергия молекул может меняться непрерывно.

В квантовой теории теплоемкость также можно представить в виде суммы (5.25), но теперь вращательные и колебательные теплоемкости нельзя считать постоянными и одинаковыми для всех двухатомных газов величинами, поскольку они зависят от температуры (уменьшаются с ее понижением) и от природы газа. Пусть температура двухатомного газа настолько велика, что многие его молекулы обладают колебательной энергией, соответствующей первому колебательному уровню. Будем теперь постепенно понижать температуру газа. Тогда наиболее вероятная энергия поступательного движения молекулы  $kT$  станет уменьшаться, и при некоторой температуре  $\theta_v$  она может оказаться равной энергии (5.23), освобождающейся при переходе молекулы с первого колебательного уровня на нулевой, т. е.

$$k\theta_v = h\nu_0. \quad (5.26)$$

Тогда при столкновениях молекула может утратить эту колебательную энергию. При дальнейшем понижении температуры  $kT$  станет еще меньше, так что вероятность обратного перехода молекулы на первый колебательный (а тем более, на высшие уровни) станет малой, оставаясь все еще конечной величиной из-за максвелловского распределения молекул по скоростям. Таким образом, колебательная теплоемкость двухатомного газа при понижении температуры должна уменьшаться.

Температура, при которой энергия колебательного движения молекул и колебательная теплоемкость начинают при понижении температуры заметно уменьшаться, называется *колебательной характеристической температурой* и определяется, согласно (5.26), по формуле

$$\theta_v = \frac{h\nu_0}{k}. \quad (5.27)$$

И вращательная теплоемкость начинает с понижением температуры заметно уменьшаться, когда температура станет меньше вращательной характеристической температуры  $\theta_r$ . Для вычисления вращательной характеристической температуры приравнивают  $k\theta_r$  величине вращательного кванта (стр. 142).

Тогда

$$\theta_r = \frac{h^2}{8\pi^2 Jk}. \quad (5.28)$$

В виде примера рассчитаем по формуле (5.28) вращательную характеристическую температуру  $\theta_r$  для молекулы водорода.

Расстояние между центрами атомов в молекуле водорода  $d$  равно  $0,75 \cdot 10^{-10}$  м. Следовательно, радиус вращения  $r$  равен  $0,375 \cdot 10^{-10}$  м. Поскольку масса молекулы водорода равна  $2 \cdot 1,67 \cdot 10^{-27}$  кг =  $3,34 \cdot 10^{-27}$  кг, находим, что момент инерции молекулы водорода

$$J = mr^2 = 3,34 \cdot 10^{-27} \cdot (0,375 \cdot 10^{-10})^2 = 4,67 \cdot 10^{-48} \text{ кг} \cdot \text{м}^2.$$

Подставив значения  $h$ ,  $J$ ,  $k$  в формулу (5.28), получим

$$\theta_r = \frac{h^2}{8\pi^2 Jk} = \frac{(6,62 \cdot 10^{-34})^2}{8 \cdot (3,14)^2 \cdot 4,67 \cdot 10^{-48} \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{дж} \cdot \text{сек}}{\text{кг} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{дж/град}}} \approx 85^\circ.$$

Рассчитанные по формулам (5.27) и (5.28) характеристические температуры двухатомных молекул водорода, азота и кислорода приведены в табл. 5.4.

Таблица 5.4

Характеристические температуры некоторых двухатомных газов

Газ	Характеристическая температура, °K	
	$\theta_v$	$\theta_r$
H <sub>2</sub>	6100	85,4
N <sub>2</sub>	3340	2,86
O <sub>2</sub>	2230	2,07

На рис. 5.4 характеризуется теоретическая зависимость колебательной теплоемкости двухатомного газа от температуры. По оси абсцисс отложено отношение температуры к колебательной характеристической температуре  $T/\theta_v$ , а по оси ординат отношение колебательной теплоемкости к классическому значению этой величины, равному  $R$ . Как видим, начиная от  $T = \theta_v$ , т. е.  $T/\theta_v = 1$ , колебательная теплоемкость двухатомных газов при понижении температуры быстро уменьшается и при абсолютном нуле обращается в нуль.

Для водорода колебательная характеристическая температура  $\theta_v$  равна 6100°. Если взять комнатную температуру, равную  $T = 300^\circ \text{K}$ , то  $T/\theta_v = 300/6100 \approx 1/20$ . Отсчитав по графику (рис. 5.4) колебательную теплоемкость, соответствующую  $T/\theta_v = 1/20$ , найдем, что она близка нулю.

Температура  $T = 300^\circ \text{K}$  больше вращательной характеристической температуры  $\theta_r$  для водорода ( $85,4^\circ \text{K}$ ) в  $300:85,4 \approx 3,5$  раза.

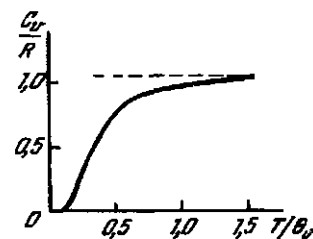


Рис. 5.4.

Поэтому надо ожидать, что при  $T = 300^\circ \text{K}$  большая часть молекул водорода вращается, благодаря чему вращательная теплоемкость водорода  $(\tilde{C}_V)_r$  при температуре  $300^\circ \text{K}$  близка к классическому значению  $R$ , а полная теплоемкость  $\tilde{C}_V = k^{5/2} R$ .

Когда же температура понизится до  $\theta_r = 85,4^\circ \text{K}$ , вращательная теплоемкость начнет быстро уменьшаться, так что теплоемкость двухатомного водорода станет приближаться к теплоемкости одноатомного газа  $^{3/2}(R)$ .

Так квантовая механика объясняет найденную экспериментально (рис. 5.2) температурную зависимость теплоемкости водорода, а также других двухатомных (и многоатомных) газов.

4. В связи с тем, что молекулы не могут увеличивать свою энергию непрерывным образом, а приобретают дополнительную энергию только квантами, энергия распределяется по степеням свободы молекул неравномерно. На одну степень свободы поступательного движения приходится в среднем энергия, равная  $^{1/2}(kT)$ , на одну степень свободы вращательного движения энергия

$$\bar{E}_r = \frac{1}{2} \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}, \quad (5.29)$$

а на одну степень свободы колебательного движения энергия

$$\bar{E}_v = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}. \quad (5.30)$$

В этих двух формулах  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — абсолютная температура,  $h$  — постоянная Планка,  $\nu$  — частота соответственно вращения или колебания, а  $e$  — основание натуральных логарифмов.

При малых частотах и высоких температурах средняя энергия, приходящаяся на одну степень свободы вращательного и колебательного движений, вычисленная по формуле (5.29) или (5.30), мало отличается от тех значений, которые получаются по формулам классической теории.

Действительно, если  $e^{h\nu/kT}$  разложить в ряд по степеням  $h\nu/kT$  и пренебречь членами в степени выше второй с учетом их малости по сравнению с первым членом, то получим, что

$$e^{h\nu/kT} \approx 1 + \frac{h\nu}{kT}. \quad (5.31)$$

Подставив (5.31) в (5.29) и (5.30), находим, что

$$\bar{E}_r \approx \frac{1}{2} \frac{h\nu}{1 + \frac{h\nu}{kT}} = \frac{1}{2} kT \quad \text{и} \quad \bar{E}_v \approx kT,$$

что соответствует равномерному распределению энергии по степеням свободы молекул.

### 5.8. Адиабатический процесс в идеальном газе

Адиабатическим, как уже отмечалось, называется процесс, при котором система не получает и не отдает теплоты ( $Q = 0$ ).

Выведем уравнение квазистатического адиабатического процесса в идеальном газе.

Согласно первому началу термодинамики [формула (4.12)],

$$dU = \delta Q - \delta A,$$

или, если учесть, что элементарная работа  $\delta A = p dV$ ,

$$dU = \delta Q - p dV. \quad (5.32)$$

Взяв формулу (5.9)

$$dU = \nu \tilde{C}_V dT$$

и положив в (5.32)  $\delta Q = 0$ , получим для адиабатического процесса следующее уравнение:

$$\nu \tilde{C}_V dT = -p dV. \quad (5.33)$$

Чтобы найти соотношение между  $p$  и  $V$  при адиабатическом процессе в идеальном газе, воспользуемся уравнением состояния (1,2)

$$pV = \nu RT,$$

из которого следует дифференциальное равенство

$$p dV + V dp = \nu R dT, \quad (5.34)$$

или

$$dT = \frac{p dV + V dp}{\nu R}. \quad (5.35)$$

Подставив (5.35) в (5.33) и учтя формулу (5.12)

$$\tilde{C}_V + R = \tilde{C}_p,$$

после простых преобразований получим, что

$$\tilde{C}_p p dV + \tilde{C}_V V dp = 0; \quad (5.36)$$

отсюда

$$\frac{dp}{p} + \gamma \frac{dV}{V} = 0, \quad (5.37)$$

где

$$\gamma = \frac{\tilde{C}_p}{\tilde{C}_V}.$$

Проинтегрировав (5.37), получим

$$\ln p + \gamma \ln V = \text{const},$$

откуда

$$pV^\gamma = \text{const} \quad (5.38)$$

Это есть уравнение Пуассона для адиабатического процесса в идеальном газе. На рис. 5.5 изображены изотерма и адиабата для идеального газа. Как видим, адиабата идет круче изотермы благодаря тому, что показатель степени  $\gamma > 1$ .

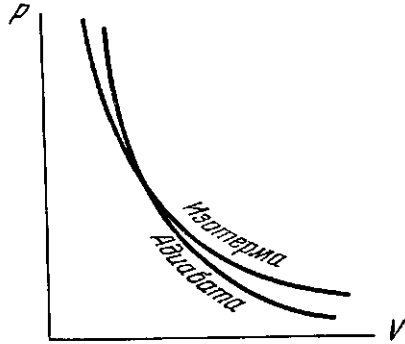


Рис 5.5

С помощью уравнения состояния (1.2) уравнение Пуассона (5.38) можно переписать в переменных  $T$ ,  $V$  и  $T$ ,  $p$  в виде

$$\begin{aligned} TV^{\gamma-1} &= \text{const}, \\ T p^{(1-\gamma)/\gamma} &= \text{const}. \end{aligned} \quad (5.39)$$

Найдем формулу для вычисления работы адиабатического квазистатического расширения идеального газа

Положив в уравнении первого начала термодинамики (4.12)

$$dQ = 0,$$

получим

$$dA = -dU. \quad (5.40)$$

С учетом соотношения (5.9) из (5.40) получим

$$dA = -\nu \bar{C}_V dT. \quad (5.41)$$

Проинтегрируем это выражение в пределах от  $T_1$  до  $T_2$ , принимая  $T_1$  за начальную температуру, а  $T_2$  за конечную. Конечная температура  $T_2$  должна быть меньше  $T_1$ , так как при адиабатическом совершении работы температура газа понижается. После интегрирования получаем

$$A = \nu \bar{C}_V (T_1 - T_2). \quad (5.42)$$

Но

$$\frac{\bar{C}_p}{\bar{C}_V} = \gamma, \quad \bar{C}_p - \bar{C}_V = R, \quad \bar{C}_V \gamma - \bar{C}_V = R,$$

следовательно,

$$\bar{C}_V = \frac{R}{\gamma - 1}. \quad (5.43)$$

Введя (5.43) в (5.41), получим следующую формулу для вычисления работы квазистатического адиабатического расширения  $\nu$  молей идеального газа:

$$A = \frac{\nu R}{\gamma - 1} (T_1 - T_2). \quad (5.44)$$

### 5.9. Скорость звука в газах. Дисперсия скорости звука

Прочитав это заглавие, можно удивиться, почему в главе о теплоемкостях газов рассматривается вопрос о скорости распространения звука. Сразу же ответим на этот вопрос. Это связано с тем, что измерение скорости звука в газах является одним из наиболее надежных методов измерения  $C_p/C_V$  и  $\bar{C}_V$ . Этим же методом можно определить и другие такие, например, величины, как сжимаемость, отклонение свойств реального газа от свойств идеального и т. п.

Формула для вычисления скорости звука в идеальном газе была выведена Ньютоном в предположении, что распространение звука в газе есть процесс изотермический. Эта формула имеет вид:

$$v = \sqrt{\frac{RT}{M}}. \quad (5.45)$$

Формула Ньютона качественно согласуется с опытом, правильно характеризуя зависимость скорости звука от температуры и независимость от давления. Однако вычисленные по этой формуле значения скорости звука заметно отличаются от экспериментальных. Например, скорость звука в воздухе при температуре  $0^\circ\text{C}$  равна приблизительно  $332 \text{ м/сек}$ , тогда как по формуле Ньютона она получается равной  $290 \text{ м/сек}$ .

Гораздо более точные результаты дает следующая формула Лапласа:

$$v = \sqrt{\frac{\gamma RT}{M}}, \quad (5.46)$$

где

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V}.$$

При выводе формулы (5.46) предполагалось, что распространение звука в газах есть процесс адиабатический.

Формула Лапласа выводится методами термодинамики, причем газ рассматривается как сплошная среда. Вычисление скорости звука молекулярно-кинетическими методами очень сложная задача, решенная пока только для идеального газа (Лоренц, 1907).

Качественно, распространение звука в идеальном газе с молекулярной точки зрения можно описать так.

Колеблущееся тело (стержень, закрепленная с одного конца ветвь камертона, поршень, мембрана и т. п.) подвергает газ периодически сжатию и разрежению. При сжатии кинетическая энергия молекул возрастает, а сжатый слой газа нагревается; при разрежении же кинетическая энергия молекул уменьшается, а слой расширившегося газа охлаждается. Вследствие малой теплопроводности температура в смежных слоях газа не успевает выравняться, благодаря чему процесс распространения звука в газе надо рассматривать как адиабатический.

Допустим, что в газе колеблется мембрана. Молекула, которая имеет в направлении колебаний составляющую скорости теплового движения  $u$ , после отражения от мембраны будет иметь составляющую скорости в том же направлении  $u + v_m$  или  $u - v_m$ , в зависимости от того, двигалась ли мембрана навстречу молекуле или же удалялась от нее. Через  $v_m$  мы обозначили скорость мембраны в момент отражения от нее молекулы.

Итак, отражающиеся от колеблющейся мембраны молекулы станут периодически получать то большую, то меньшую скорость, соответственно чему станут периодически же меняться их энергии.

Пройдя расстояние, равное длине свободного пробега, молекула, отразившаяся от мембраны, столкнется с другой молекулой и передаст ей часть своей энергии, полученной от мембраны, или, наоборот, получит некоторое количество энергии от молекулы, с которой произошло столкновение.

Этот процесс напоминает нам явление теплопроводности в газах. Отличие состоит в том, что при теплопроводности энергия передается в результате хаотического движения молекул, а распространение звука в газах имеет характер эстафетной передачи: от мембраны одновременно отражается большая совокупность молекул, движущихся в одном направлении; они сталкиваются с другими молекулами и сообщают им энергию, а молекулы, приобретшие энергию, в свою очередь передают энергию дальше в направлении распространения звука. Следовательно, скорость звука в газах должна быть тесно связана со скоростью молекулярного движения. Действительно, скорость звука в идеальном двухатомном газе ( $\gamma = 1,66$ ) должна по формуле Лапласа выражаться равенством

$$v = \sqrt{\frac{\gamma RT}{M}} = \sqrt{1,66} \sqrt{\frac{RT}{M}},$$

а эта величина мало отличается от наиболее вероятной скорости молекулы  $\sqrt{2} \sqrt{RT/M}$ .

Согласно (5.46) скорость звука зависит от отношения теплоемкостей  $\gamma = C_p/C_v$ , от температуры и от молекулярного веса газа. Но как показывают современные опыты, для многоатомных газов скорость распространения звука в них зависит еще и от частоты звука. Например, в углекислом газе скорость звука остается постоянной до частоты  $10^5$  гц, после чего возрастает приблизительно на 4% и при частоте около  $10^6$  гц снова становится постоянной.

Зависимость какой-либо величины от частоты называется дисперсией этой величины, а кривая, изображающая эту зависимость, — дисперсионной кривой. На рис. 5.6 приведена кривая дисперсии скорости звука в углекислом газе (по оси абсцисс отложен логарифм частоты  $\log v$ , а по оси ординат — квадрат скорости звука  $v^2$ ).

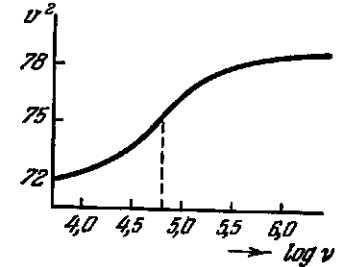


Рис 5.6.

Одной из причин зависимости скорости звука от частоты в многоатомных газах является кнезеровский эффект. Сущность этого эффекта состоит в том, что при распространении звука в многоатомных газах внутренняя энергия перераспределяется между внешними (поступательными и вращательными) и внутренними (колебательными) степенями свободы молекулы.

Теория этого эффекта была впервые изложена Кнезером и Рутджерсом в 1931—1933 годах. Рассмотрим эту теорию в элементарном виде. Преобразуем уравнение (5.46) следующим образом:

$$v^2 = \gamma \frac{p}{\rho} = \frac{\bar{C}_p}{\bar{C}_v} \frac{p}{\rho}. \quad (5.47)$$

Приняв во внимание, что по формуле (5.12)

$$\bar{C}_p = \bar{C}_v + R,$$

получим

$$v^2 = \frac{\bar{C}_v + R}{\bar{C}_v} \frac{p}{\rho} = \left(1 + \frac{R}{\bar{C}_v}\right) \frac{p}{\rho}. \quad (5.48)$$

Для многоатомного газа мольная теплоемкость при постоянном объеме выражается формулой (5.13)

$$\bar{C}_v = (3 + r + 2s) \cdot \frac{1}{2} R,$$

где  $r$  — число степеней свободы вращательного движения, а  $s$  — число степеней свободы колебательного движения молекулы. В соответствии с этим мольную теплоемкость газа при постоянном

объеме  $\bar{C}_V$ , а следовательно, и внутреннюю энергию газа  $U$  можно представить в виде двух таких слагаемых:

$$\bar{C}_V = (\bar{C}_V)_a + (\bar{C}_V)_i, \quad (5.49)$$

где

$$(\bar{C}_V)_a = (3 + r) \cdot \frac{1}{2} R \quad \text{и} \quad (\bar{C}_V)_i = sR.$$

Соответственно

$$U = U_a + U_i. \quad (5.50)$$

Введя (5.49) в (5.48) находим, что

$$v^2 = \left( 1 + \frac{R}{(\bar{C}_V)_a + (\bar{C}_V)_i} \right) \frac{p}{\rho}, \quad (5.51)$$

или

$$v^2 = \left( 1 + \frac{R}{(\bar{C}_V)_a \left( 1 + \frac{(\bar{C}_V)_i}{(\bar{C}_V)_a} \right)} \right) \frac{p}{\rho}. \quad (5.52)$$

Энергия, приходящаяся на внешние и внутренние степени свободы в равновесном состоянии, распределяется, согласно закону Больцмана, пропорционально числам внешних и внутренних степеней свободы; следовательно,

$$\frac{(\bar{C}_V)_a}{(\bar{C}_V)_i} = \frac{(3 + r)}{2s}. \quad (5.53)$$

Допустим, что случилось мгновенное адиабатическое сжатие, при котором энергия газа возросла на  $\Delta E$ . Тогда эта энергия должна, согласно (5.53), распределиться между внешними и внутренними степенями свободы в отношении  $(3 + r) : 2s$ . Но это новое распределение энергии по степеням свободы молекул, соответствующее более высокой температуре, устанавливается не мгновенно, а за какой-то промежуток времени. При сжатии газа прежде всего увеличится кинетическая энергия поступательного и вращательного движений молекул, а затем в результате межмолекулярных столкновений часть этой добавочной энергии пойдет на увеличение энергии колебательного движения молекул и установится равномерное распределение.

Аналогично при адиабатическом расширении внутренняя энергия газа уменьшается в таком порядке: сначала уменьшается энергия, приходящаяся на внешние степени свободы, затем она постепенно переходит от внутренних степеней свободы к внешним, пока не установится равномерное распределение, соответствующее состоянию равновесия.

Если равновесное распределение энергии еще не установилось, то отклонение  $\Delta U_i$  энергии, приходящейся на внутренние степени

свободы, от равновесного значения в момент времени  $t$  можно найти по уравнению

$$\Delta U_i = (\Delta U_0)_i e^{-t/\tau}, \quad (5.54)$$

где  $(\Delta U_0)_i$  — отклонение в начальный момент времени  $t = 0$ ,  $\tau$  — время релаксации, а  $e$  — основание натуральных логарифмов.

Физический смысл времени релаксации можно установить, положив в (5.54)  $t = \tau$ . Тогда

$$\Delta U_i = (\Delta U_0)_i e^{-1} = \frac{(\Delta U_0)_i}{e}.$$

Таким образом, время релаксации  $\tau$  есть такое время, за которое отклонение энергии от равновесного значения становится в  $e$  раз меньше.

При распространении звука в газе в каждой его точке сжатие чередуется с расширением с периодом  $T$ . Поэтому плотность газа и его температура также будут в каждой точке периодически меняться. В соответствии с этим энергия должна будет в один полупериод переходить от внешних степеней свободы молекул к внутренним, а в другой — возвращаться от внутренних к внешним. Рассмотрим два предельных и один промежуточный случая.

1. Допустим, что частота  $\omega_0$  изменения плотности газа настолько мала, что полупериод изменения плотности  $T_0/2$  очень велик по сравнению со временем релаксации, т. е.

$$\frac{T_0}{2} \gg \tau.$$

Тогда в любой момент времени распределение энергии между внешними и внутренними степенями свободы будет отвечать состоянию равновесия, а квадрат скорости звука при малой частоте будет определяться по уже известной нам формуле (5.52)

$$v^2 = \left\{ 1 + \frac{R}{(\bar{C}_V)_a \left[ 1 + \frac{(\bar{C}_V)_i}{(\bar{C}_V)_a} \right]} \right\} \frac{p}{\rho}.$$

2. Если частота звука  $\omega_\infty$  настолько велика, что полупериод  $T_\infty/2$  гораздо меньше времени релаксации, т. е.

$$\frac{T_\infty}{2} \ll \tau,$$

то энергия за время сжатия  $T_\infty/2$  не будет успевать переходить от внешних степеней свободы к внутренним, а за время разрежения — от внутренних к внешним. Таким образом, при очень большой частоте звука между внутренними и внешними степенями свободы молекул обмена энергией не будет. Поэтому в формуле (5.52) членом  $(\bar{C}_V)_i$  можно пренебречь, благодаря чему квадрат

скорости звука выразится равенством

$$v_{\infty}^2 = \left(1 + \frac{R}{(\bar{C}_V)_a}\right) \frac{p}{\rho}. \quad (5.55)$$

Сопоставив друг с другом рассмотренные предельные случаи (5.52) и (5.55), мы убедимся в том, что при очень высокой частоте  $\omega_{\infty}$  скорость звука  $v_{\infty}$  больше, чем при низкой частоте  $\omega_0$ , но что и при низкой, и при высокой частотах скорость звука не зависит от частоты, так как величины  $\omega_0$  и  $\omega_{\infty}$  остаются постоянными.

3. Если частота звука лежит между  $\omega_0$  и  $\omega_{\infty}$ , то скорость звука определяется по формуле (5.52), но в отличие от первого случая, когда отношение  $(\bar{C}_V)_i/(\bar{C}_V)_a$  оставалось постоянным, при частоте, которая лежит между  $\omega_0$  и  $\infty$ , отношение  $(\bar{C}_V)_i/(\bar{C}_V)_a$  с возрастанием частоты уменьшается. Таким образом, скорость звука в газах зависит от частоты только в определенном интервале частот.

Дисперсия скорости звука наблюдается только в многоатомных газах. Молекулы одноатомных газов не имеют внутренних степеней свободы, благодаря чему в них нет и дисперсии скорости звука, обусловленной обменом энергии между внутренними и внешними степенями свободы молекул.

Интересно отметить, что у звуков, распространяющихся в воздухе и воспринимаемых ухом, дисперсии нет, так как их частоты малы. Если бы дисперсия скорости звука существовала и при обычных частотах, то оркестровую музыку нельзя было бы слушать издали, так как звуки разной частоты одного и того же аккорда приходили бы к удаленному слушателю не одновременно, а догоняя друг друга. Поэтому никакой гармонии мы и не восприняли бы.

### 5.10. Поглощение звука в газах

С расстоянием интенсивность звука убывает. Чем это объясняется?

Интенсивность звука измеряется энергией, которая каждую секунду переносится через единичную площадь, нормальную к направлению распространения звука.

Если волна сферическая, т. е. если звук распространяется от точечного источника в однородной среде, то интенсивность звука  $I$  должна была бы уменьшаться с расстоянием обратно пропорционально квадрату расстояния, так как звуковая энергия  $W$  распределяется по поверхности, площадь которой возрастает с расстоянием пропорционально его квадрату.

В действительности же интенсивность сферической звуковой волны уменьшается с расстоянием быстрее, чем это требуется обратной пропорциональностью квадрату расстояния. Это объясняется поглощением звука. Изучать поглощение звука удобно на плоских звуковых волнах. Если звуковая волна плоская, т. е. если звук

распространяется в одном направлении, а площадь, на которую распределяется энергия, остается постоянной и не зависящей от расстояния, то интенсивность звука будет уменьшаться с расстоянием только от поглощения звука.

Для плоской звуковой волны зависимость интенсивности звука от расстояния определяется по следующей формуле:

$$J = J_0 e^{-2\alpha x}, \quad (5.56)$$

где  $J_0$  — интенсивность звука в точке  $x=0$ ,  $J$  — интенсивность на расстоянии  $x$  от этой точки в направлении распространения волны, а  $\alpha$  — амплитудный коэффициент поглощения.

Стокс (1845) высказал предположение о том, что поглощение звука обусловлено вязкостью среды.

Кирхгоф (1868) указал на другую причину поглощения звука — теплопроводность среды. Амплитудный коэффициент поглощения звука газами и жидкостями определяется по следующей формуле Стокса-Кирхгофа:

$$\alpha_{ст} = \frac{\omega^2}{2\rho v^3} \left[ \frac{4}{3} \eta + \kappa \left( \frac{1}{c_V} - \frac{1}{c_p} \right) \right], \quad (5.57)$$

где  $\omega$  — круговая частота звука,  $\rho$  — плотность среды,  $v$  — скорость распространения звука,  $\tilde{c}_p$  — удельная теплоемкость газа при постоянном давлении,  $\tilde{c}_V$  — удельная теплоемкость газа при постоянном объеме,  $\eta$  — коэффициент вязкости, а  $\kappa$  — коэффициент теплопроводности среды.

Вычисленное по формуле (5.57) поглощение называется классическим, или стоковым, и обозначается  $\alpha_{ст}$ .

Так как  $\alpha_{ст}$  пропорционально  $\omega^2$ , то на практике вместо  $\alpha_{ст}$  удобнее пользоваться величиной

$$A_{ст} = \frac{\alpha_{ст}}{v^2} = \frac{4\pi^2 \alpha_{ст}}{\omega^2} = \frac{2\pi^2}{\rho v^3} \left( \frac{4}{3} \eta + \kappa \left( \frac{1}{c_V} - \frac{1}{c_p} \right) \right). \quad (5.58)$$

Результаты вычислений по формуле (5.58) для многих газов в большинстве случаев превышают экспериментальные данные. Это объясняется внутримолекулярными явлениями, в частности, релаксационными процессами перехода энергии от внешних степеней свободы молекул к внутренним, и наоборот. Релаксационная теория поглощения звука была разработана советскими учеными М. А. Леонтовичем и Л. И. Мандельштамом. Согласно теории Леонтовича и Мандельштама, коэффициент поглощения звука газами можно представить в виде двух слагаемых:

$$\alpha = \alpha_{ст} + \alpha_{ред},$$

где  $\alpha_{ст}$  — стоков, а  $\alpha_{ред}$  — релаксационный коэффициенты поглощения.

ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

6.1. Тепловые и холодильные машины и формулировки второго начала термодинамики

Второе начало термодинамики было открыто и впервые сформулировано в связи с вопросом о работе тепловых двигателей. Здесь мы имеем одно из убедительных подтверждений высказанной Энгельсом мысли о том, что «возникновение и развитие наук обусловлено производством»<sup>1)</sup>.

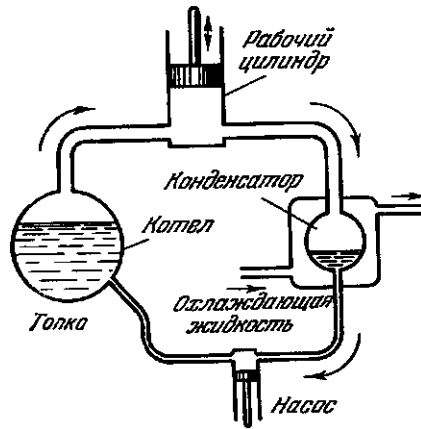


Рис. 6.1

**Тепловая машина и формулировка второго начала термодинамики Кельвина—Планка.** Выясним сначала существенные особенности тепловой машины на примере идеализированной паровой машины (рис. 6.1). Вода и пар, являющиеся рабочим веществом, совершают круговой процесс. Вода в котле превращается в пар при высокой температуре  $T_1$ . При этом паром поглощается количество теплоты  $Q_1$ . Пар поступает в рабочий цилиндр, там адиабатически расширяется и, толкая поршень, совершает работу. Перейдя в конденсатор, пар приобретает температуру охлаждающей воды  $T_2$  и частично конденсируется. При этом конденсатору передается

количество теплоты  $Q_2 < Q_1$ . Наконец, при помощи насоса сконденсировавшаяся вода снова подается в котел. Здесь она опять нагревается до температуры  $T_1$ .

На этом примере мы видим существенные особенности тепловой машины, общие для всех без исключения тепловых машин.

1. Тепловая машина периодически возвращается в исходное состояние, т. е. работает циклами.

2. Происходит процесс (или ряд процессов), в ходе которого некоторое количество теплоты заимствуется рабочим веществом от источника теплоты при высокой температуре (нагреватель).

3. Происходит процесс (или ряд процессов), в ходе которого меньшее количество теплоты отдается источнику теплоты (холодильнику) при более низкой температуре.

Идеализированная схема действия всякой тепловой машины с двумя источниками теплоты представлена на рис. 6.2.

От источника теплоты при температуре  $T_1$  отнимается за цикл количество теплоты  $Q_1$ , а холодильнику при температуре  $T_2 < T_1$  за цикл передается количество теплоты  $Q_2$  и совершается работа  $\oint \delta A$ .

Отношение работы  $\oint \delta A$ , совершенной машиной за цикл, к количеству теплоты  $Q_1$ , взятому за цикл от источника теплоты при более высокой температуре  $T_1$ , называется **термодинамическим коэффициентом полезного действия (к. п. д.) тепловой машины**. В математической записи

$$\eta = \frac{\oint \delta A}{Q_1}. \quad (6.1)$$

По первому началу термодинамики для кругового процесса

$$\oint \delta A = \oint \delta Q. \quad (6.2)$$

За один цикл система получает общее количество теплоты от двух источников, равное  $Q_1 - Q_2$ . Следовательно,

$$\oint \delta A = \oint \delta Q = Q_1 - Q_2. \quad (6.3)$$

Подставив (6.3) в (6.1), находим, что

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \left(\frac{Q_2}{Q_1}\right). \quad (6.4)$$

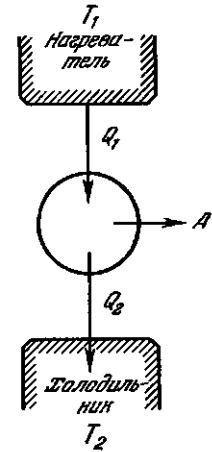


Рис. 6.2.

<sup>1)</sup> Ф Энгельс, Диалектика природы, Госполитиздат, 1955, стр. 145.

Таким образом, для того чтобы к. п. д.  $\eta$  равнялся 1, нужно, чтобы  $Q_2 = 0$  т. е. чтобы машина работала только с одним источником теплоты, но это невозможно. К такому выводу пришел впервые *Садди Карно* в 1824 году. Рассмотрев вопрос об условиях производства работы тепловыми машинами, он доказал, что для производства работы тепловой машиной нужно не менее двух источников теплоты с различными температурами.

Отрицание возможности создания тепловой машины, работающей с единственным источником теплоты, составляет содержание второго начала термодинамики в формулировке Кельвина—Планка.

*Нельзя осуществить такое работающее циклами устройство, все действие которого сводилось бы к поднятию тяжести и охлаждению источника теплоты.*

Если бы такое устройство было осуществимо, то мы имели бы корабли, электрические генераторы и всевозможные двигатели, действующие за счет энергии, которая заключена в атмосферном воздухе, почве, воде океанов и т. д. Поскольку это даровая энергия, постольку тепловой двигатель с одним источником теплоты был бы равнозначен вечному двигателю первого рода, т. е. машине, работающей без затраты энергии. Вот

почему тепловую машину с одним источником теплоты называют также вечным двигателем, добавляя при этом для определенности «второго рода».

Если воспользоваться этим термином, то второе начало термодинамики можно сформулировать так: «Вечный двигатель второго рода невозможен».

2. *Холодильная машина и формулировка второго начала термодинамики по Клаузиусу.* Рассмотрим принцип действия холодильной машины. Представим себе, что в системе идет процесс в направлении, обратном тому, в котором он протекает в тепловой машине (рис. 6.3). Пусть системой за цикл поглощается при низкой температуре количество теплоты  $Q_2$  и отдается при более высокой температуре количество теплоты  $Q_1$ . Все эти величины положительные. По первому началу термодинамики для кругового процесса

$$\oint \delta Q = \oint \delta A.$$

По условию  $\oint \delta Q = Q_1 - Q_2$ . Поскольку по условию  $Q_2 < Q_1$ , постольку

$$\oint \delta Q = Q_2 - Q_1 < 0.$$

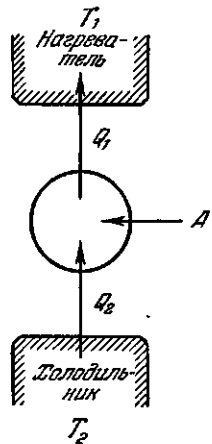


Рис. 6.3.

Следовательно,

$$\oint \delta A < 0$$

и

$$Q_2 - Q_1 = -A,$$

или

$$Q_1 = Q_2 + A.$$

Таким образом, количество теплоты  $Q_1$ , отданное системой источнику теплоты при более высокой температуре  $T_1$ , больше количества теплоты  $Q_2$ , полученного от источника теплоты при более низкой температуре  $T_2$  на величину работы, совершенной над системой.

Термодинамический к. п. д. холодильной машины тем больше, чем больше теплоты  $Q_2$  отнимается от холодного тела и чем меньше при этом совершаемая работа  $A$ .

Из рассмотрения принципа действия холодильной машины вытекает следующий важный вывод. Без совершения работы нельзя отбирать теплоту от менее нагретого тела и отдавать более нагретому телу. Это утверждение и выражает содержание второго начала термодинамики в формулировке Клаузиуса.

*Нельзя осуществить такое работающее циклами устройство, все действие которого сводилось бы только к переносу теплоты от менее нагретого тела к более нагретому.*

Наглядной лекционной демонстрацией второго начала термодинамики может быть детская игрушка «утка, пьющая воду» (рис. 6.4). Утка представляет собой стеклянный шарик, в который впаяна стеклянная трубка, заканчивающаяся покрытой ватой головкой с клювом, также частично покрытым ватой. Воздух из прибора откачан. Шарик частично заполнен легко испаряющейся жидкостью. Под давлением паров жидкость заходит в трубочку. Утка укреплена на оси в слегка наклонном положении. Если смочить ее головку водой, то при испарении воды происходит охлаждение головки. От этого давление паров в головке уменьшается, жидкость вгоняется в трубочку в большем количестве, центр тяжести всей системы становится выше оси, и утка наклоняется, касаясь клювом поверхности воды в поставленном перед уткой блюдечке. Таким

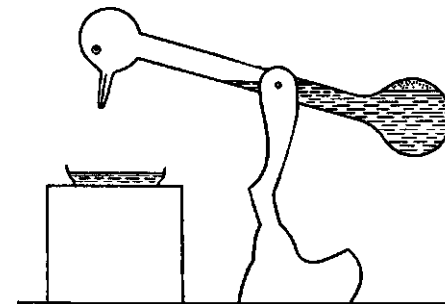


Рис. 6.4.



образом, клюв и головка снова увлажняются. Когда утка наклоняется, нижний конец трубочки в шарике выходит из жидкости, благодаря чему между паром в шарике и головке устанавливается сообщение. Поэтому давление паров в них уравнивается, жидкость стекает вниз, и утка снова поднимает головку. Затем весь процесс начинается сначала. Утка кланяется до тех пор, пока ее головка остается мокрой. Это движение утки происходит за счет теплоты, отнимаемой от окружающей среды. Если накрыть утку стеклянным колпаком, то, как только пар под ним станет насыщенным, испарение воды с головки прекратится, и утка кланяться перестанет.

## 6.2. Обратимые и необратимые процессы

Второе начало термодинамики позволяет разделить все термодинамические процессы на две группы: обратимые и необратимые.

Обратимым называется процесс, который протекает таким образом, что после окончания процесса систему можно вернуть в то состояние, в котором она находилась до начала процесса, причем никаких изменений в среде, окружающей систему, не произойдет.

Средой мы называем все не входящие в систему тела, с которыми система непосредственно взаимодействует.

Если процесс протекает таким образом, что после его окончания систему нельзя вернуть в начальное состояние так, чтобы нигде в среде не осталось никаких изменений, то процесс называется необратимым.

Рассмотрим несколько примеров.

1. Заключение в адиабатическую оболочку система состоит из проволочной спирали и воды, в которую погружена эта спираль. Спираль нагревается электрическим током, вырабатываемым динамомашинной, которую приводит в действие падающая гири. При прохождении тока спираль нагревает воду, увеличивая таким образом внутреннюю энергию системы. Как по окончании процесса вернуть систему и среду в начальное состояние? Нужно уменьшить внутреннюю энергию до первоначальной величины, что при постоянном объеме системы можно сделать только путем передачи теплоты источнику с более низкой температурой. Затем отобранную у системы теплоту нужно сполна превратить в работу, необходимую для поднятия гири в начальное положение. Но это невозможно, так как противоречит второму началу термодинамики. Следовательно, рассмотренный процесс нагревания воды с помощью электрического тока необратим.

2. В качестве второго примера рассмотрим адиабатическое расширение идеального газа в пустоту, когда наружное давление внезапно убирается, так что газ расширяется, не совершая внешней работы.

При адиабатическом расширении идеального газа без совершения внешней работы его внутренняя энергия не изменяется, а потому не изменяется и температура, так как внутренняя энергия идеального газа есть функция только абсолютной температуры. Как вернуть газ в начальное состояние, когда процесс расширения закончился? Нужно изотермически уменьшить объем до первоначальной величины при помощи какого-то механического устройства, например опускающейся гири. Однако при изотермическом сжатии идеального газа до первоначального объема источник теплоты приобретает такое количество теплоты, которое эквивалентно совершению при этом работе. Таким образом, чтобы вернуть в начальное состояние не только газ и механическое устройство, при помощи которого было произведено сжатие газа, но и источник теплоты, нужно у источника теплоты отобрать соответствующее количество теплоты и сполна превратить его в работу, необходимую для приведения механического устройства (опустившейся гири) в первоначальное положение. Но это, согласно второму началу термодинамики, невозможно. Следовательно, процесс расширения идеального газа без совершения внешней работы необратим.

### 3. Другие примеры.

*Необратим процесс трения*, так как при трении повышается внутренняя энергия трущихся тел, а возвращение системы и среды в начальное состояние требует полного превращения соответствующего количества теплоты в работу, что невозможно.

*Необратим процесс теплопроводности* при конечной разности температур.

Поскольку практически все процессы в природе сопровождаются трением или теплопроводностью, все природные процессы необратимы.

Обратимые процессы есть абстракция, столь же необходимая в термодинамике, как в механике материальная точка, движение без трения, пружина без веса и т. д., а в молекулярной физике идеальный газ.

Теперь ответим на такой вопрос. Можно ли, зная, как протекает процесс, узнать, обратим ли он? По какому признаку об этом можно судить, не прибегая ко второму началу термодинамики? Таким признаком является квазистатичность процесса. Все квазистатические процессы обратимы. Это объясняется тем, что при квазистатическом процессе система последовательно переходит из одного состояния равновесия в другое, а потому возможно возвращение системы в начальное состояние через тот же ряд состояний равновесия, что и при прямом процессе, но в обратном порядке. Поскольку всякому состоянию равновесия системы отвечает определенное состояние среды, при возвращении системы в начальное состояние среда также возвращается в начальное состояние и, таким

образом, никаких изменений ни в системе, ни в среде не происходит.

Используя критерий квазистатичности, нетрудно отличить обратимый процесс от необратимого, не прибегая ко второму началу термодинамики.

Процесс теплопроводности при конечной разности температур нестатичен и потому необратим

Процесс расширения газа при резком уменьшении давления нестатичен и необратим

Вода и лед при температуре  $0^\circ\text{C}$  и давлении  $1 \text{ атм}$  находятся в фазовом равновесии. Если эту систему привести в контакт с источником теплоты, температура которого на бесконечно малую величину выше  $0^\circ\text{C}$ , то будет происходить квазистатический процесс таяния льда. Таким образом, изогермический процесс таяния льда есть процесс обратимый. Но если кусок льда под давлением  $1 \text{ атм}$  и при температуре  $0^\circ\text{C}$  поместить в воду, температура которой выше нуля на конечную величину, например на  $10^\circ$ , то процесс таяния льда нестатичен и необратим.

Необратимы все процессы резкого изменения фазы. Квазистатические процессы конденсации пара или кристаллизации жидкости обратимы, но конденсация пересыщенного пара или кристаллизация переохлажденной жидкости необратимы.

### 6.3. Цикл Карно

Цикл Карно является единственным квазистатическим круговым процессом с двумя источниками теплоты. Такой цикл впервые был рассмотрен французским инженером Сади Карно (1796—1832) для решения вопроса о возможной максимальной величине к. п. д. тепловых машин. Однако значение основных идей Карно вышло далеко за пределы первоначально поставленной задачи. Эти идеи сыграли большую роль в развитии термодинамики.

Цикл Карно состоит из двух квазистатических изотермических и двух квазистатических адиабатических процессов, чередующихся между собой.

Цикл Карно можно провести с различными термодинамическими системами—с идеальным газом, с реальным газом, со смесью жидкости и ее насыщенного пара, с поверхностной пленкой жидкости, гальваническим элементом, парамагнитным веществом и т. д.

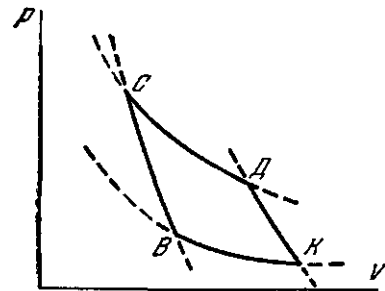


Рис 65

Рассмотрим цикл Карно с идеальным газом (рис. 65). Цикл  $BCDKB$  состоит из двух изотерм  $CD$  и  $BK$  и двух адиабат  $BC$  и  $DK$ . Осуществление этого цикла можно представить себе происходящим по схеме, приведенной на рис 66  $R_1$ —высокотемпературный источник теплоты при температуре  $T_1$ ,  $R_2$ —низкотемпературный при температуре  $T_2$ . Газ можно отделить от источников теплоты адиабатическими или теплопроводящими перегородками. Адиабатические перегородки изображены на рисунке в виде полосок, покрытых точками, а теплопроводящие в виде заштрихованных полосок.

В начальном состоянии  $B$  обе перегородки адиабатические. Затем перегородки меняются в определенной последовательности и осуществляют следующие процессы.

1. Произведем квазистатическое адиабатическое сжатие (процесс  $B—C$  на рис. 65). При этом температура газа повышается от  $T_2$  до  $T_1$ , а газ совершает работу  $-A_1$ . Знак «минус» поставлен здесь потому, что положительной считается работа, совершаемая системой (газом), а при сжатии газа, наоборот, работа совершается над газом.

2. Заменяем адиабатическую перегородку, отделяющую газ от  $R_1$ , теплопроводящей перегородкой и производим квазистатически изотермическое расширение газа при температуре  $T_1$  (процесс  $C—D$ ). При этом газ получает от  $R_1$  количество теплоты  $Q_1$  и совершает работу  $A_2$ .

3. Теплопроводящую перегородку, отделяющую газ от  $R_1$ , снова заменяем адиабатической. Теперь обе перегородки адиабатические. Осуществляем квазистатически адиабатическое расширение газа (процесс  $D—K$ ). При этом температура понижается до  $T_2$ , а газ совершает работу  $A_3$ .

4. Адиабатическую перегородку, отделяющую газ от  $R_2$ , заменяем теплопроводящей и производим квазистатически изотермическое сжатие при температуре  $T_2$  (процесс  $K—B$ ). При этом источник теплоты  $R_2$  получает от газа количество теплоты  $Q_2$ , а газ совершает работу  $-A_4$ . На этом цикл заканчивается.

Итак, количество теплоты, получаемое газом за цикл, находим в виде

$$\oint \delta Q = Q_1 - Q_2. \quad (6.3)$$

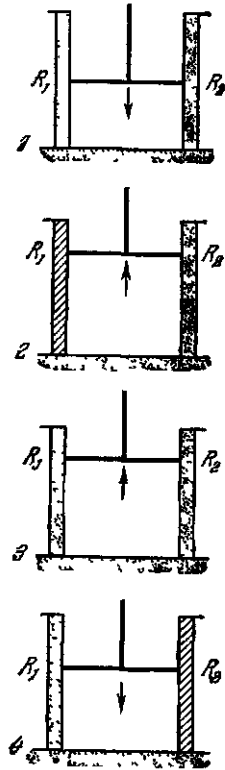


Рис 66

**8.1. Отклонения поведения реальных газов от законов идеального. Температура Бойля**

Более столетия после исследований Бойля (1662) считалось, что газы строго подчиняются установленному им закону. М. В. Ломоносов первым указал на то, что поведение реальных газов должно отклоняться от законов Бойля, объяснив причину такого отклонения. Согласно одной из формулировок закона Бойля-Мариотта, давление (упругость) газа прямо пропорционально его плотности. Но М. В. Ломоносов в «Добавлениях к размышлениям об упругой силе воздуха» (1748) указал, что вследствие конечного размера частиц газа и взаимного притяжения между ними «при очень сильном сжатии... отношение упругостей должно отличаться от отношения плотностей». Только в конце XVIII века М. Ван-Марум, изучая аммиак, установил, что этот газ не подчиняется закону Бойля, а при большом давлении превращается в жидкость. Систематические исследования по проверке закона Бойля-Мариотта начались в двадцатых годах XIX века. Наилучшими исследованиями, отличающимися тщательностью постановки опыта, учетом возможных ошибок и точностью полученных результатов, надо считать опыты Реньо, начатые в 1847 г., Д. И. Менделеева в период 1874—1876 гг. и Амага с 1878 по 1893 год.

Амага исследовал очень много газов с изменением их давления до 3000 атм в широком интервале температур. Исследования Реньо, Амага и Д. И. Менделеева привели к бесспорному выводу, что закон Бойля-Мариотта носит приближенный характер.

На рис. 8.1 изображены изотермы  $p, pV$  для азота. Изотермы в координатах  $p, pV$  называют изотермами Амага. Рассмотрим изотерму для  $T = 150^\circ\text{K}$ . Если бы закон Бойля-Мариотта был строго справедлив, то произведение  $pV$  оставалось бы постоянным, каким бы ни было давление, а зависимость  $pV$  от  $p$  изображалась бы графически прямой линией, параллельной оси давлений. В действительности же изотермы в этих координатах имеют совершенно иной вид. Как видно из графика, произведение  $pV$  с повышением давления сначала уменьшается, достигает некоторого минимума и при дальнейшем росте давления начинает расти почти по прямой линии.

Объясним сначала, почему при повышении  $p$  может расти произведение  $pV$ . Согласно закону Бойля-Мариотта, при повышении

давления объем газа уменьшается во столько раз, во сколько повысилось давление. При этом условии произведение  $pV$  остается постоянным. Если же при повышении давления  $p$  произведение  $pV$  растет, то, очевидно, объем при этом уменьшается не во столько раз, во сколько раз повышается давление, а в меньшее число раз. Таким образом, увеличение  $pV$  с повышением давления свидетельствует о том, что сжимаемость газа тем меньше, чем выше давление.

Уменьшение сжимаемости газа при повышении давления легко объяснить, если допустить, что сами молекулы имеют некоторый объем. Обозначим через  $b$  величину, связанную с собственным объемом молекул, на которую уменьшается предоставленный молекулам объем. Тогда разность  $V - b$  есть свободный объем, а связь между давлением и объемом газа можно выразить следующим уравнением:

$$p(V - b) = \text{const} \quad (\text{при } T = \text{const}). \quad (8.1)$$

Рассмотрим теперь, как объяснить уменьшение  $pV$  с возрастанием  $p$ , что наблюдается в начале изотермы (см. рис. 8.1). Уменьшение  $pV$  с повышением  $p$  возможно, если объем  $V$  уменьшается в большей степени, чем повышается  $p$ . Это становится понятным, если допустить, что объем газа уменьшается не только под действием внешнего давления  $p$ , но также под действием внутреннего давления  $P$ , обусловленного силами взаимного притяжения между молекулами. В этом случае, если пренебречь объемом молекул, вместо закона Бойля  $pV = \text{const}$ , получим

$$(p + P)V = \text{const} \quad (\text{при } T = \text{const})$$

или

$$pV = \text{const} - PV. \quad (8.2)$$

Итак, наличие сил взаимного притяжения между молекулами приводит к уменьшению произведения  $pV$  при повышении  $p$ .

Остается объяснить, почему с повышением давления экспериментальная изотерма Амага идет сначала вниз, а потом вверх. Надо

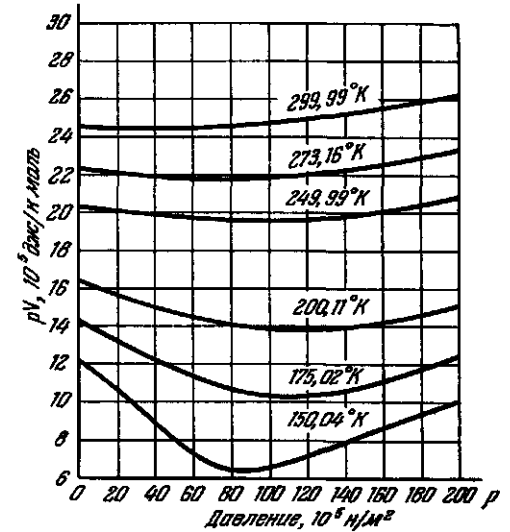


Рис. 8.1.

учесть, что на ход изотермы Амага одновременно оказывают влияние и силы межмолекулярного притяжения, и собственный объем молекул. Вопрос о том, пойдет ли изотерма с повышением давления вниз или вверх, решается в зависимости от того, что преобладает — то ли влияние сил притяжения, то ли влияние объема молекул. Из того, что при малых давлениях изотермы располагаются ниже прямой  $pV = \text{const}$ , а при больших — выше этой прямой, можно сделать вывод, что при малых плотностях газа большее значение имеют силы межмолекулярного притяжения, а при больших плотностях — собственный объем молекул.

Минимум на изотерме Амага соответствует той плотности, когда оба эффекта (влияние собственного объема молекул и влияние межмолекулярного сцепления) уравниваются друг друга. Мы рассматривали изотерму для азота при температуре  $150^\circ\text{K}$ . Если обратиться к изотермам для более высоких температур, то мы убедимся в том, что чем выше температура, тем ниже то давление, при котором минимум появляется. При  $T \approx 300^\circ\text{K}$  и близком к нулю давлении минимума на изотерме Амага для азота уже нет. При более высоких температурах изотермы Амага от точки, лежащей на оси давлений, идут вверх. Температура  $T_B$ , при которой изотерма Амага не имеет минимума, называется температурой (или точкой) Бойля. Температуру Бойля можно определить из условия, что касательная к изотерме Амага в точке  $p=0$  параллельна оси давлений,  $\left(\frac{\partial(pV)}{\partial p}\right)_{p=0} = 0$ . Ниже  $T_B$  изотермы Амага от точки, лежащей на оси давлений, идут сначала вниз, а потом вверх, но выше  $T_B$  они идут сразу вверх. Это подтверждается на рис. 1.2. Для кислорода, например, температура Бойля равна  $423^\circ\text{K}$ . Ниже этой температуры, например при  $273,16^\circ\text{K}$ , при  $p$ , близком к нулю, изотерма Бойля для  $O_2$  идет вниз (см. рис. 1.2, б), но выше  $423^\circ\text{K}$ , например при  $717,75^\circ\text{K}$ , изотермы Амага для  $O_2$  поднимаются от  $p=0$  вверх (см. рис. 1.2, в).

Поскольку ход изотерм Амага вверх объясняется перевесом межмолекулярных сил отталкивания над силами притяжения, то можно заключить, что даже в сильно разреженном газе ( $p \rightarrow 0$ ) при температурах выше температуры Бойля  $T_B$  перевес всегда на стороне сил отталкивания.

Ход кривой Амага для реального газа можно объяснить и другим способом, а именно как зависимость сжимаемости реального газа от давления.

Наклон касательной в любой точке кривой (рис. 8.1) можно найти по формуле

$$\left(\frac{\partial(pV)}{\partial p}\right)_T = V + p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = pV \left(\frac{1}{p} + \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\right), \quad (8.2a)$$

где  $-\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$  есть изотермическая сжимаемость  $\beta_T$  [см. формулу (7.93)].

Несколько выше читателю предлагалось доказать, что для идеального газа изотермическая сжимаемость есть величина, обратная давлению газа. Может быть, читатель этого не сделал. Поэтому приводим доказательство здесь. Для идеального газа

$$pV = \nu RT; \quad V = \frac{\nu RT}{p}; \quad \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\frac{\nu RT}{p^2}.$$

Таким образом,

$$\beta_{T, \text{ид}} = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{V} \cdot \frac{\nu RT}{p^2} = \frac{pV}{Vp^2} = \frac{1}{p}. \quad (8.2б)$$

Подставив (8.2б) и (7.93) в (8.2a), получим

$$\left(\frac{\partial(pV)}{\partial p}\right)_T = pV(\beta_{T, \text{ид}} - \beta_T). \quad (8.2в)$$

При давлении  $p < p_0$  [ $p_0$  соответствует минимуму  $pV$  в функции от  $p$  (см. рис. 8.1)]  $\left(\frac{\partial(pV)}{\partial p}\right)_T < 0$ . Следовательно, в уравнении (8.2в)  $\beta_T > \beta_{T, \text{ид}}$ .

При давлении  $p > p_0$  величина  $\left(\frac{\partial(pV)}{\partial p}\right)_T > 0$ . Следовательно, в уравнении (8.2в) в этом случае  $\beta_T < \beta_{T, \text{ид}}$ .

Таким образом, при давлении  $p < p_0$  сжимаемость реального газа больше, чем идеального при той же температуре, а при давлении  $p > p_0$  сжимаемость реального газа меньше, чем идеального.

## 8.2. Природа межмолекулярных взаимодействий в газах

Выяснение природы межмолекулярных взаимодействий стало возможным только в XX веке, когда было открыто строение атома и создана квантовая механика. До этого существовала только гипотеза о межмолекулярных силах. Бошкович (1711—1787) первым показал, что между молекулами должны действовать как силы притяжения, так и силы отталкивания. Он рассматривал атомы как силовые центры, из которых никакие два не могут совместиться друг с другом. Сила, действующая между двумя атомами, по Бошковичу, есть непрерывная функция расстояния между ними, начиная с бесконечно большой силы отталкивания на малых расстояниях и кончая очень малой гравитационной силой на больших расстояниях. Гипотеза Бошковича оказала большое влияние на развитие физики. Но что касается вида силового закона межмолекулярных взаимодействий, то до начала XX века он оставался неизвестным.

Перейдем к рассмотрению современных представлений о межмолекулярных силах.

На рис. 8.2 верхняя пунктирная кривая дает общее представление о зависимости силы притяжения от расстояния между центрами взаимодействующих частиц. Эта кривая целиком лежит над осью абсцисс в соответствии с тем, что силе притяжения приписывается положительный знак. Нижняя пунктирная кривая дает зависимость силы отталкивания (отрицательный знак) от расстояния. Большая крутизна этой кривой отвечает более быстрому изменению силы отталкивания с расстоянием по сравнению с силой притяжения. Сплошная кривая получена сложением по точкам рассмотренных двух пунктирных кривых и представляет собой равнодействующую  $F$  сил притяжения и отталкивания.

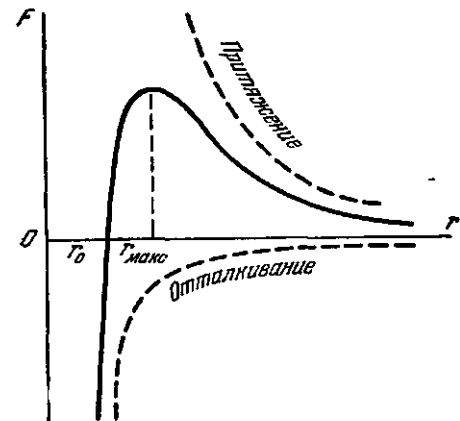


Рис 8.2.

Как видим, результирующая сила меняет свой знак в точке  $r=r_0$ , при переходе от  $r>r_0$  к  $r<r_0$ . Точка  $r=r_0$  соответствует положению равновесия частиц, при котором результирующая сила  $F$  равна нулю. Начиная от  $r_{\text{макс}}$  результирующая сила притяжения убывает с расстоянием очень быстро (пропорционально приблизительно седьмой степени расстояния).

Для характеристики межмолекулярного взаимодействия вместо результирующей силы притяжения и отталкивания обычно пользуются взаимной потенциальной энергией взаимодействия частиц.

Пусть  $\varphi(r)$  есть потенциальная энергия одной частицы относительно другой — соседней. Будем считать, что

$$\varphi(r) = \varphi_1(r) + \varphi_2(r),$$

где  $\varphi_1(r)$  — часть потенциальной энергии, зависящая от силы притяжения, а  $\varphi_2(r)$  — та ее часть, которая зависит от силы отталкивания.

Функции  $F(r)$  и  $\varphi(r)$  связаны друг с другом соотношениями

$$F(r) = -\frac{d\varphi(r)}{dr} \quad \text{и} \quad \varphi(r) = \int_r^{\infty} F(r) dr.$$

На рис. 8.3 совмещены два рисунка: 1) зависимость результирующей силы  $F$  и 2) зависимость потенциальной энергии взаимодействия  $\varphi$  от расстояния между частицами.

Из этого графика видно, что на очень большом расстоянии между молекулами ( $r \rightarrow \infty$ ) энергия взаимодействия равна нулю. С уменьшением расстояния потенциальная энергия уменьшается и достигает минимума на расстоянии  $r = \delta$ , а затем снова возрастает. На расстоянии  $\delta_0$  она равна нулю, т. е. тому же значению, что и для бесконечно удаленных друг от друга молекул.

Расстояния  $\delta$  и  $\delta_0$  имеют простой физический смысл. Величина  $\delta$  соответствует тому расстоянию, на которое сближаются молекулы при абсолютном нуле температуры и при давлении, равном нулю. Это расстояние приблизительно равно диаметру молекулы, определяемому из измерений коэффициента диффузии или коэффициента внутреннего трения вещества в газообразном состоянии.

Расстояние  $\delta_0$  есть то наименьшее расстояние, на которое могут сближаться две молекулы, вначале бесконечно удаленные и не обладающие кинетической энергией. Таким образом,  $\delta_0$  также играет роль диаметра молекулы.

Различают еще один диаметр  $\delta_T$ , характеризующий то наименьшее расстояние, на которое могут сближаться две вначале бесконечно удаленные друг от друга молекулы, движущиеся навстречу друг другу с кинетической энергией, равной  $kT$ . Наименьшее расстояние, на которое они при этом сближаются, определяется из условия

$$2kT = U(\delta_T).$$

Таким образом, молекуле можно приписать три диаметра, причем

$$\delta_T < \delta_0 < \delta.$$

Различают следующие виды межмолекулярных сил притяжения: дипольно-ориентационные, индукционные, дисперсионные.

1. Дипольно-ориентационные силы (силы Кeesома). Молекулы всех веществ состоят из атомов, атомы — из положительно заряженных ядер и обращающихся вокруг них электронов. Молекулы

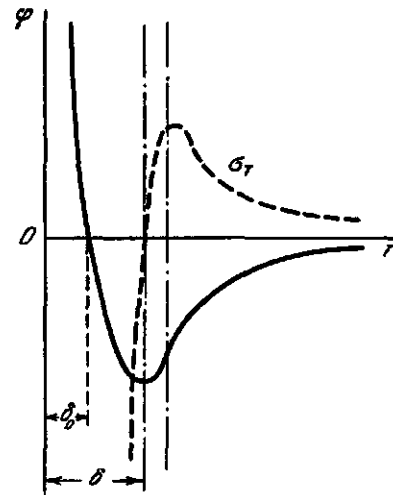


Рис 8.3.

в целом нейтральны, так как общий заряд электронов равен заряду ядра. Но отсюда не следует, что молекулы не обладают электрическими свойствами и не могут действовать на заряд, помещенный вблизи молекулы.

Электрические свойства молекул зависят от распределения в них электронов. Молекулы некоторых веществ действуют на внешний заряд таким образом, как если бы молекула представляла собой электрический диполь, т. е. состояла из двух равных по величине и противоположных по знаку зарядов, расположенных на некотором расстоянии друг от друга, называемом длиной диполя. Электрические свойства таких молекул, называемых полярными, характеризуются величиной электрического момента.

Электрическим моментом  $p_e$  диполя называется произведение одного из зарядов  $q$  на длину диполя  $l$ , т. е.

$$p_e = ql.$$

Полярными молекулами являются, например, молекулы CO, HI, HBr, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O.

Если жидкость или газ состоит из полярных молекул, то молекулы стремятся расположиться таким образом, чтобы их межмолекулярная потенциальная энергия была минимальной.

Пусть молекулы газа представляют собой электрические диполи с электрическим моментом  $p_e$ . Участвуя в тепловом движении, молекулы такого газа непрерывно вращаются. Если бы эти вращения совершались независимо друг от друга, то среднее значение силы взаимодействия между ними было бы равно нулю, так как молекулы столь же часто принимали бы такие положения, когда между ними действуют силы притяжения (между разноименными зарядами в соседних молекулах), сколь и силы отталкивания (между одноименными зарядами). Однако на самом деле этой независимости нет, как это было показано Кеезом (1876—1956). Дипольные молекулы размещаются отнюдь не беспорядочно. Они ориентируются так, чтобы энергия их взаимодействия была минимальной. Так возникают силы взаимного притяжения между всякими двумя молекулами. Поскольку эти силы связаны с ориентацией дипольных молекул, их называют дипольно-ориентационными, или силами Кеезома, который первым рассматривал их.

По теории Кеезома, среднюю потенциальную энергию взаимного притяжения двух одинаковых дипольных молекул при достаточно высоких температурах и при больших сравнительно с размерами молекул расстояниях можно вычислить по формуле

$$\Phi_{\text{дип}} = -\frac{2}{3} \frac{p_e^4}{kT} \frac{1}{r^6}, \quad (8.3)$$

где  $p_e$  — есть электрический момент молекулы, а  $k$  — постоянная Больцмана. Температура  $T$  считается достаточно высокой, если  $p_e^2/r^3 < kT$ . При высоких температурах ориентационный момент пропадает.

2. *Индукционные силы.* Существует еще одна возможность взаимодействия молекул, обладающих электрическим моментом. Если две одинаковые молекулы, обладающие электрическим моментом, находятся на малом расстоянии друг от друга, то молекула 1, действуя своим электрическим полем на молекулу 2, способна сместить в ней заряды, что приведет к возникновению в молекуле 2 добавочного электрического момента

$$\Delta p_2 = \alpha E_{12},$$

где  $\alpha$  — поляризуемость молекул,  $E_{12}$  — напряженность электрического поля, создаваемого молекулой 1 в пространстве, где находится молекула 2. Молекула 2 в свою очередь поляризует молекулу 1, создавая в ней добавочный электрический момент

$$\Delta p_1 = \alpha E_{21}.$$

Энергия межмолекулярного притяжения двух одинаковых дипольных молекул, обусловленная этим индукционным эффектом, от температуры не зависит и определяется по формуле

$$\Phi_{\text{инд}} = -2\alpha p_e^2 \frac{1}{r^6}. \quad (8.4)$$

3. *Дисперсионные силы.* Дипольные и индукционные силы имеют электростатическую природу. Как показывает опыт, силы взаимного притяжения действуют также между частицами (атомами) со сферически симметричным распределением зарядов, какое, например, присуще благородным газам. Это — тоже электрические силы, но уже не электростатические. Они называются дисперсионными, или силами Лондона. Происхождение дисперсионных сил объясняется в квантовой механике, но и с помощью классической теории можно не только составить некоторое представление о том, как эти силы возникают, но и даже вывести приближенную формулу для энергии дисперсионного взаимодействия.

Приступая к объяснению дисперсионного взаимодействия, мы наталкиваемся на такое противоречие: с одной стороны, мы утверждаем, что дисперсионные силы имеют электрическую природу, а с другой стороны, не подлежит сомнению, что электрическое поле вне молекулы со сферически симметричным распределением зарядов отсутствует. Противоречие устраняется, если допустить, что молекула представляет собой быстро вращающийся диполь, образованный положительным ядром и отрицательным зарядом, равным по величине сумме зарядов электронной оболочки молекулы. При

вращении этого диполя создается переменное электрическое поле. Среднее по времени значение напряженности этого поля в любой точке будет равно нулю, как и для молекулы со сферически симметричным распределением заряда. Но мгновенное значение  $E$  вблизи вращающегося диполя будет периодически меняться. Это переменное электрическое поле действует на соседние молекулы. Так возникают силы притяжения, которые мы называем дисперсионными.

Согласно элементарной теории, средняя потенциальная энергия взаимодействия двух одинаковых молекул со сферически симметричным распределением заряда определяется в виде

$$\Phi_{\text{дисп}} = -\frac{3}{4} I \frac{\alpha^2}{r^6}, \quad (8.5)$$

где  $\alpha$  — поляризуемость молекулы, а  $I$  — потенциал ионизации.

Дисперсионное взаимодействие возникает не только в случае молекул со сферически симметричным распределением заряда, но и для любых молекул.

Полная потенциальная энергия взаимного притяжения молекул складывается из энергий дипольного, индукционного и дисперсионного взаимодействий, т. е.

$$\bar{\Phi}_{\text{прит}} = \bar{\Phi}_{\text{дип}} + \bar{\Phi}_{\text{инд}} + \bar{\Phi}_{\text{дисп}}. \quad (8.6)$$

Из (8.3)—(8.5) видно, что все три слагаемые в (8.6) зависят от расстояния одинаковым образом, а именно, обратно пропорционально шестой степени расстояния. Поэтому потенциальную энергию межмолекулярного притяжения можно представить в общем виде формулой

$$\Phi_{\text{прит}} = -\frac{M}{r^6}, \quad (8.7)$$

где  $M$  — экспериментально определяемая постоянная.

Оказывается, что для многих веществ энергия дипольного и индукционного взаимодействия гораздо меньше энергии дисперсионного взаимодействия. Поэтому в большинстве случаев можно считать, что полная энергия межмолекулярного притяжения равна дисперсионной энергии.

Силу притяжения между молекулами реального газа или жидкости, подчиняющихся уравнению Ван дер Ваальса, называют силой сцепления, или ван-дер-ваальсовой силой.

Ван-дер-ваальсовы связи между молекулами являются ненасыщенными связями. Это значит, что при увеличении числа соседей данной молекулы потенциальная энергия взаимодействия во столько раз больше энергии взаимодействия между двумя молекулами, сколько соседей у данной молекулы.

*Силы отталкивания между молекулами.* При сближении молекулы возникает сила отталкивания между ними. Она обусловлена

главным образом электростатическим отталкиванием между ядрами, которое возникает при взаимном проникновении электронных оболочек молекул. Кроме того, сила отталкивания между молекулами частично обусловлена квантовомеханическими эффектами.

В первом приближении можно считать, что потенциальная энергия взаимного отталкивания молекул зависит от расстояния по формуле

$$\Phi_{\text{отт}} = \frac{N}{r^{12}}, \quad (8.8)$$

где  $N$  — экспериментально определяемая постоянная.

Полная потенциальная энергия межмолекулярного взаимодействия для неполярных молекул выражается следующим потенциалом Леннарда — Джонса:

$$\Phi = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\delta}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\delta}{r} \right)^6 \right]. \quad (8.9)$$

Первый член в квадратных скобках отражает отталкивание, а второй — притяжение. Параметры  $\delta$  и  $\epsilon$  являются постоянными, характеризующими химическую природу взаимодействующих молекул. Величина  $\delta$  имеет размерность длины, а  $\epsilon$  — размерность энергии.

При  $r = \delta$  потенциальная энергия  $\Phi(r) = 0$ . Таким образом,  $\delta$  есть расстояние наибольшего сближения молекул. При  $r = \sqrt[6]{2} \delta$  энергия взаимодействия максимальна и равна  $\epsilon$ .

### 8.3. Уравнение Ван дер Ваальса

Моделью идеального газа являются не взаимодействующие друг с другом шарики, которые движутся хаотически и объемом которых можно пренебречь. Если отбросить эти ограничения и допустить наличие у шариков собственного объема и сил взаимного притяжения, то получим модель, которой воспользовался *Ван дер Ваальс* (1837—1923) при выводе уравнения состояния реального газа (1873).

Учет собственного объема молекул и представление о молекулах в виде шариков, центры которых могут сближаться только до расстояния, равного их диаметру, по существу есть простейший способ учета сил отталкивания между молекулами.

Задача, поставленная Ван дер Ваальсом, состояла не в том, чтобы, воспользовавшись каким-то уравнением состояния идеального газа, например уравнением Клапейрона, ввести в него поправки на объем молекул и силы сцепления. Задача состояла в том, чтобы на основании какого-то общего принципа вывести уравнение состояния реального газа, а затем посмотреть, чем оно отличается от уравнения состояния идеального газа. Таким общим принципом,

положенным Ван дер Ваальсом в основу вывода, была *теорема вириала Клаузиуса* (см. § 1.17). Она гласит следующее:

*Среднее значение кинетической энергии системы частиц равно взятому с обратным знаком среднему значению называемой вириалом величины:*

$$\sum \frac{1}{2} mv^2 = -\frac{1}{2} \sum (Xx + Yy + Zz).$$

Здесь  $x$ ,  $y$ ,  $z$ , суть прямоугольные координаты, а  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$ —компоненты действующих на каждую частицу сил.

Полный вириал можно разделить на два вириала: 1) внешний, обусловленный давлением, производимым на систему, и 2) внутренний, обусловленный межмолекулярными силами притяжения.

Если учесть только внешний вириал, то получится следующее уравнение состояния идеального газа:

$$E = \frac{3}{2} pV,$$

где  $E$ —сумма кинетических энергий всех молекул газа.

Чтобы вычислить внутренний вириал, надо знать законы взаимодействия молекул. Но в XIX веке еще ничего не было известно ни о строении атома, ни о природе межмолекулярных сил, ни о зависимости сил притяжения между молекулами от расстояния между ними. Все, что мы говорили о межмолекулярных силах, стало известно только в XX веке. Поэтому поставленная Ван дер Ваальсом задача сводилась к тому, чтобы составить самое общее представление об эффекте действия сил сцепления, каковы бы ни были их природа и зависимость от расстояния. Единственное условие состояло в том, что действие сил сцепления простирается лишь на очень малое расстояние, сравнимое по размерам с самими молекулами.

Назовем расстояние, на котором действие межмолекулярных сил притяжения еще заметно, *радиусом молекулярного действия*. Опишем этим радиусом около каждой молекулы сферу молекулярного действия. Если молекулы равномерно распределены по всему объему и если тепловое движение молекул отсутствует, то сумма сил, действующих на молекулу, находящуюся в центре сферы, будет равна нулю и, следовательно, компоненты сил  $X = Y = Z = 0$ .

Это неверно, если молекулы участвуют в тепловом движении. Однако для большой массы жидкости (или газа), если исключить молекулы поверхностного слоя, лежащего на границе со стенками сосуда, можно записать для внутреннего вириала, что

$$[\sum (Xx + Yy + Zz)]_{\text{внут}} = 0.$$

Возьмем теперь молекулу  $A$ , находящуюся в пограничном слое на таком расстоянии от границы (стенки сосуда или границы раздела между жидкостью и паром), которое меньше радиуса молекулярного действия (рис. 8.4). Тогда на молекулу будет действовать сила, направленная от стенки внутрь газа, так как сфера молекулярного действия срезается стенкой, а силы, действующие на  $A$  со стороны молекул, находящихся в части сферы левее  $BC$ , уже не уравновешиваются аналогичными силами справа. Таким образом, в поверхностном слое возникает добавочное давление  $P$ , направленное внутрь газа. Поскольку давление  $P$  обусловлено силами сцепления (когезионными силами), его называют когезионным. Учет этого давления приводит к уравнению состояния следующего вида:

$$(p + P)V = E,$$

где  $p$ —внешнее давление,  $P$ —когезионное давление,  $E$ —сумма кинетических энергий молекул. Ван дер Ваальс полагал, что для газов  $p > P$ , но в жидкостях  $P > p$ . Чтобы определить  $P$ , Ван дер Ваальс рассуждал следующим образом.

Рассмотрим бесконечно низкий цилиндр на границе со стенкой. Пусть одна из молекул прилегающего к нему слоя притягивает к себе молекулы, находящиеся в цилиндрике. Если бы молекулы в этой части пространства были неподвижны, то надо было бы знать силовой закон, чтобы оценить силу притяжения, действующую на молекулу в цилиндрике, иначе говоря, на сам цилиндрик. Но если молекула движется и может находиться в любой части пространства, то указанная трудность отпадает, так как мы можем принять силу, с которой молекула действует на цилиндрик, равной среднему значению тех сил, с которыми она действует на него, занимая различные возможные положения в пространстве. Таким же рассуждением можно воспользоваться применительно ко второй молекуле, которая тоже находится в рассматриваемом слое, к третьей и т. д. Таким образом, сила притяжения, действующая на бесконечно низкий цилиндрик со стороны прилегающего к нему слоя молекул, должна быть пропорциональна плотности газа. С другой стороны, она должна быть пропорциональна плотности газа внутри цилиндрика. Таким образом, сила притяжения, действующая на молекулу цилиндрика, должна быть пропорциональна квадрату плотности газа и, значит, обратно пропорциональна удельному объему газа. Таким путем Ван дер Ваальс получил для когезионного давления величину  $P = a/V^2$ , где  $a$ —константа, называемая аттракционной постоянной и зависящая от природы газа.

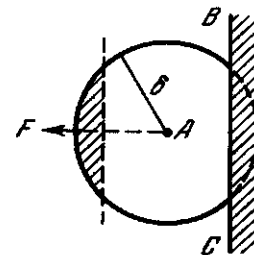


Рис. 8.4.



Оставалось учесть собственный объем молекул. Учет собственного объема молекул производился и до Ван дер Ваальса. Даниил Бернулли (1700—1782) первым предложил в уравнении состояния газа вместо объема писать  $(V-b)$ , считая, что  $b$  есть сумма собственных объемов всех молекул. До Ван дер Ваальса это считалось верным. Ван дер Ваальс же показал, что при обычных плотностях  $b$  в четыре раза больше суммы объемов всех молекул.

Ван дер Ваальс вывел следующее уравнение состояния реального газа:

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}. \quad (8.10)$$

Как видим, это уравнение при  $a=b=0$  переходит в уравнение состояния идеального газа.

Впоследствии уравнение Ван дер Ваальса выводилось многими иными способами. Однако выяснить истинный физический смысл постоянных  $a$  и  $b$  удалось только Больцману. Этот вопрос будет рассмотрен ниже.

Числовые значения  $a$  (аттракционная постоянная) и  $b$  (коволем) приведены в табл. 8.1.

Таблица 8.1

Постоянные  $a$  и  $b$  в уравнении Ван дер Ваальса

Газ	$10^3 \frac{a}{\text{мм}^2/\text{кмоль}^2}$	$10^{-3} \frac{b}{\text{м}^3/\text{кмоль}}$
Водород . . . . .	1,90	22
Гелий . . . . .	3,43	24
Водяной пар . . . . .	5,48	31
Азот . . . . .	1,36	39
Кислород . . . . .	1,37	32
Углекислый газ . . . . .	3,64	43

Уравнение Ван дер Ваальса, как мы увидим далее (см. §§ 8.5 и 19.6), пригодно не только для газообразного, но и для жидкого состояния и позволяет найти условия непрерывного перехода из одного состояния в другое.

Уравнение Ван дер Ваальса правильно передает основные закономерности поведения реальных газов, однако количественные результаты, полученные с помощью этого уравнения, не всегда достаточно удовлетворительны, особенно для жидкого состояния. Это привело к многочисленным попыткам вывести другое более точное уравнение состояния реальных газов. Теперь известно более 150 таких уравнений.

#### 8.4. Физический смысл постоянных $a$ и $b$ в уравнении Ван дер Ваальса

1. *Постоянная  $b$ .* Допустим, что силами межмолекулярного притяжения можно пренебречь. Будем рассматривать молекулы как шарики объема  $v_0$ . Центры таких молекул не могут приближаться друг к другу на расстояние, меньше удвоенного радиуса  $2r$ . Сфера, описанная удвоенным радиусом молекулы около центра молекулы, когда межмолекулярные силы отсутствуют, является сферой молекулярного действия. Объем этой сферы определяется равенством  $(4\pi/3)(2r)^3 = 8v_0$ .

Выберем внутри газа объем  $V$ , в котором находится  $N_i$  молекул. Около центров молекул опишем сферы молекулярного действия. Сумма объемов  $N_i - 1$  таких сфер выражает объем, недоступный для центра любой произвольно взятой молекулы. Он равен  $8v_0(N_i - 1)$ . Для большой совокупности молекул единицей можно пренебречь. Тогда свободный объем, в котором может находиться центр данной молекулы, можно найти, вычтя  $8v_0N_i$  из объема  $V$ , т. е.

$$V_i = V - 8v_0 \cdot N_i;$$

отсюда

$$w_i = \frac{V_i}{V} = 1 - 8v_0 \frac{N_i}{V} = 1 - 8v_0 n_i. \quad (8.11)$$

Здесь  $V_i/V$  есть доля объема, который  $N_i$  молекул могут занимать внутри газа. Она равна вероятности  $w_i$  пребывания молекулы газа вдали от стенки сосуда.

Представим себе теперь цилиндр внутри газа, радиус основания которого очень велик по сравнению с размерами молекул, а высота очень мала. Тогда объем, недоступный в этом элементе объема для центров других молекул, будет по-прежнему определяться соотношением (8.11). Но если основание этого цилиндра мысленно поместить на стенке сосуда, то недоступный в нем объем для центров других молекул будет вдвое меньше, а именно  $4v_0$ , поскольку теперь в него будут входить молекулы только с одной стороны, тогда как внутри газа они могут входить с обеих сторон.

Если число молекул газа в объеме  $V$  вблизи стенки равно  $N_s$ , то объем  $V_s$  свободного для других молекул пространства определяется равенством

$$V_s = V - 4v_0 N_s;$$

отсюда

$$w_s = \frac{V_s}{V} = 1 - 4v_0 \frac{N_s}{V} = 1 - 4v_0 n_s, \quad (8.12)$$

где  $n_s$  есть число молекул в единичном объеме пристеночного слоя газа, а  $V_s/V$  — доля свободного для других молекул объема у стенки.

Отношение  $V_s/V$  равно вероятности пребывания молекулы вблизи стенки.

Разделив (8.12) на (8.11), находим, что

$$\frac{w_s}{w_i} = \frac{1 - 4v_0 n_s}{1 - 8v_0 n_i}. \quad (8.13)$$

Отношение вероятности пребывания молекул вблизи стенки к вероятности пребывания вдали от стенки равно отношению чисел молекул в единичном объеме вблизи стенки и вдали от нее, т. е.

$$\frac{w_s}{w_i} = \frac{n_s}{n_i}. \quad (8.14)$$

Подставив (8.14) в (8.13), получим

$$\frac{n_s}{n_i} = \frac{1 - 4v_0 n_s}{1 - 8v_0 n_i}.$$

Решив это уравнение относительно  $n_s$ , находим, что

$$n_s = \frac{n_i}{1 - 4n_i v_0}. \quad (8.15)$$

Из (8.15) следует, что число молекул в единичном объеме вблизи стенки несколько больше, чем в единичном объеме вдали от стенки. Это и есть причина введения поправки  $b$  в уравнение Ван дер Ваальса.

Найдем, как величина  $b$  связана с объемом самих молекул.

Вспользуемся уравнением состояния идеального газа (1.5), подставив в него вместо  $n$  число молекул в единичном объеме в непосредственной близости от стенки  $n_s$ ; это дает нам

$$p = n_s kT,$$

или, если воспользоваться равенством (8.15),

$$p = \frac{n_i kT}{1 - 4n_i v_0}.$$

Перепишем это уравнение применительно к одному молю газа; тогда

$$p = \frac{\tilde{N} kT}{\tilde{V} - 4\tilde{N}v_0} = \frac{RT}{\tilde{V} - 4\tilde{N}v_0}, \quad (8.16)$$

где  $n_i = \tilde{N}/\tilde{V}$ .

Если сравнить (8.16) с уравнением Ван дер Ваальса (8.10), в котором величина  $a$  считается равной 0, когда силы взаимного притяжения не учитываются, то получим, что

$$b = 4\tilde{N}v_0. \quad (8.17)$$

Таким образом, постоянная  $b$  равна учетверенному собственному объему всех молекул, содержащихся в одном моле газа.

2. *Постоянная  $a$  и ван-дер-ваальсовы силы сцепления между молекулами.* Пренебрежем теперь собственным объемом молекул, но учтем силы сцепления между ними. Межмолекулярные силы сцепления имеют очень малый радиус действия, например, в случае благородных газов они убывают пропорционально  $r^7$ . В этом случае силы, действующие на каждую молекулу со стороны других молекул, в среднем взаимно уравниваются, позволяя считать, что при наличии сил сцепления внутри газа находится почти столько же молекул, как если бы силы сцепления отсутствовали.

Опишем теперь сферу молекулярного действия около центра молекулы  $A$ , расположенной у стенки на расстоянии от нее меньше радиуса  $\delta$  сферы молекулярного действия (рис. 8.5).

Как уже отмечалось несколько раньше при рассмотрении уравнения Ван дер Ваальса, в этом случае на молекулу  $A$  будет действовать внутри газа ничем не уравновешенная сила, равная сумме сил, действующих на молекулу  $A$  со стороны молекул, которые находятся в заштрихованном шаровом сегменте. Величина силы  $F$ , действующей на молекулу пристеночного слоя внутри газа, тем меньше, чем дальше находится молекула от стенки, т. е. чем больше  $x$ , а при  $x$ , равном радиусу молекулярного действия ( $x = \delta$ ), она становится равной нулю. Эта сила пропорциональна объему сегмента  $\gamma(x)$  и числу молекул  $n_s$  в единичном объеме, т. е.

$$F = \alpha n \gamma(x), \quad (8.18)$$

где  $\alpha$  — коэффициент пропорциональности.

Пристеночный слой газа, в котором на всякую молекулу действует нормальная к стенке сила, направленная внутрь газа, называется *поверхностным слоем*. Толщина поверхностного слоя газа равна радиусу сферы молекулярного действия. Силы, действующие в поверхностном слое, частично уводят молекулы из поверхностного слоя внутрь газа. Поэтому плотность газа вблизи стенки становится меньше, чем вдали от стенки. Таким образом,  $n_s < n$ . В этом и состоит причина введения поправки  $a$  в уравнение Ван дер Ваальса.

Как видим, объем молекул и силы сцепления между ними действуют на плотность газа вблизи стенки противоположным образом. Наличие у молекул собственного объема увеличивает плотность газа в поверхностном слое, а силы сцепления, наоборот, уменьшают плотность по сравнению с плотностью во внутренних слоях.

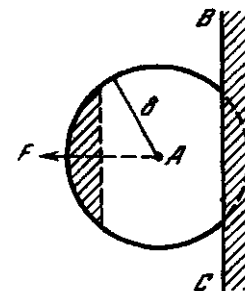


Рис. 8.5.

Рассмотрим теперь вопрос о влиянии сил сцепления на плотность газа в поверхностном слое количественно и докажем, что поправка  $\alpha$  в уравнении Ван дер Ваальса действительно обусловлена тем, что силы сцепления уменьшают плотность газа по сравнению с его плотностью вдали от стенок.

Рассуждаем так. Молекулы поверхностного слоя находятся под действием сил, направленных по нормали внутрь газа. Поэтому всякая молекула поверхностного слоя обладает потенциальной энергией, зависящей от положения молекулы. За пределами поверхностного слоя эта энергия равна нулю, тогда как в пределах поверхностного слоя она возрастает по мере приближения к его внешней границе. Будем считать, что распределение молекул в поверхностном слое газа определяется формулой Больцмана (1.49). Применительно к рассматриваемому случаю записываем эту формулу в виде

$$n_s = ne^{-\frac{\phi}{kT}}. \quad (8.19)$$

Здесь  $n$  считается равным среднему числу молекул в единичном объеме, а  $\phi$  — потенциальная энергия молекулы. Направим ось  $x$  от поверхности стенки по нормали к ней внутрь газа. При этом будем считать  $x=0$  на расстоянии от стенки, равном радиусу молекулы  $r$ , так как молекулы не могут приближаться к стенке на расстояние меньше, чем радиус молекулы  $r$ . Перемещая молекулу на расстояние  $dx$ , сила молекулярного сцепления совершает работу. При этом потенциальная энергия молекулы изменяется на величину

$$-d\phi = F dx. \quad (8.20)$$

Подставив (8.18) в (8.20), находим, что

$$-d\phi = \alpha n \gamma(x) dx. \quad (8.21)$$

Потенциальная энергия молекулы в данной точке измеряется работой перемещения молекулы из этой точки на расстояние  $x = \infty$ , где потенциальная энергия молекулы равна нулю. Найдем потенциальную энергию молекулы в точке  $x=0$ , проинтегрировав (8.21) в пределах от  $x=0$  до  $x = \infty$ . Это дает нам

$$\left. \begin{aligned} -\int_0^{\infty} d\phi &= \int_{\infty}^0 d\phi = \alpha n \int_0^{\infty} \gamma(x) dx; \\ \phi_0 - \phi_{\infty} &= \alpha n \bar{\gamma}; \quad \bar{\gamma} = \int_0^{\infty} \gamma(x) dx. \end{aligned} \right\} \quad (8.22)$$

По условию  $\phi_{\infty} = 0$ . Таким образом,

$$\phi_0 = \alpha n \bar{\gamma}. \quad (8.23)$$

Подставив (8.23) в (8.19), получим

$$n_s = ne^{-\frac{\alpha n \bar{\gamma}}{kT}}. \quad (8.24)$$

Вычислим теперь давление газа в поверхностном слое по формуле

$$p = n_s kT. \quad (8.25)$$

Подстановка (8.24) в (8.25) дает

$$p = nkTe^{-\frac{\alpha n \bar{\gamma}}{kT}}. \quad (8.26)$$

Разлагая (8.26) для больших  $kT$  в степенной ряд и пренебрегая членами второго порядка малости, получим

$$p \approx nkT - \alpha n^2 \bar{\gamma}. \quad (8.27)$$

Переписав это уравнение применительно к одному молю газа, когда

$$n = \frac{\bar{N}}{V},$$

находим, что

$$p \approx \frac{\bar{N}kT}{V} - \alpha \frac{\bar{N}^2}{V^2} \bar{\gamma},$$

или

$$p \approx \frac{RT}{V} - \frac{a\bar{N}^2}{V^2} \bar{\gamma}. \quad (8.28)$$

Сравнивая (8.28) с уравнением Ван дер Ваальса для случая, когда собственным объемом молекул можно пренебречь, мы находим, что постоянная  $a$  в уравнении Ван дер Ваальса удовлетворяет равенству

$$a = \alpha \bar{N}^2 \bar{\gamma}.$$

Можно спросить, почему при вычислении внутреннего давления, обусловленного межмолекулярным сцеплением, мы не учитывали силы притяжения между молекулами газа и стенкой? Дело в том, что, как это доказывается строгой теорией, эти силы не влияют на величину внутреннего давления газа.

### 8.5. Изотермы Ван дер Ваальса. Критическая точка

Изотермы Ван дер Ваальса для нескольких температур изображены на рис. 8.6. Асимптотами изотерм служат ось объемов и прямая  $V=b$ , параллельная оси давлений. Область объемов  $V < b$  не имеет физического смысла.

Освободившись от знаменателя в уравнении Ван дер Ваальса (8.10), расположив все члены по степеням  $V$  и разделив на  $p$ , приводим это уравнение к виду

$$V^3 - \left(b + \frac{RT}{p}\right)V^2 + \frac{a}{p}V - \frac{ab}{p} = 0. \quad (8.29)$$

Это есть кубическое уравнение относительно  $V$ . Оно имеет один или три вещественных корня. Решая его для  $T = \text{const}$  и  $p = \text{const}$ ,

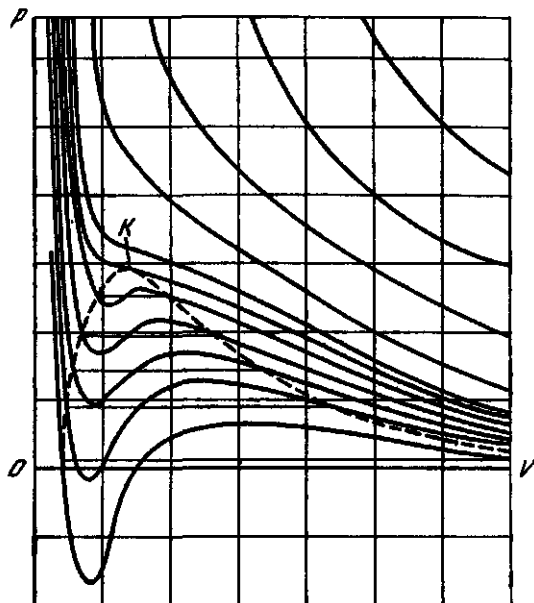


Рис. 8.6.

найдем одну или три точки пересечения изотермы с изобарой. Проведя на рис. 8.6 прямые, параллельные оси объемов, мы увидим, что изотермы, имеющие завиток, пересекаются с изобарами в трех точках или в одной, причем пересечение в трех точках происходит в области давлений  $\Delta p$  между максимумом и минимумом кривой. По мере повышения температуры область давлений  $\Delta p$  с тремя точками пересечения изотерм с изобарами постепенно сужается, а точки пересечения, приближаясь друг к другу, при некоторой критической температуре  $T_k$  сливаются в одну точку, являющуюся точкой перегиба. Эта точка ( $K$  на рис. 8.6) называется критической. Положение критической точки определяется из условия, что изобара, проходящая через нее, совпадает с касательной к изотерме в этой

точке, т. е. что

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0$$

и что эта точка является точкой перегиба, удовлетворяющей условию

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

Найдем эти производные, обозначив через  $V_k$ ,  $p_k$  и  $T_k$  соответственно критический объем, критическое давление и критическую температуру. Это дает нам

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{RT_k}{(V_k - b)^2} + \frac{2a}{V_k^3} = 0 \quad (8.30)$$

и

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = \frac{2RT_k}{(V_k - b)^3} - \frac{6a}{V_k^4} = 0. \quad (8.31)$$

Из (8.30) и (8.31) находим, что

$$V_k = 3b. \quad (8.32)$$

Подставив (8.32) в (8.30), получим

$$T_k = \frac{8a}{27Rb}. \quad (8.33)$$

Подстановка (8.33) в (8.10) дает

$$p_k = \frac{a}{27b^2}. \quad (8.34)$$

Физический смысл критической точки будет рассмотрен в главе восемнадцатой. Вопрос о том, какой физический смысл имеет пересечение изобары с изотермой в трех точках, когда, таким образом, одному и тому же давлению и одной и той же температуре соответствуют три разных объема, будет рассмотрен в главе семнадцатой. Ниже приводятся критические величины для ряда веществ.

Вещество	Температура $T_k$ , °K	Давление $p_k$ , $10^6$ н/м <sup>2</sup>	Удельный объем $V_k$ , м <sup>3</sup> /кг.моль	Вещество	Температура $T_k$ , °K	Давление $p_k$ , $10^6$ н/м <sup>2</sup>	Удельный объем $V_k$ , м <sup>3</sup> /кг.моль
H <sub>2</sub>	33	129	0,065	N <sub>2</sub>	126	341	0,090
He	5	23	0,058	O <sub>2</sub>	154	504	0,075
H <sub>2</sub> O	547	2206	0,055	CO <sub>2</sub>	304	735	0,096

### 8.6. Внутренняя энергия газа

Найдем зависимость внутренней энергии системы от объема и от температуры.

По основному уравнению термодинамики для квазистатического процесса [формула (6.48)]

$$dU = T dS - p dV,$$

где  $S$  есть функция состояния. Напишем полный дифференциал от  $S$  в функции  $V$  и  $T$ , т. е. в виде

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT. \quad (8.35)$$

Подставив (8.35) в (6.48), находим, что

$$dU = T \left[ \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT \right] - p dV. \quad (8.36)$$

По уравнению Максвелла [формула (7.21)],

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V.$$

Подставив (7.21) в (8.36) и раскрыв скобки, находим, что

$$dU = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV - p dV. \quad (8.37)$$

Но согласно (7.70),

$$T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = C_V.$$

Подстановка с учетом этого равенства в (8.37) и вынос  $dV$  за скобки дают нам

$$dU = C_V dT + \left[ T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \right] dV. \quad (8.38)$$

Это есть общее уравнение, показывающее, как изменяется внутренняя энергия системы при изменении объема и температуры.

Воспользуемся уравнением (8.38) применительно к некоторым частным случаям.

1. *Внутренняя энергия идеального газа.* По уравнению состояния идеального газа [формула (1.2)]

$$p = \frac{RT}{V}.$$

Отсюда

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V}. \quad (8.39)$$

Подставим (1.2) и (8.39) в (8.38). Тогда выражение в квадратных

скобках обращается в нуль, и мы получим для одного моля газа

$$dU = \tilde{C}_V dT. \quad (8.40)$$

Интегрируя (8.40) в пределах от  $T_1$  до  $T_2$ , найдем изменение внутренней энергии идеального газа при изменении температуры от  $T_1$  до  $T_2$  в следующем виде:

$$U_2 - U_1 = \int_{T_1}^{T_2} \tilde{C}_V dT = \tilde{C}_V (T_2 - T_1). \quad (8.41)$$

Таким образом, внутренняя энергия идеального газа есть функция только абсолютной температуры, что мы узнали еще раньше с помощью молекулярно-кинетической теории (см. § 5.3).

2. *Внутренняя энергия реального газа, подчиняющегося уравнению Ван дер Ваальса* [формула (8.10)],

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}.$$

Находим производную

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V-b}. \quad (8.42)$$

Подстановка (8.10) и (8.42) в (8.38) дает

$$dU = \tilde{C}_V dT + \frac{a}{V^2} dV. \quad (8.43)$$

Интегрируя (8.43), находим, что

$$\int_{U_1}^{U_2} dU = \int_{T_1}^{T_2} \tilde{C}_V dT + \int_{V_1}^{V_2} \frac{a}{V^2} dV.$$

Это дает следующее выражение для изменения внутренней энергии реального газа, подчиняющегося уравнению Ван дер Ваальса:

$$U_2 - U_1 = \tilde{C}_V (T_2 - T_1) - a \left( \frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right). \quad (8.44)$$

Как видим, внутренняя энергия реального газа есть функция не только температуры, но и объема.

### 8.7. Адиабатическое расширение газа

без совершения внешней работы.

Коэффициент Джоуля для газов

Возьмем сосуд с жесткими стенками, окруженный адиабатической оболочкой, и разделим его перегородкой на две части. Заполним одну из них газом, а другую оставим пустой. Удалим перегородку. Произойдет адиабатическое расширение ( $Q=0$ ), при котором газ

работы не совершает ( $A=0$ ), так как стенки сосуда остаются неподвижными. При этих условиях ( $Q=0$  и  $A=0$ ), согласно первому началу термодинамики,  $\Delta U=0$ . Таким образом, при адиабатическом расширении газа без совершения внешней работы его внутренняя энергия не изменяется. Но остается ли постоянной температура газа при его адиабатическом расширении без совершения внешней работы? Этот вопрос можно задать в иной форме: чему равен коэффициент Джоуля (джоулев коэффициент) для газов. Почему эти два вопроса эквивалентны, становится понятным из определения коэффициента Джоуля.

*Коэффициентом Джоуля* называется частная производная от температуры по объему при постоянной внутренней энергии, т. е.

$$\mu_{\text{Дж}} = \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_U. \quad (8.45)$$

Рассмотрим, какой ответ на поставленный вопрос дает молекулярно-кинетическая теория для идеального и реального газов.

$\mu_{\text{Дж}}$  для идеального газа. Внутренняя энергия идеального газа есть функция только абсолютной температуры. Следовательно, если внутренняя энергия не изменяется, то не изменяется и температура. Таким образом, коэффициент Джоуля для идеального газа должен быть равен нулю.

$\mu_{\text{Дж}}$  для реального газа. Внутренняя энергия реального газа  $U$  складывается из кинетической энергии молекул  $U_{\text{к}}$  и их потенциальной энергии  $U_{\text{п}}$ , т. е.

$$U = U_{\text{к}} + U_{\text{п}}. \quad (8.46)$$

Кинетическая энергия молекул  $U_{\text{к}}$  зависит от температуры, а потенциальная энергия  $U_{\text{п}}$  — от расстояния между ними. При расширении газа межмолекулярные расстояния увеличиваются и взаимная потенциальная энергия молекул изменяется. Из (8.46) следует, что при изменении потенциальной энергии  $U_{\text{п}}$  и при постоянной  $U$  должна изменяться также и кинетическая энергия, а следовательно, и связанная с ней температура. Будет ли температура повышаться или понижаться — это зависит от характера межмолекулярных сил. Допустим, что между молекулами одновременно действуют силы притяжения и силы отталкивания, но перевес на стороне сил притяжения. Тогда увеличение расстояний между молекулами будет сопровождаться работой против сил притяжения. Вследствие этого потенциальная энергия молекул при увеличении объема газа увеличится, подобно тому, как увеличивается взаимная потенциальная энергия камня и земли при увеличении расстояния между ними. Если энергия извне не поступает в систему ( $A=0$  и  $Q=0$ ), то увеличение потенциальной энергии молекул газа может произойти только за счет уменьшения кинетической энергии, которая пропорциональна темпе-

ратуре. Таким образом, если в газе перевес на стороне сил притяжения между молекулами, то при постоянной внутренней энергии увеличение объема газа должно сопровождаться понижением температуры и, следовательно,

$$\mu_{\text{Дж}} = \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_U < 0.$$

Допустим теперь, что при данном давлении и данной температуре перевес на стороне сил отталкивания между молекулами. Тогда при постоянной внутренней энергии увеличение объема газа будет сопровождаться уменьшением потенциальной энергии вследствие увеличения расстояния между молекулами, подобно тому, как уменьшается потенциальная энергия первоначально сжатой пружины, когда она распрямляется. Уменьшение потенциальной энергии молекул газа при постоянной внутренней энергии должно сопровождаться увеличением их кинетической энергии, а следовательно, и повышением температуры. Таким образом, если в газе преобладают межмолекулярные силы отталкивания, то

$$\mu_{\text{Дж}} = \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_U > 0.$$

Итак, согласно кинетической теории, при адиабатическом расширении реального газа без совершения внешней работы, или, иначе, при расширении реального газа при постоянной внутренней энергии можно ожидать как понижения температуры, так и ее повышения в зависимости от того, на стороне каких межмолекулярных сил перевес — сил притяжения или сил отталкивания. Если преобладают силы притяжения, то коэффициент Джоуля  $\mu_{\text{Дж}} < 0$ , если преобладают силы отталкивания, то  $\mu_{\text{Дж}} > 0$ . При отсутствии межмолекулярных сил или при равенстве сил притяжения и отталкивания  $\mu_{\text{Дж}} = 0$ .

*Термодинамический расчет коэффициента Джоуля.* Нужно найти  $\mu_{\text{Дж}} = \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_U$ . Перепишем уравнение (8.38)

$$dU = \tilde{C}_V dT + \left[ T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] dV.$$

При  $U = \text{const}$   $dU = 0$ . При этом условии (8.38) можно написать в виде

$$-\tilde{C}_V dT = \left[ T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] dV \quad (\text{при } U = \text{const});$$

отсюда

$$\mu_{\text{Дж}} = \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_U = -\frac{1}{\tilde{C}_V} \left[ T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right]. \quad (8.47)$$

Это выражение можно упростить. Напишем полный дифференциал  $U(T, V)$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV. \quad (8.48)$$

Сопоставление (8.48) с (8.38) показывает, что

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p. \quad (8.49)$$

Подстановка (8.49) в (8.47) дает нам

$$\mu_{дж} = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = -\frac{1}{\tilde{C}_V} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T. \quad (8.50)$$

Это — важное уравнение, показывающее, что коэффициент Джоуля при изотермическом увеличении объема есть величина, пропорциональная изменению внутренней энергии.

Воспользовавшись выражением (8.50), найдем коэффициент Джоуля для газа, подчиняющегося уравнению Ван дер Ваальса. Согласно (8.43), для газов Ван дер Ваальса

$$dU = \tilde{C}_V dT + \frac{a}{V^2} dV.$$

При  $T = \text{const}$

$$dU_T = + \frac{a}{V^2} (dV)_T.$$

Отсюда

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{a}{V^2}. \quad (8.51)$$

Подставив (8.51) в (8.50), находим, что

$$\mu_{дж} = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = -\frac{a}{\tilde{C}_V V^2}. \quad (8.52)$$

Найдем изменение температуры при адиабатическом увеличении объема одного моля газа от  $V_1$  до  $V_2$ . Согласно (8.52),

$$dT = -\frac{a}{\tilde{C}_V V^2} dV.$$

Интегрируя в пределах от  $V_1$  до  $V_2$ , получим

$$T_2 - T_1 = \frac{a}{\tilde{C}_V} \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}\right). \quad (8.53)$$

### 8.8. Опыт Джоуля

Первая попытка обнаружить изменение температуры при адиабатическом расширении газа без совершения внешней работы принадлежит Гей-Люссаку (1803). Джоуль повторил опыт Гей-Люссака

в 1843 году. Прибор Джоуля схематически изображен на рис. 8.7. Баллон  $A$  емкостью 2,5 л наполнен воздухом под давлением 22 атм. Из баллона  $B$  также емкостью 2,5 л воздух откачан. Баллоны соединены трубкой с краном  $T$ . Весь прибор помещен в водяной калориметр. Если открыть кран  $T$ , газ расширится и заполнит весь объем системы.

Может показаться, что в указанном опыте не соблюдено условие, чтобы газ не совершал внешней работы, потому что после того как некоторая часть газа перейдет из  $A$  в  $B$ , газ, перетекающий из  $A$  в  $B$ , будет совершать работу над газом, вошедшим в  $B$ . Однако это работа одной части термодинамической системы над другой, а не работа газа над средой. Таким образом, в данном опыте действительно внешняя работа не совершается.

Джоуль, произведя опыт, не обнаружил никакого изменения температуры воды в калориметре и газа в баллонах. Чтобы выяснить, почему это произошло, решим такую задачу. Какого изменения температуры можно было бы ожидать, если бы опыт производился с углекислым газом и если бы этот газ подчинялся уравнению Ван дер Ваальса? Пусть начальный объем газа  $V_1 = 2 \text{ м}^3/\text{кмоль}$ , а конечный  $V_2 = 4 \text{ м}^3/\text{кмоль}$ . Постоянная  $a$  в уравнении Ван дер Ваальса для углекислого газа равна  $3,64 \cdot 10^5 \text{ нм}^4/\text{кмоль}^2$ . Молярная теплоемкость углекислого газа  $\tilde{C}_V = 28,7 \cdot 10^3 \text{ дж/кмоль} \cdot \text{град}$ . Подставив эти числа в (8.53), находим, что

$$T_2 - T_1 = \frac{3,64 \cdot 10^5 \text{ нм}^4/\text{кмоль}^2}{28,7 \text{ кдж/кмоль} \cdot \text{град}} \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{2}\right) \text{ кмоль/м}^3 = -3^\circ.$$

Таким образом, в этом опыте надо ожидать, согласно теории, понижения температуры на  $3^\circ$ . Почему же Джоуль не обнаружил никакого изменения температуры? Может быть, не были соблюдены условия  $A=0$  и  $Q=0$ ? Если бы работа  $A$  была больше нуля, то понижение температуры было бы значительно больше вычисленного. Значит, причина малого понижения температуры не в том, что работа не равна нулю. Остается предположить, что в опыте Джоуля  $Q$  не равнялось нулю, т. е. что процесс не был строго адиабатическим. Это так и есть. Джоуль окружал прибор водой. Не лучше ли было бы окружить его пухом или поместить в вакуум? Оказывается, что это мало помогло бы, так как газ, с которым производится опыт, непосредственно соприкасается со стенками сосуда, а при понижении температуры газа происходит теплообмен газа

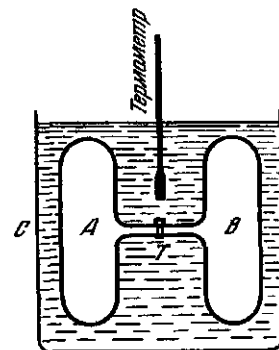


Рис. 8.7.

с сосудом. А так как теплоемкость вещества сосуда и воды в опыте Джоуля была приблизительно в 1000 раз больше теплоемкости газа, то, когда после расширения газа восстанавливалось состояние теплового равновесия, температура газа становилась почти такой же, как и до расширения. Таким образом, причиной ничтожно малого изменения температуры в опыте Джоуля была большая теплоемкость системы.

### 8.9. Изотермический метод измерения коэффициента Джоуля

Этот метод основан на использовании уравнения (8.50), гласящего, что

$$\mu_{Дж} = -\frac{1}{\bar{c}_V} \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = -\frac{1}{\bar{c}_V} \left( \frac{\partial U}{\partial p} \right)_T \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T.$$

Он состоит в измерении  $\left( \frac{\partial U}{\partial p} \right)_T$ , т. е. изменения внутренней энергии при изотермическом расширении газа, когда происходит тепло-

обмен между газом и средой и совершается внешняя работа.

Схематически прибор, на котором производились измерения (в 1932 г.), изображен на рис. 8.8. В баллоне находится  $\nu$  молей газа под давлением  $p$ . Газ вытекает из баллона в атмосферу, проходя по спиральной трубке. Температура газа поддерживается постоянной при помощи электрической печи. Газ получает теплоту в количестве  $Q$ . Работа, совершенная газом, равна  $A = p_0 (\nu \bar{V}_0 - V_n)$ , где  $p_0$  — атмосферное давление,  $\bar{V}_0$  — мольный объем газа при температуре и давлении окружающей среды,  $V_n$  — объем баллона.

Согласно первому началу термодинамики, изменение внутренней энергии в этом опыте

$$\bar{U}(p, T) - \bar{U}(p_0, T) = \frac{A - Q}{\nu},$$

где  $\bar{U}(p, T)$  — внутренняя энергия одного моля газа при давлении  $p$  и температуре  $T$ ,  $\bar{U}(p_0, T)$  — внутренняя энергия одного моля газа при давлении  $p_0$  и температуре  $T$ .

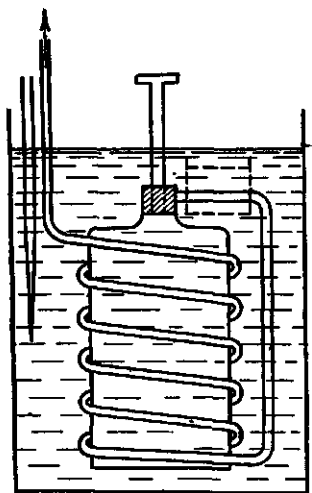


Рис. 8.8.

Результаты измерений для воздуха представлены на рис. 8.9. Тангенс угла наклона кривой равен  $\left( \frac{\partial U}{\partial p} \right)_T = f(T)$ . Полученное из графика значение  $f(T)$  подставляется в формулу (8.50). Подобного рода исследования показывают, что ни при каких давлениях и температурах  $\mu_{Дж}$  для газов не меньше нуля. В 1963 году было теоретически показано, что если и существует отрицательный коэффициент Джоуля для газов, то только при очень высоких температурах, в 10—40 раз превышающих критическую.

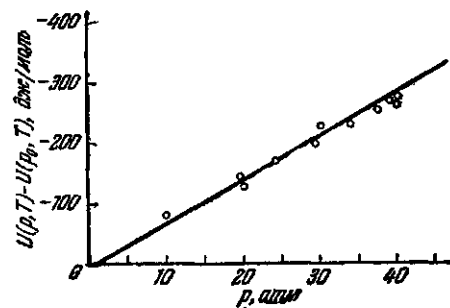


Рис. 8.9.

### 8.10. Эффект Джоуля — Томсона. Коэффициент Джоуля — Томсона

Джоуль и Томсон—Кельвин в 1852—1862 годах выполнили ряд опытов с прохождением газа (воздуха, углекислого газа) через пористую перегородку в адиабатических условиях. Схема одной из более поздних установок (в 1916 г.), изготовленной по типу установки Джоуля—Томсона, изображена на рис. 8.10. Исследуемый газ сжимают при помощи насоса до давления  $p_1$ . Газ протекает между двойными стенками стального цилиндра и попадает в нижнюю часть помещенного внутри него деревянного цилиндра, отделенного от стального воздушной прослойкой. Далее газ под давлением  $p_1$  проталкивается через пористую перегородку  $D$  из спрессованной ваты или шелка. Давление газа по другую сторону перегородки поддерживается постоянным и равным  $p_2 (< p_1)$ . После прохождения газа через пористую перегородку температура изменяется (повышается или понижается в зависимости от природы газа и условий опыта). Например, если разность давлений по обе стороны перегородки равна 1 атм, а  $p_1 = 12$  атм, то температура азота понижается приблизительно на  $0,25^\circ$ , температура углекислого газа — на  $5,4^\circ$ , а температура водорода повышается приблизительно на  $0,025^\circ$ .

Явление изменения температуры газа при проталкивании его через пористую перегородку называется *эффектом Джоуля—Томсона*, или *дроссельным эффектом*. Проталкивание газа через пористую перегородку (или через капилляр) называется *дросселированием*.

Надо различать адиабатический и изотермический дрессельные эффекты Джоуля—Томсона. Рассмотрим адиабатический эффект.



Возьмем хорошо изолированную в тепловом отношении трубку (рис. 8.11). Поместим в нее пористую перегородку, а справа и слева от нее поршни, на которые будем производить давление  $p_1$  слева и  $p_2$  справа, поддерживая их постоянными. Допустим, что сначала поршень 1 находится на расстоянии  $l_1$  от перегородки, а поршень 2 прилегает к ней вплотную. Допустим далее, что поршни могут

перемещаться без трения и что нагреванием газа от трения при прохождении через пористую перегородку можно пренебречь из-за малости.

Так как  $p_1 = \text{const}$ , при перемещении поршня 1 газ будет вытесняться из  $A$ , проходить через пористую перегородку и отодвигать поршень 2. Допустим, что когда поршень 1 придет в соприкосновение с пористой перегородкой, поршень 2 отодвинется от

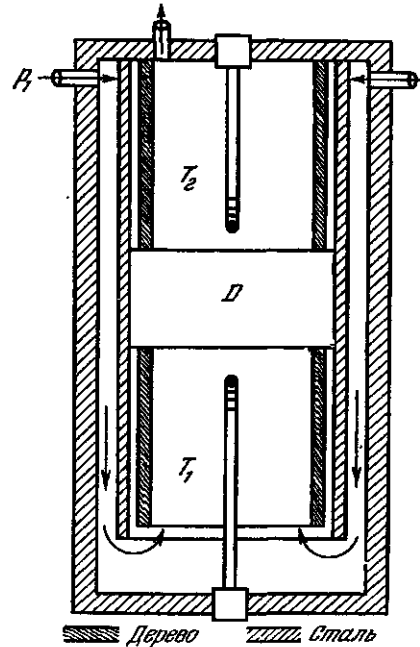


Рис. 8.10.

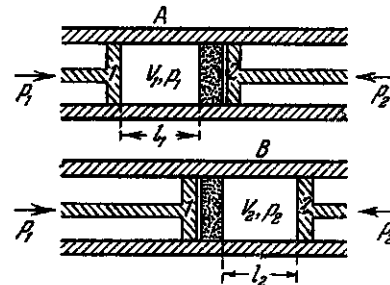


Рис. 8.11.

нее на расстояние  $l_2$ , причем давление газа в  $B$  будет постоянно равно  $p_2$ . Таким образом, газ, занимавший слева от перегородки объем  $l_1 S$  (где  $S$  — площадь поршня), займет справа от нее объем  $l_2 S$ . Определим работу, совершенную над газом внешней силой, по формуле

$$A = p_1 l_1 S = p_1 V_1.$$

Работа, совершенная газом при перемещении поршня 2, определится равенством

$$A_2 = p_2 l_2 S = p_2 V_2.$$

Таким образом, газу через работу будет передана энергия

$$A = A_1 - A_2 = p_1 V_1 - p_2 V_2. \quad (8.54)$$

Согласно первому началу термодинамики,

$$\Delta U = -A + Q.$$

По условию  $Q = 0$ ; следовательно,

$$\Delta U = -A. \quad (8.55)$$

Из (8.54) и (8.55) имеем

$$p_1 V_1 - p_2 V_2 = U_2 - U_1, \quad (8.56)$$

или

$$p_1 V_1 + U_1 = p_2 V_2 + U_2,$$

или, согласно (7.23),

$$H_1 = H_2, \quad \text{т. е.} \quad \Delta H = 0. \quad (8.57)$$

Таким образом, экспериментальным условием опыта Джоуля — Томсона является постоянство энтальпии, а не постоянство внутренней энергии, как это было в опыте Джоуля с адиабатическим расширением газа в пустоту.

*Коэффициент Джоуля — Томсона.* Коэффициентом Джоуля — Томсона называется частная производная от температуры по давлению при постоянной энтальпии  $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$ .

Найдем выражение для коэффициента Джоуля — Томсона. По условию [формула (8.57)]

$$dH = 0.$$

Но согласно (7.24),

$$dH = T dS + V dp.$$

Напишем дифференциал  $S$  при независимых переменных  $T$  и  $p$ , т. е. в виде

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp. \quad (8.58)$$

Подставив (8.58) в (7.24), находим, что

$$dH = T \left[ \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp \right] + V dp. \quad (8.59)$$

Но, согласно (7.72),

$$T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \tilde{C}_p.$$

По уравнению Максвелла [формула (7.35)],

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

Подставив (7.72) и (7.35) в (8.59), получим

$$dH = \bar{C}_p dT + \left[ V - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dp. \quad (8.60)$$

В опыте Джоуля—Томсона  $dH = 0$ . При этом условии из (8.60) получаем выражение для коэффициента Джоуля—Томсона в следующем виде:

$$\mu_{\text{Дж-Т}} = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = -\frac{1}{\bar{C}_p} \left[ V - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right], \quad (8.61)$$

или

$$\mu_{\text{Дж-Т}} = -\frac{V}{\bar{C}_p} \left[ 1 - T \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] = -\frac{V}{\bar{C}_p} [1 - \gamma T],$$

где  $\gamma = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$  есть изобарический коэффициент теплового расширения. Выражение (8.61) можно упростить. Действительно, напишем полный дифференциал функции  $H(p, T)$  в виде

$$dH = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp. \quad (8.62)$$

Сопоставление (8.62) с (8.60) показывает, что

$$V - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T. \quad (8.63)$$

Подставив (8.63) в (8.61), находим, что

$$\mu_{\text{Дж-Т}} = -\frac{1}{\bar{C}_p} \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T. \quad (8.64)$$

Уравнением (8.64) можно воспользоваться для экспериментального определения  $\mu_{\text{Дж-Т}}$  по методу изотермического дросселирования. Этим способом были найдены коэффициенты Джоуля—Томсона для азота, водорода, паров воды, углекислого газа и т. д.

### 8.11. Точка инверсии эффекта Джоуля—Томсона

Представим себе, что мы произвели серию адиабатических опытов Джоуля—Томсона с одним и тем же газом при одном и том же начальном давлении  $p_1$  и при одной и той же начальной температуре  $T$ , но при разных давлениях по другую сторону перегородки, равных соответственно  $p_2, p_3, p_4, \dots$ , меньших чем  $p_1$ . Тогда этим давлениям будут соответствовать температуры  $T_2, T_3, T_4, \dots$ , а в координатной системе  $p, T$  точки с координатами  $p_2$  и  $T_2, p_3$  и  $T_3, p_4$  и  $T_4, \dots$  (рис. 8.12) улягутся на одну и ту же кривую, соответствующую некоторому постоянному значению энтальпии  $H = \text{const}$ . Эту кривую мы называем изоэнтальпийной кри-

вой. На рис. 8.12 изоэнтальпийная кривая имеет максимум. Координаты максимума определяют начальные условия  $T_i$  и  $p_i$ , при которых коэффициент Джоуля—Томсона  $\mu_{\text{Дж-Т}}$  равен нулю. Точка на диаграмме рис. 8.12 с координатами  $T_i$  и  $p_i$  называется точкой инверсии эффекта Джоуля—Томсона. Температуру инверсии  $T_i$  можно найти, приравняв нулю выражение (8.61); это дает равенство

$$0 = -\frac{V}{\bar{C}_p} [1 - \gamma T_i],$$

из которого следует, что

$$T_i = \frac{1}{\gamma}.$$

Таким образом, температура инверсии обратно пропорциональна температурному коэффициенту расширения.

На рис. 8.13 приведено семейство энтальпийных кривых реального газа (азота) для разных значений энтальпии  $H$ . Как видим, для некоторых значений энтальпии изоэнтальпийные кривые не имеют максимума и, следовательно, точки инверсии эффекта Джоуля—Томсона. Линия  $BIC$ , соединяющая точки инверсии, называется кривой инверсии эффекта Джоуля—Томсона. Этой кривой определяются те начальные условия (значения  $p$  и  $T$ ), при которых коэффициент Джоуля—Томсона равен нулю (нет ни нагревания, ни охлаждения). Всякий газ имеет свою кривую инверсии. Все точки, лежащие на рис. 8.13 влево от кривой инверсии, определяют те начальные состояния, при которых коэффициент Джоуля—Томсона положителен

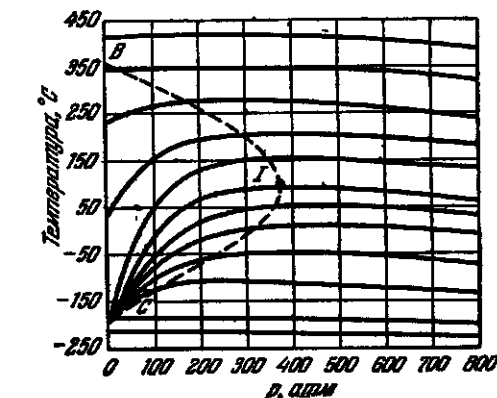


Рис. 8.13.

(охлаждение), а точки, расположенные вправо от этой кривой—те начальные состояния, когда эффект отрицателен (нагревание). Знак эффекта Джоуля—Томсона определяется начальным состоянием газа при изменении давления только на небольшую величину. Если же при прохождении газа через пористую перегородку

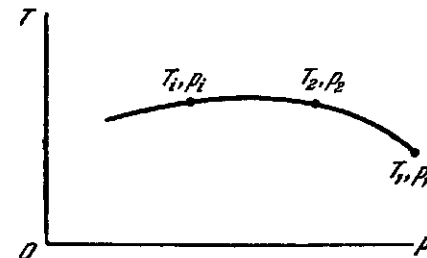


Рис. 8.12

(дросселировании) давление изменяется значительно, например от 200 до 1 атм, то изменение температуры в опыте Джоуля—Томсона зависит не только от начального, но и от конечного состояний и определяется интегралом

$$\Delta T = \int_{p_1}^{p_2} \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H dp.$$

### 8.12. Вычисление коэффициентов Джоуля—Томсона

1.  $\mu_{Дж-Т}$  для идеального газа. Для идеального газа

$$V = \frac{RT}{p} \quad (8.65)$$

и

$$\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{p}. \quad (8.66)$$

Если подставить (8.65) и (8.66) в (8.61), то получим  $\mu_{Дж-Т} = 0$ . Таким образом, для идеального газа коэффициент Джоуля—Томсона равен нулю.

2. Коэффициент Джоуля—Томсона для газа, подчиняющегося уравнению Ван дер Ваальса. Воспользуемся формулой (8.61)

$$\mu_{Дж-Т} = -\frac{V}{C_p} [1 - \gamma T].$$

Затем напишем уравнение Ван дер Ваальса [формула (8.10)]

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}.$$

Дифференцируя (8.10) и полагая, что  $dp = 0$ , получим

$$0 = \frac{dT}{V-b} - \left( \frac{T}{(V-b)^2} - \frac{2a}{RV^3} \right) dV;$$

отсюда

$$\gamma = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{V-b}{VT - \frac{2a}{R} \left( \frac{V-b}{V} \right)^2}. \quad (8.67)$$

Подставляем (8.67) в (8.61). Сохраняя первые степени  $a$  и  $b$  и считая, что  $V \gg b$  и  $RTV \gg a$ , находим, что

$$\mu_{Дж-Т} = \frac{\frac{2a}{TR} - b}{C_p}. \quad (8.68)$$

Из (8.68) следует, что коэффициент Джоуля—Томсона для реального газа может быть положительным, отрицательным или

равным нулю в зависимости от температуры и от соотношения между постоянными  $a$  и  $b$ . Если  $b \rightarrow 0$ , то  $\mu_{Дж-Т} > 0$ . Если  $a \rightarrow 0$ , то  $\mu_{Дж-Т} < 0$ .

Из (8.68) можно найти температуру инверсии для газа, подчиняющегося уравнению Ван дер Ваальса, положив  $\mu_{Дж-Т}$  равным нулю; это дает нам

$$T_i = \frac{2a}{Rb}. \quad (8.69)$$

Эффект Джоуля—Томсона является наиболее чувствительным способом обнаружения отклонения свойств реального газа от идеального.

Измеряя эффект Джоуля—Томсона, можно обнаружить отклонения от законов идеального газа уже при точности измерений  $\pm 1\%$ , тогда как для обнаружения отклонений от идеального газа путем построения изотерм нужна точность измерения порядка  $\pm 1\%$ !

Кроме того, из измерений эффекта Джоуля—Томсона можно непосредственно найти закон межмолекулярного взаимодействия.

Эффект Джоуля—Томсона имеет не только теоретическое, но и практическое значение. Например, на этом эффекте основано устройство машин для ожижения газов, причем для построения таких машин с оптимальным выходом жидкости необходимо знать кривую инверсии ожижаемого газа.

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВНЕШНЕЙ ФОРМЫ КРИСТАЛЛОВ И ПРОСТРАНСТВЕННЫЕ РЕШЕТКИ

Твердые тела в природе имеют в большинстве случаев кристаллическое строение. Таковы металлы, кремнезем и глинозем, граниты, базальты, пески, известняки, доломиты, гипс, каменная соль, полевые шпаты и т. д. Кристаллическое строение имеют вещества, находящиеся в растениях. Это — белки, каротин, шавелоокислый кальций и пр.

В современной технике кристаллы широко используются в радиотехнике, электронике, автоматике, телемеханике, технике ультразвука, спектроскопии, оптике и т. п.

Народнохозяйственное значение кристаллических тел чрезвычайно велико. Поэтому изучение строения и свойств, образования и роста кристаллов — одна из важнейших задач современной физики.

Однако мы не можем удовлетвориться природными свойствами кристаллических тел — нам нужно иметь кристаллические тела с теми или другими наперед заданными свойствами в зависимости от области применения этих тел. Теперь уже выращиваются искусственные кристаллы корунда, кварца и алмаза, которые находят разнообразное техническое применение. В лабораториях в наши дни получают новые минералы, которые не встречаются в природе, например коэсит, имеющий тот же химический состав, что и кварц, но большую плотность, или боразон (нитрид бора), близкий по свойствам к алмазу.

Чтобы управлять свойствами кристаллов, чтобы искусственно изготовлять новые кристаллические тела, надо знать законы, которым эти тела подчиняются.

Кристаллы состоят из частиц (атомов, ионов, молекул и т. д.), но они имеют такие свойства, каких нет у отдельной частицы.

«Несомненно, — писал академик С. И. Вавилов, — кристалл нельзя рассматривать как простую сумму молекул, из которых он построен. Он ведет себя как особого рода гигантская молекула, как целый спаянный коллектив... Перед нами наиболее глубокий пример диалектического закона перехода в новое качество в результате количественных изменений»<sup>1)</sup>.

Существенной особенностью расположения частиц в кристаллах является периодическая повторяемость одинаковых частиц, из которых кристалл построен. Эта закономерность в размещении частиц в кристалле выражается с помощью пространственной решетки.

Вследствие упорядоченного размещения частиц кристаллы приобретают такие свойства, каких нет у некристаллических тел. Одним из таких свойств является плоскогранность и постоянство углов между гранями монокристаллов. Эта особенность кристаллических тел сразу бросается в глаза, благодаря чему внешняя форма кристаллов была изучена гораздо раньше, чем их внутренняя структура. Даже само слово «кристалл» употреблялось древними греками на первых порах как название горного хрусталя, который часто встречается в природе в виде тел правильной формы. И теперь, когда мы говорим о кристалле, у нас возникает образ тела, которое имеет правильную форму — куба, октаэдра, призмы и т. п., а не представление об упорядоченном размещении частиц, хотя именно упорядоченность в размещении частиц есть основное свойство кристаллов.

Важнейшими особенностями кристаллов, обусловленными закономерным размещением частиц, являются *анизотропия* и *симметрия их физических свойств*. Этими свойствами обладают монокристаллы. *Монокристаллами* называются одиночные кристаллы. Однако в природе и технике кристаллические вещества чаще всего встречаются в виде огромной совокупности связанных друг с другом беспорядочно ориентированных монокристаллов. Такие вещества называются *поликристаллическими*.

### 9.1. Закономерности внешней формы кристаллов

Следствием закономерного размещения частиц в кристаллах является их правильная внешняя форма. Это подтверждается следующими опытами.

У монокристалла какой-нибудь соли, например медного купороса, отбивают углы, взвешивают его и помещают в насыщенный раствор той же соли. Если закрыть сосуд крышкой, чтобы жидкость не испарялась, и поддерживать температуру раствора постоянной, то помещенный в раствор кристаллик не будет ни расти, ни растворяться. Если через большой промежуток времени вынуть кристаллик из раствора и снова его взвесить, то окажется, что вес его не изменился. Однако если мы обратим внимание на форму кристаллика, то вместо испорченного нами кристаллика с отбитыми углами, снова будем иметь кристаллик правильной формы. Отсюда можно сделать два вывода. Во-первых, равновесие кристаллика с насыщенным раствором было динамическим — одни

<sup>1)</sup> С. И. Вавилов, «Природа», № 5, 1941, стр. 9.

молекулы соли переходили с поверхности кристаллика в раствор, а другие уходили из раствора и осаждались на кристаллике, причем числа тех и других были одинаковыми. Во-вторых, — и это для нас в настоящей главе самое важное — молекулы, которые осаждались на кристаллике, размещались на нем таким образом, чтобы кристаллик принял правильную форму.

Еще нагляднее такой опыт. Если выточить из кристаллика каменной соли шар и выдержать его некоторое время при температуре на несколько градусов ниже точки плавления, то на шаре появятся крохотные площадки граней, которые, постепенно расширяясь, превратят наш шар в куб. Этот процесс происходит без притока строительных элементов извне и не сопровождается изменением объема. Рассмотренный опыт был проведен *П. Т. Лукирским*, который дал ему такое объяснение: ионы натрия и ионы хлора движутся по поверхности шара, оставляя одни места и закрепляясь на других, в результате чего они в конце концов образуют кристалл правильной формы.

Существенными особенностями внешней формы кристалла являются следующие: наличие плоских граней, прямолинейность ребер и постоянство углов между соответствующими гранями, а также между соответствующими ребрами кристалла.

Закон постоянства углов впервые был сформулирован *Стено*: у различных кристаллов одного и того же вещества величина и форма граней, их взаимные расстояния и число могут изменяться, но углы между соответствующими гранями при этом остаются постоянными.

Современники *Стено* не обратили большого внимания на сделанное им открытие, скоро забыв его. Почти через 100 лет, а именно в 1763 году, *М. В. Ломоносов* в «Трактате о слоях земных» снова, независимо от *Стено*, установил закон постоянства углов. *Ромэ де Лиль* вновь открыл этот закон, независимо от *Стено* и *М. В. Ломоносова*, и подтвердил его точными кристаллографическими измерениями.

*Стено* открыл закон постоянства углов на кристаллах двух минералов — кварца и гематита. *Ромэ де Лиль* описал около 500 кристаллов. Однако *Ромэ де Лиль* был просто наблюдателем фактов и избегал, в противоположность *М. В. Ломоносову*, гипотез и обобщений. Располагая гораздо меньшим экспериментальным материалом, *М. В. Ломоносов* пришел к очень важному выводу, что правильная внешняя форма кристаллов связана с закономерным размещением частиц, образующих кристалл.

Учение *Ломоносова* о наличии тесной связи между внешней формой кристаллов и их внутренним строением было гениальной догадкой, которую потом обосновал *Е. С. Федоров* — основоположник кристаллохимического анализа, позволяющего определять по

внешней форме кристалла его химический состав. *А. В. Шубников*, развивая идеи *Федорова*, впервые четко сформулировал существование тесной связи между химическим составом кристалла и его симметрией.

Следует отметить, что кристаллы приобретают правильную форму только при условии свободного роста, поскольку внешние воздействия могут ее исказить. Внешними воздействиями, мешающими кристаллам принимать правильную форму в процессе роста, являются неравномерность распределения температуры, неодинаковость концентрации вещества в различных местах раствора, примеси посторонних веществ, механические препятствия и т. п. В результате одни грани могут развиваться больше, другие — меньше, чем нужно для того, чтобы кристалл принял правильную форму.

Пусть не подумает читатель, что, с тех пор как появилась возможность изучать внутреннюю структуру кристаллов, учение о внешней форме (морфология) кристаллов уже не имеет существенного значения. Как раз наоборот, в наши дни морфология кристаллов имеет первостепенное значение для проблемы роста кристаллов и тесно связанных с нею физики и химии твердого тела.

## 9.2. Двухмерная решетка. Пространственная решетка

Наглядное представление о том, что такое двухмерная решетка, можно получить с помощью куска обоев или пестрой материи.

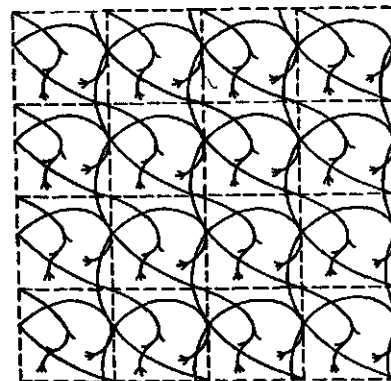


Рис. 9.1.

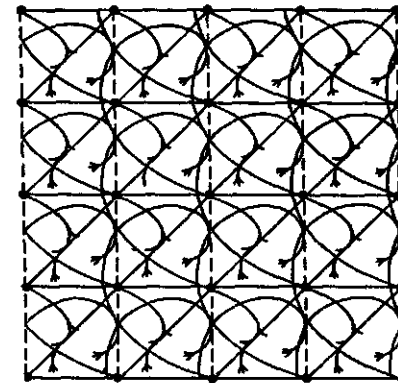


Рис. 9.2.

Рассмотрим, например, узор, изображенный на рис. 9.1. Художник, приступая к составлению узора, прежде всего нанес на бумагу

карандашом сетку из квадратов и в каждом квадрате поместил один и тот же узор. Сетка сыграла вспомогательную роль. Художник сотрет ее по окончании работы. Как теперь выделить из рисунка мотив, повторением которого можно получить весь узор? Такую задачу решает, например, вязальщица кружев, когда хочет снять образец понравившегося ей кружева. Возможно, что мы сразу догадаемся, что сетка художника состояла из квадратов. Но задача будет решена и в том случае, если мы построим сетку из параллелограммов, в каждый из которых будет входить одинаковый узор (рис. 9.2). При этом оказывается, что можно брать все более косые параллелограммы, и все же периодическим построением узора, входящего в каждый из них, можно построить

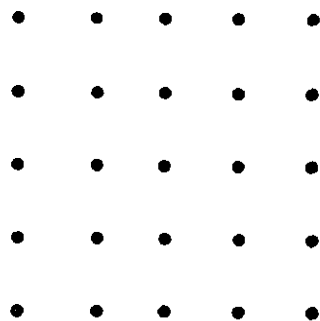


Рис. 9.3.

закономерным образом расположенных точек, находящихся на определенных расстояниях друг от друга (рис. 9.3).

*Совокупность точек, расположенных на бесконечной плоскости так, что около каждой точки все прочие точки расположены совершенно одинаково, называется двумерной решеткой.*

Двумерная решетка — вот что является основной характеристикой, позволяющей выделить из рисунка обоев мотив, повторением которого получается весь узор. Этой решеткой определяется и форма возможных для данного рисунка параллелограммов повторяемости.

Теперь по аналогии можно дать определение понятию «пространственная решетка», которое применяется к распределению точек в пространстве.

*Пространственная решетка есть бесконечная совокупность точек, расположенных в пространстве таким образом, что около каждой точки все прочие точки размещены совершенно одинаково.*

весь узор. Отсюда следует, что в самом узоре содержится какая-то характеристика, которой определяются и сама возможность построения рисунка путем многократного повторения одного и того же мотива, и размеры, и форма возможных в данном случае параллелограммов повторяемости. Мы легко найдем эту характеристику, если поставим точки в углах нарисованных нами сеток (рис. 9.2) и сотрем линии, оставив только точки. Тогда, независимо от формы параллелограммов повторяемости, у нас получится одна и та же совокупность

### 9.3. Построение и описание решеток

Сначала посмотрим, как построить и описать двумерную решетку. На рис. 9.4 изображена двумерная решетка общего вида. Через точки решетки проведены две системы параллельных линий. При их пересечении образуются одинаковые параллелограммы. Это — параллелограммы повторяемости. Каждый из них мы называем также элементарным параллелограммом, или элементарной ячейкой двумерной решетки.

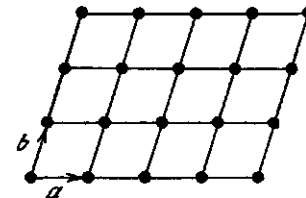


Рис. 9.4.

Форму и размеры элементарного параллелограмма двумерной решетки можно описать с помощью двух векторов  $a$  и  $b$ , исходящих из одной точки. Эти векторы мы называем *параметрами решетки*, или *векторами основных трансляций*.

Если известен элементарный параллелограмм, то его бесконечным параллельным переносом (трансляцией) можно построить всю решетку. Можно, однако, не пользоваться элементарным параллелограммом и построить все точки решетки путем переноса (трансляции) данной *точки*, определяемого вектором

$$T = n_1 a + n_2 b,$$

где  $n_1, n_2$  — целые числа, а  $a$  и  $b$  — параметры решетки. Придавая  $n_1$  и  $n_2$  всевозможные целочисленные значения, можно построить всю решетку.

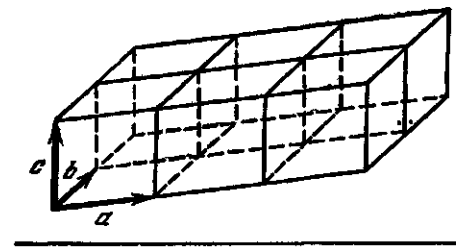


Рис. 9.5.

Этот способ построения решетки из одной точки по заданным векторам основных трансляций называется «размножением» точек из одной точки. Решетки, получаемые из одной точки с помощью трансляций, называются *трансляционными*, или *решетками Бравэ*.

Аналогичным способом можно построить пространственную решетку Бравэ с помощью трансляций точки, определяемых вектором

$$T = n_1 a + n_2 b + n_3 c,$$

где  $n_1, n_2, n_3$  — целые числа,  $a, b, c$  — векторы основных трансляций. Построенный на векторах  $a, b, c$  параллелепипед является элементарным параллелепипедом (рис. 9.5).

#### 9.4. Пространственная решетка и кристаллическая структура

Рассмотрим, какие сведения дает нам пространственная решетка и чем отличается пространственная решетка от кристаллической структуры. Эти вопросы мы рассмотрим на примере двумерного кристалла и двумерной решетки.

В качестве двумерного кристалла (двумерной кристаллической структуры) мы воспользуемся гранью кристалла NaCl. Строительными частицами такого кристалла являются ионы натрия и ионы хлора. На рис. 9.6, а ионы натрия изображены светлыми кружками,

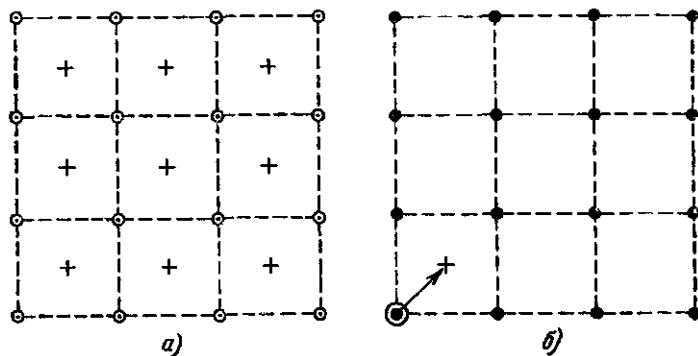


Рис. 9.6.

а ионы хлора крестиками. Решетка этого двумерного кристалла изображена точками, поставленными внутри кружков, а на рис. 9.6, б просто точками. Для удобства точки соединены линиями. Период решетки равен кратчайшему расстоянию между двумя одинаковыми частицами, например ионами натрия. По двум взаимно перпендикулярным направлениям периоды в данном случае одинаковы  $a = b$ , т. е. решетка квадратная.

Чтобы уяснить себе свойства решетки, перенесем ее на лист прозрачной бумаги. Эту решетку мы будем называть подвижной. Если положить подвижную решетку на двумерный кристалл и совместить какие-нибудь две точки этой подвижной решетки с одинаковыми частицами, например, с ионами натрия, то все точки (узлы) решетки также совпадут с ионами натрия. Но если передвинуть решетку параллельно самой себе в новое положение и совместить один из узлов решетки с ионом хлора, то все узлы решетки совпадут с ионами хлора. Если же при параллельном переносе совместить узел решетки с точкой кристалла, которая делит расстояние между двумя ближайшими друг к другу ионами

натрия и хлора в отношении, например 1:3, то все остальные узлы также совпадут с эквивалентными точками, делящими в отношении 1:3 расстояния между соседними ионами натрия и хлора.

Таким образом, если плоскую решетку, соответствующую структуре данного двумерного кристалла, перемещать по его поверхности параллельно самой себе, то узлы решетки будут указывать эквивалентные точки кристалла. То же справедливо и для пространственной решетки. С помощью пространственной решетки можно находить эквивалентные точки кристаллической структуры.

Одну и ту же решетку, как будет показано далее, могут иметь разные кристаллические структуры, например медь и алмаз. Поэтому для описания кристаллической структуры недостаточно указать тип пространственной решетки. Необходимо также указать способ размещения частиц, составляющих кристалл. Это можно сделать двумя способами.

1. Указать форму элементарной ячейки и размещение (координаты) частиц в ней. Путем трансляции этой ячейки, заполненной частицами, получается вся кристаллическая структура.

2. Указать тип пространственной решетки и ее базис. Базисом кристаллической структуры мы называем совокупность частиц, связанных с каждым узлом решетки и ориентированных относительно узлов совершенно одинаково. Например, базис решетки двумерной кристаллической структуры, представленной на рис. 9.6, а, составляют ион натрия и ион хлора, расположенные друг от друга на концах вектора, длина которого равна половине диагонали квадратной ячейки решетки (рис. 9.6, б). Если такую совокупность частиц связать с каждым узлом решетки так, чтобы ион натрия совпал с узлом, а ион хлора с центром ячейки, то получится вся кристаллическая структура.

#### 9.5. Операции симметрии и элементы симметрии. Точечная группа

Симметрия тела (молекулы, группы молекул, решетки кристаллической структуры) узнается с помощью операций симметрии.

*Операцией симметрии* называется такое преобразование, производимое с каждой точкой тела, в результате которого тело возвращается в исходное положение.

Для решеток одной из важнейших операций симметрии является трансляция. Трансляция решетки, как уже указывалось, состоит в перемещении решетки по направлениям основных векторов на расстояния, кратные длинам основных векторов  $a$ ,  $b$  для двумерной решетки или  $a$ ,  $b$ ,  $c$  для трехмерной.

Из других операций симметрии для двумерной решетки мы назовем: 1) зеркальное отражение относительно прямой линии и 2) поворот около оси.

Вспомогательные средства, с помощью которых осуществляются операции симметрии, называются *элементами симметрии*. Элементом симметрии зеркального отражения является линия зеркального отражения.

Представление о линии зеркального отражения дает рис. 9.7.  $AB$  есть линия зеркального отражения. Точки, лежащие ниже  $AB$ , можно рассматривать как зеркальное изображение относительно  $AB$  точек, которые лежат выше  $AB$ . Наоборот, точки, расположенные выше  $AB$ , совпадают с зеркальным изображением точек, которые находятся ниже  $AB$ . Итак, для каждой точки  $P$ , находящейся по



Рис. 9.7.

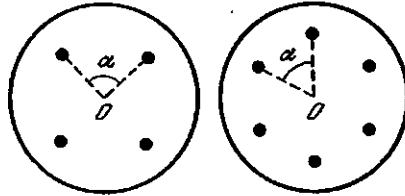


Рис. 9.8.

одну сторону линии зеркального отражения  $AB$ , имеется соответствующая точка  $P'$  по другую сторону  $AB$ , расположенная таким образом, что зеркальное изображение точки  $P$  относительно  $AB$  совпадает с точкой  $P'$ , и наоборот.

**Поворот около оси.** Если на кружках бумаги нанести точки, как показано на рис. 9.8, то каждый из кружков можно повернуть около оси, проходящей через центр кружков перпендикулярно к ним, на некоторый угол  $\alpha$ , причем новое положение точек нельзя будет отличить от начального, если около точек не поставить заранее каких-либо пометок. В этом случае говорят, что при повороте около оси на угол  $\alpha$  фигура совмещается сама с собою. Углы  $\alpha$  на рисунках разные, но во всех случаях они равны  $2\pi/n$ , где  $n$  — целое число, зависящее от расположения точек.

Ось, около которой надо вращать фигуру, чтобы привести ее в совмещение с ней самой, называется поворотной осью, а число  $n$  определяет кратность оси. При  $n = 3$  ось называют трехкратной, при  $n = 4$  — четырехкратной и т. д. Для конечных фигур  $n$  может быть любым целым числом. Например, можно расположить точки в вершинах правильного семиугольника или одиннадцатиугольника. Тогда система будет иметь поворотную ось с кратностью 7 или 11. Но для совокупности точек, образующих решетку (двухмерную или

трехмерную), кратность поворотной оси может быть только 1, 2, 3, 4, 6 в зависимости от типа решетки. Это может быть математически доказано из условия, что решетка должна оставаться неизменной как при поворотах около оси, так и при трансляции.

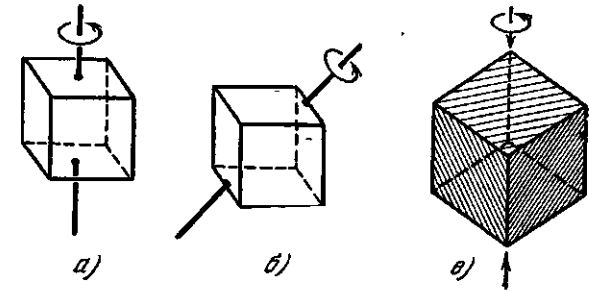


Рис. 9.9.

Важнейшими операциями симметрии для точек пространственной решетки и для ее элементарных ячеек являются: 1) вращение около оси, 2) зеркальное отражение в плоскости, 3) инверсия.

В виде примера выполним операции симметрии на кубической элементарной ячейке: поворот около оси и отражение в плоскости.

**Поворот около оси.** При вращении около оси, проходящей через середины двух противоположных граней (рис. 9.9, а), кубик за один оборот 4 раза займет положение, которое нельзя отличить от начального, если не поставить на одной из граней какой-либо пометки. Найденная таким способом ось симметрии является поворотной осью симметрии четвертого порядка. Соединив попарно середины противоположных граней куба, найдем три поворотные оси симметрии четвертого порядка.

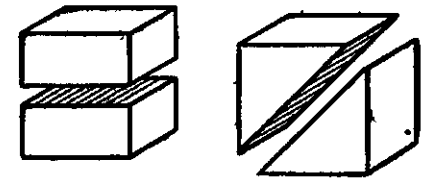


Рис. 9.10.

Если вращать куб около линии, которая проходит через середины двух параллельных ребер, не лежащих на одной грани (рис. 9.9, б), то найдем за один оборот два совмещения. Это — ось второго порядка. Всего у куба 12 ребер. Следовательно, осей симметрии второго порядка у куба 6.

Прямая, проходящая через вершины пространственных углов, которые лежат на противоположных концах одной и той же пространственной диагонали куба, является осью симметрии третьего порядка (рис. 9.9, в). Всего у куба 4 оси симметрии третьего порядка.



**Отражение в плоскости.** На рис. 9.10 показаны способы, которыми можно распилить кубик пополам так, чтобы одна из половинок, приложенная поверхностью распила к зеркалу, создавала вместе со своим зеркальным изображением впечатление целого

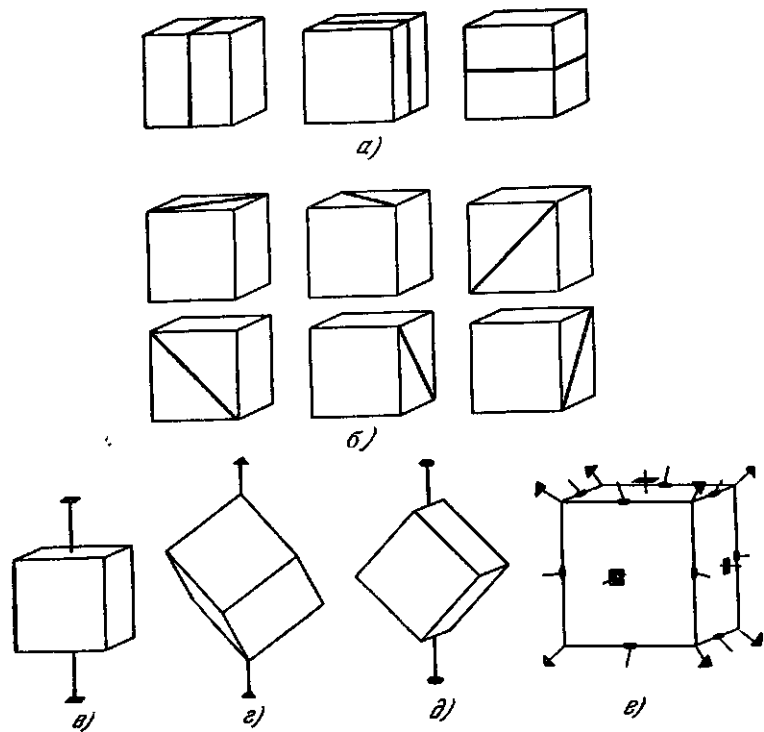


Рис. 9.11.

кубика. Показанные на рисунке плоскости распила являются плоскостями симметрии куба. Деление фигуры на части какой-то плоскостью и получение зеркального изображения—все это, конечно, делается мысленно. Всего у куба 9 плоскостей симметрии.

Рассмотрим еще одно симметрическое преобразование—инверсию в точке и соответствующий ему элемент симметрии—центр симметрии.

**Инверсия.** Представим себе, что в центре куба помещено крохотное плоское зеркальце. При любом положении зеркальца изображение точки куба, лежащей на перпендикуляре к нему, будет совпадать с точкой куба, находящейся на том же перпендикуляре

по другую сторону зеркальца. Таким образом, поворачивая зеркальце во всевозможные положения, можно с его помощью произ-

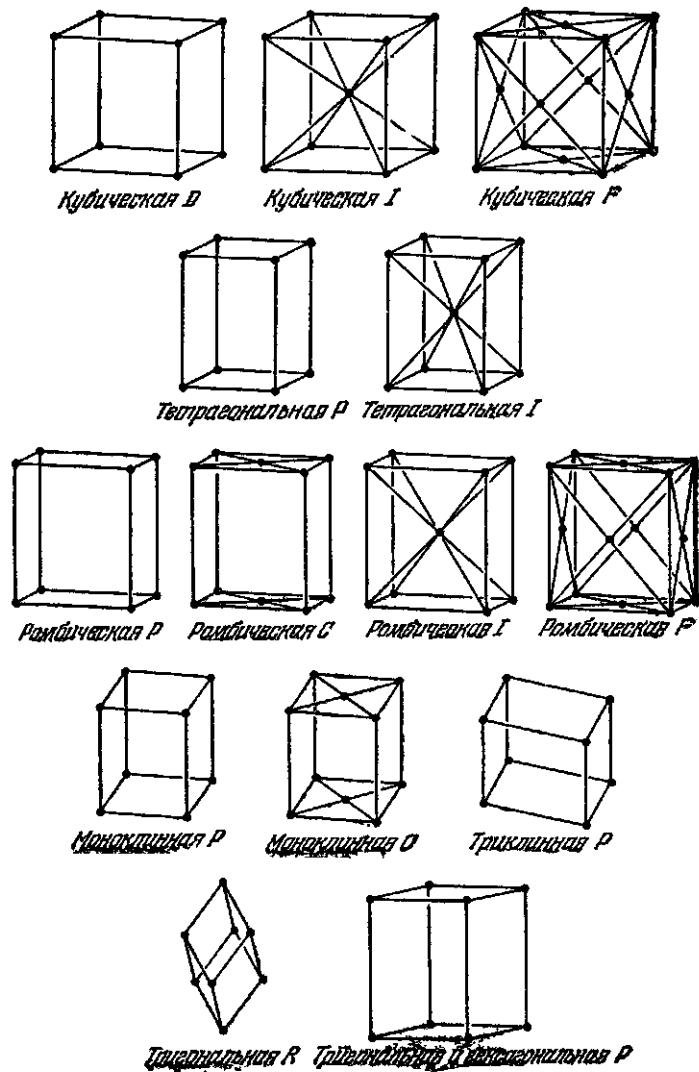


Рис. 9.12.

вести симметрическое преобразование куба. Это преобразование называется **инверсией**, а соответствующий ему элемент симметрии—**центром симметрии**. Фигура имеет центр симметрии, если

существует точка, обладающая тем свойством, что любая прямая, проведенная через эту точку, пересекает фигуру в двух равноудаленных от нее точках. Например, куб имеет центр симметрии, а трехгранная пирамида его не имеет.

**Точечная группа.** Совокупность симметрических преобразований, производимых с любой точкой тела, в результате каждой из которых тело (молекула, группа атомов, кристаллическая структура) возвращается в исходное положение, называется точечной группой.

В виде примера на рис. 9.11 представлена совокупность элементов симметрии куба (эта совокупность является точечной группой куба):  $a$ —плоскости симметрии, параллельные граням,  $b$ —диагональные плоскости симметрии,  $c$ —ось четвертого порядка,  $d$ —ось третьего порядка,  $e$ —тринадцать осей симметрии куба.

### 9.6. Классификация пространственных решеток Бравэ

Применив операции симметрии (поворот около оси, отражение в плоскости) по отношению к точкам пространственной решетки, можно математически доказать, что существует всего 14 типов пространственных решеток Бравэ, различающихся по виду симметрии. Эти решетки представлены на рис. 9.12 при помощи схем их элементарных ячеек. Символ  $P$  обозначает—примитивная,  $I$ —объемноцентрированная,  $F$ —гранецентрированная,  $C$ —базоцентрированная.

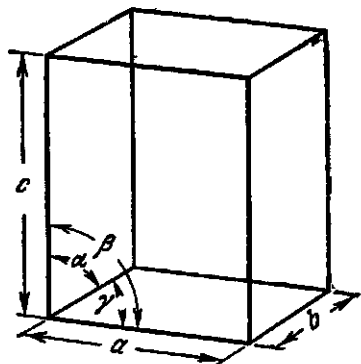


Рис. 9.13.

Для описания элементарных ячеек и расположения в них точек решетки или частиц в кристаллической структуре пользуются кристаллографическими осями координат. Эти оси проводятся параллельно ребрам элементарной ячейки, причем начало координат обычно выбирают в нижнем левом углу передней грани элементарной ячейки.

Кристаллографические системы характеризуются величинами углов между осями  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  (осевые углы) и величинами единиц измерения длин вдоль этих осей (осевые единицы). Осевые единицы обозначаются  $a$ ,  $b$ ,  $c$ . При этом  $a$  есть длина ребра элементарной ячейки вдоль оси  $x$ ,  $b$ —вдоль оси  $y$ ,  $c$ —вдоль оси  $z$ . Расположение кристаллографических осей, осевые единицы и осевые углы показаны на рис. 9.13.

В кристаллографии пользуются семью кристаллографическими системами: триклинная, моноклинная, ромбическая, тетрагональная, кубическая, тригональная, гексагональная. Характеристики элементарных ячеек этих систем и распределение четырнадцати решеток Бравэ по семи системам приведены в табл. 9.1.

Таблица 9.1

14 решеток Бравэ и характеристики соответствующих элементарных ячеек

Кристаллографическая система	Число решеток в системе	Символ решетки	Характеристика элементарной ячейки	Осевые единицы и осевые углы
Триклинная	1	$P$	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	$a, b, c$ $\alpha, \beta, \gamma$
Моноклинная	2	$P$ $C$	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90 \neq \beta$	$a, b, c$ $\beta$
Ромбическая	4	$P$ $C$ $I$ $F$	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a, b, c$
Тетрагональная	2	$P$ $I$	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a, c$
Кубическая	3	$P$ $I$ $F$	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a$
Тригональная	1	$R$	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma$ $\angle 120^\circ, \neq 90^\circ$	$a$ $a$
Гексагональная	1	$P$	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	$a, c$

### 9.7. Индексы кристаллографических плоскостей и индексы направлений

Кроме плоскостей, образующих элементарную ячейку, можно провести через точки решетки множество других плоскостей. Для описания расположения какой-либо из этих плоскостей пользуются отрезками, отсекаемыми на осях координат, или индексами Миллера.

Отсекаемые отрезки, которыми характеризуется положение кристаллографической плоскости, отсчитываются от начала системы координат до точек пересечения этой плоскости с каждой из осей координат. Отрезки измеряются в осевых единицах  $a$ ,  $b$ ,  $c$ . Например, если плоскость пересекает ось  $x$  на расстоянии, равном  $1/2 a$ , то отрезок, отсекаемый на оси  $x$ , считается равным  $1/2$ . Если плоскость отсекает на оси  $y$  отрезок, равный  $1/2 b$ , то также говорят, что отрезок на оси  $y$  равен  $1/2$ . Если плоскость параллельна какой-либо

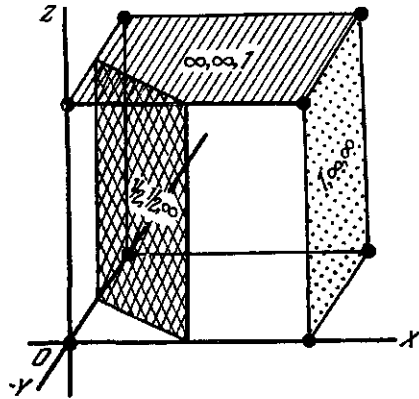


Рис. 9.14.

оси, например оси  $z$ , то отсекаемый отрезок считается равным  $\infty$ . На рис. 9.14 плоскость, показанная двойной штриховкой, обозначается с помощью отсекаемых отрезков  $1/2, 1/2, \infty$ ; плоскость, покрытая на том же рисунке одинарной штриховкой, обозначается с помощью отсекаемых отрезков  $\infty, \infty, 1$ ; плоскость, усеянная рядом точек, характеризуется отсекаемыми отрезками  $1, \infty, \infty$ .

Индексы Миллера вводятся следующим образом. Пусть кристаллографическая плоскость отсекает на осях координат отрезки  $m, n, p$ . Тогда уравнение этой плоскости в отрезках запишется так:

$$\frac{x}{m} + \frac{y}{n} + \frac{z}{p} = 1.$$

Если привести все члены уравнения к общему знаменателю и освободиться от него, то уравнение плоскости приводится к общему виду

$$hx + ky + lz = D.$$

Коэффициенты при  $x$ ,  $y$  и  $z$  в этом уравнении кристаллографической плоскости называются *индексами Миллера*, а плоскость с помощью индексов Миллера обозначается  $(hkl)$ .

*Пример.* Пусть отсекаемые плоскостью отрезки на осях  $x$ ,  $y$ ,  $z$  равны соответственно 3, 2, 1. Тогда уравнение плоскости в отрезках запишется в следующем виде:

$$\frac{x}{3} + \frac{y}{2} + \frac{z}{1} = 1.$$

После приведения к общему знаменателю получим

$$2x + 3y + 6z = 6.$$

Для плоскости индексы Миллера запишутся в виде

$$h=2, k=3, l=6.$$

Плоскость же в этих индексах обозначается  $(236)$ .

Параллельные друг другу плоскости, для которых отсекаемые отрезки равны 1, 2, 3 и 2, 4, 6, а также 3, 6, 9 и т. д., обозначаются одними и теми же индексами Миллера  $(123)$ .

К этому же семейству параллельных плоскостей относятся и плоскости с индексами Миллера  $(\bar{1}23)$ , так как перемена всех индексов на обратные соответствует просто переносу начала координат.

Рассмотрим еще понятие об эквивалентных плоскостях на примере кубической решетки. Эквивалентными в кристаллографическом и в физическом смысле являются, например, грани куба с индексами  $(100)$ ,  $(010)$ ,  $(001)$ . Кристаллографическая эквивалентность проявляется в том, что все плоскости с индексами  $(100)$  при повороте около оси  $z$  на  $90^\circ$  совмещаются с плоскостями  $(010)$ , а при повороте около оси  $y$  плоскости  $(100)$  совмещаются с плоскостями  $(001)$ .

Для обозначения семейства эквивалентных плоскостей пользуются фигурными скобками. Пример  $\{100\}$  представляет семейство плоскостей  $(100)$ ,  $(010)$ ,  $(001)$ . Само собой разумеется, что к этому же семейству плоскостей относятся и плоскости  $(\bar{1}00)$ ,  $(0\bar{1}0)$ ,  $(00\bar{1})$ .

Таким образом, индексы Миллера имеют то преимущество перед отсекаемыми отрезками, что с их помощью записывается не одна какая-либо плоскость, а совокупность параллельных, а также эквивалентных плоскостей, т. е. плоскостей, хотя и по-другому ориентированных, но совпадающих по кристаллографическому и физическому значению.

*Индексы направления.* Если какое-либо направление в пространственной решетке или кристаллической структуре указано данным вектором, то всякий вектор, параллельный данному, будет указывать в том же направлении. На практике удобно для указания направления воспользоваться вектором, проходящим через начало координат. Так как положение прямой линии в пространстве вполне определяется двумя точками, то, если заранее условиться, что прямая проходит через начало координат, для определения положения прямой в пространстве достаточно указать только координаты одной точки. Такой точкой является ближайшая к началу координат точка решетки, лежащая на данной прямой. Координаты этой точки, выраженные в осевых единицах  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и заключенные в квадратные скобки, и являются индексами направления. Например, символ  $[111]$  указывает направление диагонали куба. У куба имеется три пространственные диагонали. По условиям симметрии все эти направления являются эквивалентными. Совокупность эквивалентных направлений принято изображать заключением соответствующих индексов направления в ломаные скобки  $\langle 111 \rangle$ .

### 9.8. Плотность упаковки точек решетки на кристаллографических плоскостях

На рис. 9.15, *a* показано расположение точек на плоскости (001) простой кубической решетки. Кратчайшее расстояние между точками равно периоду решетки  $a$ . Так же размещены точки на плоскостях (010) и (100). Проведем через точки решетки семейство плоскостей, параллельных оси  $z$ , например плоскости с индексами (120). Линии

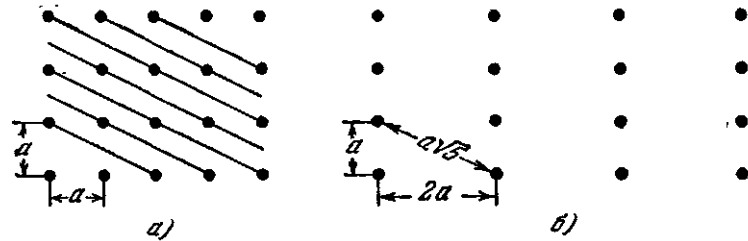


Рис. 9.15.

пересечения этих плоскостей с плоскостью, проходящей через оси  $x$  и  $y$ , представлены на рис. 9.15, *a*. Расстояния между точками решетки вдоль указанных линий равны  $a\sqrt{5}$ . В направлении оси  $z$  расстояния между точками, расположенными на плоскостях (120), равны  $a$  (рис. 9.15, *b*). При сопоставлении рис. 9.15, *a* с рис. 9.15, *b* видим, что число точек на единичной площади (120) меньше, чем на единичной площади (001). Число точек на единичной площади называют плотностью размещения точек. Таким образом, плотность размещения точек на плоскости (120) меньше, чем на плоскости (001).

Теперь найдем, как плотность размещения точек на кристаллографической плоскости связана с расстоянием между соседними плоскостями данного семейства кристаллографических плоскостей. Выделим на одной из этих плоскостей единичную площадку и построим на ней прямой цилиндр, высота которого равна единице. Все точки решетки, входящие в этот цилиндр, будут лежать на плоскостях, пересекающих цилиндр. Если расстояние между соседними плоскостями есть  $d$ , то цилиндр будут пересекать  $1/d$  плоскостей. Если на единичную площадку этих плоскостей приходится  $n$  точек, то число  $N$  точек в единичном объеме выразится равенством

$$\frac{1}{d} n = N. \quad (9.1)$$

Так как  $N$  для данной решетки есть величина постоянная, то из равенства (9.1) следует, что чем больше  $n$ , тем больше  $d$ . Иными

словами, чем больше плотность точек на кристаллографической плоскости, тем больше расстояние между соседними плоскостями данного семейства. Оказывается, что плотноупакованными плоскостями являются плоскости с малыми индексами, но не обязательно с наименьшими. Например, в простой кубической решетке наиболее плотноупакованными плоскостями являются плоскости {100}, менее плотно {110}, еще менее {120}, {320} и т. д. Но в кубической объемноцентрированной решетке наиболее плотную упаковку точек имеют плоскости {110}, а не {100}, а в гранецентрированной решетке наиболее плотноупакованными плоскостями являются плоскости {111}.

### 9.9. Определение числа точек, которые входят в одну ячейку решетки. Выбор элементарной ячейки

Соотношение между числом точек в решетке и числом ячеек, иначе говоря, число точек, которое приходится на одну ячейку, можно найти по способу, сущность которого мы рассмотрим на примере плоской решетки.

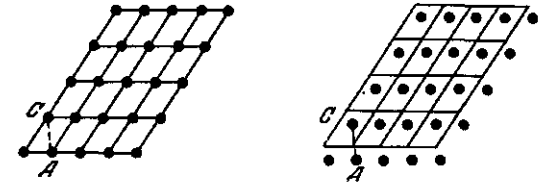


Рис. 9.16.

Допустим, что точки решетки размещены в углах параллелограммов (рис. 9.16). Сколько точек приходится на одну ячейку решетки? Чтобы ответить на этот вопрос, достаточно, оставив точки неподвижными, сдвинуть решетку, состоящую из параллелограммов, на малое расстояние в направлении диагонали параллелограмма  $AC$ . Как видим, в каждой ячейке оказалось по одной точке. Аналогично для определения числа точек в одной ячейке пространственной решетки достаточно, оставив точки на месте, сдвинуть решетку из параллелепипедов в направлении пространственной диагонали параллелепипеда повторяемости на такое расстояние, чтобы ни одной точки не осталось в его поверхности, и сосчитать число точек, которые оказались внутри него.

Применим этот способ к решетке, элементарная ячейка которой выбрана в виде объемноцентрированного куба (рис. 9.17). Оставив точки решетки неподвижными и передвинув решетку из кубов в направлении диагонали, которая соединяет точки 1 и 7, на такое

расстояние, чтобы ни одной точки не осталось на поверхности куба, найдем, что внутрь куба попадут две точки, в данном случае седьмая и девятая.

Таким же способом найдем, что на одну ячейку, имеющую вид гранцентрированного куба, приходится четыре точки решетки.

По числу точек в ячейке решетки делятся на примитивные и сложные. Решетка называется примитивной, если на одну ячейку приходится одна точка. Решетка называется сложной, если на одну ячейку решетки приходится несколько точек.

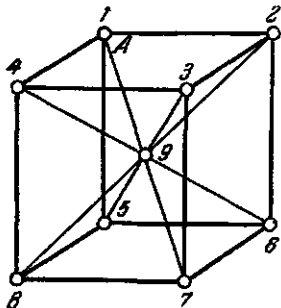


Рис. 9.17.

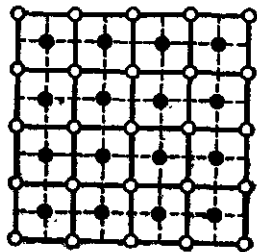


Рис. 9.18.

Сложную решетку можно представить в виде нескольких простых, вдвинутых одна в другую. Например, размещение частиц на рис. 9.18 можно описать или с помощью сложной решетки, когда параллелограмм повторяемости есть квадрат, в вершинах которого лежат светлые кружочки, а в центре черные, или с помощью двух простых, в узлах одной из которых лежат светлые кружочки, а в узлах другой черные. Элементарные ячейки первой из них показаны сплошными линиями, а второй — пунктирными.

Теперь надо ответить на вопросы: чем определяется выбор формы и размеров элементарной ячейки?

Форма элементарной ячейки определяется из условия, чтобы симметрия ячейки была не ниже симметрии кристаллической структуры, а размер ячейки выбирается наименьшим из тех, при которых это условие удовлетворяется. Поясним это примером. Рассмотрим размещение частиц на плоскости, показанное на рис. 9.19. Если выбрать ячейку не в виде квадрата  $ABCD$ , а в виде косоугольного параллелограмма  $KLMN$ , то симметрия ячейки была бы ниже симметрии размещения частиц. Достаточно указать, что у косоугольных параллелограммов нет оси симметрии четвертого порядка, которую имеет размещение частиц на рисунке. Симметрия квадратов со сторонами вдвое, втрое и т. д. больше, чем у  $ABCD$ , такая же, но в качестве элементарной ячейки выбирается квадрат  $ABCD$  как наименьший.

Условием соответствия между симметрией элементарной ячейки и симметрией кристаллической структуры объясняется также, почему пользуются сложными решетками, а не примитивными в тех случаях, когда можно было бы воспользоваться примитивной решеткой. На-

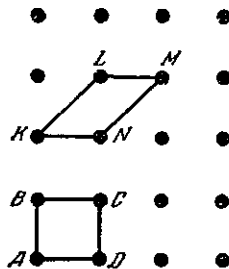


Рис. 9.19.

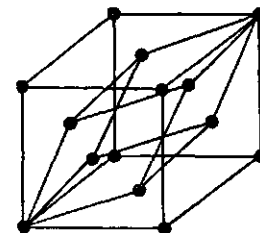


Рис. 9.20.

пример, если бы для размещения одинаковых частиц, которое описывается с помощью гранцентрированной кубической решетки, выбрать в качестве элементарной ячейки наклонный параллелепипед, показанный на рис. 9.20 (что соответствует примитивной решетке), то симметрия этих параллелепипедов была бы ниже симметрии кристаллической структуры.

### 9.10. Вычисление периода решетки

Если решетка данной кристаллической структуры известна, то период ее можно вычислить по известному молекулярному и удельному весам.

В виде примера вычислим период решетки для кристалла NaCl. Строительными элементами кристалла NaCl являются ионы ( $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$ ). На рис. 9.21 показана одна ячейка этой решетки. Она имеет форму куба. Задача состоит в том, чтобы вычислить ребро этого куба.

Вычисление можно выполнить таким простым способом. Период решетки равен расстоянию между двумя одноименными ближайшими друг к другу ионами, например ионами натрия (светлые кружки на рисунке).

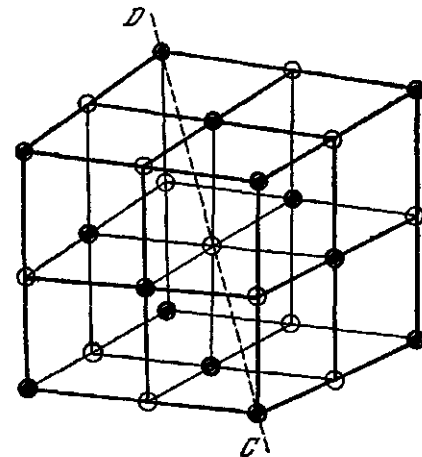


Рис. 9.21.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА  
КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ТЕЛ

Сначала найдем число молекул, которое приходится на одну элементарную ячейку NaCl. Всего в кубе 12 ионов натрия и 12 ионов хлора. Если сдвинуть решетку на небольшое расстояние в направлении пространственной диагонали  $CD$ , то из куба выйдут все ионы  $Na^+$  и  $Cl^-$ , которые находились на нижней, передней и правой боковой гранях, всего 8  $Na^+$  и 8  $Cl^-$ , и войдут в куб оставшиеся 4  $Na^+$  и 4  $Cl^-$ , что соответствует четырем молекулам NaCl. Таким образом, на одну элементарную ячейку структуры NaCl приходится всего 4 молекулы NaCl.

Число молекул в одном моле равно числу Авогадро  $\tilde{N}$ . На один элементарный куб NaCl приходится 4 молекулы NaCl. Следовательно, число элементарных кубов, приходящихся на один моль NaCl, в 4 раза меньше  $\tilde{N}$ , т. е. равно  $\frac{\tilde{N}}{4}$ . Объем элементарного куба с ребром  $a$  равен  $a^3$ . Поэтому на один моль кристалла NaCl приходится объем

$$\tilde{V} = a^3 \frac{\tilde{N}}{4}. \quad (9.2)$$

С другой стороны, объем одного моля можно найти, разделив массу моля на плотность, т. е. в виде

$$\tilde{V} = \frac{\tilde{M}}{\rho}. \quad (9.3)$$

Сопоставление (9.2) с (9.3) дает нам

$$a^3 \frac{\tilde{N}}{\rho} = \frac{\tilde{M}}{\rho}; \quad (9.4)$$

отсюда

$$a = \sqrt[3]{\frac{4\tilde{M}}{\rho\tilde{N}}}. \quad (9.5)$$

Подставив соответствующие числа, находим, что

$$a = \sqrt[3]{\frac{4 \cdot 58,45 \frac{\text{кг}}{\text{кмоль}}}{2,17 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{кмоль}}}} = 5,64 \cdot 10^{-10} \text{ м} = 5,64 \text{ \AA}.$$

Итак, период повторяемости пространственной решетки NaCl равен 5,64 Å.

10.1. Классификация кристаллов по роду частиц,  
из которых построен кристалл

По роду частиц, из которых построен кристалл, и по характеру сил взаимодействия между частицами все кристаллы можно подразделить на 4 группы: 1) ионные, 2) атомные, 3) металлические и 4) молекулярные.

1. *Ионные кристаллы.* Строительными частицами ионных кристаллов являются противоположно заряженные ионы. Взаимное притяжение между ними создает ионную связь. Типичными ионными кристаллами являются NaCl, CsCl и CaF<sub>2</sub> (полевой шпат). К ионным кристаллам относятся также некоторые интерметаллические соединения, например AuZn, MgAg и CdAg. Ионные кристаллы слабо расширяются при нагревании и имеют высокую точку плавления, что свидетельствует о большой прочности ионной связи. Чем больше заряд иона, тем выше температура плавления ионного кристалла. Например, NaCl плавится при температуре около 800° С, а температура плавления CaO достигает 2570° С. Ионные кристаллы обычно не проводят электричества, так как у них электроны прочно удерживаются на орбитах отдельных ионов. Однако при нагревании ионные кристаллы становятся проводниками с ионной электропроводностью. Например, если кристалл NaCl зажать между двумя электродами, ввести в нагревательную печь и соединить электроды с источником постоянного тока, то при температурах 500—550° С ионы Na<sup>+</sup> начнут двигаться к катоду, образуя при известных условиях быстро разрастающиеся фиолетовые нити металлического натрия.

2. *Атомные кристаллы* образуются атомами, которые связаны друг с другом гомеополлярными (ковалентными) связями, образуящиеся благодаря тому, что у двух или нескольких соседних атомов создаются обобществленные («коллективизированные») электроны. Атомным кристаллом является, например, алмаз. Атомные кристаллы, подобно ионным, электричества тоже не проводят и, в отличие от ионных, остаются непроводниками не только при высоких температурах, но и даже в расплаве.

3. *Металлы* представляют собой положительные ионы, окруженные средой хаотически перемещающихся свободных электронов.

Таким образом, металл можно упрощенно представлять себе как ионный «каркас», погруженный в «электронный газ».

Металлы отличаются от других кристаллических тел хорошей теплопроводностью и электропроводностью, оптической непрозрачностью и сильной отражательной способностью.

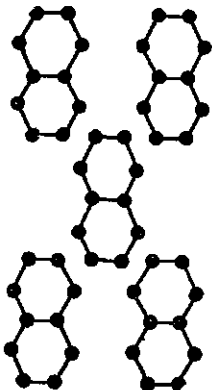


Рис. 10.1.

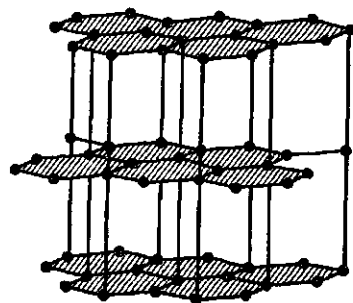


Рис. 10.2.

4. *Молекулярные кристаллы* образуются молекулами, связанными друг с другом силами взаимодействия между молекулярными диполями, которое называется *ван-дер-ваальсовым*. Как пример молекулярного кристалла назовем нафталин (рис. 10.1) или газы  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$  и  $\text{N}_2$  в отвержденном состоянии. Низкая точка плавления, мягкость, сильная сжимаемость и большой тепловой коэффициент расширения свидетельствует о том, что связь этого вида очень слаба.

В некоторых твердых телах может одновременно существовать несколько видов связи. Примером тому служит слоистая структура графита (рис. 10.2). Плоские слои связаны друг с другом ван-дер-ваальсовыми силами. В пределах слоя три валентных электрона всякого атома углерода образуют гомеополлярную связь с соседними атомами углерода, а четвертый электрон остается свободным («коллективизируется»), как в металлах, но, в отличие от металлов, только в пределах одного слоя. Итак, в кристаллах графита существует связь трех видов: гомеополлярная, металлическая в масштабах одного слоя и ван-дер-ваальсова между слоями.

## 10.2. Некоторые кристаллические структуры

1. *Структура хлористого натрия* уже иллюстрировалась нами на рис. 9.21. Решетка — кубическая гранецентрированная. Ее период  $a$  равен расстоянию между двумя ближайшими одноименными ионами в направлении ребра куба. С каждым узлом решетки сопряжен

базис, состоящий из одного иона натрия и одного иона хлора, расположенных на половине длины пространственной диагонали элементарного куба. Координаты образующих базис атомов для точки решетки, совмещенной с началом координат кристаллографической системы, равны 0, 0, 0 и  $1/2, 1/2, 1/2$ .

Примеры кристаллов со структурой хлористого натрия приведены в табл. 10.1.

Таблица 10.1

Кристаллы со структурой хлористого натрия

Кристалл	NaCl	KBr	RbI	PbS	AgBr	MgO
Период, Å	5,63	6,54	7,33	5,92	5,57	4,20

2. *Структура хлористого цезия* показана на рис. 10.3. В данном случае у нас имеется простая кубическая решетка. Базис состоит из одного иона цезия и одного иона хлора. Для точки решетки, совмещенной с началом координат кристаллографической системы, координаты одного иона равны 0, 0, 0, а другого  $1/2, 1/2, 1/2$ .

Структуру хлористого цезия можно представить себе в виде двух простых решеток, смещенных друг относительно друга в направлении  $[111]$  на половину длины диагонали куба, причем узлы одной решетки заняты ионами цезия, а узлы другой — ионами хлора.

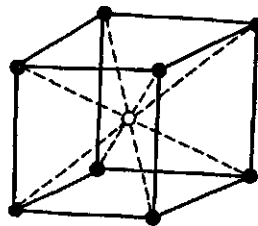


Рис. 10.3.

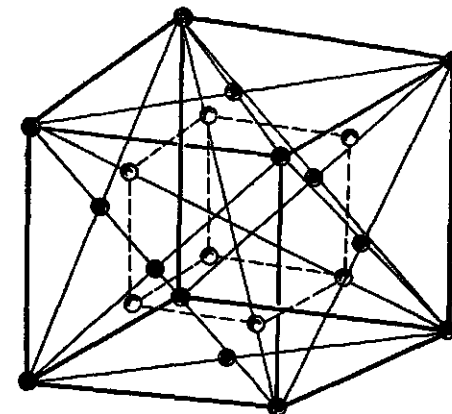


Рис. 10.4.

Примеры кристаллов со структурой хлористого цезия приведены в табл. 10.2.

3. *Структура фтористого кальция* показана на рис. 10.4. Это кубическая гранецентрированная решетка. Ее базис образует ион

Таблица 10.2

Кристаллы со структурой хлористого цезия

Кристалл	CsCl	TlBr	AlNi	BeCu
Период, Å	4,11	3,97	2,88	2,70

кальция и два иона фтора, находящиеся на одной прямой на расстоянии, равном  $1/4$  длины пространственной диагонали элементарного куба от иона кальция.

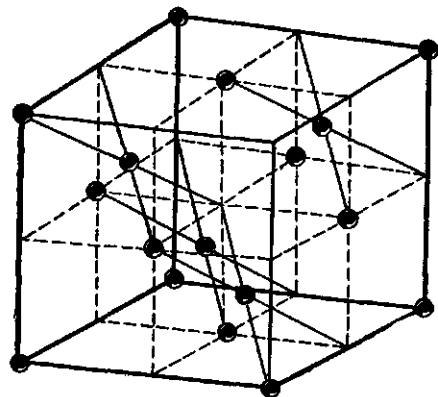


Рис. 10.5

узла, совмещенного с началом координат кристаллографической системы, равны  $0, 0, 0$  и  $3/4, 3/4, 3/4$  (рис. 10.5). Структуру алмаза можно представить себе в виде двух кубических гранецентрированных решеток, смещенных друг относительно друга на расстояние  $1/4$  или  $3/4$  диагонали куба (в зависимости от направления осей  $x, y, z$ ) в направлении  $[111]$ , причем узлы обеих решеток заняты атомами углерода.

### 10.3. Плотнупакованные кристаллические структуры

Изучая свойства газа, мы пользовались моделью, представляя молекулы в виде шариков. Это позволило нам лучше понять наблюдаемые явления и установить связь между ними. Модели оказываются полезными также при изучении строения и свойств кристаллов.

Для модельного изображения кристаллических структур из атомов или ионов можно воспользоваться твердыми шарами, напри-

Для точки решетки, совмещенной с началом координат кристаллографической системы, координаты иона кальция равны  $0, 0, 0$ , а координаты ионов фтора выражаются числами  $1/4, 1/4, 1/4$  и  $-1/4, -1/4, -1/4$ . Примерами кристаллов со структурой фтористого кальция могут служить  $\text{Ca}_2\text{Se}$ ,  $\text{Mg}_2\text{Si}$ ,  $\text{Mg}_2\text{Sn}$ ,  $\text{Mg}_2\text{Pb}$ .

#### 4. Структура алмаза.

Алмаз кристаллизуется в кубической гранецентрированной решетке. Базис решетки содержит два атома углерода. Координаты этих атомов для

мер мраморными или стальными. Если уложить шары в ящик так, чтобы соседние шары соприкасались друг с другом, то упаковка будет плотной. Если существует несколько способов плотной упаковки шаров, то более плотной будет та упаковка, при которой в объеме заданной величины уместится больше всего шаров.

Рассмотрим сначала плотную упаковку шаров на плоскости. Можно двумя способами разместить шары на плоскости так, чтобы они соприкасались друг с другом (рис. 10.6). Соединив прямыми линиями центры шаров, мы найдем, что на рис. 10.6, *а* они находятся в вершинах квадратов, а на рис. 10.6, *б* — в вершинах треугольников. В обоих случаях упаковка плотная, но на рис. 10.6, *б* она

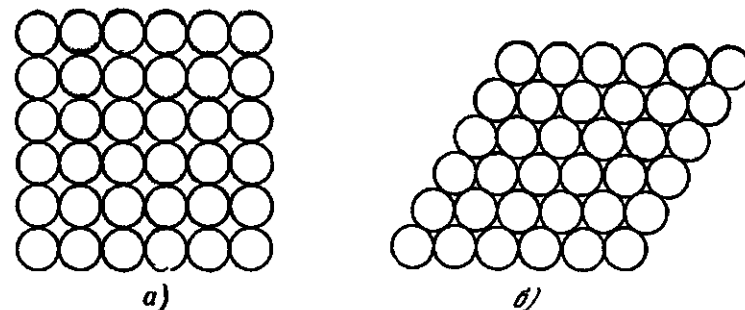


Рис. 10.6.

плотнее, чем на рис. 10.6, *а*, в чем легко убедиться, если учесть, что числа шаров в обоих случаях одинаковы, а площадь ромба меньше площади квадрата, сторона которого равна стороне ромба.

Разница между этими двумя упаковками (рис. 10.6, *а* и *б*) состоит в том, что число ближайших соседей у каждого из шаров неодинаково.

Число ближайших соседей у частицы в какой-либо структуре называется ее координационным числом. На рис. 10.6, *а* каждый шар соприкасается с четырьмя шарами, а на рис. 10.6, *б* — с шестью. Таким образом, в первом размещении координационное число равно 4, а во втором 6. Чем плотнее упаковка, тем больше координационное число.

Рассмотрим теперь объемную (а не поверхностную) плотную упаковку шаров и выясним, при каком условии их плотная упаковка может соответствовать определенной кристаллической структуре.

Расположим шары плотно в один слой на плоскости (рис. 10.6, *б*), а сверху будем накладывать новые слои. Для характеристики размещения шаров в разных слоях будем поступать так. Спроектируем центры шаров первого слоя на плоскость, на которой лежат шары,



обозначив эти проекции кружками (рис. 10.7). Поверх первого слоя, который мы далее для краткости будем называть слоем *A*, уложим второй плотноупакованный слой так, чтобы каждый шар этого слоя лежал на трех шарах первого слоя. Это можно сделать двумя способами:

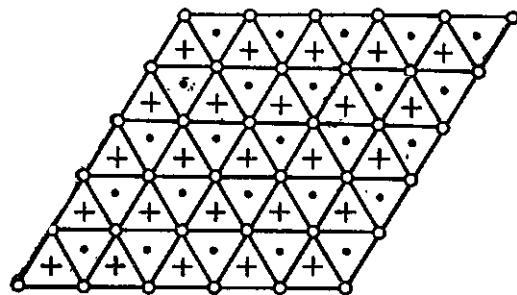


Рис. 10.7.

либо так, что проекции шаров на плоскость основания совпадут с поставленными на рисунке крестиками, либо так, что они совпадут с точками. Размещение, которому отвечают крестики, мы будем называть слоем *B*, а размещение, которому отвечают точки, — слоем *C*.

Когда мы приступим к укладке третьего слоя,

то перед нами снова будут две возможности: либо укладывать шары в ямки над центрами шаров первого слоя, либо в ямки, под которыми шаров нет. Если остановиться на первой возможности, то проекции шаров третьего слоя совпадут с кружками, т. е. с проекциями шаров слоя *A*. Если же остановиться на второй возможности, то проекции центров шаров третьего слоя совпадут с точками или крестиками. Следовательно, третий слой будет слоем *C* или *B*, в зависимости от того, каким был второй слой.

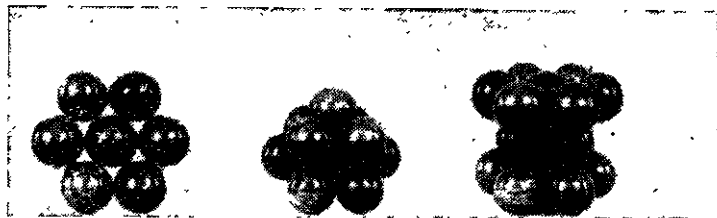


Рис. 10.8.

При наложении четвертого, пятого и т. д. слоев всегда возможны два способа укладки. При этом проекции центров шаров всегда будут совпадать с проекциями шаров, находящихся в слоях *A*, *B* или *C*. Итак, плотную упаковку шаров можно описать как последовательность *A*, *B* и *C*, в которой, однако, не могут стоять рядом две одинаковые буквы. Понятно, что таких последовательностей чрезвычайно много. На какой из них надо остановиться при модельном

изображении кристаллов? На любой, но с условием, чтобы она отражала существенную особенность кристаллической структуры, а именно, периодичность в размещении одинаковых слоев. Иначе говоря, каждому размещению шаров должна отвечать определенная пространственная решетка.

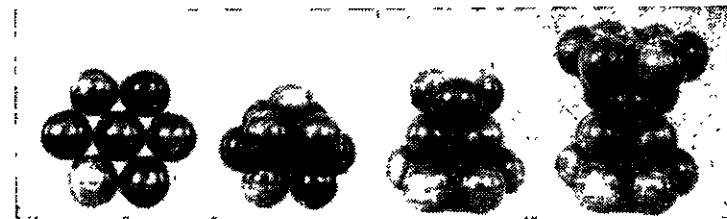


Рис. 10.9.

Простейшее размещение шаров, которое отвечает условию периодического повторения одинаковых слоев, описывается последовательностью *ABABAB...* Это — двухслойная упаковка шаров (рис. 10.8). Ей соответствует упаковка атомов в гексагональной решетке. Период повторяемости по двум направлениям равен *a*, а по третьему — *c*, причем отношение *c/a* при плотной упаковке равно 1,63.

Последовательности *ABCABCABC...* соответствует упаковка атомов в кубической гранецентрированной решетке. Это — трехслойная упаковка (рис. 10.9).

Кроме двухслойной и трехслойной упаковок, можно построить многослойные с большим периодом повторяемости одинаковых слоев. Напишем в виде примера *ABCBCACBC* *BACABC...* Это шестислойная упаковка. Но существуют ли в природе многослойные упаковки в кристаллах? Теперь известно, что существуют кристаллы с периодом повторяемости в несколько десятков атомных слоев. Например, есть модификации карбида *SiC* с периодом повторяемости 6, 15 и даже 243 слоя!

Если кристалл построен из атомов нескольких сортов, то его структуру во многих случаях можно также представить в виде плотной упаковки шаров, но разного размера. При этом нужно уложить прежде всего большие шары, а в промежутках между ними вставить меньшие. В виде примера можно привести модельное изображение кристалла хлористого натрия (рис. 10.10).

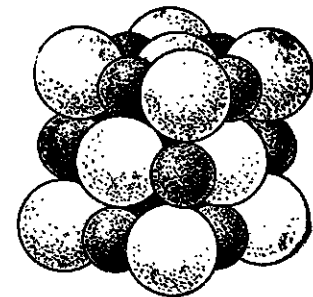


Рис. 10.10

Моделью кристалла FeS является двухслойная упаковка шаров, изображающих ионы серы, причем пустоты заполняются шарами, изображающими ионы железа.

Все ли кристаллы можно изобразить в виде плотной упаковки шаров? Нет, не все. Например, размещение атомов в кристаллах щелочных металлов Li, K, Cs нельзя изобразить в виде плотной упаковки шаров. Это следует из того, что решетка кристаллов этих металлов объемноцентрированная, так что у каждого атома имеется по 8 ближайших соседей, вместо 12, как при плотной упаковке.

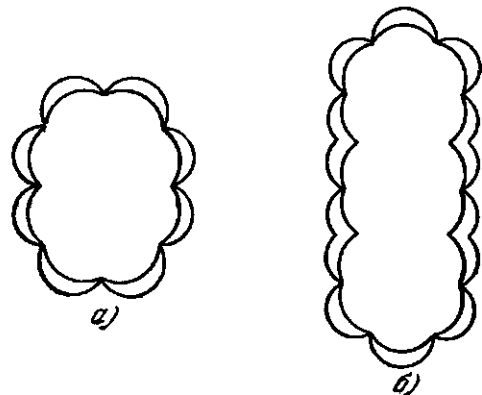


Рис. 10.11.

В кристалле графита атомы размещены слоями, но это не есть слой плотной упаковки шаров. Это видно из того, что каждый атом в структуре имеет три ближайших соседа, вместо 12 при плотной упаковке.

Методом модельного изображения кристаллов с помощью плотной упаковки шаров успешно воспользовались Полинг и Брэгг.

Детально разработал этот метод Н. В. Белов. Он доказал большое значение методов плотной упаковки шаров для изучения строения и свойств кристаллов неорганических соединений, в частности силикатов.

А. И. Китайгородский обосновал возможность распространения принципа плотных упаковок на кристаллы органических соединений, с той только разницей, что молекулы в этом случае изображаются не в виде шаров, как в случае неорганических соединений, а в виде фигур, форма которых зависит от рода вещества, для которого строится модель. На рис. 10.11, а в виде примера приведена модель молекулы нафталина, а на рис. 10.11, б модель молекулы парадифенилбензола. Как видим, фигуры, изображающие молекулы этих веществ, ограничены поверхностями с углублениями и выступами. При плотной упаковке выступы одной молекулы входят в углубления другой.

#### 10.4. Полиморфизм

Одно и то же вещество может встречаться в нескольких кристаллических структурах (аллотропных видах). Разные структуры означают и разные физические свойства.

Углерод, например, существует в виде аллотропических модификаций алмаза и графита. Решетка алмаза кубическая гранецентрированная, тогда как графит кристаллизуется в гексагональной решетке. Как атомы углерода размещаются в алмазе, было показано на рис. 10.5, а структура графита иллюстрировалась на рис. 10.2. Алмаз по физическим свойствам очень не похож на графит. Графит черного цвета и совершенно непрозрачен; алмаз же прозрачен и бесцветен. Кристаллы графита гибки, а кристаллы алмаза хрупки. Графит не горит даже при очень высоких температурах (он плавится при  $3850^{\circ}\text{C}$ ), алмаз же в струе кислорода сгорает при  $720^{\circ}\text{C}$ . Графит хорошо проводит электричество, а алмаз его не проводит.

Некоторые вещества при изменении кристаллической структуры меняют свой цвет. Например, кристаллы йодной ртути при температурах ниже  $126^{\circ}\text{C}$  имеют красный цвет, но при температуре выше  $126^{\circ}\text{C}$  они становятся желтыми.

Способность кристаллических тел определенного химического состава приобретать разную кристаллическую структуру называется *полиморфизмом*. Кристаллические формы одного и того же вещества называются кристаллическими модификациями или полиморфными (аллотропическими) разновидностями.

При нагревании под постоянным давлением вещество при определенной температуре превращается в другую кристаллическую модификацию. При понижении же температуры происходит обратный переход при той же температуре. Температура перехода одной модификации в другую под данным давлением называется точкой полиморфного превращения. При температуре превращения устойчивы обе кристаллические модификации. Но выше или ниже температуры превращения устойчивостью обладает только одна из них. Если переход из одной модификации в другую происходит при нагревании, то при этом поглощается теплота. Наоборот, если переход происходит при охлаждении, то при переходе выделяется теплота. Количество теплоты, выделяемое или поглощаемое при полиморфном превращении, отнесенное к единичной массе, называется удельной теплотой полиморфного превращения. Подобно тому, как жидкость можно охладить до температуры ниже точки кристаллизации без кристаллизации (переохлаждение), так и кристаллическое вещество можно охладить до температуры ниже точки полиморфного перехода без превращения. Так, желтую йодную ртуть удается охладить ниже точки превращения ( $126^{\circ}\text{C}$ ) без превращения в модификацию красного цвета. Но это состояние неустойчиво. Стоит только привести желтые кристаллы йодной ртути в соприкосновение с кристаллами красного цвета, как вся желтая модификация перейдет в красную.

Еще один пример. Обычное белое олово имеет тетрагональную решетку и кристаллическую структуру типа алмаза. Это блестящий,

мягкий и очень пластичный металл. Из него можно вытягивать проволоку и прокатывать тончайшие листы (станиоль). Удельный вес белого олова равен 7,3. Оно устойчиво при температурах выше 18°С, но, как известно, может существовать и при температурах ниже 18°С. Кроме белого олова существует серое. Его удельный вес 5,8. Серое олово очень хрупко и легко превращается в порошок. Оно устойчиво при температурах ниже 18°С, но может существовать и при температурах выше 18°С, хотя и в неустойчивом состоянии.

Явление задержки превращения вещества в новую кристаллическую модификацию, когда перехода нет, несмотря на то, что температура и давление соответствуют точке перехода, можно уподобить явлению переохлаждения жидкости. Разница при этом, однако, заключается в том, что задержка полиморфного превращения возможна как при охлаждении, так и при нагревании. Кристаллы, устойчивые при температурах ниже точки превращения, оказываются способными существовать и при температурах выше точки превращения, но будучи в неустойчивом состоянии. В этом случае превращение можно вызвать контактированием с кристаллами, устойчивыми при данной температуре.

Многие вещества существуют в нескольких кристаллических модификациях. Азотнокислый свинец, например, известен нам в пяти разных модификациях. Точки его превращения при атмосферном давлении из одной модификации в другую равны +125, +85, +35 и -16°С. Окись кремния SiO<sub>2</sub> при обычных температурах и небольшим давлением образует модификацию, которая называется  $\alpha$ -кварцем. При 575°  $\alpha$ -кварц превращается в  $\beta$ -кварц, а при 870° уже образуется еще одна модификация, называемая тридимитом. При 1470°С тридимит превращается в крестобаллит.

Железо существует в трех модификациях:  $\alpha$ -железо при нагревании до 910°С превращается в  $\gamma$ -железо, которое в свою очередь при 1400°С становится  $\delta$ -железом.

При охлаждении железа от температур выше 1400°С до комнатной наблюдаются те же переходы, но в обратном порядке, а именно:  $\delta$ -железо переходит в  $\gamma$ -модификацию при 1400°С, а затем  $\gamma$ -железо превращается в  $\alpha$ -форму при 910°С.

$\gamma$ -железо имеет гранцентрированную кубическую решетку. На одну ячейку этой решетки приходится четыре атома,  $\alpha$ -железо кристаллизуется в объемноцентрированной решетке, на одну ячейку которой приходится два атома. Поэтому при превращении  $\gamma$ -модификации железа в  $\alpha$ -форму число элементарных ячеек удваивается. Поэтому увеличивается и объем куска железа при превращении  $\gamma$ -железа в  $\alpha$ -модификацию, но меньше чем в два раза, так как ребро элементарного куба  $\alpha$ -железа меньше ребра элементарного куба  $\gamma$ -железа (для  $\gamma$ -железа при 910°С период решетки  $a = 3,63 \text{ \AA}$ , тогда как для  $\alpha$ -железа при 16°С он равен 2,87  $\text{ \AA}$ ).

Переход  $\gamma$ -железа в  $\alpha$ -модификацию при понижении температуры удобно продемонстрировать на таком опыте. Один конец железной проволоки закрепляют, а другой перекидывают через неподвижный блок, к которому прикреплена стрелка (рис. 10.12), оттягивая проволоку грузом. Затем проволоку нагревают электрическим током до температуры около 1000°С. Если выключить ток, проволока охлаждается, длина ее уменьшается, а стрелка движется вправо. Однако в момент, когда проволока приобретет температуру 910°С, т. е. ту температуру, при которой  $\gamma$ -железо превращается в  $\alpha$ -модификацию, проволока начнет удлиняться, заставляя стрелку некоторое время двигаться влево, а затем снова вправо, пока температура не сравняется с комнатной. Если этот опыт производить в темноте, то можно наблюдать, что после выключения тока нагретая почти до белого каления проволока постепенно темнеет, но в момент полиморфного превращения она вдруг засветится ярче, а затем будет продолжать темнеть. Из этого следует, что переход железа из  $\gamma$ -модификации в  $\alpha$ -форму сопровождается выделением теплоты.

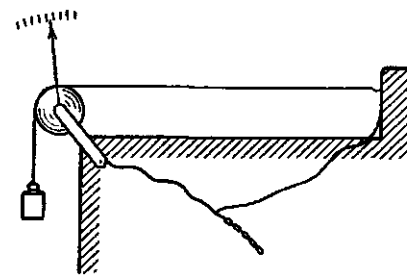


Рис. 10.12.

Существование двух модификаций железа с разными решетками было впервые (в 1868 г.) доказано отцом русской металлургии Д. К. Черновым (1829—1921).

На существовании нескольких модификаций железа и возможности задерживать превращение одной модификации в другую основана закалка стали (особый вид термообработки), которая позволяет путем нагрева и последующего резкого охлаждения закреплять при температуре ниже точки полиморфного превращения ту структуру, которая устойчива при температурах выше точки превращения.

Способность стали подвергаться закалке известна с древнейших времен. В «Одиссее» Гомера (VIII—IX века до н. э.) есть такое место: «Как погружает кузнец раскаленный топор или секиру в холодную воду, и зашипит с клокотаньем вода,—крепче железо бывает, в огне и воде закаляясь».

Основы научной теории закалки были заложены в XIX в. Д. К. Черновым. В настоящее время ведущие школы металловедов-термистов созданы Г. В. Курдюмовым и С. С. Штейнбергом.

Существование нескольких модификаций у одного и того же вещества является скорее правилом, чем исключением. Это стало несомненным с тех пор, как выяснилось, что вещества, которые имеют одну модификацию при обычных давлениях и температурах, могут иметь несколько модификаций при высоких давлениях. По мере

того, как расширяются границы достижимых давлений, расширяется число известных модификаций. Например, до 1935 года были известны только три модификации льда. В 1935 году Бриджмен, доведя давление до  $2500 \text{ Мн/м}^2$ , обнаружил еще три модификации, устойчивые под давлениями соответственно 350, 640 и  $2200 \text{ Мн/м}^2$ . В 1937 году, когда давление удалось довести до  $40\,000 \text{ кг/см}^2$ , стала известной еще одна модификация льда.

При давлении около  $3500 \text{ Мн/м}^2$  при температуре  $750^\circ \text{C}$  образуется плотная форма кремнезема  $\text{SiO}_2$ , называемая козситом. Плотный кремнезем химически очень инертен: плавиковая кислота даже при сильном нагревании на него не действует.

## 10.5. Анизотропия кристаллов

Одним из результатов решеточного строения кристаллов является зависимость хотя бы некоторых свойств кристаллов от того направления, в котором измеряются эти свойства. Для выяснения того, как понимать это утверждение, рассмотрим несколько примеров.

1. *Зависимость теплопроводности монокристалла кварца от направления измерения этого свойства.* Покроем тонким слоем расплавленного воска грань кристалла кварца и срез, перпендикулярный к его шестикратной оси. Когда воск затвердеет, прикоснемся к покрытым воском поверхностям концом раскаленной иглы. Наблюдая за плавлением воска, мы увидим, что на грани кристалла расплавленный воск образует эллипс, а на срезе—круг. Так доказывается, что теплопроводность кристалла кварца зависит от направления. В направлении шестикратной оси она больше, чем в перпендикулярных к этой оси направлениях, причем, как показывает опыт, во всех направлениях, перпендикулярных к шестикратной оси, теплопроводность одинакова.

2. *Скорость растворения и роста кристалла хлористого натрия в водном растворе соли.* Выточим из кристалла хлористого натрия (каменная соль) шар и опустим его в воду. Соль начнет растворяться, оставляя на шаре следы плоских углов и граней. Если же положить шар, изготовленный из монокристалла хлористого натрия, в пересыщенный раствор соли, то соль будет откладываться на шаре неравномерно. На нем появятся следы граней, а форма будет становиться все более кубической. Эти опыты убеждают нас в том, что скорость растворения хлористого натрия в воде и роста его кристалла в пересыщенном растворе соли зависят от направления.

3. *Упругость монокристаллов железа.* Сопротивление монокристалла железа растяжению в направлении  $[111]$  в 2,11 раза

больше, чем в направлении  $[100]$ , а в направлении  $[110]$  оно больше, чем в направлении  $[100]$ , в 1,64 раза.

От направления в кристалле зависят и многие другие свойства, например электропроводность, электрическая поляризованность, возникающая в диэлектриках под действием электрического поля или механического напряжения (пьезоэлектричество), намагниченность в магнитном поле, изменение размеров при нагревании, показатель преломления света и т. д.

Однако не всегда и не все физические свойства того или иного кристалла зависят от направления их измерения. Например, в кристалле хлористого натрия от направления зависят механические свойства или коэффициент расширения при нагревании, но диэлектрическая проницаемость и показатель преломления света от направления не зависят.

Если какое-либо свойство тела не зависит от того, в каком направлении его измеряют, то такое тело называется *изотропным* в отношении этого свойства. Если же данное свойство зависит от направления, в котором оно измеряется, то тело называется *анизотропным* в отношении этого свойства.

Из всего вышесказанного следует, что кристалл хлористого натрия изотропен в отношении теплового расширения, диэлектрической проницаемости, показателя преломления света, но анизотропен в отношении таких механических свойств, как упругость, прочность и т. д.

Итак, одна и та же особенность кристалла—их решеточное строение—обуславливает анизотропность в отношении одних свойств и изотропность в отношении других. В этом проявляется диалектическое единство таких противоположных свойств, как изотропия и анизотропия.

Свойства, в отношении которых данный кристалл является изотропным или анизотропным, зависят от строения кристалла. Однако все монокристаллы анизотропны, хотя бы в отношении отдельных своих свойств. Поликристаллы вообще изотропны. Это можно объяснить тем, что поликристаллы состоят из множества монокристаллов, ориентированных в пространстве совершенно хаотически.

Некристаллические тела вообще изотропны. Однако внешние воздействия (тепловые, механические) способны сделать анизотропными как поликристаллические, так и некристаллические тела. Например, анизотропия механических и электрических свойств возникает в поликристаллическом металле под действием вытяжки, прокатки,ковки, неравномерного нагрева и охлаждения. А стеклянная пластинка, в которой созданы механические или термические напряжения, становится анизотропной в отношении как механических, так и оптических свойств.

## 10.6. Симметрия физических свойств кристаллов

Физические свойства кристаллов анизотропны, т. е. зависят от направления. Значит ли это, что каждому направлению в кристалле соответствует свое, отличное от других, значение величины, зависящей от направления? Рассмотрим этот вопрос на примере электрического сопротивления монокристалла цинка. Он обладает наибольшим удельным электрическим сопротивлением в направлении, параллельном шестикратной оси. В этом направлении оно равно  $6,13 \cdot 10^{-8}$  ом·м, тогда как по всем другим направлениям, перпендикулярным к шестикратной оси, эта характеристика равна  $5,91 \cdot 10^{-8}$  ом·м. По направлениям, образующим равные углы  $\alpha$  с шестикратной осью, удельное электрическое сопротивление цинка  $\rho_\alpha$  одинаково и определяется по следующей формуле:

$$\rho_\alpha = \rho_{\parallel} \cos^2 \alpha + \rho_{\perp} \sin^2 \alpha,$$

где  $\rho_{\parallel}$  есть удельное электрическое сопротивление в направлении, параллельном шестикратной оси, а  $\rho_{\perp}$  — в направлении, перпендикулярном к шестикратной оси.

Таким образом, мы получили ответ на поставленный выше вопрос. Существует ряд направлений, в которых физические свойства монокристаллов одинаковы. Эти направления распределены в пространстве симметрично. Чтобы выяснить характер этой симметрии, поступим так. Представим величину электрического сопротивления по разным направлениям в монокристалле цинка в виде векторов, направления которых совпадают с направлением измерения, поместив начала этих векторов в одной произвольно выбранной точке. Если через концы этих векторов провести поверхность, то для монокристалла цинка получится эллипсоид вращения, вытянутый в направлении шестикратной оси (рис. 10.13). Он характеризу-

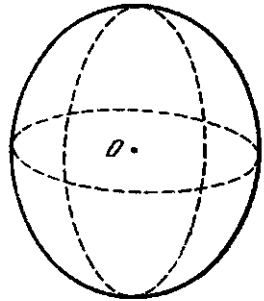


Рис. 10.13.

ует симметрию удельного электрического сопротивления монокристалла цинка. Эллипсоидом же изображается симметрия теплового расширения монокристалла цинка. Аналогичная зависимость удельного электрического сопротивления от направления характерна для магния, кадмия, олова, теллура.

Рассмотрим теперь вопрос о том, как симметрия того или иного физического свойства связана с симметрией кристалла. Оказывается, что ему присуща своя определенная симметрия, которая не обязательно совпадает с симметрией кристалла. Например, симметрия упругих свойств кристаллов кубической системы изображается по-

верхностью, представленной на рис. 10.14, а симметрия показателя преломления света для тех же кристаллов характеризуется уже шаровой поверхностью. И все-таки симметрия физического свойства связана определенным образом с симметрией кристалла. Эта связь, согласно принципу Неймана, выражается в том, что набор операций симметрии физического свойства включает в себе и набор операций симметрии кристалла (точечную группу кристалла). Например, кристалл цинка имеет ось симметрии шестого порядка, а симметрия удельного электрического сопротивления цинка относительно этой оси изображается эллипсоидом вращения, и, следовательно, для электрического сопротивления шестикратная ось является осью симметрии бесконечного порядка. Но операция поворотов около оси бесконечного порядка включает в себе и операции поворотов около шестикратной оси.

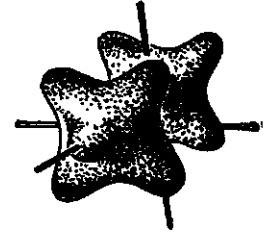


Рис. 10.14.

Еще одним таким примером могут служить кристаллы кубической системы, которым присуща шаровая симметрия оптических свойств, но шаровая симметрия содержит в себе и элементы симметрии кубической системы.

**СТРУКТУРА РЕАЛЬНЫХ КРИСТАЛЛОВ  
И ДИФФУЗИЯ В НИХ**

В реальных кристаллах частицы размещаются далеко не в том идеальном порядке, каковой предполагается их решеточным строением. В их структуре всегда существуют дефекты.

Дефекты в кристаллической структуре можно масштабно подразделить на макроскопические и микроскопические. Макроскопические дефекты (поры, трещины, раковины, инородные включения, мозаичность структуры и т. п.) возникают в процессе образования и роста кристаллов (мы их рассматривать не будем). Микроскопические же дефекты обусловлены тепловым движением частиц, образующих кристалл. Так как частицы кристалла всегда участвуют в тепловом движении, микроскопические дефекты возникают даже в кристаллах, выращенных с соблюдением всех необходимых предосторожностей. Более того, если бы нам удалось вырастить кристалл, в котором все частицы занимают места, соответствующие идеальной структуре кристалла, то через некоторое более или менее продолжительное время микроскопические дефекты в нем все равно возникнут.

Процессы диффузии в твердых кристаллических телах тесно связаны с имеющимися в них дефектами структуры. Поэтому явления диффузии мы рассматриваем в настоящей главе. Диффузии в металлах или в таких ионных кристаллах, как хлористый натрий, и в таких атомных кристаллах, как алмаз, присущи свои особенности. Поинтересуемся же здесь только процессами диффузии в металлах.

**11.1. Перемещение атомов в твердых телах**

Для простоты рассмотрим кристаллические тела, состоящие из атомов. Когда мы говорим, что атомы кристалла размещены закономерным образом, то это предполагает только размещение равновесных положений (узлов), около которых атомы совершают колебания малой амплитуды. Кинетическая энергия произвольно выбранного атома постоянной не остается: она изменяется благодаря взаимодействию с соседними атомами. По закону Больцмана, одинаково приложимому как к газам, так и к твердым телам, относительное число атомов, имеющих данную кинетическую энергию  $E$ , пропорционально  $e^{-E/kT}$ . И как бы ни была мала средняя кинетическая энер-

гия атома, всегда найдется несколько атомов с кинетической энергией, во много раз превышающей среднюю ее величину. Такую большую энергию будут иметь то одни, то другие атомы. Поэтому всякий атом рано или поздно получит энергию, достаточную для того, чтобы, преодолев силы, удерживающие его около положения равновесия, удалиться из этого положения дальше, заняв новое место и поменяв своих ближайших соседей. При этом он израсходует избыток своей кинетической энергии и некоторое время будет колебаться около нового положения равновесия, пока снова не получит энергию, достаточную для перемены положения. Таким образом, атомы в кристаллической структуре не только колеблются около равновесных положений, но и участвуют в поступательном движении. Время от времени каждый из них переходит на новое место, а через некоторый промежуток времени, быть может очень длинный, всякий атом побывает на всех местах.

**11.2. Точечные дефекты в структуре кристаллов**

*А. Вакансии и межузельные атомы.* Если атом оставит узел в кристалле и перейдет в межузлие, то одновременно возникнут два следующих дефекта: 1) вакантный узел (дырка, вакансия) и 2) атом, внедрившийся в межузлие (межузельный атом). Расстояние между вакансией и межузельным атомом со временем может значительно увеличиться благодаря перемещениям как межузельных атомов, так и вакансий. Перемещение вакансий осуществляется

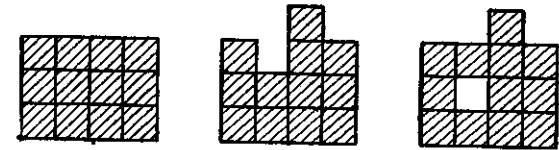


Рис. 11.1.

следующим образом. Какой-нибудь атом, находящийся вблизи занятого узла, может оставить свое место и занять свободный узел. Так прежняя вакансия исчезнет и появится вакансия на новом месте. Это явление можно рассматривать как перемещение вакансии.

Число вакансий в кристалле не обязательно равно числу межузельных атомов, хотя вакансии и межузельные атомы и возникают парно. Можно себе представить, например, что какой-нибудь межузельный атом, перемещаясь в кристалле, выберется на его поверхность. Тогда в кристалле останется вакансия, не имеющая парного ей межузельного атома. Наоборот, вакансия может выйти на поверхность, оставив тогда в кристалле межузельный атом без

пары. Возможен и такой механизм образования вакансий, когда межузельные атомы не появляются. Атом в поверхностном слое может вырваться из этого слоя и взобраться на самую поверхность, положив таким образом начало новому слою. Тогда образуется не закрытая с одной стороны дырка. В эту дырку может перейти атом из следующего, глубже лежащего слоя. Тогда получится вполне оформившаяся дырка, способная перемещаться дальше внутри кристалла. Схема этого процесса представлена на рис. 11.1. В случае плотноупакованных структур на переход атомов в межузлия требуется очень много энергии, что выполняется редко. Тогда почти единственным механизмом образования вакансий в кристалле является их возникновение в поверхностном слое и дальнейшее перемещение внутрь кристалла.

Число образующихся в кристалле вакансий зависит от температуры: чем выше температура, тем вакансий больше, а чем она ниже, тем вакансий меньше. Поэтому если вакансии образуются на поверхности, они движутся при повышении температуры от поверхности внутрь кристалла, а при понижении температуры, наоборот, изнутри к поверхности.

В кристалле, находящемся в состоянии термодинамического равновесия, всегда найдется несколько вакансий. Рассмотрим этот вопрос подробнее.

Условием термодинамического равновесия при постоянной температуре и при постоянном объеме является минимум свободной энергии [формула (7.45)], т. е. минимум величины

$$F = U - TS.$$

Найдем часть свободной энергии кристалла, обусловленную наличием вакансий. Обозначим через  $E_f$  энергию перемещения атома изнутри кристалла на его поверхность. Тогда прирост внутренней энергии кристалла, обусловленный появлением вакансий, выразится соотношением

$$U = nE_f. \quad (11.1)$$

Возникновение вакансий в кристалле вносит некоторую долю беспорядка в размещение атомов, что, естественно, сопровождается возрастанием энтропии. Энтропия, обусловленная наличием  $n$  вакансий в кристалле, в котором имеется всего  $N$  мест, соответствующих идеальной структуре, определяется по формуле (6.62), гласящей, что

$$S = k \ln W,$$

где  $W$  — термодинамическая вероятность распределения  $n$  вакантных и  $N - n$  занятых мест.

Согласно формуле (6.54),  $\ln W$  при  $n \ll N$  можно вычислить по приближенной формуле

$$\ln W = n \ln \frac{N}{n} + n.$$

Подставив (6.54) в (6.62), получим, что

$$S = kn \ln \frac{N}{n} + kn. \quad (11.2)$$

А теперь, подставив (11.2) и (11.1) в (7.45), находим выражение для части свободной энергии, обусловленной наличием в кристалле вакантных мест, в следующем виде:

$$F = nE_f - nkT \ln \frac{N}{n} - kTn. \quad (11.3)$$

Равновесие при постоянной температуре и при постоянном объеме определяется минимумом величины  $F$ . Для нахождения минимума находим первую производную от  $F$  по  $n$  при постоянной  $T$  и приравняем эту производную нулю. После простых преобразований находим, что

$$n = Ne^{-E_f/kT}. \quad (11.4)$$

Чтобы получить представление о равновесном числе вакансий в решетке, рассмотрим конкретный пример. Согласно косвенным экспериментальным данным величина  $E_f$  для меди имеет порядок 1 эв (электрон-вольт), т. е. равна  $1,6 \cdot 10^{-19}$  Дж. Если взять температуру  $1000^\circ \text{K}$ , то из (11.4) получим  $n/N \approx 10^{-6}$ .

Таким образом, в структуре кристалла меди в условиях термодинамического равновесия при  $1000^\circ \text{K}$  на 100 000 мест приходится одна вакансия. При отсутствии равновесия число вакансий может значительно отличаться от равновесного значения, а время, в течение которого устанавливается равновесие при данной температуре число вакансий, может оказаться очень большим.

**Б. Атомы в межузлиях.** Возможность перехода атома в межузлие определяется наличием у атома достаточной для этого энергии, называемой энергией активации перехода. В гранцентрированной кубической структуре пространство между узлами мало сравнительно с размерами атомов. Поэтому энергия активации перехода атома в межузлие для гранцентрированной кубической решетки велика, а случаи таких переходов весьма редки. Однако необходимую энергию активации атом может приобрести извне, например при пластической деформации или при столкновении с частицами высоких энергий — протонами, нейтронами, электронами (радиационное повреждение).

**В. Чужеродные атомы.** В узлах решетки и в межузлиях могут находиться и чужеродные атомы (рис. 11.2).

Атомы малых размеров (H, B, C, N) в структурах металлов обычно находятся в межузлиях (примеси внедрения). При этом период решетки изменяется незначительно, а структура остается неизменной.

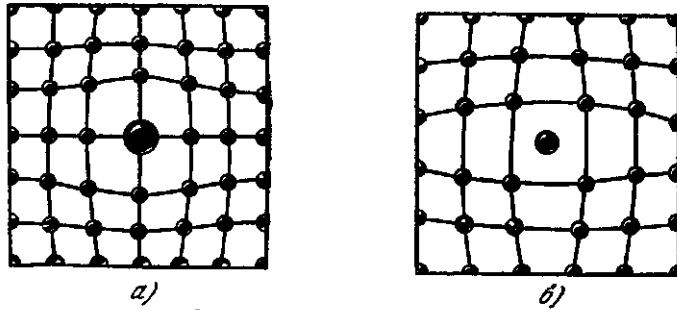


Рис. 11.2.

Г. Сложные точечные дефекты. Перемещающиеся в кристалле вакансии могут сливаться вместе, образуя двойные, тройные и еще более сложные вакансии. Возможны также скопления в одном месте кристалла нескольких чужеродных атомов.

### 11.3. Линейные дефекты в структуре кристаллов

А. Дислокации в кристаллах—это линейные дефекты, нарушающие правильное чередование атомных плоскостей. Различают два главных вида дислокаций: *краевую* и *винтовую*.

Представление о краевой дислокации дает рис. 11.3. Одна из атомных плоскостей обрывается внутри кристалла. Край этой плоскости образует краевую дислокацию и называется линией дислокации. Отчетливое представление о размещении атомов на плоскости, перпендикулярной к линии краевой дислокации, дает модель Брэгга-Ная-Ломера (1947) из мелких мыльных пузырьков, размещенных на плоскости (рис. 11.4). Эту дислокацию легко заметить, если повернуть фотографию на угол около  $30^\circ$  по часовой стрелке и рассмотреть под малым углом к плоскости рисунка (в направлении стрелки).

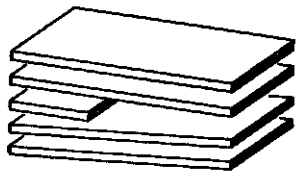


Рис. 11.3.

Один короткий ряд вклинился в правильное размещение пузырьков и немного отодвинул одну часть «кристалла» от другой.

Чтобы получить представление о винтовой дислокации, поступим так. Возьмем несколько листочков тонкого картона, разрежем каж-

дый из них по линии *ОА* (рис. 11.5), слегка отогнув часть 1 каждого листочка по линии разреза кверху, а часть 2—книзу. Склеим теперь все листочки друг с другом по линии разреза, соединяя отогнутую кверху часть одного листочка с отогнутой книзу частью другого. В результате получится винтовая поверхность (рис. 11.6).

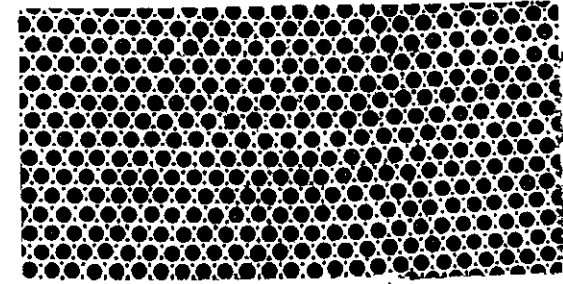


Рис. 11.4.

Аналогичное расположение атомных плоскостей получится при винтовой дислокации в кристалле. Ось винтовой дислокации совпадает с осью винта, а шаг винта равен межплоскостному расстоянию.

Для определения вида дислокации пользуются методом, предложенным Бюргерсом в 1939 году. Этот метод состоит в построении особого контура и вектора, которые теперь называют контуром и

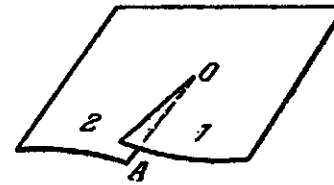


Рис. 11.5.



Рис. 11.6.

вектором Бюргерса. Контуром Бюргерса называется контур, составленный из основных векторов трансляции решетки так, чтобы он замыкался в идеальном кристалле. В дефектном кристалле такой контур при обходе вокруг линии дислокации окажется разомкнутым. Вектор, который соединяет конечную точку обхода по контуру Бюргерса с начальной, называется вектором Бюргерса данной дислокации.

На рис. 11.7 показано, как строится контур Бюргерса для краевой дислокации. Линия дислокации проходит через точку *О* и



перпендикулярна к плоскости чертежа. Выходя из точки *A*, сделаем обход по контуру *ABCDE*, состоящему из *n* перемещений на межатомное расстояние вдоль оси *x* и *m* перемещений на межатомное расстояние вдоль оси *y* в прямом и обратном направлениях. Мы выбираем *n* = 4 и *m* = 5. Как видим, конечная точка обхода *E* не совпадает с начальной *A*. Это свидетельствует о том, что внутри контура имеется линия дислокации. Вектор *EA* на рис. 11.7 есть вектор Бюргерса. В случае краевой дислокации вектор Бюргерса перпендикулярен к линии дислокации.

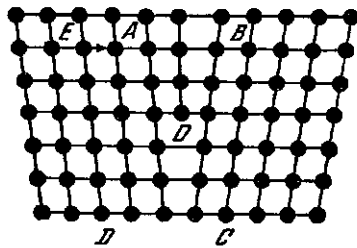


Рис. 11.7.

Построение контура Бюргерса и вектора Бюргерса в случае винтовой дислокации иллюстрируется рис. 11.8. Отрезки *AB* и *DC* состоят из 7 элементарных векторов трансляции в прямом и обратном направлениях вдоль оси *y*, отрезок *BC* и сумма *AF* + *ED* состоит из 9 элементарных векторов трансляции в прямом и обратном направлениях вдоль оси *x*. *ABCDEF* есть контур Бюргерса. При винтовой дислокации вектор Бюргерса *EF* параллелен линии дислокации.

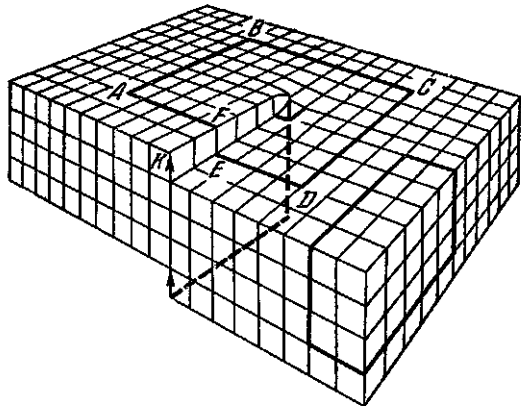


Рис. 11.8.

Как видим из рисунков, при краевой дислокации вектор Бюргерса соответствует дополнительному межплоскостному расстоянию, а при винтовой дислокации — шагу винта.

Следует заметить, что дислокации не могут обрываться: они либо выходят на поверхность, либо же замыкаются на самих себя или разветвляются. После разветвления дислокации могут снова сливаться, опять разветвляться и т. д. В результате получаются

плоские или пространственные сетки дислокаций. В настоящее время разработано много методов непосредственного наблюдения дислокаций. Кроме электронного микроскопа и ионного микропроектора теперь широко используются усовершенствованные металлографические методы избирательного травления и декорирования примесями. На рис. 11.9 воспроизводится репродукция с дислокационных сеток в кристалле хлористого калия, декорированных серебром.

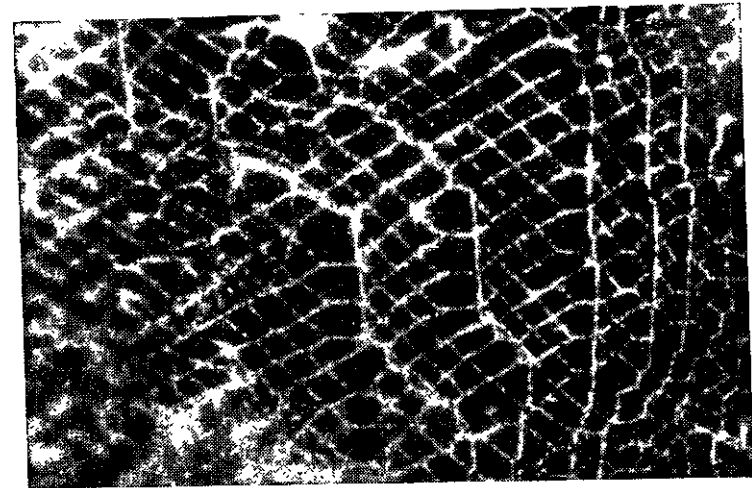


Рис. 11.9.

Кроме краевой и винтовой дислокаций существуют более сложные виды дислокаций, но на этом мы здесь останавливаться не будем.

**Плотность дислокаций в кристаллах.** Плотностью дислокаций называется число дислокаций, проходящих на единичную площадь поверхности кристалла. В монокристаллах, выращенных с соблюдением необходимых условий, плотность дислокаций составляет  $10^4 - 10^6 \text{ см}^{-2}$ . В деформированных кристаллах плотность дислокаций доходит до  $10^{12} \text{ см}^{-2}$ .

В противоположность точечным дефектам, дислокации являются термодинамически неустойчивыми дефектами. Это можно объяснить следующим образом. Правильное расположение атомов в кристаллах возникает потому, что при таком расположении свободная энергия минимальна. Отсюда следует, что при наличии дислокации энергия кристалла больше, чем в идеальном кристалле. Энергия дислокации определяется работой упругой деформации при зарождении

дислокации. При образовании дислокаций увеличивается не только энергия кристалла, но и его энтропия, так как дислокации вносят беспорядок.

Однако увеличение энтропии столь мало, что в выражении для свободной энергии  $F = U - TS$  прирост  $U$  значительно больше, чем прирост  $TS$ . Таким образом, дислокации увеличивают свободную энергию, а отсюда следует термодинамическая неустойчивость дислокаций.

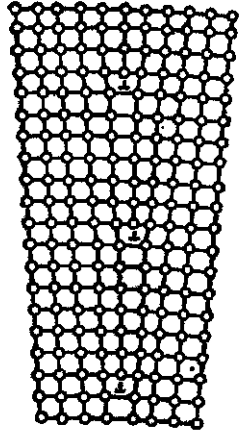


Рис. 11.10.

В настоящее время дислокациями объясняются многие свойства кристаллов, например прочность, пластическая деформация, а также такие явления, как диффузия в кристаллах или рост кристаллов.

Дислокации оказывают влияние на электропроводниковые, оптические и другие свойства кристаллов.

Б. *Малоугольные срастания частей кристалла.* Между двумя частями кристалла (блоками), плоскости которых наклонены друг к другу под весьма малым углом (несколько минут или даже секунд), образуется ряд краевых дислокаций, которые можно обнаружить при химическом травлении. На рис. 11.10 вдоль границ блоков

вдвинуты дополнительные плоскости. Расстояние между соседними линиями краевых дислокаций равно  $D$ . Угол разориентировки  $\theta$  (взаимная ориентация плоскостей) определяется по формуле

$$\theta = \frac{b}{D},$$

где  $b$  есть модуль вектора Бюргера.

В. *Микромозаичная структура кристаллов.* Структура кристалла называется мозаичной, если кристалл состоит из блоков, повернутых друг относительно друга на очень малые углы. Мозаичная структура кристалла возникает при росте, а также при термической обработке. Размеры блоков и их взаимная ориентация могут изменяться в довольно широких пределах в зависимости от природы вещества и условий образования мозаичной структуры. Так, в кристалле каменной соли линейные размеры блоков достигают  $10^{-2}$ — $10^{-3}$  см, а в корунде и в кальците они равны всего  $10^{-4}$ — $10^{-7}$  см.

Г. *Ошибки в чередовании атомных слоев.* При плотной упаковке шаров идеальной кристаллической структуры слои должны накладываться в определенной последовательности, которую мы описывали

ранее последовательностями  $ABCABCABC$  или  $ABABAB$ . Но в реальном кристалле могут встречаться ошибки (дефекты); например, в идеальной гексагональной структуре нет слоев  $C$ , а в реальном кристалле они могут появиться. Тогда структура будет дефектной. Например, дефектной будет структура, которая описывается последовательностью  $ABABABACBABAABAB$ ...

#### 11.4. Атомные механизмы диффузии в металлах

Различают несколько механизмов диффузии в металлах.

1. *Диффузия по вакансиям.* Если в решетке имеется вакантный узел, то это место может занять один из соседних атомов, занимающий нормальное, по образному выражению Я. И. Френкеля, «законное» место. Тогда появится новая вакансия, которую займет какой-нибудь другой атом (конечно, если прежний атом не вернется обратно, возможность чего отнюдь не исключена). Путем последовательного перескока ряда атомов с занятого места на соседнее свободное вакансия может переместиться на значительное расстояние. Поясним это таким примером. Если студент, сидящий во втором ряду, пересядет на свободное место в первом, а на его место сядет студент из третьего ряда и т. д., то в результате этих пересаживаний окажется вакантное место в последнем ряду. Так, каждый студент переместился всего на расстояние между соседними рядами, а вакантное место переместилось на расстояние между первым и последним рядами.

Если все атомы одинаковы, то перемещение атомов по вакансиям представляет собой самодиффузию, которая проявляется в беспорядочном перемещении (миграции) вакансий. Если же имеются атомы двух сортов, то при наличии градиента концентрации средний «дрейф» множества вакансий будет направлен таким образом, чтобы в результате происходило выравнивание концентраций. Для перехода атома из одного положения в другое ему необходимо преодолеть некоторый энергетический барьер, высота которого зависит от типа кристалла, природы диффундирующего атома, межатомных сил и т. д. Энергия, необходимая для преодоления атомом этого барьера, приобретается им за счет кинетической энергии колебаний атомов и называется энергией активации диффузии.

2. *Диффузия по межузлиям.* При этом механизме атом переходит из одного межузлия в другое. Это может быть атом, который оставил законное место в решетке, попал в межузлие и «бродит» между атомами, переходя из одного межузлия в другое, пока не займет какое-нибудь вакантное место. Но это может быть также атом, который по самой природе своей всегда должен находиться в межузлиях, как, например, атом углерода в  $\alpha$ -железе. Для перехода атома из одного межузлия в другое так же необходима

энергия активации, как и при переходе на вакантное место. Примерами систем, в которых диффузия происходит по межузлиям, являются сплавы, содержащие компоненты, атомные радиусы которых значительно отличаются друг от друга (не менее чем на 20%). К таким системам относятся, например, золото — свинец, серебро — свинец, железо — углерод и др.

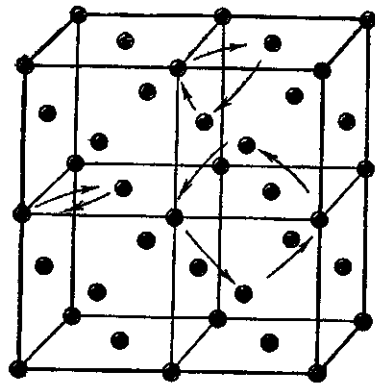


Рис. 11.11.

3. *Диффузия по межузлиям путем вытеснения.* При этом механизме атом, находящийся в межузлии, выталкивает в межузлие соседний атом, занимающий нормальное положение, а сам занимает его место.

4. *Кольцевая диффузия.* В этом механизме атомы согласованно перемещаются по кольцу, которое образуют атомы, расположенные в одной плоскости. На рис. 11.11 показаны возможные кольцевые перемещения атомов в кубической гран-

центрированной решетке по кольцам, состоящим из двух, трех и четырех атомов. Если кольцо двучленное, то механизм диффузии состоит просто в том, что атомы меняются местами.

### 11.5. Законы Фика

Допустим, что в металлической проволоке существует градиент концентрации растворенного в нем металла. Происходит диффузия, причем атомы растворенного металла движутся от мест с большей концентрацией к местам с меньшей, а атомы растворителя — в обратном направлении. С макроскопической точки зрения процесс диффузии описывается законами Фика.

Первый закон Фика мы уже рассматривали при изучении диффузии в газе. Он гласит следующее [формула (2.24)]:

$$\Gamma = -D \frac{dc}{dz},$$

где  $dc/dz$  — градиент концентрации,  $\Gamma$  — удельный поток молекул.

Этот закон применим только к стационарному процессу, который характеризуется тем, что градиент концентрации со временем не изменяется, а концентрация в каждом сечении есть величина постоянная. Таким образом, при стационарном процессе каждую секунду через единичную площадь всюду проходит одно и то же число атомов.

Рассмотрим второй закон Фика применительно к диффузии в металле. При нестационарных условиях, т. е. если сплав с неравномерным распределением растворенного вещества предоставить самому себе, будет происходить выравнивание концентраций, пока концентрация растворенного вещества не станет всюду одинаковой. Таким образом, при нестационарных условиях градиент концентрации растворенного вещества и его концентрация со временем меняются. Поэтому диффузионный поток в разных сечениях будет разным.

Направим ось  $z$  параллельно оси цилиндрического стержня с единичной площадью поперечного сечения. Пусть градиент концентрации растворенного вещества в этом стержне направлен противоположно оси  $z$ . Проведем два сечения, нормальные к оси цилиндра, на расстоянии  $dz$  друг от друга (рис. 11.12). Найдем скорость накопления растворенного вещества в выделенном таким образом элементе объема  $dz$ .

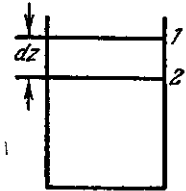


Рис. 11.12

Удельный поток молекул через сечение 1 определится равенством

$$\Gamma_1 = -D \frac{\partial c}{\partial z}, \tag{11.5}$$

где  $c$  — концентрация. Удельный поток через сечение 2 (если считать, что коэффициент диффузии остается постоянным) запишем в виде

$$\Gamma_2 = -D \frac{\partial}{\partial z} \left( c - \frac{\partial c}{\partial z} dz \right) = -D \frac{\partial c}{\partial z} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} dz.$$

Разность этих потоков

$$\Gamma_2 - \Gamma_1 = \left( \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) dz. \tag{11.6}$$

На такую величину в объем  $dz$  поступает в единицу времени больше молекул, чем выходит из него. Приравняв (11.6) скорости накопления атомов  $\frac{\partial c}{\partial t} dz$ , получим

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial^2 c}{\partial z^2}. \tag{11.7}$$

Коэффициент диффузии  $D$  во многих случаях зависит от концентрации, например при взаимной диффузии металлов. Тогда вместо (11.7) надо пользоваться уравнением

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left( D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right). \tag{11.8}$$

Если процесс диффузии идет в трех измерениях, то второй закон Фика для изотропной среды записывается так.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial c}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( D \frac{\partial c}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( D \frac{\partial c}{\partial z} \right). \tag{11.9}$$

Для анизотропной среды уравнение (11.9) принимает вид

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D_x \frac{\partial c}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( D_y \frac{\partial c}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( D_z \frac{\partial c}{\partial z} \right). \quad (11.10)$$

### 11.6. Коэффициенты диффузии и энергия активации диффузии

Для кристаллов кубической системы коэффициент диффузии от направления не зависит. Но для кристаллов гексагональной и тетрагональной систем коэффициент диффузии вдоль гексагональной и тетрагональной оси  $c$  равен  $D_c$ , в направлениях, перпендикулярных к этим осям, —  $D_a$ , а под углом  $\theta$  к оси  $c$ :

$$D_0 = D_c \cos^2 \theta + D_a \sin^2 \theta. \quad (11.11)$$

Коэффициент диффузии  $D$  зависит от температуры. Эту зависимость можно выразить формулой, соответствующей уравнению Больцмана, в виде

$$D = D_0 e^{-\frac{Q}{RT}}, \quad (11.12)$$

где  $Q$  — энергия активации диффузии, рассчитанная на 1 моль,  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $T$  — абсолютная температура.

Температурная зависимость коэффициентов диффузии  $D_{\parallel}$  и  $D_{\perp}$  для радиоактивного серебра и индия при диффузии в монокристалле цинка в направлениях параллельно и перпендикулярно к оси симметрии шестого порядка приведена на рис. 11.13. Там же охарактеризована зависимость от температуры коэф-

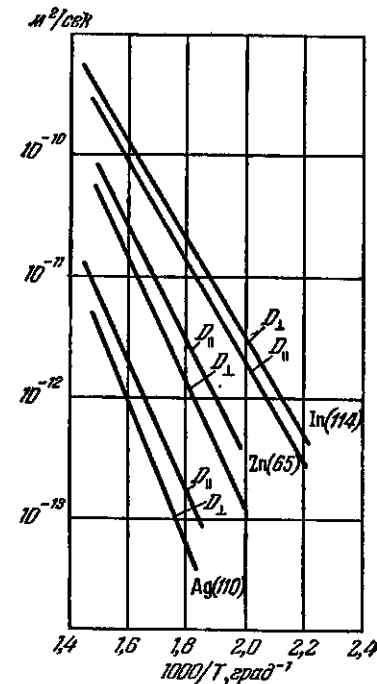


Рис. 11.13.

фициентов самодиффузии цинка.

По теории Френкеля,  $D = \delta^2 \nu / 6$ , где  $\delta$  — межатомный промежуток, а  $\nu$  — частота атомных колебаний. Множитель  $D_0$  в уравнении (11.12) зависит от температуры, но в не очень большом интервале температур эта зависимость слабая. Поэтому обычно  $D_0$  считают независимым от температуры и называют частотным множителем,

Численные значения коэффициентов диффузии некоторых элементов приведены в табл. 11.1, а значения  $D_0$  и  $Q$  для некоторых сплавов — в табл. 11.2.

Таблица 11.1

#### Некоторые коэффициенты диффузии

Растворитель	Диффундирующий элемент	Температура, °C	Коэффициент диффузии $\times 10^{14}$ , м²/сек
Железо	Углерод	925	1082
	То же	800	120
	» »	900	33
	» »	1150	170
	» »	960	75
	» »	1150	125
	» »	1150	0,8

Таблица 11.2

#### $D_0$ и $Q$ для некоторых элементов

Растворитель	Диффундирующий элемент	$D_0 \times 10^{14}$ , м²/сек	$Q \times 10^{-3}$ , Дж/моль
Железо	Азот	33	145
	Медь	2 476	168
Свинец	Сурьма	2 546	81
	То же	405 000	110
То же	Свинец	671 200	117
	Алюминий	8 333	134
То же	Цинк	1 157 000	1139

Кроме температуры на коэффициент диффузии могут влиять и другие факторы. Рассмотрим некоторые из них.

Коэффициент диффузии обычно увеличивается под действием механических деформаций.

Примесь некоторых элементов в одних случаях увеличивает, в других уменьшает коэффициент диффузии в сплаве в зависимости от рода диффундирующего элемента.

Магний, например, увеличивает коэффициент диффузии ртути в свинец в 2—12 раз в зависимости от количества магния, а сурьма его немного уменьшает. Коэффициент диффузии серы в сталь уменьшается с ростом содержания углерода в стали, но, начиная приблизительно от 0,6%, остается постоянным при дальнейшем увеличении содержания углерода.

Интересно поставить коэффициент диффузии в связь с другими физическими константами.

Коэффициенты самодиффузии всех металлов при температуре плавления приблизительно одинаковы. Поэтому коэффициент самодиффузии металла при данной температуре тем меньше, чем выше его температура плавления.

Энергия активации  $Q$  для диффузии различных металлов в данный металл пропорциональна абсолютным температурам плавления этих металлов. Например, для диффузии меди, палладия и платины в золото

$$\frac{Q}{T_{пл}} \approx 20, \quad (11.13)$$

если  $Q$  выражено в калориях.

При плавлении кристаллического тела коэффициент диффузии увеличивается в сотни и тысячи раз, что связано с изменением характера молекулярного движения.

Энергия активации диффузии у металлов обратно пропорциональна коэффициенту теплового расширения.

Из двух металлов, которые диффундируют друг в друга, больший коэффициент диффузии имеет более тугоплавкий металл. Например, коэффициент диффузии Au в Pb в 26 000 раз больше, чем Pb в Au.

### 11.7. Методы экспериментального определения коэффициентов диффузии в металлах. Эффект Киркендала

1. *Химический метод.* В тесный контакт приводят два образца из веществ  $A$  и  $B$ , выдерживают их длительное время при постоянной температуре, а затем, разрезав образцы на части, определяют химическим способом концентрации  $A$  и  $B$  на разных расстояниях от места контакта. Зная распределение концентраций, можно вычислить коэффициенты диффузии. Повторив такие исследования при нескольких температурах, можно найти зависимость коэффициента диффузии от температуры.

2. *Металлографический способ.* Рассмотрим сущность этого метода на примере сплава Au—Ag. По оси цилиндрического образца из золота высверлен узкий канал, в который плотно вставлена тонкая серебряная проволочка ( $d \sim 0,5$  мм). Образец выдерживается в течение нескольких суток при высокой температуре ( $\sim 900^\circ$ ). При этом золото диффундирует радиально в серебро. Затем образец распиливают по диаметру, шлифуют и после травления в растворе сернистого аммония определяют под микроскопом, на какую глубину проникло золото в серебро.

#### 3. Физические методы.

*А. Метод электропроводности* основан на том, что электропроводность сплава зависит от концентрации. Этим методом определялась, например, диффузия углерода в железо.

*Б. Метод спекания.* Если шарообразную крупинку из одного вещества, например из серебра, положить на плоский шлиф из другого вещества, например из меди, и нагреть до высокой температуры, но не до плавления, то произойдет припекание шарика к шлифу. Это явление спекания шарика и шлифа объясняется диффузией. Зная радиус крупинки и определив из опыта радиус сечения круга, по которому произошло припекание, можно вычислить коэффициент диффузии.

*В. Рентгеновский метод* в одних случаях сводится к определению по рентгенограмме количества химического соединения металла с диффундирующим веществом (например, карбидов, если диффундирует углерод, нитридов, если диффундирует азот), а в других — к определению увеличения периода решетки металла, вызванного проникновением в него диффузионного элемента, например при диффузии водорода в палладий.

*Г. Магнитный метод* применим к ферромагнитным телам, например при изучении взаимной диффузии железа и никеля. В одном из таких опытов тонкие листочки никеля и железа поочередно укладывались друг на друга. Этот пакет нагревался, происходила взаимная диффузия Fe в Ni и Ni в Fe. За процессом следили по изменению точки Кюри — температуры, при которой ферромагнитное вещество становится парамагнитным.

*Д. Метод термоэлектронной эмиссии.* Явление термоэлектронной эмиссии состоит в том, что металлы при нагревании испускают электроны. Если загрязнить поверхность металла  $A$  атомами металла  $B$ , то число электронов, которое каждую секунду испускается при данной температуре с единицы поверхности, изменяется. Изучая изменение эмиссии электронов из металла  $A$ , на поверхности которого находятся атомы металла  $B$ , можно составить представление о скорости диффузии  $B$  в  $A$ .

*Эффект Киркендала.* Эффект Киркендала объясняется неодинаковостью коэффициентов диффузии компонент сплава  $A$  и  $B$ . Рассмотрим его на примере системы медь—латунь, состоящей из 30% цинка и 70% меди. Вдоль боковых граней прямоугольного бруска из латуни были помещены параллельно друг другу тонкие молибденовые проволочки (рис. 11.14). Затем брусок был электролитически покрыт толстым слоем меди. После продолжительного выдерживания образца при высокой температуре расстояние между



Рис. 11.14.

молибденовыми проволочками уменьшилось. Оказалось, что уменьшение расстояния прямо пропорционально корню квадратному из времени выдержки, а скорость перемещения проволочек выражается равенством

$$v = (D_A - D_B) \frac{\partial c_A}{\partial z}.$$

Эффект Киркендала объясняется таким образом. За одно и то же время из латуни в медь переходит больше атомов цинка, чем поступает в латуни атомов меди. От этого в латуни возникают дырки, решетка портится, а затем происходит сжатие бруска, что можно обнаружить по перемещению молибденовых проволочек.

### 11.8. Поверхностная диффузия

Естественно допустить, что атомы и ионы могут перемещаться не только внутри кристалла, но и по его поверхности. Опыт это подтверждает. Перемещение атомов по поверхности называют *поверхностной диффузией*.

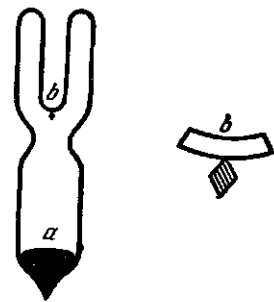


Рис. 11.15.

после их образования равны  $\sim 3 \cdot 10^{-2}$  см, тогда как их толщина приблизительно в  $10^4$  раз меньше. Она настолько мала, что листочки прозрачны для света. Согласно теории Фольмера, скорость роста кристалликов ртути в условиях опыта должна быть  $3 \cdot 10^{-5}$  см/мин. Разделив  $3 \cdot 10^{-2}$  см/мин на  $3 \cdot 10^{-5}$  см/мин и  $3 \cdot 10^{-2} \cdot 10^{-4}$  см/мин на  $3 \cdot 10^{-5}$  см/мин, найдем, что скорость роста кристалликов в ширину почти в 1000 раз больше, а в толщину в 10 раз меньше, чем теоретическая.

Это расхождение теории с опытом можно объяснить, если допустить, что атомы паров ртути, попадая на поверхность кристаллического листочка, движутся по ней, а дойдя до краев листочка,

там закрепляются. Но время от времени создаются благоприятные условия для образования нового кристаллического слоя.

Еще убедительнее опыт, очень схематически представленный на рис. 11.16. Капельки ртути катятся по поверхности кристаллика бензофенона. Наблюдение показывает, что на кристаллике постепенно образуется канавка, более широкая, чем линейные размеры капельки. Это можно объяснить, допустив, что некоторые молекулы бензофенона движутся по поверхности кристаллика, и те из них, которые оказались на пути катящихся капелек ртути, были захвачены этими капельками.

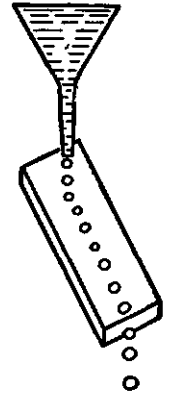


Рис. 11.16.

Не менее интересен такой опыт. Вдоль края стеклянной пластинки была нанесена полоска бензофенона на расстоянии 0,1—1 мм от края и вдоль него была пущена струя ртути. Она не касалась нигде полоски бензофенона. Несмотря на это, бензофенон через некоторое время с пластинки исчез. Весь он оказался во ртути. Результат этого опыта можно объяснить, допустив, что молекулы бен-

зофенона двигались по поверхности стеклянной пластинки.

Поверхностной диффузией объясняется также образование морозных узоров льда на оконных стеклах.

Тут интересно указать на один опыт, который на первый взгляд также можно объяснить поверхностной диффузией.

Если капельку расплавленного вещества, которое может кристаллизоваться в форме иголок, нанести на стекло, то при кристаллизации игольчатые кристаллы выйдут далеко за пределы самой капельки (рис. 11.17). Однако это явление объясняется не поверхностной диффузией, а тем, что кристаллик хорошо смачивается жидкостью и она натекает на поверхность растущей иголки. Такое объяснение было дано Я. Е. Гегузиным.

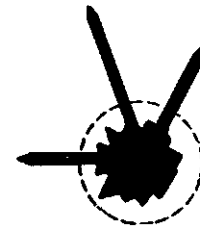


Рис. 11.17.

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ

12.1. Упругие и пластические деформации

Рассмотрим процесс деформации твердого тела на примере растяжения образца из какого-либо материала. Приложим к цилиндрическому образцу длиной  $l$  постепенно возрастающую растягивающую силу (нагрузку)  $F$ , нормальную к поперечному сечению образца  $S_0$ . Под действием нагрузки нарушается баланс межатомных сил притяжения и отталкивания, атомы смещаются из положений равновесия, расстояния между ними увеличиваются в направлении оси образца, возникают силы, уравнивающие внешнюю силу. Так образец приходит в напряженное состояние. Сумма сил, действующих на смещенные атомы и приходящихся на единичную площадь поперечного сечения, называется напряжением. Напряжение в образце

$$\sigma = \frac{F}{S_0}$$

уравнивается нагрузкой, приходящейся на ту же площадь.

При продольном растяжении деформация  $\epsilon$  характеризуется относительным удлинением

$$\epsilon = \frac{\Delta l}{l_0},$$

где  $\Delta l$  — приращение длины.

Если напряжение  $\sigma$  мало, то деформация обратима, ее величина линейно зависит от нагрузки и при снятии нагрузки исчезает. Все это — признаки упругой деформации, подчиняющейся закону Гука

$$\sigma = \epsilon E,$$

где  $E$  — модуль упругости, называемый также модулем Юнга, по имени английского ученого Томаса Юнга (1773—1829).

При увеличении внешней нагрузки могут произойти следующие явления. Если растяжению подвергается хрупкий образец, то при каком-то предельном напряжении, называемом пределом прочности, он вдруг разрушается, если же растягивать пластичный образец, то перед разрушением он претерпевает деформацию, не исчезающую после снятия нагрузки. Большинство неметаллов разрушается без предварительной пластической деформации. Но металлы обычно испытывают перед разрушением значительную пластическую деформацию.

Построим диаграмму растяжения, откладывая по оси абсцисс относительную деформацию  $\Delta l/l_0$ , а по оси ординат напряжение  $\sigma$ . При этом будем пользоваться не истинными напряжениями, измеряемыми отношением нормальной силы к действительной площади сечения образца, которая при растяжении уменьшается, а условными напряжениями, измеряемыми отношением нормальной силы к начальной площади сечения  $S_0$ .

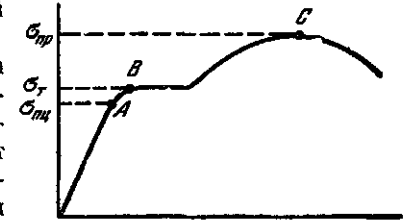


Рис. 12.1

Условное выражение  $\sigma_{пл}$  (точка  $A$  на рис. 12.1), при котором становятся заметными (превышают установленные допуски) отклонения от линейной зависимости между напряжением и деформацией, называется пределом пропорциональности.

Наименьшее напряжение  $\sigma_T$  (точка  $B$ ), при котором деформация продолжается без заметного увеличения нагрузки, называется пределом текучести.

Условное напряжение  $\sigma_{пр}$ , отвечающее наибольшей нагрузке, предшествующей разрушению образца, называется пределом прочности (точка  $C$ ).

В хрупких материалах предел пропорциональности и предел прочности практически совпадают друг с другом.

12.2. Механизм упругой и пластической деформации твердого тела

Какова бы ни была природа сил, связывающих частицы твердого тела (ионные, валентные и т. д.), характер изменения этих сил с расстоянием  $r$  между частицами будет таким же, как в реальном газе, жидкости или между двумя свободными частицами. На рис. 12.2 мы воспроизводим диаграмму для двух взаимодействующих частиц, приводившуюся ранее на рис. 8.2. Положительному направлению оси ординат соответствуют силы притяжения, отрицательному — силы отталкивания. При расстоянии  $r_0$  между частицами силы притяжения уравниваются силами отталкивания. Это есть расстояние, на котором частицы располагаются в теле при отсутствии внешних сил.

Приложим к стержню длины  $l_0$  растягивающее напряжение, под действием которого стержень удлинится на  $\Delta l$ . При этом расстояние между соседними частицами увеличится на  $\Delta r$  (рис. 12.2), связанное с  $\Delta l$  соотношением

$$\frac{\Delta l}{l_0} = \frac{\Delta r}{r_0}. \tag{12.1}$$

Если удлинение стержня невелико  $\Delta l \ll l_0$ , то  $\Delta r \ll r_0$ . В этом случае зависимость между  $\Delta r$  и силой  $f$ , вызвавшей увеличение расстояния между соседними частицами на  $\Delta r$ , можно считать линейной (рис. 12.2). Тогда линейной окажется и зависимость между напряжением  $\sigma = F/S$ , приложенным к образцу, и его относительным удлинением  $\Delta l/l_0$ , т. е. будет соблюдаться закон Гука. Если

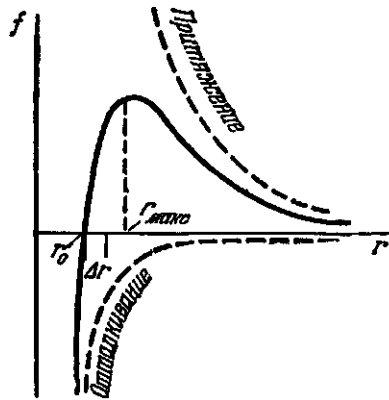


Рис. 12.2.

внешняя сила, вызвавшая увеличение расстояния между частицами на  $\Delta r$ , перестанет действовать, то сила притяжения  $f$  возвратит частицы в начальное положение. Закон Гука остается справедливым и при сжатии стержня на величину  $\Delta l$ , если расстояние между частицами уменьшается по отношению к равносному на  $\Delta r$ , удовлетворяющее тому же условию (12.1).

Как видно из рис. 12.2, при больших деформациях пропорциональности между  $\Delta r$  и  $f$  уже нет, и наступают отклонения от закона Гука. При  $r = r_{\max}$  сила  $f$  достигает наибольшей величины ( $f_{\max}$ ). При даль-

нейшем увеличении  $\Delta r$  силы взаимного притяжения уже не могут уравновесить приложенную нагрузку, что сопровождается разрывом образца. Таким образом, зависимость межатомных сил от расстояний между атомами позволяет нам объяснить как возникновение упругой силы, возвращающей атомы в положение равновесия после снятия внешней нагрузки, так и разрушение образца при слишком большом увеличении межатомных расстояний. Остается выяснить вопрос, как возникает пластическая деформация. Ясно, что если приложенная к образцу сила может только увеличивать межатомные расстояния (как, например, при всестороннем растяжении), то пластическая деформация невозможна. Также невозможна пластическая деформация и при всестороннем сжатии, приводящем к уменьшению межатомных расстояний. Единственным механизмом возникновения пластической деформации является деформация сдвига, при которой происходит скольжение атомных плоскостей.

Мысленно разобьем твердое тело, имеющее форму параллелепипеда, на ряд параллельных слоев (рис. 12.3). Если нижнюю грань параллелепипеда закрепить, а к верхней приложить силу  $F$ , параллельную слоям, то слои будут скользить друг по другу, причем каждый из них сместится относительно нижележащего соседнего на одну и ту же величину. В результате сдвига грань  $AB$ ,

которая до деформации была вертикальной, принимает наклонное положение, поворачиваясь на некоторый угол  $\gamma$ . Величина изменения угла  $\gamma$  при сдвиге является мерой деформации сдвига, происходящей под действием касательного напряжения  $\tau$ , которое выражается отношением

$$\tau = \frac{F}{S},$$

где  $S$  — площадь, к которой приложена касательная сила.

Если деформация сдвига не превышает некоторого предела, то после снятия нагрузки восстанавливается начальная форма под действием внутренних сил: скошенный параллелепипед вновь становится прямым. Это упругая деформация сдвига.

При упругой деформации сдвига соблюдается закон Гука, который записывается так:

$$\tau = G\gamma,$$

где  $\tau$  — сдвиговое напряжение,  $G$  — модуль сдвиговой упругости.

Пока не превзойден предел упругости, атомы после снятия внешней нагрузки возвращаются под действием внутренних сил в начальное положение. При этом восстанавливаются размеры и форма кристалла. Но если сдвиговое напряжение превысит некоторую определенную величину, то произойдет сдвиг пачки атомных

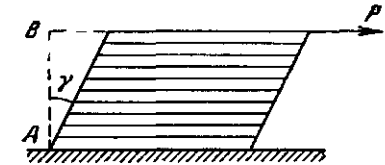


Рис. 12.3.

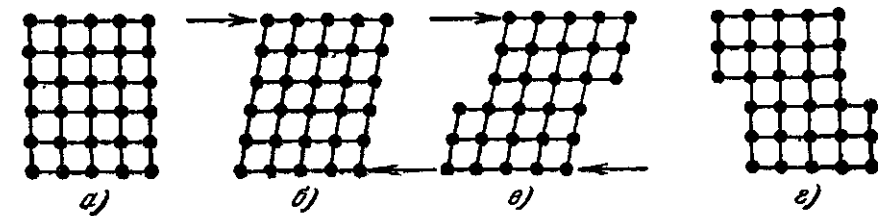


Рис. 12.4.

плоскостей относительно соседних пачек на одну, два или более межатомных расстояний. После снятия нагрузки все атомы снова займут нормальное положение в решетке, но теперь узлы будут заняты другими атомами. При длительном действии силы, вызывающей скольжение, кристалл может сильно изменить свою форму, но пространственная решетка кристалла останется неизменной.

На рис. 12.4 изображены последовательные стадии деформации кристалла под действием касательной силы: а) ненапряженный



кристалл, б) упругая деформация, в) упругая и пластическая деформации, возникшие под действием силы, превышающей предел упругости, г) остаточная деформация после снятия нагрузки, вызвавшей сдвиг.

### 12.3. Деформация сдвига под действием приложенной к кристаллу растягивающей силы

В технике известны случаи, когда к телу приложены только касательные напряжения, вызывающие сдвиг. Такие напряжения возникают, например, при кручении вращающегося вала, при сдвиге наложенных друг на друга пластинок, соединенных заклепками, и т. п. Но во многих случаях касательные напряжения возникают под действием растягивающих (или сжимающих) нагрузок.

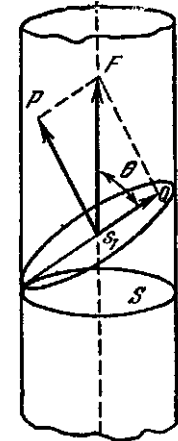


Рис. 12.5.

Приложим к круглому стержню сечением  $S$  нормальную растягивающую силу  $F$  (рис. 12.5). Проведем через образец произвольное сечение, образующее с направлением силы угол  $\theta$ . Площадь этого сечения, очевидно, равна  $S_1 = \frac{S}{\sin \theta}$ . Разложим силу  $F$  на две компоненты  $P$  и  $Q$ . Нормальная к  $S_1$  компонента

$$P = F \sin \theta,$$

а касательная к  $S_1$  компонента

$$Q = F \cos \theta.$$

Относительно поверхности  $S_1$  сила  $P$  является растягивающей силой, стремящейся разорвать тело на две части по сечению  $S_1$ . Но если сила  $P$  недостаточна для разрушения образца, то она не оказывает влияния на пластическую деформацию скольжения, которая вызывается под действием сдвигового напряжения

$$\tau = \frac{Q}{S_1} = \frac{F \cos \theta}{S/\sin \theta} = \frac{F}{S} \sin \theta \cos \theta = \frac{F}{2S} \cos 2\theta,$$

где  $\sin 2\theta = 0$  при  $\theta = 0$  и  $\theta = 90^\circ$ . Таким образом, касательное напряжение отсутствует на плоскостях, параллельных оси напряжений и перпендикулярных к ней. Оно максимально при  $\sin 2\theta = 1$ , т. е. при  $\theta = 45^\circ$ , и равно  $F/2S$ .

### 12.4. Скольжение при пластической деформации монокристаллов

Механизм пластической деформации монокристаллов сводится к скольжению атомных слоев друг относительно друга. Необходимое условие скольжения состоит в том, чтобы при сдвиге сцепление между атомами не нарушалось. В противном случае вместо скольжения наступает разрыв межатомных связей, и кристалл разрушается. Будут ли при сдвиге рваться межатомные связи и возможна ли в данном кристалле пластическая деформация — это зависит от характера межатомных сил.

В большинстве кристаллов с ковалентными связями скольжение невозможно. Ковалентные связи строго направлены. Поэтому достаточно незначительного углового смещения атома относительно соседнего атома, с которым он имеет общие электроны, чтобы связь порвалась раньше, чем образуется ковалентная связь с другим соседним атомом. Поэтому в кристаллах с ковалентной связью при возрастании внешней нагрузки сначала увеличивается упругая деформация, а затем внезапно происходит хрупкое разрушение. Примерами таких кристаллов являются сурьма, мышьяк, германий и т. д.

В металлических кристаллах связь между атомами осуществляется с помощью свободных электронов. При сдвиге одного атомного слоя относительно другого силы, перемещающие атомы в новое положение равновесия, возникают раньше, чем исчезают силы, удерживающие атомы около прежних положений равновесия. Поэтому кристаллы с металлической связью очень пластичны. Кристаллы с ионной связью ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaF}_2$  и т. д.) обычно почти столь же хрупки, как и кристаллы с ковалентной связью. Однако при достаточно медленной деформации эти кристаллы можно деформировать пластически. Например, Вейнберг (в Томске) в течение многих месяцев (1903 и последующие годы) подвергал кристалл каменной соли действию очень малых напряжений сдвига (или кручения) и следил за постепенным увеличением деформации при комнатной температуре. Оказалось, что каменная соль медленно течет. Вейнберг измерил даже коэффициент вязкости каменной соли. При  $18^\circ\text{C}$  он равен приблизительно  $10^5 \text{ н} \cdot \text{сек}/\text{м}^2$ .

### 12.5. Скольжение в плотноупакованных кристаллических структурах

Опыт показывает, что скольжение в кристаллах происходит только по определенным кристаллографическим плоскостям и вдоль определенных направлений.

1. В плотноупакованных гексагональных структурах (цинк, кадмий) скольжение происходит по плотноупакованным плоскостям

{001} и в плотноупакованных направлениях  $\langle 100 \rangle$ . Расположение атомов в указанных плоскостях и возможные направления скольжения представлены на модели с плотной упаковкой шаров на плоскости (рис. 12.6). Если приложить сдвиговое напряжение вдоль одного из показанных на рисунке направлений, например вдоль линии  $AB$ , то один плотноупакованный ряд шаров будет смещаться

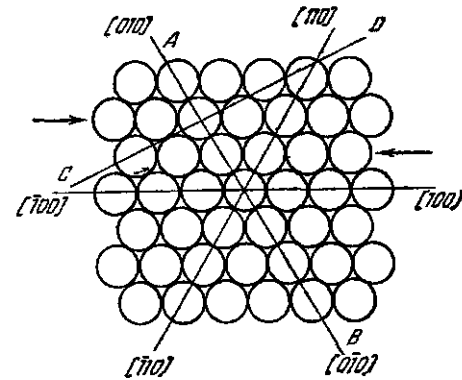


Рис. 12.6.

относительно другого плотноупакованного ряда и при этом упаковка шаров изменяться не будет. Но скольжение по направлениям, которые параллельны линиям, не проходящим через центры смежных шаров, например вдоль линии  $CD$ , будет сопровождаться внесением значительного беспорядка в размещение шаров. Следовательно, для возникновения такого скольжения требуется значительно большее сдвиговое напряжение, чем для скольжения в направлениях  $\langle 100 \rangle$ . Аналогично нельзя провести через гексагональную кристаллическую структуру плоскости, не параллельные (001), так, чтобы они проходили только через центры шаров. А в таком случае скольжение по всем плоскостям, не параллельным плоскостям {001}, будет требовать больших сдвиговых напряжений, чем по плоскостям {001}. На рис. 12.7 возможные плоскости скольжения заштрихованы, а возможные направления скольжения указаны стрелками. Итак, в монокристаллах с гексагональной плотной упаковкой скольжение может произойти только по плоскостям {001} вдоль одного из направлений  $\langle 100 \rangle$  или в направлениях, им обратных.

Рассмотрим, например, деформацию монокристалла цинка. Вырежем из большого монокристалла серию цилиндрических образцов, оси которых различным образом ориентированы относительно гексагональной оси кристалла. Подвергнем эти образцы продольному растяжению. Если ось образца приблизительно параллельна шестикратной оси кристалла (образует угол  $5-15^\circ$ ), то касательное напряжение в плоскости (001) будет почти равно нулю. В этом случае предел прочности на разрыв будет

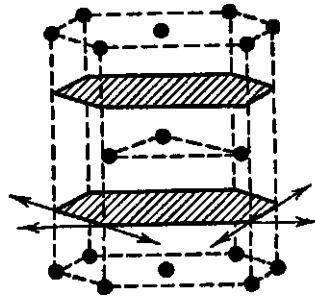


Рис. 12.7.

достигнут значительно раньше, чем касательное напряжение станет равным величине критического напряжения, необходимого для скольжения. Поэтому произойдет хрупкое разрушение без предшествующей пластической деформации.

2. В металлических кристаллах с гранецентрированной кубической структурой (Al, Cu,  $\gamma$ -Fe, Au) скольжение происходит по четырем плоскостям {111} в направлениях  $\langle 110 \rangle$ . Так как четыре системы плоскостей {111} пересекаются друг с другом, то кристалл с гранецентрированной кубической упаковкой нельзя ориентировать относительно оси растяжения (или сжатия) таким образом, чтобы касательные напряжения во всех плоскостях скольжения были одновременно равны нулю. Поэтому в гранецентрированных кубических структурах металлов всегда хрупкому разрушению предшествует пластическая деформация.

*Линии и полосы скольжения.* Отполируем поверхность цилиндрического образца, выточенного из монокристалла алюминия так, чтобы ось образца составляла с направлением гексагональной оси кристалла угол между  $20$  и  $70^\circ$ . Если подвергнуть этот образец продольному растяжению, то уже при слабых деформациях на поверхности образца появятся линии скольжения, которые можно наблюдать в микроскоп. Расположение этих линий зависит от ориентации оси образца относительно оси кристалла и от температуры. В начальной стадии скольжения расстояние между линиями составляет около  $1/1000$  мм. При этом на поверхности образца образуются ступеньки высотой  $30-100$  Å. При дальнейшей деформации густота линий увеличивается, а затем линии сливаются в полосы. Кроме того, по мере увеличения деформации линии скольжения становятся короче. Их длина меняется от  $1000$  мк при деформации на  $1-2\%$  до  $10$  мк при деформации в  $20\%$ . Число линий в полосе также возрастает (от 2 до 100). На рис. 12.8 воспроизводится фотография линий скольжения на поверхности кристалла алюминия, деформированного на  $20\%$  ( $190^\circ$  С).

Поясним процесс возникновения на модельном опыте. На рис. 12.9 изображен круглый цилиндр, составленный из наклонно расположенных эллипсовидных пластинок, которые были смазаны клейкой

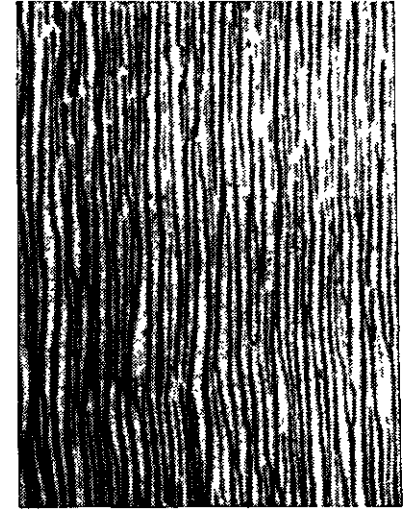


Рис. 12.8.

пастой и прилипли друг к другу. При растяжении столбика из этих пластинок происходит сдвиг пластинок друг относительно друга. Полосы скольжения дают нам двойные сведения: 1) в каких плоскостях происходило скольжение — ведь в настоящем кристалле плоскости скольжения не предусмотрены заранее, как в механической модели на рис. 12.9; 2) хотя каждая атомная плоскость данного ряда параллельных плоскостей является плоскостью скольжения, однако сдвиг происходит не по каждой атомной плоскости, а пачками. Если бы скольжение происходило по каждой плоскости, то полосы скольжения не могли бы возникнуть, несмотря на сдвиг, и поверхность образца после деформации оставалась бы такой же гладкой, как и перед деформацией. В самом деле, высота ступеньки в этом случае была бы порядка межатомного расстояния, т. е. 1 Å, но это слишком малая величина, чтобы ее можно было заметить в микроскоп.

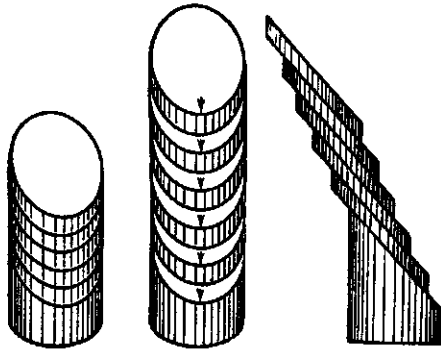


Рис. 12.9.

## 12.6. Прimitивная модель скольжения при деформации монокристаллов и ее недостатки.

### Пластичность монокристаллов с точки зрения теории дислокаций

Возникновение полос скольжения при пластической деформации монокристаллов является неоспоримым доказательством сдвига одних атомных слоев относительно других, им параллельных. Однако можно ли представлять себе процесс скольжения как движение целых атомных плоскостей, уподобляя его сдвигу в колоде карт? Нет ли лучшей аналогии?

Если придерживаться примитивного представления, словно все атомы, лежащие в одном слое, одновременно, как целое, перемещаются под действием касательного напряжения относительно параллельных им слоев, то лучшей, чем колода карт, аналогией, будет модель из плотноупакованных шаров, один ряд которых сдвигается относительно параллельных ему рядов. Это мы уже выяснили, пользуясь рис. 12.6. Такая модель поясняет нам, почему скольжение начинается тогда, когда скалывающее напряжение станет больше некоторой критической величины, и почему существ-

уют определенные плоскости и направления скольжения. Однако модель из плотноупакованных шаров оставляет без ответа много вопросов. Приведем примеры. Из диаграммы рис. 12.10 следует, например, что сила, которая вызывает пластическое течение, тем больше, чем больше деформация. Модель из плотноупакованных шаров не может объяснить причины этого явления. Действительно, если сдвинуть один ряд шаров (рис. 12.10) на расстояние, равное расстоянию между двумя ямками, то для каждого последующего сдвига на такое же расстояние нужно приложить не ббльшую силу, чем для первоначального сдвига. Но это противоречит опыту. Кроме того, если приложить к модели силу, достаточную для сдвига одного ряда шаров относительно другого на расстояние, равное диаметру шара, то скольжение будет продолжаться до тех пор, пока будет действовать сила. Но это также противоречит опыту с кристаллами.

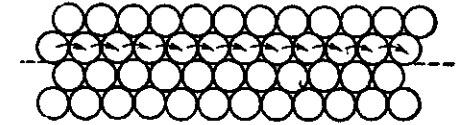


Рис 12.10

Можно, однако, попытаться дать такое объяснение. Атомные плоскости не настолько совершенны, как предполагается для модели на рис. 12.10. В реальных кристаллах немало испорченных мест — вакансии, межузельные атомы, инородные атомы и т. д. Кроме того, реальные кристаллы имеют мозаичную структуру, т. е. состоят из блоков, несколько разориентированных по отношению к нормальному положению в идеальном кристалле (их линейные размеры  $10^{-5}—10^{-4}$  см). Поэтому атомные плоскости реального кристалла больше похожи на еще не укатанное шоссе из булыжника, чем на каток для катанья на коньках.

Если две такие «шероховатые» в атомном масштабе плоскости будут двигаться друг по другу, то имеющиеся на них дефекты будут при этом неизбежно увеличиваться. Некоторое представление о том, чего можно ожидать в этом случае, дает нам модель рис. 12.10, если из каждого ряда несколько шаров удалить. Мысленно мы представляем себе, как при движении друг по другу таких испорченных атомных слоев от них отламываются куски и тормозят движение: шоссе с выбоинами больше разрушается, чем идеально гладкое, затрудняя движение. Нарушение порядка, вызванное скольжением одной атомной плоскости по другой, в случае неидеальной плоскости не может не распространиться на некоторую глубину внутрь кристалла, внося искажения в соседние атомные слои, а значит, и в строение всего кристалла. В результате нарушения порядка в размещении атомов сопротивление скольжению будет возрастать тем больше, чем больше беспорядка.

Итак, модель из плотноупакованных шаров хотя и не дает ответа на все вопросы, относящиеся к пластическому течению, все же не кажется совершенно непригодной, несовместимой с действительными процессами, которые происходят в деформируемых кристаллах. Однако уязвимое место этой модели сразу же обнаруживается, как только мы от качественных соображений перейдем к количественным расчетам.

Попробуем вычислить величину критического скальвающего напряжения и сопоставим ее с экспериментальным значением этой величины. На рис. 12.11, а изображены два соприкасающихся друг с другом ряда атомов. Атомы показаны кружками в квадратиках, изображающих ячейки кубической решетки. Всякий атом верхнего ряда находится под действием сил притяжения соседних атомов как этого ряда, так и вышележащего (не показанного на рисунке). Все эти силы взаимно уравновешиваются, так что атомы находятся в положении равновесия, которое соответствует минимуму их взаимной потенциальной энергии. Сдвинем теперь верхний ряд атомов вправо на малое расстояние, например  $1/10$  межатомного расстояния. Тогда каждый из атомов этого ряда окажется под действием равных сил, направленных влево, а потенциальная энергия атомов в этом смещенном положении будет больше, чем была бы их энергия в нормальном положении.

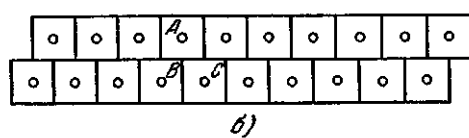


Рис. 12.11.

Если сдвинуть верхний ряд атомов точно на половину расстояния между атомами (рис. 12.11, б), то параллельные ряду компоненты сил, действующих на каждый атом этого ряда, например А, со стороны соседних атомов нижнего ряда (В и С) будут равными и противоположно направленными. Однако в этом случае атомы верхнего ряда будут находиться в положении неустойчивого равновесия, так как их потенциальная энергия будет максимальной. Если же верхний ряд атомов чуть-чуть сместить влево или вправо из этого положения, то он сам собой передвинется влево или вправо и займет положение равновесия, которому соответствует минимум потенциальной энергии.

Если сдвинуть верхний ряд атомов точно на половину расстояния между атомами (рис. 12.11, б), то параллельные ряду компоненты сил, действующих на каждый атом этого ряда, например А, со стороны соседних атомов нижнего ряда (В и С) будут равными и противоположно направленными. Однако в этом случае атомы верхнего ряда будут находиться в положении неустойчивого равновесия, так как их потенциальная энергия будет максимальной. Если же верхний ряд атомов чуть-чуть сместить влево или вправо из этого положения, то он сам собой передвинется влево или вправо и займет положение равновесия, которому соответствует минимум потенциальной энергии.

Итак, минимальное расстояние, на которое надо сдвинуть верхний ряд атомов относительно нижнего, чтобы произошло скольжение, равно половине межатомного расстояния.

Если воспользоваться экспериментальным значением коэффициента упругости какого-нибудь металла и считать закон Гука применимым, то для сдвига на десятую долю межатомного расстояния получится теоретическое значение напряжения сдвига в тысячи раз большее, чем найденное на опыте. Например, для цинка величина скальвающего напряжения получается  $3,5 \cdot 10^{10}$  н/м<sup>2</sup> вместо  $9,3 \cdot 10^5$  н/м<sup>2</sup>.

Итак, с одной стороны, наличие полос скольжения в опытах с монокристаллами убедительно говорит нам о наличии скольжения в монокристаллах при их пластической деформации, а с другой, резкое расхождение теоретической величины критического скаль-

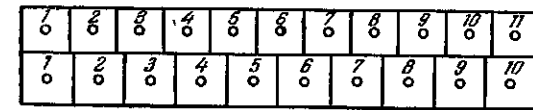


Рис. 12.12.

вающего напряжения с экспериментально найденным говорит о том, что процесс скольжения протекает сложнее, чем просто сдвиг атомных плоскостей друг относительно друга.

Особенности пластической деформации кристаллов объясняет теория дислокаций. Представим себе, что атомы размещены в двух смежных рядах, как на рис. 12.12. Атомы верхнего ряда не лежат против атомов нижнего, а немного сдвинуты относительно них: одни вправо, другие влево. Это размещение соответствует краевой дислокации.

Допустим, что в верхнем ряду на длине  $l$  укладывается 11 атомов, в нижнем на той же длине 10. Крайние атомы верхнего и нижнего рядов лежат друг против друга. Расстояние между соседними атомами верхнего ряда меньше, чем расстояние между соседними атомами нижнего на  $1/10$  межатомного расстояния в нижнем ряду. Атом 6, равноудаленный от двух соседних атомов нижнего слоя, является центром дислокации. Второй, третий, четвертый и пятый атомы верхнего ряда смещены относительно одноименных атомов нижнего ряда на  $3/10 l$ ,  $4/10 l$  и т. д. соответственно. На атомы верхнего ряда, равноудаленные от его концов, очевидно, действуют со стороны атомов нижнего ряда равные и противоположно направленные силы. Поэтому верхний ряд атомов находится в положении равновесия относительно нижнего. Однако достаточно небольшого сдвигающего усилия, чтобы равновесие нарушилось. После сдвига верхнего ряда на  $1/10 l$  равновесие восстановится, но центр дислокации переместится на  $1/10 l$ .

Если сила, которая вызвала это перемещение, будет продолжать действовать, то центр дислокации будет двигаться все далее и далее, пока не достигнет конца ряда. Рассмотрим теперь, как процесс пластической деформации связан с перемещением дислокации. На рис. 12.13 показано, как под действием приложенного сдвигового напряжения в кристалле возникает дислокация и как центр дислокации перемещается до тех пор, пока не выйдет на поверхность кристалла. Тогда дислокация исчезает, а скольжение одного

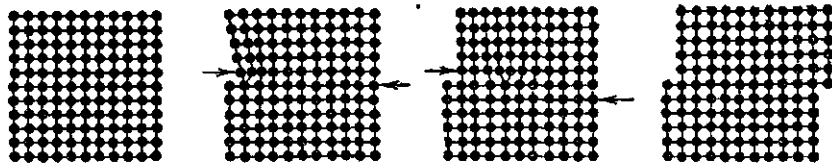


Рис. 12.13.

атомного слоя по другому завершается сдвигом одной части кристалла относительно другой на одно межатомное расстояние. Так с помощью небольшой силы достигается тот же результат, для получения которого путем одновременного перемещения атомов, лежащих в одной плоскости, потребовалась бы во много раз большая сила.

На рис. 12.13 показано движение положительной дислокации. Дислокация называется положительной, если в верхнем ряду на один атом больше, чем в нижнем. Если же в верхнем ряду на один атом меньше, чем в нижнем, то дислокация называется отрицательной. Повернув рис. 12.13 на  $180^\circ$ , получим картину скольжения при движении через кристалл отрицательной дислокации. Последовательные стадии перемещения дислокации на перевернутом

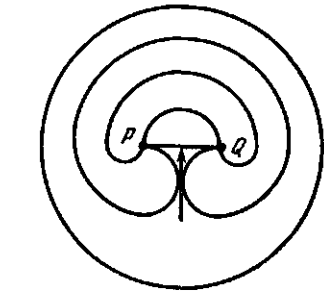


Рис. 12.14.

рисунок надо рассматривать справа налево.

Возможно также одновременное движение положительной и отрицательной дислокаций в противоположных направлениях, приводящее к смещению одной части кристалла относительно другой.

Весьма наглядное представление о процессе движения дислокаций в реальном кристалле дает заснятая на кинолентку модель из мыльных пузырей одинакового радиуса ( $0,5-2 \text{ мк}$ ), плавающих на поверхности жидкости (рис. 11.4).

## 12.7. Источник Франка — Рида

Если принять дислокационную теорию скольжения при пластической деформации монокристаллов под действием сдвигового напряжения, то сразу же возникает ряд вопросов, без ответа на которые дислокационная теория приходит в противоречие с опытом.

1. Если пластическая деформация в кристалле происходит за счет перемещения дислокаций, уже существовавших в кристалле до приложения сдвиговых напряжений, то число дислокаций должно было бы быть во много раз большим, чем определяемое экспериментально. Например, в отожженных металлах на  $1 \text{ см}^2$  поверхности приходится  $10^6-10^8$  дислокаций, что соответствует приблизительно 1 дислокации на 2000 атомов. Если бы каждая из этих дислокаций дала при скольжении ступеньку в одно межатомное расстояние, то, как показывает расчет, не могли бы возникнуть заметные в микроскоп сдвиги атомных плоскостей.

2. Дислокация, перемещаясь под действием приложенного напряжения, доходит до поверхности кристалла и исчезает. Таким образом, при деформации кристалл должен приобретать структуру идеального кристалла. Но тогда для дальнейшего развития скольжения потребуется напряжение во много раз большее, чем в начальной стадии деформирования, когда дислокации еще не исчезли. Но это противоречит опыту. Согласно рентгенографическим исследованиям, структура кристалла при деформации не улучшается, а все более искажается, а плотность дислокации не убывает, а увеличивается, что подтверждается также калориметрическими измерениями энергии деформированных металлических кристаллов.

Из всего этого вытекает следующее. Если пластическая деформация действительно обусловлена перемещением дислокаций, то должен существовать какой-то механизм возникновения и размножения дислокаций в процессе деформации. Такой механизм был предложен впервые Франком и Ридом в 1950 году и называется источником Франка—Рида. Рассмотрим сущность этого механизма.

На рис. 12.14 изображен дислокационный сегмент (отрезок)  $PQ$  чисто краевой дислокации, закрепленной в точках  $P$  и  $Q$  либо пересечением с другими дислокациями, либо примесями. Подчеркнем, что дислокация только закреплена в точках  $P$  и  $Q$ , но не обрывается в этих точках. При этом дислокация  $PQ$  лежит в плоскости скольжения, а другие части данной дислокации в этой плоскости не лежат. Под действием скальвающего напряжения  $\tau$ , параллельного вектору Бюргера и перпендикулярного к линии  $PQ$ , дислокация изгибается и перемещается так, что часть кристалла, которая находится над плоскостью рисунка, сдвигается относительно той части, которая находится под плоскостью рисунка. Скальвающей силе  $f$ , вызывающей такую деформацию, противодействует

сила линейного напряжения дислокации  $f_1$ . Скальвающая сила  $f = \tau b$ , где  $b$  — вектор Бюргерса. Сила, противодействующая изгибу сегмента  $PQ$ , обусловлена растяжением дислокационного ряда  $PQ$  и равна  $f_1 = T/R$ , где  $T$  — растягивающее усилие,  $R$  — радиус кривизны изогнутой дислокационной петли, который для простоты мы считаем всюду одинаковым. Радиус кривизны определяется следующим условием равновесия сил:

$$\tau b = \frac{T}{R}.$$

Если постепенно увеличивать приложенное скальвающее напряжение, то радиус дислокационной петли  $R$  станет уменьшаться до тех пор, пока сегмент  $PQ$  не образует полуокружность. Тогда  $R = l/2$ , где  $l$  — длина источника (рис. 12.14). В этот момент скальвающее напряжение достигает критической величины, т. е.

$$\tau_{кр} = \frac{2T}{lb}, \quad (12.2)$$

а равновесие становится неустойчивым. При любом дальнейшем увеличении напряжения петля дислокации будет спонтанно (самопроизвольно) расширяться, как это показано на рис. 12.14. Боковые части петли, имеющие винтовые компоненты, двигаясь в противоположных направлениях, сближаются сзади источника и могут взаимно уничтожаться. Тогда источник дислокаций принимает первоначальный вид, причем от него отщепляется самостоятельная замкнутая дислокационная петля. Затем, если напряжение  $\tau_{кр}$  продолжает действовать, то все начинается сначала, т. е. образуется новая петля, а прежняя продолжает расширяться. Так, длительное действие напряжения, соответствующего критическому значению, порождает ряд петель, находящихся в плоскости скольжения. Примерную длину дислокационного источника можно определить из (12.2), если подставить в него известное из теории дислокаций выражение  $\tau = Gb^2$ , где  $G$  — модуль сдвига. Тогда получим

$$\tau_{кр} = \frac{2Gb}{l}. \quad (12.3)$$

Воспользовавшись известным из опыта значением критического скальвающего напряжения для хороших кристаллов, получим, что  $l$  имеет порядок величины  $10^{-4}$  мм.

Если дислокационная петля приобретает при своем распространении такие размеры, что доходит до свободной поверхности кристалла, то она, вырвавшись наружу, образует ступеньку, видимую на поверхности кристалла невооруженным глазом. Если же дислокационные петли выйти наружу не могут и должны оставаться внутри кристалла, то они будут оказывать сопротивление возникновению новых дислокационных петель и в конце концов источник перестанет действовать.

## 12.8. Упрочнение при самоторможении скольжения

Скольжение, начавшееся в какой-либо плоскости кристалла, распространяется на некоторое ограниченное расстояние, например несколько сот периодов решетки, а затем прекращается — заклинивается. Если после того как произошло это заклинивание, несколько увеличить приложенное сдвиговое напряжение, то скольжение будет продолжаться, но уже по другой плоскости. Затем и по этой плоскости скольжение прекратится, делая нужным дальнейшее увеличение приложенного напряжения, чтобы перевести скольжение на новую плоскость. Так, при увеличении напряжения скольжение будет переходить с плоскости на плоскость и наконец совсем прекратится. Тогда дальнейшее увеличение напряжения может привести только к разрушению кристалла. Явление возрастания сопротивления кристалла пластической деформации по мере увеличения деформации называется упрочнением.

Как объяснить, что по мере увеличения деформации сопротивление скольжению увеличивается? Что мешает перемещению дислокаций? В настоящее время считается, что причиной торможения перемещающихся дислокаций является возникновение поля напряжений, решетки дислокаций и взаимодействие дислокаций.

1. *Поле напряжений, созданное дислокацией.* В случае положительной дислокации над плоскостью дислокации существует единственный лишний атом. Вблизи этого атома межатомные промежутки меньше равновесного расстояния. Это приводит к возникновению напряжения сжатия, максимум которого лежит над центром дислокации. От этого места в ближайших вышерасположенных атомных рядах напряжение постепенно убывает. В плоскостях, расположенных под плоскостью дислокации, на один атом меньше, чем в плоскостях, лежащих над этой плоскостью. Поэтому ниже центра дислокации возникают растягивающие напряжения, постепенно ослабевающие по мере удаления от центра дислокации. Таким образом, при краевой дислокации в области, простирающейся на сравнительно небольшое расстояние от центра дислокации, существуют локальные растягивающие и сжимающие напряжения. В случае положительной дислокации напряжения растяжения лежат ниже центра дислокации, а напряжения сжатия — выше этого центра, тогда как при отрицательной дислокации создается обратная картина.

2. *Взаимодействие дислокаций.* Допустим, что движущаяся положительная дислокация приближается к такой же дислокации, находящейся с ней в одной плоскости. Тогда возрастут напряжения сжатия над плоскостью дислокации и напряжения растяжения под этой плоскостью. Это приведет к увеличению энергии деформированного кристалла и, как следствие, возникнет сопротивление

сближению дислокаций. То же будет происходить при сближении отрицательных дислокаций, лежащих в одной плоскости. Таким образом, дислокации одного знака отталкиваются

Если в одной и той же плоскости лежат положительная и отрицательная дислокации, то при сближении они будут взаимно уничтожаться, так как при положительной дислокации выше плоскости дислокации одним атомом больше, а при отрицательной — одним атомом меньше, чем ниже этой плоскости. Таким образом, дислокации противоположных знаков притягиваются. Явление отталкивания дислокаций одинаковых знаков и притяжения дислокаций противоположных знаков справедливо не только для дислокаций, расположенных в одной плоскости, но и для дислокаций, расположенных в разных плоскостях.

3. *Решетка дислокаций и упрочнение при пластической деформации кристаллов.* Под действием сдвигового напряжения в кристалле возникают попарно положительные и отрицательные дислокации. Чем больше напряжение, тем больше дислокаций возникает, причем положительные и отрицательные дислокации располагаются в кристалле подобно тому, как в ионном кристалле располагаются положительные и отрицательные ионы. Так возникает решетка дислокаций. На рис. 11.9 была приведена фотография наблюдаемой в микроскоп (x600) пространственной дислокационной решетки в кристалле типа KCl.

В процессе скольжения дислокации разных знаков движутся в противоположных направлениях. Взаимное притяжение между дислокациями разных знаков препятствует этому перемещению. Так объясняется возникновение добавочной силы, необходимой для перемещения дислокаций. Эта сила возрастает по мере заклинивания дислокаций и перехода скольжения на новые плоскости. Таким образом, упрочнение есть результат роста числа дислокаций в кристалле при деформации и их взаимодействия. Еще одним фактором упрочнения кристаллов является взаимное пересечение непараллельных дислокаций, приводящее при пластической деформации к образованию ступенек, переползающих вместе с дислокацией, а также к образованию межузельных атомов и вакансий. Переползанием называется такое движение дислокаций, при котором дислокация выходит из плоскости скольжения и переходит в соседнюю плоскость.

Эти процессы начинают играть существенную роль на поздних стадиях упрочнения, когда пересечения становятся частыми (например, при деформации на 20 — 50%).

### 13.1. Закон Дюлонга и Пти

Дюлонг и Пти в 1819 году обнаружили, что многие одноатомные твердые тела имеют приблизительно одинаковую *атомную* теплоемкость при постоянном объеме

$$\bar{C}_V = 6 \text{ кал/г-атом.град.}$$

Это открытие получило название закона Дюлонга и Пти. Как видно из табл. 13.1, тугоплавкие вещества с малым атомным весом (алмаз, бериллий, бор) составляют исключение. Для них  $\bar{C}_V$  значительно меньше 6 *кал/г-атом.град.*

Таблица 13.1

Атомные теплоемкости твердых тел

Элемент	Атомный вес	Температура плавления, °С	Атомная теплоемкость $\bar{C}_V$ , кал/г-атом.град	Элемент	Атомный вес	Температура плавления, °С	Атомная теплоемкость $\bar{C}_V$ , кал/г-атом.град
Li	6,94	186	5,5	Zn	65,38	419	6,0
Be	9,02	1350	3,85	Rb	85,44	385	6,85
B	10,82	2300	3,35	Mo	96,0	2620	6,2
C	12	—	1,45	Sn	118,7	232	6,4
Na	23	97,5	6,8	W	184,0	3370	6,2
Al	26,97	660	5,75	Au	197,0	1063	6,15
Si	28,06	1420	4,95	Pb	207,2	327	6,35
Fe	55,84	1535	5,95				

Классическая теория теплоемкости твердых тел, в основе которой лежит теорема Больцмана о равномерном распределении энергии по степеням свободы молекул, приводит к выводу, что атомная

теплоемкость всех простых твердых тел должна быть равной  $\bar{C}_V = 3R$ , что приблизительно равно 6 кал/г-атом·град.

Таким образом, результат, полученный с помощью классической теории, согласуется с экспериментальным законом Дюлонга и Пти.

### 13.2. Разность между теплоемкостями твердого тела при постоянном давлении и при постоянном объеме

Для твердых тел и для жидкостей, как и для газов, надо различать две теплоемкости, а именно: при постоянном давлении  $\bar{C}_p$  и при постоянном объеме  $\bar{C}_V$ .

Разность молярных теплоемкостей  $\bar{C}_p - \bar{C}_V$  для любого тела вычисляется по общей формуле (7.100) в виде

$$\bar{C}_p - \bar{C}_V = \frac{\gamma^2 \bar{V} T}{\beta_T},$$

где  $\gamma$  — температурный коэффициент объемного расширения,  $\bar{V}$  — молярный объем,  $T$  — абсолютная температура,  $\beta_T$  — изотермический коэффициент сжимаемости.

Чтобы получить представление о величине разности  $\bar{C}_p - \bar{C}_V$  для твердых тел, вычислим разность  $\bar{C}_p - \bar{C}_V$  для серебра при температуре 100°С по таким данным:

$$\gamma = 54 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}; \beta_T = 10^{-11} \text{ м}^2/\text{н}; T = 373,14^\circ \text{ К};$$

$$\bar{V} = \frac{\bar{M}}{\rho} = \frac{107,88 \text{ кг/к-атом}}{10,5 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3} = 10,28 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг-атом}.$$

Подставив эти значения в формулу (7.100), получим

$$\bar{C}_p - \bar{C}_V = 1118 \text{ дж/к-атом} \cdot \text{град}.$$

Разделив эту величину на  $R = 8,31 \cdot 10^3 \text{ дж/к-атом} \cdot \text{град}$ , находим, что

$$\bar{C}_p - \bar{C}_V = 0,13R.$$

Таким образом, разность атомных теплоемкостей  $\bar{C}_p - \bar{C}_V$  для серебра при 100°С равна 0,13 газовой постоянной  $R$ , тогда как для идеального газа она равна  $R$ .

В табл. 13.2 приведены отношения экспериментальных значений разности  $\bar{C}_p - \bar{C}_V$  к газовой постоянной  $R$  для нескольких твердых веществ при разных температурах.

Как видно из этой таблицы, разность  $\bar{C}_p - \bar{C}_V$  составляет для одноатомных твердых веществ десятые, сотые или даже тысячные доли газовой постоянной, т. е. разности  $\bar{C}_p - \bar{C}_V$  для идеального газа. Кроме того, из той же таблицы видно, что разность атомных

теплоемкостей твердых тел сильно зависит от температуры, тогда как для идеального газа разность  $\bar{C}_p - \bar{C}_V$  от температуры не зависит.

Таблица 13.2

Температурная зависимость атомной теплоемкости твердых тел

Вещество	Алмаз		Бор		Медь			Свинец				
$T^\circ, \text{ К}$	300	900	1173	473	873	1173	87	290	450	23	200	409
$\frac{\bar{C}_p - \bar{C}_V}{R} \times 10^3$	1	3	38	25	84	131	10	75	110	5	110	231

На рис. 13.1 представлена зависимость  $\bar{C}_p$  и  $\bar{C}_V$  от температуры для меди при давлении 1 атм в единицах дж/моль·град. Как видим, разность  $\bar{C}_p - \bar{C}_V$  при разных температурах равна нулю и, начиная приблизительно от 150°К, возрастает с повышением температуры.

Согласно формуле (7.100), разность  $\bar{C}_p - \bar{C}_V$  зависит также от давления, так как от него зависят и молярный объем  $\bar{V}$  и сжимаемость  $\beta_T$ . Разность теплоемкостей  $\bar{C}_p - \bar{C}_V$  для идеального газа равна внешней работе, совершаемой одним молеом газа, когда при изобарическом расширении он нагревается на 1°С. Эта работа равна универсальной газовой постоянной  $R = 8,31 \cdot 10^3 \text{ дж/кг-моль} \cdot \text{град}$ . Вычислим для сравнения работу, которую совершает 1 кг-атом серебра против атмосферного давления ( $p = 760 \text{ торр} \approx 10^5 \text{ н/м}^2$ ) при увеличении объема от повышения температуры на 1°, в виде

$$A = p \Delta \bar{V} = p \gamma \bar{V},$$

где  $\gamma$  — термический коэффициент объема, а  $\bar{V}$  — объем на 1 кг-атом. Для серебра  $\gamma = 54 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ ,  $\bar{V} = 10,28 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг-атом}$ . После подстановки этих значений в формулу получим

$$A = 10^5 \text{ н/м}^2 \cdot 54 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1} \cdot 10,28 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг-атом} = 555 \cdot 10^{-4} \text{ дж/кг-атом} \cdot \text{град}.$$

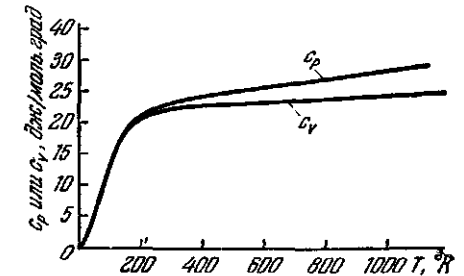


Рис. 13.1.



Таким образом, работа против внешнего давления при повышении температуры 1 кг-атом серебра на  $1^\circ$  во много раз меньше разности теплоемкостей  $\tilde{C}_p - \tilde{C}_v$  для этого вещества ( $1118 \text{ дж/кг-атом} \cdot \text{град} : 555 \cdot 10^{-4} \text{ дж/кг-атом} \cdot \text{град} \approx 2 \cdot 10^4$ ). Это убедительно показывает, что разность теплоемкостей твердых тел обусловлена не работой против внешнего давления, а сопряжена с работой против сил сцепления.

### 13.3. Классическая теория теплоемкости одноатомных твердых тел

В основе классической теории теплоемкости одноатомных твердых тел лежат такие допущения.

1. Теорему Больцмана о равномерном распределении энергии по степеням свободы молекул газа можно применить также к кристаллическим твердым телам, состоящим только из одинаковых атомов.

2. Межатомные взаимодействия не влияют на число степеней свободы атомов.

3. Атомы в кристалле участвуют преимущественно в колебательном движении.

Изучая теплоемкости газов, мы установили, что энергия, входящая на одну степень свободы колебательного движения молекулы, увеличивается на величину, равную постоянной Больцмана  $k$ . Распространим этот вывод на твердые тела. Каждый атом твердого тела имеет три степени свободы колебательного движения.  $\tilde{N}$  атомов, приходящихся на 1 г-атом, имеют  $3\tilde{N}$  степеней свободы. Таким образом, при повышении температуры на  $1^\circ$  энергия одного грамм-атома твердого тела должна увеличиться на  $3Nk = 3R$ . Это и есть атомная теплоемкость  $\tilde{C}_v$ .

Таким образом, атомная теплоемкость одноатомных твердых тел при постоянном объеме  $\tilde{C}_v = 3R = = 3 \cdot 1,958 \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град} \approx 6 \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град}$ .

Итак, классическая теория теплоемкости одноатомных твердых тел приводит к такому значению теплоемкости, каково требует закон Дюлонга и Пти. Однако закон Дюлонга и Пти верен только при достаточно высоких температурах. Это особенно хорошо

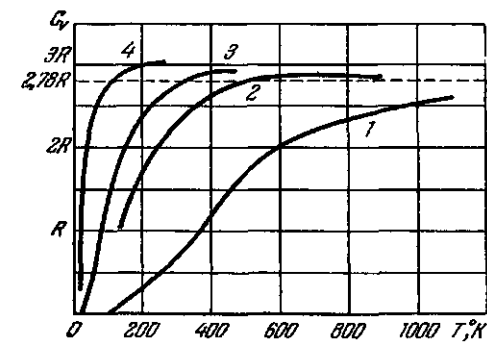


Рис. 13.2.

атомных твердых тел приводит к такому значению теплоемкости, каково требует закон Дюлонга и Пти. Однако закон Дюлонга и Пти верен только при достаточно высоких температурах. Это особенно хорошо

видно при сопоставлении температурной зависимости нескольких одноатомных твердых тел (рис. 13.2). Как видим, атомные теплоемкости  $\tilde{C}_v$  алмаза (1), кремния (2), алюминия (3) и свинца (4) по мере приближения температуры к абсолютному нулю стремятся к нулю, а при повышении температуры теплоемкость  $\tilde{C}_v$  для всех тел принимает в конце концов значение  $3R$ , требуемое законом Дюлонга и Пти.

Классическая теория теплоемкости одноатомных твердых тел дает нам немногим больше, чем эмпирический закон Дюлонга и Пти. Она позволяет вычислить атомную теплоемкость  $\tilde{C}_v$  для твердых тел при тех температурах, когда они подчиняются этому закону, но она не отвечает на вопрос, почему, например, свинец подчиняется закону Дюлонга и Пти, начиная от температуры  $300^\circ \text{K}$  и выше, а алмаз от  $3000^\circ$  и выше, и почему при приближении к абсолютному нулю атомная теплоемкость твердых тел также стремится к нулю.

Причины несовершенства классической теории теплоемкости твердых тел состоят в следующем:

1) в допущении равномерности распределения энергии по степеням свободы независимо от природы колеблющихся атомов и от частоты колебаний;

2) в допущении, что колебания одних атомов твердого тела не влияют на колебания других соседних атомов.

Иными словами, недостаток классической теории теплоемкости твердого тела заключается в том, что в ней не учитывается строение тела, а если и говорится об узлах решетки как о центрах колебаний, то все же не придается никакого значения упорядоченности в размещении этих центров. Поэтому классическая теория теплоемкости твердых тел с одинаковым успехом может быть применена как к кристаллическим телам с упорядоченным размещением атомов и с почти неподвижными центрами колебаний, так и к жидкостям, в которых центры колебаний размещены беспорядочно и постоянно перемещаются.

### 13.4. Квантовая теория (Эйнштейна) теплоемкости одноатомных твердых тел

В основе квантовой теории теплоемкости твердых тел Эйнштейна лежат следующие утверждения.

1. Тепловые свойства кристалла обусловлены колебаниями атомов около положения равновесия. Атомы колеблются независимо друг от друга. Каждый из атомов имеет три степени свободы колебательного движения. Частоты колебаний всех атомов одинаковы.

2. Так как колебания атомов друг от друга не зависят, систему из  $N$  атомов можно для теоретического рассмотрения заменить системой из  $3N$  осцилляторов с одной степенью свободы.

3. Энергия, сообщенная телу, распределяется между осцилляторами целыми квантами, причем одни осцилляторы получают по одному кванту, другие—по два, третьи—по три и т. д. Это распределение происходит по закону Больцмана

$$N = N_0 e^{-\frac{h\nu}{kT}},$$

где  $\nu$ —частота колебаний,  $h$ —постоянная Планка,  $N_0$ —число осцилляторов, не получивших ни одного кванта, т. е. находящихся на самом низком энергетическом уровне,  $N$ —число осцилляторов, получивших по  $i$  квантов.

4. Колебания атомов существуют и при абсолютном нуле температуры. При этом на каждый атом приходится одна и та же энергия

$$\epsilon_0 = \frac{1}{2} h\nu_0.$$

Система из  $N$  атомов при абсолютном нуле температуры имеет энергию

$$U_0 = \epsilon_0 N.$$

Эта величина  $U_0$  есть энергия взаимодействия всех атомов тела в положении равновесия при абсолютном нуле температуры. Она является функцией удельного объема тела: при изменении объема изменяются межатомные расстояния, а потому изменяется и энергия их взаимодействия. Но от температуры энергия  $U_0$  при заданном объеме не зависит. Таким образом, нулевая энергия  $U_0$  на теплоемкость тела не влияет.

При повышении температуры внутренняя энергия тела увеличивается. При температуре  $T$

$$U = U_0 + nh\nu, \quad (13.1)$$

где  $n$ —общее число квантов энергии, которое получило тело при повышении температуры от 0 до  $T$ .

Теплоемкость

$$\tilde{C}_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V. \quad (13.2)$$

Из (13.1) и (13.2) находим, что

$$\tilde{C}_V = \frac{\partial}{\partial T} (U_0 + nh\nu) = h\nu \frac{\partial n}{\partial T}. \quad (13.3)$$

Таким образом, задача нахождения теплоемкости сводится к определению зависимости от температуры общего числа  $n$  квантов энергии, полученных системой при нагревании от 0 до  $T$ .

Число  $n$  можно определить из условия минимума свободной энергии системы, находящейся в состоянии термодинамического равновесия

при постоянной температуре и при постоянном объеме. Это условие в данном случае можно записать так:

$$\left( \frac{\partial F}{\partial n} \right)_{T,V} = 0. \quad (13.4)$$

Но, согласно (7.16),

$$F = U - TS,$$

следовательно,

$$\left( \frac{\partial F}{\partial n} \right)_{T,V} = \left( \frac{\partial U}{\partial n} \right)_{T,V} - T \left( \frac{\partial S}{\partial n} \right)_{T,V} = 0. \quad (13.5)$$

Из (13.1) получаем

$$\left( \frac{\partial U}{\partial n} \right)_{T,V} = \frac{\partial}{\partial n} (U_0 + nh\nu). \quad (13.6)$$

Для нахождения  $(\partial S / \partial n)_{T,V}$  воспользуемся формулой (6.62), согласно которой

$$S = k \ln W.$$

Таким образом,  $n$ , а следовательно, и  $\tilde{C}_V$  можно определить, если найти термодинамическую вероятность состояния системы  $W$ .

Ход решения задачи таков.

1. Определяем термодинамическую вероятность  $W$  состояния системы из  $3N$  осцилляторов, получивших всего  $n$  квантов энергии. Эти  $n$  квантов могут распределиться между  $3N$  степенями свободы разными способами. Общее число возможных распределений можно найти путем решения такой задачи: сколькими способами можно разложить по  $3N$  ящикам  $n$  одинаковых шаров, причем в каждый ящик разрешается класть любое число шаров из данного числа  $n$ .

Сначала пронумеруем ящики  $Я_1, Я_2, Я_3, \dots$  и затем шары  $Ш_1, Ш_2, Ш_3, \dots$ . Напишем произвольную последовательность  $Я$  и  $Ш$ , начиная с буквы  $Я$ . Например,  $Я_1, Ш_3, Ш_5, Я_4, Ш_4, Ш_8, Ш_{11}, Я_8, Ш_1, Ш_{20}, Ш_{31}, Ш_7$ . Придадим этой последовательности такой смысл: буквы  $Ш$ , стоящие между двумя последовательными  $Я$ , обозначают шары, находящиеся в том ящике, который показан в ряду слева от данных  $Ш$ . Например, шары  $Ш_3$  и  $Ш_5$  лежат в ящике  $Я_1$ , шары  $Ш_4, Ш_8, Ш_{11}$  в ящике  $Я_4$  и т. д. Найдем число способов, которыми можно разместить в ряд  $n$  букв  $Ш$  и  $3N$   $Я$ . Число размещений, в которых в начале ряда стоит какая-нибудь буква  $Я$ , равно  $3N$ , а общее число способов размещения оставшихся букв  $Я$  и  $Ш$  равно

$$(3N + n - 1)!$$

Итак, общее число способов размещения  $n$  шаров по  $3N$  ящикам равно

$$3N (3N + n - 1)!$$

Если теперь стереть номера шаров, то число разных способов размещения уменьшится в  $n!$  раз. Если стереть номера ящиков,

т. е. если порядок размещения ящиков не имеет значения, и их можно переставлять местами, считая, что размещение при этом не меняется, то общее число разных размещений уменьшится еще в  $(3N)!$  раз.

Итак, общее число размещений  $n$  шаров по  $3N$  ящикам, когда шары друг от друга не различаются и порядок размещения ящиков произволен, выражается отношением

$$W = \frac{(n + 3N - 1)! 3N}{n! (3N)!}. \quad (13.7)$$

Таково же число способов распределения  $n$  квантов энергии между  $3N$  осцилляторами, или, иначе говоря, вероятность данного распределения.

2. Теперь можно найти энтропию системы по формуле

$$S = k \ln W.$$

При больших  $N$  и  $n$  единиц в равенстве (13.7) можно пренебречь и воспользоваться известным нам приближением Стирлинга, по которому

$$\ln x! = x \ln x - x.$$

Тогда, найдя производную от (13.7) по  $n$ , получим

$$\left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{T,V} = k \ln \left(\frac{n + 3N}{n}\right). \quad (13.8)$$

3. Внося (13.6) и (13.8) в (13.5) и произведя несложные преобразования, находим, что

$$n = \frac{3N}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}. \quad (13.9)$$

Отсюда следует, что если бы все кванты энергии, сообщенные системе при повышении температуры от 0 до  $T$ , были распределены между степенями свободы поровну, то на каждую степень свободы приходилось бы число квантов

$$\frac{n}{3N} = \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}. \quad (13.10)$$

4. Умножив энергию одного кванта  $\varepsilon = h\nu$  на среднее число квантов, приходящихся на одну степень свободы (13.10), получаем среднюю энергию на одну степень свободы в виде

$$\bar{E} = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}. \quad (13.11)$$

Это выражение уже приводилось нами (§ 5.7) без вывода.

5. Воспользовавшись (13.9), находим производную  $\partial n / \partial T$  и, подставив в (13.3), получаем формулу для атомной теплоемкости твердого тела при постоянном объеме в следующем виде:

$$\tilde{C}_V = 3N h\nu \frac{1}{\left(\frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}\right)^2} e^{\frac{h\nu}{kT}} \frac{h\nu}{kT^2}. \quad (13.12)$$

Умножив числитель и знаменатель (13.12) на  $k$  и учтя, что  $kN = R$ , получим

$$\tilde{C}_V = 3R \left[ \frac{e^{\frac{h\nu}{kT}}}{\left(\frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}\right)^2} \left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 \right]. \quad (13.13)$$

Это есть формула Эйнштейна. Проанализируем ее. Допустим, что температура очень высока, т. е.  $T \rightarrow \infty$ . Если раскрыть неопределенность, то найдем, что множитель в квадратных скобках выражения (13.13) при  $T \rightarrow \infty$  стремится к единице и, следовательно,

$$\lim (\tilde{C}_V)_T \rightarrow 3R,$$

что в соответствии с опытом доказывает справедливость закона Дюлонга и Пти при высоких температурах.

Из формулы (13.13) следует также, что при очень низких температурах

$$\lim (\tilde{C}_V)_T \rightarrow 0.$$

Итак, теория теплоемкости твердых тел Эйнштейна представляет собой крупный шаг вперед по сравнению с классическими представлениями. Она дает для атомной теплоемкости нуль при абсолютном нуле температуры и приводит к закону Дюлонга и Пти при высоких температурах. Более того, теория Эйнштейна показывает, что температура, при которой атомная теплоемкость достигает значения  $3R$ , зависит от частоты колебаний атомов. Рассмотрим этот вопрос подробнее.

Так как  $h$  и  $k$  суть величины постоянные, а для данного твердого тела  $\nu$  в теории Эйнштейна также считается величиной постоянной, то можно найти такую температуру  $\theta$ , при которой

$$\frac{h\nu}{k\theta} = 1. \quad (13.14)$$

При этой температуре, различной для разных тел, атомные теплоемкости всех твердых тел будут одинаковыми. Действительно,

внеся (13.14) в (13.13), находим, что

$$\bar{C}_V = 3R \frac{e}{(e-1)^2} = 3R \frac{2,71}{(2,71-1)^2} = 2,78R.$$

Температура  $\theta$ , при которой атомная теплоемкость твердого тела становится равной  $2,78R$ , является *характеристической температурой Эйнштейна*.

Воспользовавшись понятием о характеристической температуре, формулу Эйнштейна (13.13) можно представить в таком виде:

$$\bar{C}_V = 3R \left(\frac{\theta}{T}\right)^2 \frac{e^{\frac{\theta}{T}}}{\left(e^{\frac{\theta}{T}} - 1\right)^2}. \quad (13.15)$$

Характеристическая температура твердого тела тем выше, чем больше частота колебаний, а частота колебаний атомов тем больше, чем прочнее связь атома в решетке и чем меньше масса атома. О силе связи атомов в решетке можно судить по температуре плавления: чем она выше, тем связь прочнее. Бор, бериллий, кремний, алмаз принадлежат к тугоплавким веществам с малым атомным весом. Поэтому частоты колебаний их атомов велики, а следовательно, особенно высоки и характеристические температуры. Например, для алмаза характеристическая температура равна  $1475^\circ \text{K}$ , тогда как для свинца она равна  $88^\circ \text{K}$ .

На рис. 13.2 характеристические температуры определяются пересечением горизонтали  $\bar{C}_V = 2,78R$  с соответствующими кривыми.

Основным недостатком теории теплоемкости твердых тел Эйнштейна является расхождение ее с опытом в области низких температур. Причину этого расхождения можно усмотреть в том, что колебания атомов в теории Эйнштейна рассматриваются как независимые друг от друга. Это уязвимое место в теории Эйнштейна устранено индийским ученым Раманом (1950), который далее развил эйнштейнову теорию теплоемкости твердых тел.

### 13.5. Квантовая теория теплоемкости твердых тел Дебая и Борна

В теории Эйнштейна считается, что энергия кристалла есть энергия колеблющихся атомов, из которых состоит кристалл. В противоположность этому в теории Дебая (1912), далее развитой Борном, кристалл рассматривается как сплошное (непрерывное) упругое тело, участвующее в колебаниях со всевозможными частотами, соответствующими стоячим волнам с узлами на границах тела. Простейшей аналогией таких колебаний являются колебания натянутой струны. Струна может вибрировать как целое, давая основной

тон, которому соответствует наименьшая частота. Это — частота стоячей волны с двумя узлами на концах и одной пучностью посередине. Обертонам соответствуют стоячие волны в той же струне, разделенной узлами на две, три и т. д. части. Частота первого обертона вдвое больше частоты основного тона, частота второго — втрое и т. д.

Перенеся эти представления на твердое тело, Дебай предложил рассматривать твердое тело как систему из продольных и поперечных стоячих волн, наименьшая частота которых определяется геометрическими размерами тела, а наибольшая  $\nu_{\text{макс}}$  подбирается таким образом, чтобы общее число возможных частот колебаний было равно утроенному числу атомов.

Согласно классической механике, число независимых колебаний  $dN$  единичного объема однородного изотропного упругого сплошного твердого тела, характеризуемых частотами между  $\nu$  и  $\nu + d\nu$ , пропорционально квадрату частоты, т. е.

$$dN = 4\pi \left( \frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3} \right) \nu^2 d\nu, \quad (13.16)$$

где  $v_l$  и  $v_t$  суть соответственно скорости распространения продольных и поперечных волн.

Дебай предположил, что энергия колебаний сплошного твердого тела квантуется и что средняя энергия, приходящаяся на одну степень свободы колебаний данной частоты, определяется по той же формуле, что и энергия одного осциллятора частоты  $\nu$  в теории Эйнштейна, т. е. в виде

$$\bar{E} = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}. \quad (13.17)$$

Если энергию  $\bar{E}$ , приходящуюся на одно колебание с частотой  $\nu$ , умножить на число колебаний в единичном объеме в интервале частот между  $\nu$  и  $\nu + d\nu$  и на объем одного грамм-атома  $\bar{V}$ , а затем проинтегрировать по всем частотам от 0 до  $\nu_{\text{макс}}$ , то получим выражение для внутренней энергии колебаний на 1 г-атом твердого тела, причем здесь нулевая энергия не учитывается. Следовательно,

$$U = \int_0^{\nu_{\text{макс}}} 4\pi \bar{V} \left( \frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3} \right) \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \nu^2 d\nu. \quad (13.18)$$

При нахождении интеграла надо знать частоту  $\nu_{\text{макс}}$ . Эта частота определяется из условия, что общее число колебаний в объеме  $\bar{V}$  равно утроенному числу  $\bar{N}$  атомов в этом объеме,

т. е. что

$$4\pi \bar{V} \left[ \frac{1}{v_i^3} + \frac{2}{v_i^3} \right] \int_0^{v_{\max}} v^2 dv = 3\bar{N};$$

отсюда

$$4\pi \bar{V} \left( \frac{1}{v_i^3} + \frac{2}{v_i^3} \right) = \frac{9\bar{N}}{v_{\max}^3}. \quad (13.19)$$

Учитывая это, (13.18) можно представить в виде

$$U = \int_0^{v_{\max}} \frac{9\bar{N}}{v_{\max}^3} \frac{hv}{e^{hv/kT} - 1} v^2 dv,$$

или

$$U = 9\bar{N}kT \int_0^{x_{\max}} \frac{hx}{e^{hx/kT} - 1} \frac{v^2}{v_{\max}^3} dv. \quad (13.20)$$

Обозначим  $x = hv/kT$ ,  $x_{\max} = hv_{\max}/kT = \frac{\theta_D}{T}$ , где  $\theta_D = hv_{\max}/k$  есть так называемая *дебаяевская характеристическая температура*. Введи эти новые переменные в (13.20), получим

$$U = 3RT \frac{3}{x_{\max}^3} \int_0^{x_{\max}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}. \quad (13.21)$$

Таким образом, выражение для внутренней энергии (13.21) отличается от классической величины  $3RT$  множителем, который является функцией характеристической температуры.

Найдя производную от (13.21), получим выражение для атомной теплоемкости твердого тела при постоянном объеме, которое в общем виде можно записать так:

$$\bar{C}_V = 3Rf_D \left( \frac{\theta_D}{T} \right), \quad (13.22)$$

где  $f_D$  есть универсальная функция, которую называют *функцией Дебая*.

Анализ формулы (13.22) позволяет сделать следующие выводы.

1. При высоких температурах (малых  $x$ ), когда  $T \gg \theta_D$ , функция Дебая стремится к единице, а теплоемкость  $\bar{C}_V$  — к классическому значению  $3R$ .

2. При очень низких температурах (больших  $x$ ), когда  $T \ll \theta_D$ , теплоемкость

$$\bar{C}_V = \frac{12}{5} \pi^4 R \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3.$$

Таким образом, при очень низких температурах теплоемкость  $\bar{C}_V$  твердого тела пропорциональна кубу абсолютной температуры. *Это закон кубов Дебая.*

3. Атомная теплоемкость твердых тел  $\bar{C}_V$  является универсальной функцией  $T/\theta_D$ . Это значит, что кривые, выражающие зависимость  $\bar{C}_V$  от  $T/\theta_D$ , должны совпадать. Например, на кривой *a* (рис. 13.3) лежат значения теплоемкости Al, Ag, Cu, Pb, Zn, C, Ca, Ti, I, Cd, Na и других веществ. Однако значения  $C_p$  зависят от индивидуальных констант вещества — коэффициента теплового расширения, коэффициента сжимаемости и мольного объема. Поэтому для разных веществ  $\bar{C}_p$  не будут лежать на одной линии, а кривая *b* на рис. 13.3 выражает только общий ход теплоемкости  $\bar{C}_p$  в функции температуры.

Недостатки теории Дебая были сформулированы индийским ученым Раманом следующим образом.

1. Теплоемкость кристалла есть атомистическое свойство и обусловлена колебаниями связанных друг с другом атомов. Между тем в теории Дебая рассматриваются нормальные колебания сплошного тела, частоты которых зависят от размеров и формы тела. Частоты колебаний тела как целого соответствуют акустическим частотам, тогда как колебания атомов соответствуют оптическим частотам.

2. Число стоячих волн, укладывающихся в сплошном теле, не имеет верхнего предела. Поэтому делаемое в теории Дебая допущение, что это число равно утроенному числу атомов, является необоснованным.

3. Энергию кристалла нельзя отождествлять с энергией стоячих волн. В стоячей волне амплитуды и фазы колебаний закономерным образом распределены в пространстве. Поэтому исключается возможность тепловых флюктуаций, неизбежных, однако, при тепловом движении.

4. К стоячим волнам в сплошном теле Дебай применил правила квантования, которые есть смысл применять только к микросистемам. Применять правила квантования к энергии макросистем нет оснований, как, скажем, квантовать, по выражению Рамана, энергию катящегося велосипедного колеса или колеблющейся ветви камертона.

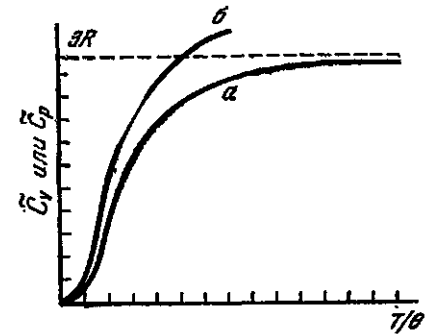


Рис. 13.3.

5. Истинная теория теплоемкости должна устанавливать связь теплоемкости со спектроскопическими свойствами, так как атомы не только являются носителями энергии, но и способны еще поглощать, испускать и рассеивать свет.

Раманом была получена формула, которой он воспользовался для вычисления теплоемкости по спектроскопически определяемым частотам колебаний атомов и получил хорошее совпадение с опытом во всем интервале температур от  $0^\circ\text{K}$  до высоких температур. Эта формула была успешно применена Раманом для вычисления теплоемкостей алюминия, меди, серебра и цинка. Однако для лучшего совпадения с опытом Раману пришлось учесть долю теплоемкости, обусловленную энергией свободных электронов в металле.

### 13.6. Важность изучения теплоемкости твердых тел

Рассмотрим несколько примеров, показывающих, какое теоретическое значение может иметь изучение теплоемкости твердых тел.

1. На рис. 13.4 представлена температурная зависимость теплоемкости нашатыря  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Наличие пика теплоемкости на этой кривой при температуре около  $250^\circ\text{K}$  указывает, по мнению Я. И. Френкеля, на возникновение вращательного движения молекул при этой температуре.

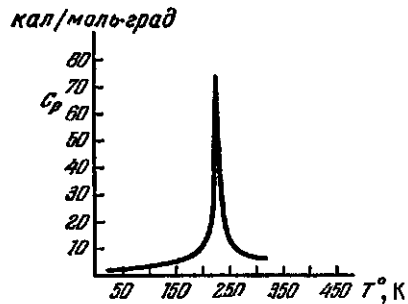


Рис. 13.4.

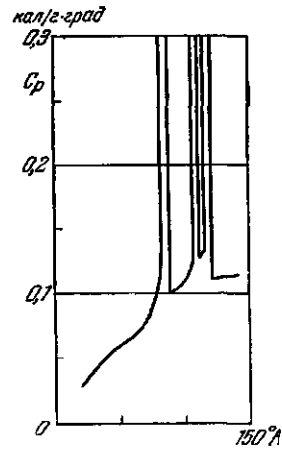


Рис. 13.5.

2. На кривой теплоемкости бромистого водорода (13.5) в интервале температур  $70\text{--}120^\circ\text{K}$  существуют три пика, что можно трактовать как признак сложности структуры бромистого водорода и последовательности возникновения вращательных движений молекул около трех разных кристаллографических осей.

3. Пик на кривой теплоемкости для  $\alpha$ -железа при температуре около  $1050^\circ\text{K}$  указывает на превращение  $\alpha$ -железа в  $\gamma$ -модификацию (рис. 13.6). Ход кривой теплоемкости  $\gamma$ -железа на этом графике изображен пунктиром.

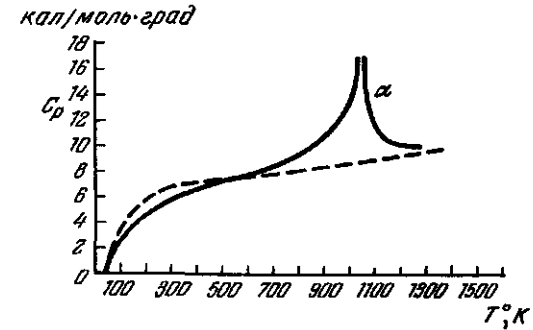


Рис. 13.6.

4. График 13.7 изображает температурную зависимость теплоемкости сплава  $\text{Cu}_3\text{Au}$  со строго упорядоченным размещением атомов в гранцентрированной решетке. Из графика видно, что при температуре около  $391^\circ\text{K}$  теплоемкость сплава  $\text{Cu}_3\text{Au}$  резко меняется. Появление пика на этом графике объясняется нарушением упорядоченности в размещении частиц, которое начинается при температуре около  $250^\circ\text{K}$ , затем все возрастает, сначала медленно, а затем быстро, но и после прохождения пика сразу не прекращается. Нарушение порядка состоит в том, что атомы меди и атомы золота не занимают в решетке определенных мест, а размещаются как попало.

Из рассмотренных примеров следует, что изучение теплоемкостей твердых тел является одним из способов изучения строения твердых тел и молекулярного движения в них.

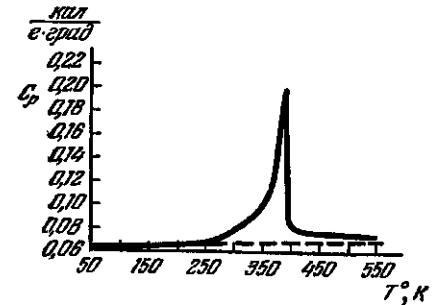


Рис. 13.7.

**СТРУКТУРА ЖИДКОСТЕЙ  
И АМОРФНЫХ ТВЕРДЫХ ТЕЛ**

**14.1. Сходство между жидким и кристаллическим состояниями  
вблизи температуры кристаллизации**

Структурной характеристикой идеального газа является хаотическое размещение молекул и отсутствие сил взаимодействия между ними.

Структурной характеристикой идеального кристалла является строгий порядок в размещении составляющих его частиц и сильное взаимодействие между ними.

В реальном газе действуют межмолекулярные силы, слабые при малых плотностях и все усиливающиеся с ростом плотности.

В реальном кристалле имеются дефекты структуры — нарушения закономерного размещения частиц, причем число этих дефектов тем больше, чем выше температура.

Жидкости по своей структуре, характеру молекулярного движения и физическим свойствам занимают промежуточное положение между реальными газами и реальными кристаллами, а понятие об идеальной жидкости лишено смысла.

При высоких температурах и высоких давлениях жидкости по своим свойствам сближаются с газами. В критическом состоянии различие между жидкостью и газом исчезает, а при температурах выше критической жидкость и газ непрерывным образом превращаются друг в друга (см. § 8.5).

При температурах, близких к температуре кристаллизации, жидкости по своим свойствам сближаются с кристаллами. Однако переход жидкости в кристаллическое состояние всегда происходит прерывным образом.

Рассмотрим факты, указывающие на сходство между жидким и кристаллическим состояниями вблизи температуры кристаллизации.

1. Относительное изменение объема тел при плавлении мало сравнительно с изменением объема при переходе жидкости в пар. Например, удельный объем водяного пара в 1650 раз больше удельного объема воды при нормальном давлении. Но при плавлении тел изменение объема обычно не превышает 10%. Это соответствует увеличению среднего расстояния между молекулами на 3,3%.

Итак, в жидкостях молекулы упакованы почти так же плотно, как и в твердых телах. Плотная упаковка молекул является важнейшей структурной характеристикой, сближающей жидкость с твердым телом и отличающей ее от газа.

2. *Удельная теплота плавления твердого тела гораздо меньше теплоты парообразования.* Удельная теплота испарения жидкости или плавления кристалла, в расчете на один атом, может служить мерой работы, которую надо затратить на то, чтобы отделить один атом от массы жидкости или кристалла. В табл. 14.1 сопоставляются удельные теплоты плавления и парообразования (испарения) ряда металлов.

Таблица 14.1

**Теплота плавления и теплота  
парообразования металлов**

Вещество	Теплота плавления, дж/г атом	Теплота парообразования, дж/г атом
Na	2638	97 557
Zn	7537	116 105
Pb	4899	192 602
Hg	2345	60 670

Из этой таблицы видно, что теплота парообразования в 30—40 раз больше теплоты плавления. Анализ данных таблицы показывает, что при переходе вещества из твердого состояния в жидкое силы связи между молекулами изменяются гораздо слабее, чем при переходе из жидкого в газообразное.

3. *Теплоемкость тела почти не меняется при плавлении* (табл. 14.2). Смысл этого факта станет понятным, если принять во

Таблица 14.2

**Теплоемкости  $C_p$  (дж/кг·град) вещества  
в твердом и жидком состояниях**

Металлы	Na	Hg	Pb	Zn	Al
<b>В твердом со- стоянии</b>	31,8	28,0	30,1	30,1	28,4
<b>В жидком со- стоянии</b>	33,5	28,0	32,2	33,0	26,0

внимание, что теплоемкость тела тесно связана с характером теплового движения. Например, теплоемкость газа увеличивается, когда молекулы, не переставая двигаться поступательно, начинают вращаться.

Таким образом, малое изменение теплоемкости тела при плавлении можно рассматривать как свидетельство того, что характер теплового движения молекул в жидкостях такой же, как и в твердых телах, а именно, молекулы колеблются около положения равновесия.

#### 14.2. Модель жидкости

Моделью жидкости могут быть стальные шарики, насыпанные в ящик. Встряхивая этот ящик, мы приведем шарики в движение, имитируя таким образом тепловое движение. Чтобы в известной мере воспроизвести на модели межмолекулярные силы, можно воспользоваться намагниченными шариками.

Рассмотрим некоторые свойства жидкостей, которые можно имитировать с помощью этой модели.

1. Если насыпать стальные шарики в мешок и сжимать его со всех сторон, то сразу можно убедиться, что нам не удастся заметным образом уменьшить объем мешка.

Эта весьма простая модель наглядно иллюстрирует очень малую сжимаемость жидкости. Очень малой сжимаемостью жидкости объясняется то, что плотность в высоком столбе жидкости, например в море, почти не меняется с высотой. Поэтому, исследуя давление жидкости на разных расстояниях от дна, мы найдем, что оно уменьшается прямо пропорционально высоте, тогда как в газах давление меняется с высотой по барометрической формуле.

2. На модельном опыте можно показать, что вследствие подвижности молекул поверхность жидкости всегда перпендикулярна к направлению сил, действующих на молекулы извне. Если насыпать шарики в цилиндр и вращать этот цилиндр около его оси с постоянной угловой скоростью, то поверхность примет форму параболоида (рис. 14.1), так как в этом случае шарики могут находиться в равновесии при условии, что поверхность жидкости перпендикулярна к равнодействующей сил тяжести и центробежной (имеется в виду система отсчета, связанная с шариками).

3. Если положить на дно ящика деревянный шарик и засыпать его толстым слоем стальных шаров, сверху положить свинцовый шар и привести ящик в колебательное движение, то увидим, что деревянный шарик «всплывет» на поверхность, а свинцовый опустится на дно (закон Архимеда).

4. Если поместить стальные шарики между полюсами сильного электромагнита и постепенно отодвигать один полюс от другого,

то на этой модели можно наблюдать явление, подобное тому, какое возникает, если поместить каплю масла между кончиками пальцев и понемногу увеличивать расстояние между ними (рис. 14.2).

Можно придумать еще много других аналогий, но мы не будем на этом здесь останавливаться, так как наибольший интерес для нас представляет другой вопрос, а именно, как с помощью модели из шариков составить представление о размещении молекул в жидкости.

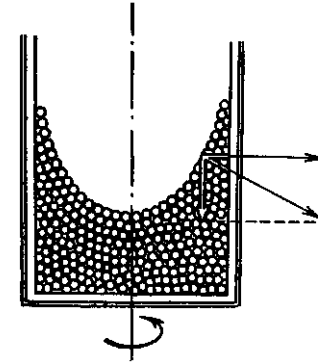


Рис. 14.1.

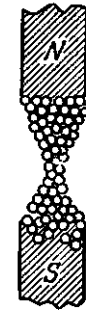


Рис. 14.2.

Возьмем столько шаров, сколько удастся вместить на окаймленной бортами пластинке плотно друг к другу (рис. 14.3, а). Такое размещение будет, очевидно, строго упорядоченным. Оно может служить моделью упорядоченности в кристаллах. Заметим, однако, что эта модель имеет существенные недостатки:

1) шарики лишены возможности двигаться из-за отсутствия свободных промежутков между ними;

2) упорядоченное размещение плотноупакованных шаров обусловлено просто тем, что центры их не могут приблизиться на расстояние, меньшее их диаметра, тогда как упорядоченность в размещении молекул кристалла определяется характером сил межмолекулярного взаимодействия.

Если теперь удалить из «кристалла» несколько шаров, то получится двухмерная модель кристалла с дефектами — вакансиями (рис. 14.3, б). При дальнейшем удалении шаров изнутри «кристалла» мы получим сначала модель жидкости (рис. 14.3, в), а затем модель газа (рис. 14.3, г)

Конечно, мы не можем с помощью модели сказать, когда «кристалл» с дефектами перешел в «жидкость» или когда «жидкость» перешла в «газ». Но можно указать признаки, по которым



данное размещение можно отнести к жидкости или к газу. Таими признаками являются координационное число и среднее расстояние между шарами. Если при уменьшении плотности упаковки (числа шаров на единичной площади) координационное число для большинства шаров остается таким же, как в «кристалле», то такую систему можно считать находящейся в «жидком» состоянии. Если среднее расстояние между шарами значительно превосходит их диаметр, то такую систему шаров можно считать находящейся в газообразном состоянии.

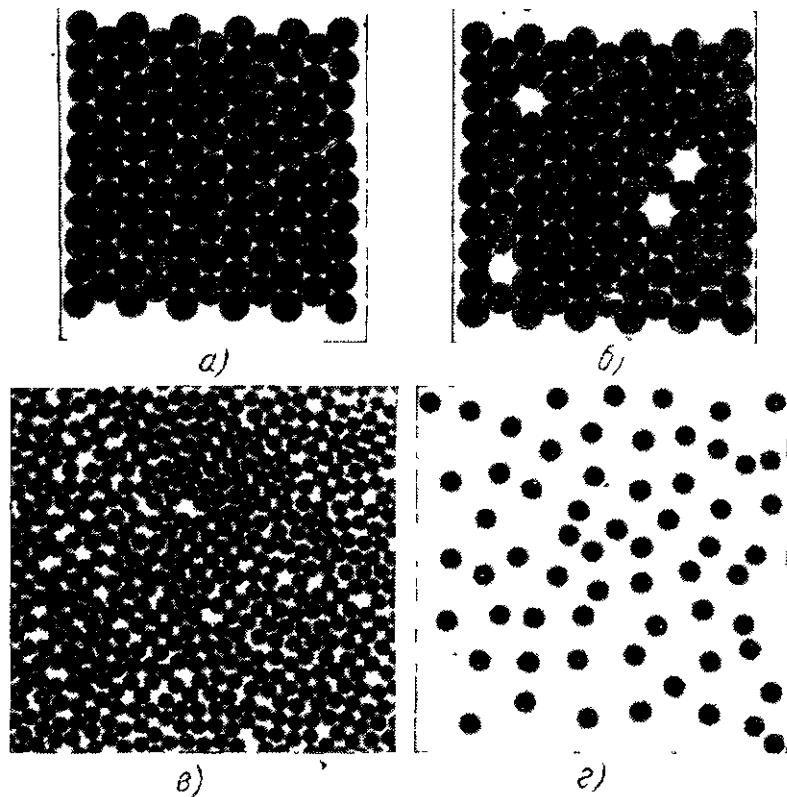


Рис. 14.3.

Так с помощью модели из шаров мы получаем некоторое представление о том, как изменяется размещение молекул при переходе вещества из кристаллического состояния в жидкое, а затем в газообразное.

### 14.3. Функция радиального распределения.

Ближний и дальний порядки.

Молекулярно-кинетическая характеристика жидкого состояния

Размещение молекул в жидкостях отличается от размещения в кристаллах тем, что в жидкостях нет дальнего порядка, а есть только ближний.

Дальний порядок характеризуется наличием дискретных (прерывных) расстояний между его частицами. Например, в плотноупакованном кристалле, как показано далее, возможны только расстояния  $a\sqrt{n}$ , где  $n$  — целое число, а  $a$  — кратчайшее межатомное расстояние.

Существенным признаком дальнего порядка является наличие симметрии в размещении частиц и возможность использования пространственной решетки для описания этой симметрии. К жидкостям понятие о пространственной решетке неприменимо, так как в жидкостях дальний порядок отсутствует.

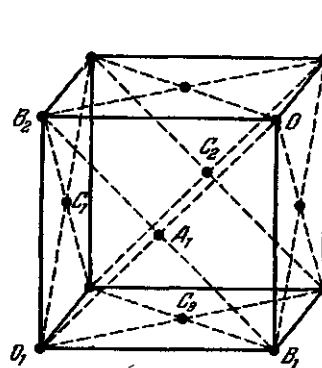


Рис. 14.4.

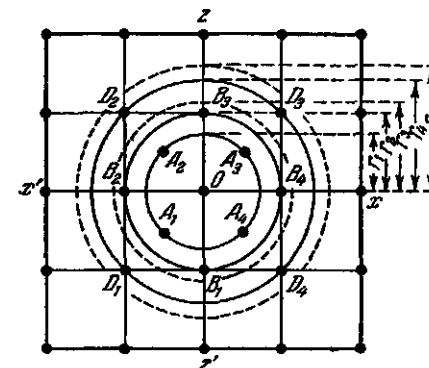


Рис. 14.5.

Для характеристики ближнего порядка в кристаллах, в жидкостях и в аморфных твердых телах пользуются функцией радиального распределения. Чтобы дать представление о функции распределения, применим этот способ описания размещения частиц сначала по отношению к кристаллу, а потом к жидкости.

Как пример, рассмотрим размещение атомов в кристалле меди, которое описывается с помощью элементарной кубической решетки. На рис. 14.4 изображен элементарный куб этой решетки, а на рис. 14.5 проекция решетки на плоскость рисунка. Обозначения на рис. 14.4 и рис. 14.5 одинаковые. Возьмем атом  $O$  за начальный. Ближайшими к нему атомами будут те, которые лежат

в центрах граней восьми элементарных кубов с общим узлом в точке  $O$ .

Обозначим буквой  $a$  расстояние до этих атомов и опишем около  $O$  сферическую поверхность радиусом  $a$ . В плоскости рисунка (рис. 14.5) на описанной около  $O$  поверхности радиуса  $a$  лежат 4 атома  $A_1, A_2, A_3$  и  $A_4$ . По стольку же атомов лежит на этой шаровой поверхности в двух плоскостях, которые перпендикулярны к плоскости рисунка и проходят через оси  $zz'$  и  $xx'$ . Таким образом, общее число атомов на шаровой поверхности радиуса  $a$  равно 12.

Опишем теперь около  $O$  сферу радиусом  $r_2 = OB_1$  (рис. 14.4), квадрат которого в два раза больше  $a^2$ . На этой поверхности лежат два атома  $B_2$  и  $B_4$  на оси  $xx'$ , два атома  $B_1$  и  $B_3$  на оси  $zz'$  и два атома на перпендикулярной к плоскости рисунка оси  $yy'$ . Эти атомы на рис. 14.5 не показаны — их проекции сливаются с атомом  $O$ . Итак, общее число атомов, которые размещаются на расстоянии  $r_2$  от  $O$ , равно шести. Опишем, далее, около  $O$  сферу радиусом  $r_3 = OC_3$  (рис. 14.4), равным расстоянию от атома  $O$  до атомов  $C_1, C_2$  и  $C_3$ , которые лежат на серединах граней куба, не пересекающихся в точке  $O$ . Таких граней в элементарном кубе три. Около точки  $O$  размещено восемь элементарных кубов. Итак, общее число атомов на шаровой поверхности радиуса  $r_3$  равно  $3 \cdot 8 = 24$ . Геометрически можно доказать, что  $r_3^2$  в три раза больше  $a^2$ .

Продолжая это построение далее для разных значений отношения  $r^2/a^2$ , получим в случае гранецентрированной кубической решетки числа атомов, указанные в табл. 14.3.

Таблица 14.3

**Радиальное распределение атомов в кубической гранецентрированной структуре**

$r^2/a^2$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Число атомов	12	6	24	12	24	8	48	6	36	24	24	24	72

На рис. 14.6 полученные результаты изображены графически. На оси абсцисс отложено отношение  $r^2/a^2$ , а на оси ординат соответствующие им числа атомов. Этот график мы в дальнейшем будем называть графиком радиального распределения атомов в идеальном кристалле.

Если около точки  $O$  описать сферические поверхности радиусами, промежуточными между теми, которые указаны в таблице, то

мы не найдем на этих поверхностях ни одного атома. Однако это утверждение справедливо только в том случае, если атомы неподвижны. Учтем теперь, что в действительности атомы колеблются около положений равновесия, а следовательно, могут смещаться из этих положений также в радиальном направлении относительно атома, принятого за начальный. Тогда нарисованная нами картина радиального распределения изменится следующим образом.

1. Числа атомов на каждой из поверхностей, описанных около  $O$ , не будут в точности равны указанным в таблице. Они могут быть и больше, и меньше.

2. Возможно появление атомов не только на вполне определенных расстояниях, обозначенных  $r_1, r_2, r_3$  и т. д., но и на расстояниях, немного больших или немного меньших.

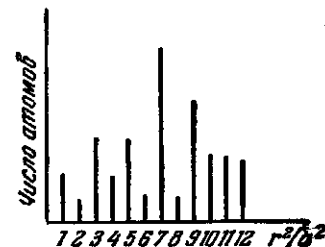


Рис. 14.6.

Перейдем теперь к жидкостям. Возьмем жидкость, состоящую из атомов, например расплавленный металл. Опишем мысленно около произвольного атома две сферы: одну радиусом  $r$ , а другую радиусом  $r + \Delta r$ . Вследствие теплового движения атомов их число в сферическом слое объемом  $4\pi r^2 \Delta r$  будет изменяться. Обозначим его среднее значение через  $n_r$ . Тогда среднее число атомов в единичном объеме этого слоя можно вычислить по формуле

$$\rho(r) = \frac{n_r}{4\pi r^2 \Delta r}.$$

Величину  $\rho(r)$  называют радиальной или бинарной плотностью. (Бинарной потому, что она представляет собой плотность относительно некоторого другого атома  $O$ , находящегося на расстоянии  $r$  от элемента объема, для которого определяется плотность  $\rho(r)$ .)

Выделим достаточно большой объем жидкости  $V$  и обозначим число атомов в этом объеме через  $N$ . Тогда  $\rho_0 = N/V$  есть среднее число атомов в единичном объеме при равномерном распределении по объему. Это — обычная плотность.

Сопоставим теперь  $\rho(r)$  и  $\rho_0$ . Чем они отличаются друг от друга? Различие состоит в том, что  $\rho_0$  никогда не бывает равным нулю, тогда как  $\rho(r)$  равно нулю на малых расстояниях от данной молекулы, а именно, на расстояниях между  $r=0$  и  $r$ , приблизительно равном диаметру молекулы, так как вследствие сильного отталкивания молекулы не могут сближаться на расстояния меньше их диаметра. Заметим, однако, что для кристаллов радиальная плотность может быть равна нулю и на расстояниях, в несколько раз больших диаметра.

На больших расстояниях от произвольного атома плотность  $\rho(r)$  становится равной средней плотности  $\rho_0$ . Рентгеновские исследования жидкостей показывают, что  $\rho(r)$  становится близким к  $\rho_0$  на расстояниях, в 4—5 раз превышающих диаметр атома (или молекулы). Но на расстояниях, немного больших диаметра атома,

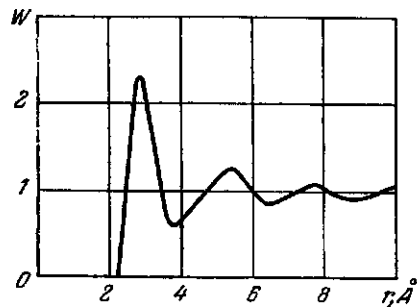


Рис. 14.7.

р( $r$ ) может быть больше или меньше  $\rho_0$ , и следовательно, величина  $W(r) = \rho(r)/\rho_0$  больше или меньше единицы. Величину  $W(r)$  называют относительной вероятностью появления атома на данном расстоянии от произвольно взятого. Например,  $W = 1$ , когда  $\rho(r) = \rho_0$ .

На рис. 14.7 приведен график функции  $W(r)$  для жидкого золота по данным рентгеновского исследования. На оси абсцисс отложены расстояния  $r$  в ангстремах. Из графика видно, что при  $r < 10 \text{ \AA}$  величина  $W(r)$  колеблется около единицы. Но на расстояниях, больших  $10 \text{ \AA}$ , колебаний нет.

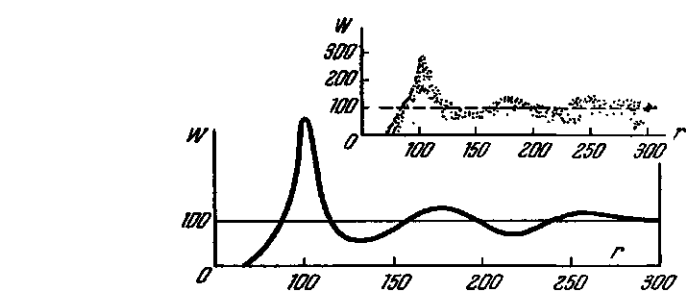


Рис. 14.8.

Такое размещение атомов, когда расстояния, на которых  $\rho(r) > \rho_0$ , чередуются с расстояниями, на которых  $\rho(r) < \rho_0$ , называется ближним порядком в размещении частиц. Ближний порядок в жидкостях простирается на расстояния в несколько атомных

диаметров, а затем исчезает, причем распределение частиц на большом расстоянии от произвольно выбранной частицы рассматривается как хаотическое, подобное размещению в газе. Для выяснения того, как возникает ближний порядок в жидкостях, было выполнено много модельных опытов. Рассмотрим один из них.

Около тысячи желатиновых шаров диаметром по 4 мм были погружены в раствор желатины, налитый в стеклянный ящик с прямоугольными стенками. Плотность раствора была равна плотности шаров. При этом условии шары в растворе не всплывали и не тонули.

Несколько шаров были окрашены в черный цвет, а остальные оставались прозрачными и были едва заметны в растворе. К двум смежным сторонам ящика была плотно приложена фотобумага, и одновременно делалось два фотоснимка. После длительного встряхивания ящика с шариками снова делались фотоснимки и т. д. По снимкам были вычислены расстояния между каждым двумя черными шариками, а затем было найдено, сколько раз из общего числа опытов повторялись те или другие расстояния. По полученным данным были вычислены вероятности появления шаров на разных расстояниях друг от друга. Эти значения вероятности показаны точками на рис. 14.8 против соответствующих значений расстояний. Полученное распределение оказалось очень похожим на распределение атомов в жидкой ртути, найденное рентгенографически, которое для сравнения показано сплошной линией на том же рисунке.

Заметим, что в рентгенографии жидкостей часто вместо функции  $\rho(r)$  или  $W(r)$  пользуются функцией  $4\pi r^2 \rho(r)$ , сопоставляя ее с функцией  $4\pi r^2 \rho_0$ . Такое изображение распределения приведено на рис. 14.9 для жидкого золота. Колебания кривой  $4\pi r^2 \rho(r)$  около монотонной кривой  $4\pi r^2 \rho_0$  соответствуют колебаниям  $W(r)$  около  $W = 1$ . Абсцисса первого пика на кривой рис. 14.9 определяет радиус первой координационной сферы, а площадь под первым максимумом — число атомов в этой сфере. В табл. 14.4 приведены

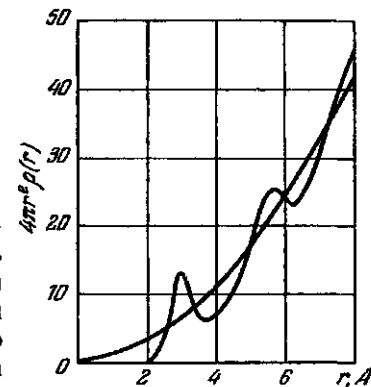


Рис. 14.9.

Таблица 14.4

Радиусы и координационные числа первой координационной сферы

Металл	Na	K	Au	Hg	Ga	Sn	B	Li	Pb	Ag
$r_1, \text{ \AA}$	3,83	4,64	2,85	3,16	2,8	3,4	3,4	3,24	3,40	2,86
$z$	9,5	8,0	11	8,3	11	10,7	10,3	9,8	10,3	10

радиусы первой координационной сферы  $r_1$  и координационные числа  $z$  жидких металлов вблизи точки кристаллизации.

Теперь можно полнее сформулировать особенности жидкого состояния с молекулярно-кинетической точки зрения. Основными молекулярно-кинетическими характеристиками вещества в данном состоянии являются степень упорядоченности в размещении частиц и энергия взаимодействия между ними. Промежуточное положение жидкостей между реальными газами и реальными кристаллами по их структурным особенностям и энергии межчастичного взаимодействия характеризуется табл. 14.5.

Таблица 14.5

	Реальный газ малой плотности	Жидкость	Реальный кристалл
Порядок в размещении частиц	Беспорядок	Ближний порядок	Ближний и дальний порядок
Энергия межчастичного взаимодействия	Нет	Мала	Велика

#### 14.4. Основы рентгеновского метода изучения структуры жидкости

Способ определения функции распределения атомов в жидкости с помощью изучения рассеяния рентгеновых лучей был разработан Дебаем (1927) и независимо от него Принсом.

Рентгенограмму жидкости получают так. Пропускают пучок рентгеновых лучей через жидкость, заключенную в тонкостенном стеклянном или полиэтиленовом капилляре или между плоскопараллельными листочками слюды, и исследуют распределение интенсивности рассеянного излучения с помощью фотопленки или ионизационных счетчиков. Если пользуются фотографическим методом, то получается рентгенограмма, подобная изображенной на рис 14.10.



Рис. 14.10

В виде примера на рис. 14.11 приведена кривая интенсивности рассеянного излучения жидкого золота. Согласно теории, между угловым распределением интенсивности рассеянного излучения  $i(s)$  и радиальным распределением атомов  $\rho(r)$  существует связь, выра-

жаемая формулой

$$4\pi r^2 \rho(r) = 4\pi r^2 \rho_0 + \frac{2r}{\pi} \int_0^\infty s \cdot i(s) \sin sr \, ds,$$

где  $s = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta$ ,  $2\theta$  — угол рассеяния, а  $\lambda$  — длина волны.

В настоящее время рентгенографически исследовано строение расплавов многих металлов (олово, свинец, золото и др.), ожженных газов (гелий, аргон, неон, хлор, кислород и др.), воды, водных растворов солей, органических жидкостей (спирты, бензол, четыреххлористый углерод и др.), расплавов ионных солей (KCl, KI, NaCl, KNO<sub>3</sub>, NaNO<sub>3</sub>) и пр.

Начало рентгенографического исследования жидкостей в Советском Союзе было положено В. И. Даниловым в Днепропетровске в 30-х годах нашего века.

#### 14.5. Твердые аморфные тела

Аморфными телами являются смолы, стекла, всевозможные пластмассы, полимеры и пр. По своему строению твердые аморфные тела занимают промежуточное положение между кристаллами и жидкостями.

В аморфных твердых телах существует ближний порядок в размещении частиц. Этим они сходны с жидкостями и отличаются от кристаллов, в которых кроме ближнего порядка имеется еще и дальний.

Чтобы выяснить различие в строении кристаллических и аморфных тел, рассмотрим схематическое изображение в двух измерениях строения кристаллического (рис. 14.12, а) и аморфного кварца (рис. 14.12, б). Как в кристаллической, так и в аморфной модификации структурным элементом можно считать тетраэдр, в центре которого находятся ионы кремния, а в углах ионы кислорода. В кристаллическом кварце все тетраэдры размещены закономерным образом. В аморфном же кварце тетраэдры размещены беспорядочно. Но и в том, и в другом случаях любой ион кислорода образует мостик между двумя ионами кремния. Так получается прочный каркас. Каркасообразующими узлами являются ионы кремния, связями-мостиками — ионы кислорода.

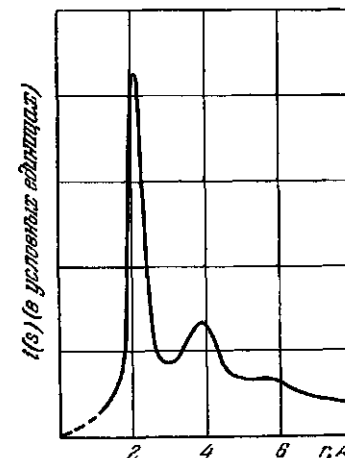


Рис. 14.11.

Технические стекла имеют более сложную структуру. Эти стекла получают сплавлением  $\text{SiO}_2$  с окислами металлов  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{CaO}$  и  $\text{BaO}$ . Но и для этих структур получается каркас из тетраэдров. Однако вследствие избытка ионов кислорода некоторые из ионов кислорода связаны только с одним ионом кремния. Эти немостиковые

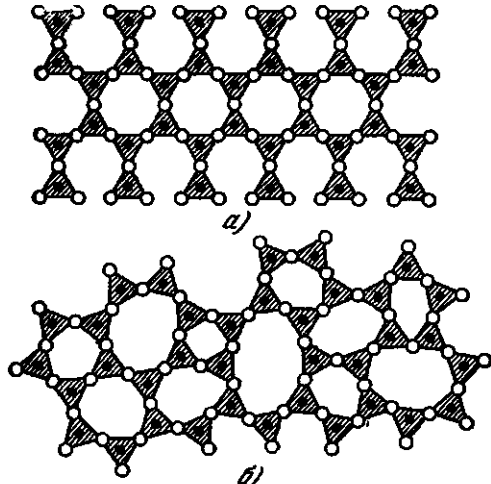


Рис. 14.12.

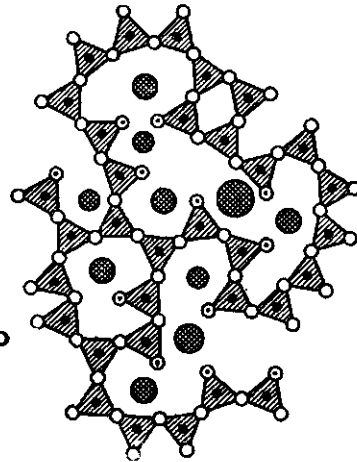


Рис. 14.13.

ионы кислорода изображены на рис. 14.13 в виде кружков с точками внутри. Катионы металлов помещаются между тетраэдрами. Они вносят изменения в структуру, благодаря чему их называют модификаторами.

Строение кварцевого и вообще силикатного стекла сходно со строением реального кристалла со многими структурными дефектами. Такими дефектами могут явиться наличие вакантных мест там, где должны были бы находиться ионы кислорода, замещение ионов кремния ионами алюминия или другими каркасообразующими, внедрение между тетраэдрами структуры посторонних ионов и т. д.

Рассмотрим, чем отличаются друг от друга переходы из жидкого в твердое аморфное и в твердое кристаллическое состояния.

При переходе из жидкого в твердое аморфное состояние вещество не перестает быть однородным. Например, смола, застывая, постепенно густеет, оставаясь однородной. Если же при охлаждении жидкости происходит кристаллизация, то вначале образуется смесь кристалликов и жидкости, которые отличаются друг от друга по своим физическим свойствам. Таким образом, однородность теряется, когда начинается кристаллизация. Еще одна особенность перехода вещества из жидкого в аморфное состояние состоит в том, что при

этом переходе все физические свойства — удельный объем, удельная теплоемкость, диэлектрическая постоянная и др. — меняются непрерывно, тогда как при кристаллизации эти свойства меняются скачкообразно. В виде примера сравним изменение удельного объема при нагревании кристалла (рис. 14.14) и стекла (рис. 14.15). Начало плавления отмечается на диаграмме скачкообразным изменением объема, тогда как

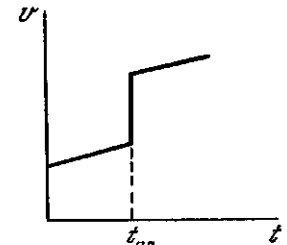


Рис 14 14.

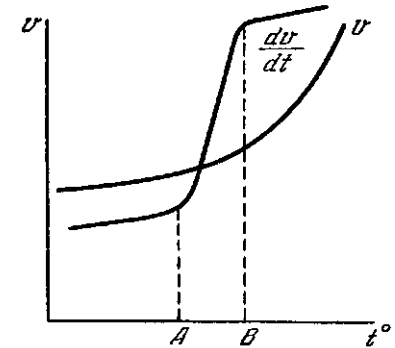


Рис 14 15

переход стекла в жидкость характеризуется только быстрым изменением объема, которое, однако, остается плавным.

Подобно объему и другие физические свойства стекла быстро меняются в некотором интервале температур, который называется интервалом размягчения ( $AB$  на рис. 14.15).

Если аморфное тело выдержать при некоторой температуре столько времени, чтобы установилось соответствующее ей равновесное размещение молекул, а затем быстро охладить, то при большой вязкости вещества молекулы не успевают перестроиться, сохранив ту структуру, которая отвечает более высокой температуре. Это явление называется закалкой. Закаленное состояние аморфного вещества — неравновесное: из этого состояния вещество постепенно переходит в равновесное состояние. При очень большой вязкости вещества время релаксации велико, а переход в равновесное состояние практически никогда не произойдет.

Не только при быстром, но и при медленном охлаждении аморфное вещество (стекло, полимер) можно привести в закаленное состояние, если вести охлаждение в пределах температур, когда вязкость велика. При обычных скоростях охлаждения, например при охлаждении в воздухе или в воде, эта область температур начинается при температуре, при которой вязкость равна  $10^{13}$  пуаз  $= 10^{12}$  н сек/м<sup>2</sup>, а время релаксации равно 30 мин. Эту температуру обозначают через  $T_g$  и определяют как температуру, при которой вещество может длительное время находиться в неравновесном закаленном состоянии.

Вещество может перейти из аморфного в кристаллическое состояние, но при температуре  $T_g$  вероятность такого перехода очень мала. Об этом свидетельствуют геологические данные: ископаемые смолы — янтарь, дамар и др. — находятся в земле в аморфном состоянии, хотя существуют уже несколько миллиардов лет (для янтаря  $T_g = 150^\circ\text{C}$ , тогда как для дамаровой смолы  $T_g = 30^\circ\text{C}$ ).

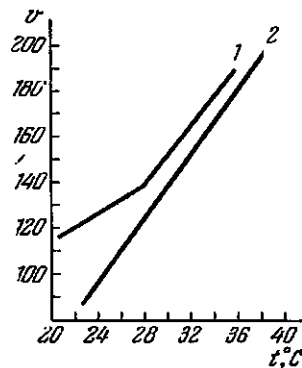


Рис. 14.16.

Простейший способ узнать, в какое состояние перейдет вещество при данной скорости охлаждения — в равновесное или неравновесное, состоит в исследовании температурной зависимости удельного объема. На рис. 14.16 приведена температурная зависимость удельного объема при двух способах охлаждения: 1) при быстром и 2) при медленном ступенчатом охлаждении с выдержкой при каждой температуре, чтобы перестройка молекул успевала происходить.

При медленном охлаждении удельный объем плавно изменяется (линия 2). При быстром охлаждении на линии 1 виден излом, положение которого соответствует температуре  $T_g$ . При температурах ниже  $T_g$  объем в неравновесном состоянии больше, чем при тех же температурах в равновесном.

Большое время релаксации вблизи температуры  $T_g$  объясняет причину растрескивания стекла при резком охлаждении или при нагревании. При резком охлаждении жидкого стекла поверхностные части охлаждаются значительно быстрее, чем внутренние. Поэтому на его поверхности образуется корка. При дальнейшем охлаждении внутренние части стекла затвердевают и сжимаются. Но этому мешает поверхностная корка. Поэтому возникают напряжения растяжения. Такое стекло при царапании растрескивается.

Стеклодувы, чтобы стекло не растрескивалось при нагревании, сначала нагревают его медленно до желтого свечения, которое вызывается парами натрия. Температура, при которой это свечение начинается, соответствует для силикатного стекла  $T_g = 450^\circ\text{C}$ . После этого можно нагревать стекло, не опасаясь, что оно треснет. Чтобы стекло не треснуло при охлаждении, стеклодувы долго выдерживают готовую деталь в коптящем пламени. Температура, при которой сажа держится на стекле и не горит, также приблизительно равна температуре  $T_g$  ( $430^\circ\text{C}$ ).

## ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА В ЖИДКОСТЯХ. ВНУТРЕННЕЕ ТРЕНИЕ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

### 15.1. Молекулярное движение в жидкости

Молекулы жидкости не связаны с неподвижными центрами колебаний, как в кристаллах, и движутся не так свободно, как в газах. Каждая молекула жидкости окружена со всех сторон тесным кольцом других молекул, которые отстоят от нее в среднем на расстоянии, равном ее диаметру. Движение молекул жидкости можно представить себе как ряд постоянно возобновляемых попыток выйти из окружения, в котором они находятся. Если соседние молекулы разойдутся на достаточное расстояние или если молекула при столкновении получит энергию, достаточную для того, чтобы раздвинуть соседние молекулы, то она перейдет на новое место. Здесь она будет совершать колебания до тех пор, пока снова не создадутся благоприятные условия для ее перемещения на другое место.

Итак, в жидкости молекулы подобно молекулам в кристаллах колеблются, но равновесные положения, около которых эти колебания совершаются, неподвижными не остаются, а время от времени перемещаются.

Я. И. Френкель образно описал движение молекул жидкости, как «дрейф» в «океане» молекул того центра, около которого данная молекула колеблется.

Частота колебаний молекул жидкости в среднем равна  $10^{13}$  *гц*. Но она не постоянна, так как энергия колебаний со временем изменяется, а частота колебаний с ней связана. Равным же образом со временем изменяется и амплитуда колебаний молекул. Поступательное движение молекулы среди других таких же молекул называется самодиффузией.

Минимальная энергия, необходимая для того, чтобы молекула жидкости (или твердого тела) могла переместиться из одного временного положения равновесия в другое, называется энергией активации самодиффузии. Величина этой энергии  $q$  зависит от степени упорядоченности размещения молекул и от величины межмолекулярных сил. Упорядоченность в жидкостях меньше, а межмолекулярные силы слабее, чем в кристаллах. Поэтому энергия активации самодиффузии в жидкостях меньше, чем в кристаллах, благодаря чему переход молекул с места на место в жидкостях случается

гораздо чаще, чем в кристаллах. Оказывается, что каждую секунду молекула жидкости успевает поменять место около  $10^8$  раз, совершив между двумя последовательными переходами  $10^3$ — $10^5$  колебаний.

Ежесекундное число активированных скачков молекулы  $j$ , очевидно, тем больше, чем больше частота колебаний  $\nu$ , чем меньше энергия активации  $q$  и чем выше температура  $T$ . Зависимость частоты скачков молекулы от температуры можно выразить приближенной формулой

$$j = 2\nu k_1 e^{-q/kT} = j_0 e^{-q/kT}. \quad (15.1)$$

Коэффициент  $k_1$  в этой формуле учитывает то обстоятельство, что для скачка молекулы нужна не только энергия активации, но еще и благоприятное размещение ближайших соседних молекул.

## 15.2. Зависимость коэффициента диффузии в жидкости от длины скачка молекулы и от температуры

Допустим, что в жидкости диффундируют молекулы растворенного вещества в направлении оси  $x$ . Выберем перпендикулярное к этой оси сечение  $P$  с площадью  $s$ . Поток молекул через это сечение равен разности чисел молекул, которые проходят через него в направлении оси  $x$  и в противоположном направлении, т. е.

$$\Gamma = \Gamma_{\rightarrow} - \Gamma_{\leftarrow}.$$

За время одного скачка  $\tau$  через выбранное сечение могут пройти лишь те молекулы, которые находятся к моменту начала счета времени от этого сечения на расстоянии, не превышающем длину скачка молекулы  $\delta$ . Построим по обе стороны  $P$  цилиндры с основанием  $s$  и высотой  $\delta$ . Через основание этих цилиндров за время одного скачка могут пройти в направлении слева направо молекулы, содержащиеся в объеме  $\delta s$ . Однако в действительности проходят не все эти молекулы, а только те из них, скачки которых направлены слева направо. Если считать, что молекулы скачут равномерно по всем направлениям, то слева направо, т. е. вдоль положительного направления оси  $x$ , через данное сечение пройдет только  $1/6$  общего числа содержащихся в объеме  $\delta s$  молекул, а именно:

$$n = \frac{1}{6} \delta s c_1, \quad (15.2)$$

где  $c_1$  — средняя концентрация молекул в данном объеме влево от  $P$ .

Если процесс диффузии стационарен, то концентрация  $c_1$  остается постоянной. Поэтому удельный поток молекул слева направо, т. е. число молекул, проходящих слева направо через единичную пло-

щадку за единичное время, находят путем умножения (15.2), в котором  $s=1$ , на число ежесекундно совершаемых молекулой скачков  $j$ , т. е. в виде

$$\Gamma_{\rightarrow} = \frac{1}{6} j \delta c_1. \quad (15.3)$$

Аналогично находим удельный поток справа налево в виде

$$\Gamma_{\leftarrow} = \frac{1}{6} j \delta c_2. \quad (15.4)$$

Результирующий поток

$$\Gamma = \Gamma_{\rightarrow} - \Gamma_{\leftarrow} = \frac{1}{6} \delta j (c_1 - c_2), \quad (15.5)$$

где  $c_1 - c_2$  есть разность концентраций молекул в слоях, отстоящих друг от друга на расстоянии  $\delta$ . Эту разность можно выразить через градиент концентрации следующим образом:

$$c_1 - c_2 = -\frac{dc}{dx} \delta. \quad (15.6)$$

Из (15.5) и (15.6) получаем

$$\Gamma = -\frac{1}{6} \delta^2 j \frac{dc}{dx}. \quad (15.7)$$

По закону Фика [формула (2.24)],

$$\Gamma = -D \frac{dc}{dx}.$$

Из (15.7) и (2.24) находим, что

$$D = \frac{1}{6} \delta^2 j. \quad (15.8)$$

Таким образом, коэффициент диффузии пропорционален квадрату длины скачка молекулы и числу скачков за 1 сек. Подставив в (15.8) значение  $j$  (15.1), получим

$$D = \frac{1}{6} \delta^2 j_0 e^{-q/kT}. \quad (15.9)$$

Отсюда следует, что логарифм коэффициента диффузии в жидкостях есть линейная функция величины, обратной абсолютной температуре.

## 15.3. Связь между коэффициентом диффузии и броуновским смещением частицы в жидкости

Связь между броуновским движением и диффузией частицы в жидкости теоретически была установлена А. Эйнштейном и экспериментально изучена Перреном для проверки теории Эйнштейна и как новый способ определения числа Авогадро.

Рассмотрим рис. 15.1, заимствованный из работ Перрена. На рисунке точками отмечены последовательные положения частицы гуммигута в воде через каждые 30 сек. Наблюдение за частицей велось под микроскопом точно при 3000-кратном увеличении. Обозначим прямолинейные отрезки, из которых состоит ломаная линия,

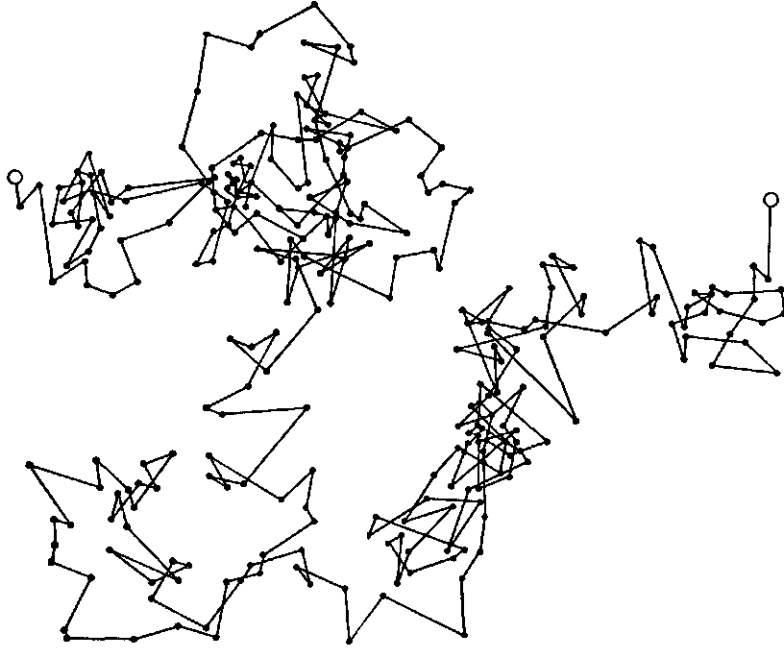


Рис. 15.1.

через  $\Delta l_1, \Delta l_2, \Delta l_3, \dots$ . Найдем средний квадрат длины этих отрезков за время  $t$ , очень большое по сравнению со временем между двумя последовательными отсчетами положения частицы, т. е. при очень большом  $n$ ; таким образом,

$$\overline{(\Delta l)^2} = \frac{(\Delta l_1)^2 + (\Delta l_2)^2 + \dots + (\Delta l_n)^2}{n}.$$

Средний квадрат смещения  $\overline{(\Delta l)^2}$  можно представить как сумму квадратов компонент смещения по осям координат в виде

$$\overline{\Delta l^2} = \overline{(\Delta x)^2} + \overline{(\Delta y)^2} + \overline{(\Delta z)^2}.$$

Если все направления скачков частицы равновероятны, то

$$\overline{(\Delta x)^2} = \overline{(\Delta y)^2} = \overline{(\Delta z)^2}.$$

Величина среднего квадрата смещения частицы по какому-либо направлению принимается за характеристику броуновского движения.

А. Эйнштейн вывел в 1906 году следующую формулу, связывающую средний квадрат смещения броуновской частицы по заданному направлению со временем и коэффициентом диффузии:

$$\overline{(\Delta x)^2} = 2Dt. \quad (15.10)$$

Средний квадрат смещения частицы в определенном направлении  $\overline{(\Delta x)^2}$  пропорционален времени  $t$ , причем коэффициент пропорциональности равен удвоенному коэффициенту диффузии  $D$ .

Формула (15.10) справедлива не только для частицы, наблюдаемой в микроскоп, но и для молекул растворенного в жидкости вещества. Выведем эту формулу, исходя из представления о скачках молекул из одного положения в другое.

При каждом скачке молекула перемещается на расстояние, приблизительно равное среднему межмолекулярному расстоянию. Обозначим через  $j$  ежесекундное число скачков молекулы. Если направления скачков равномерно распределены по координатным осям, то в прямом и обратном направлении оси  $x$  молекула совершает ежесекундно в среднем  $n = 1/3j$  скачков. Следовательно, средний промежуток времени  $\tau$  между двумя последовательными скачками в направлении  $x$  в прямом и обратном направлениях

$$\tau = 1 : \frac{1}{3}j = \frac{3}{j}. \quad (15.11)$$

Предположим, что молекула  $A_1$  перемещается в плоскости  $xu$  (рис. 15.2). Поинтересуемся теперь, как средний квадрат смещения этой молекулы по оси  $x$  зависит от времени. Рассмотрим только смещения в положительном направлении оси  $x$ . Все направления смещения будем считать равновероятными и, следовательно, чтобы при нахождении среднего квадрата учесть смещения в отрицательном направлении оси  $x$ , будем просто удваивать полученные числа.

Проведем ряд параллельных оси  $u$  линий через промежутки длиной  $\delta$ , равной средней компоненте смещения молекулы вдоль оси  $x$ . Найдем возможные положения молекулы, когда она совершит один, два, три и т. д. скачка.

Так как среднее смещение молекулы по оси  $x$  должно быть равно среднему смещению по оси  $u$ , можно утверждать, что скачок молекулы из ряда 1 в смежный ряд должен в среднем случаться под равными углами к осям  $x$  и  $u$ , т. е. под углом  $45^\circ$  к этим осям. Отсюда следует, что в плоскости возможны, как это видно на рис. 15.2, только четыре направления скачка молекулы с вероятностью каждого  $1/4$ . Чтобы найти средний квадрат смещения молекулы за  $N$  скачков в положительном направлении



оси  $x$ , достаточно квадраты возможных смещений по оси  $x$  умножить на вероятности этих смещений, а полученные числа сложить.

Расстояние от ряда 1 до ряда 2 равно  $\delta$ . Следовательно, средний квадрат компоненты смещения молекулы вдоль оси  $x$  за один скачок

$$\overline{x^2_1} = 2 \left( \frac{1}{4} \delta^2 + \frac{1}{4} \delta^2 \right) = \delta^2.$$

Множитель 2 поставлен, чтобы, как уже отмечалось, учесть при определении среднего возможные смещения молекулы влево от оси  $y$ .

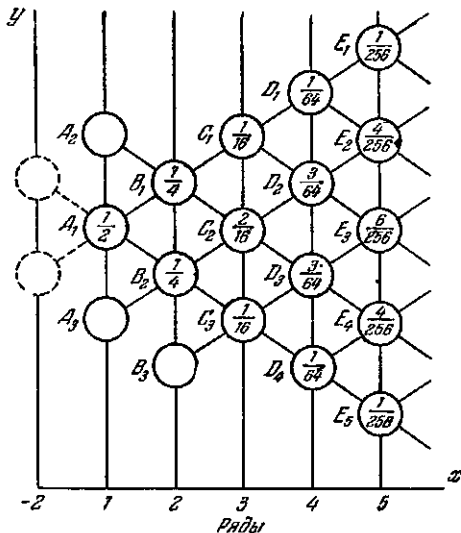


Рис. 15.2.

Если за один скачок молекула попадет в  $B_1$ , то за два скачка от начала движения из точки  $A_1$  она способна переместиться в одном из четырех указанных на рисунке направлений. Вероятности каждого из этих перемещений равны  $(1/4) \cdot (1/4) = 1/16$ . Четыре направления перемещения возможны также из точки  $B_2$ .

Итак, молекула может перейти из  $B_1$  в  $A_1$  или в  $A_2$ , а из  $B_2$  в  $A_1$  или в  $A_2$ . В каждом из этих четырех перемещений она вернется в исходный первый ряд. Следовательно, смещение молекулы по всем этим направлениям за два скачка будет равно нулю, и при определении среднего квадрата его можно не учитывать.

Из  $B_1$  молекула за два скачка может попасть в третий ряд, находящийся на расстоянии  $2\delta$  от начального, в точки  $C_1$  или  $C_2$ , а из  $B_2$  в  $C_2$  или  $C_3$ . Вероятности попадания молекул в  $C_1$  и  $C_2$

равны  $1/16$ , а в  $C_2$  —  $2/16$ , так как в  $C_2$  молекула может попасть из двух точек  $B_1$  и  $B_2$ , а в  $C_1$  и в  $C_3$  только из одной точки, а именно, в  $C_1$  из  $B_1$ , а в  $C_3$  из  $B_2$ .

Вероятности попадания молекулы в ту или другую точку показаны на рисунке числами внутри кружков, описанных вокруг точек. Вероятность попадания в какую-либо точку ряда 3 равна  $1/16 + 1/16 + 2/16 = 1/4$ .

Таким образом, средний квадрат смещения за два скачка от начала движения

$$\overline{x^2_2} = 2 \cdot \frac{1}{4} (2\delta)^2 = 2\delta^2.$$

Найдем средний квадрат смещения за три скачка от начала движения из ряда 1.

За три скачка молекула может совершить такие перемещения: 1) перейти из ряда 1 в ряд 4, находящийся на расстоянии  $3\delta$  (перемещение 1—2—3—4); 2) перейти из ряда 1 в ряд 3, а затем вернуться в ряд 2 и оказаться таким образом за три скачка на расстоянии  $2\delta$  от начального ряда 1 (перемещение 1—2—3—2); 3) переместиться из ряда 1 в ряд 2, затем вернуться в 1 и снова перейти в 2 (перемещение 1—2—1—2); 4) сначала переместиться влево от первого ряда, а затем вернуться в ряд 1 и снова перейти в ряд 2 (перемещение 1— $\bar{2}$ —1—2).

Таким образом, за три скачка молекула может оказаться в ряду 4 на расстоянии  $3\delta$  от ряда 1 или в ряду 2 на расстоянии  $\delta$ . Других возможностей перемещения за три скачка вправо от оси  $y$  нет. Вероятности попадания в соответствующие точки четвертого ряда указаны внутри кружков, поставленных в этом ряду.

Вероятность попадания в одну из точек ряда 4 за три скачка

$$\omega_4 = 1/16 + 3/64 + 3/64 + 1/64 = 1/8.$$

Такова же будет вероятность попадания в любой ряд, достижимый каким-либо путем за три скачка. Таким рядом, как мы выяснили, является ряд 2.

Следовательно, средний квадрат смещения за три скачка

$$\overline{x^2_3} = 2 \left[ 1/8 \cdot (3\delta)^2 + 1/8\delta^2 + 1/8\delta^2 + 1/8\delta^2 \right] = 3\delta^2.$$

(1—2—3—4) (1—2—3—2) (1—2—1—2) (1— $\bar{2}$ —1—2)

В подстрочных скобках указаны соответствующие перемещения.

Найдем теперь средний квадрат смещения молекулы из начального положения  $A_1$  за четыре скачка.

Вероятность попадания молекулы за четыре скачка в какую-либо точку ряда 5

$$w_4 = 1/256 + 4/256 + 6/256 + 4/256 + 1/256 = 1/16.$$

Такова же вероятность попадания молекулы в любой ряд, достижимый за четыре скачка. Таким рядом в данном случае вправо от оси  $y$  является ряд 3.

Средний квадрат смещения молекулы из точки  $A_1$  за четыре скачка

$$\overline{x_4^2} = 2 \left[ \frac{1}{16} \cdot (4\delta)^2 + \frac{1}{16} \cdot (2\delta)^2 + \frac{1}{16} \cdot (2\delta)^2 + \frac{1}{16} \cdot (2\delta)^2 + \frac{1}{16} \cdot (2\delta)^2 \right] = 4\delta^2.$$

Полученные значения среднего квадрата смещения за  $n=1, 2, 3, \dots$  скачков занесем в табл. 15.1.

Таблица 15.1

Средний квадрат смещения молекулы за  $n$  скачков

Число скачков	1	2	3	4	$n$
Средний квадрат смещения	$\delta^2$	$2\delta^2$	$3\delta^2$	$4\delta^2$	$n\delta^2$

Вообще за  $n$  скачков средний квадрат смещения молекулы вдоль оси  $x$

$$\overline{x_n^2} = n\delta^2. \quad (15.12)$$

Так как число ежесекундных скачков в направлении оси  $x$  равно  $1/3j$ , число скачков за  $t$  сек находится умножением в виде

$$n = \frac{1}{3} jt.$$

Подставим это выражение в (15.12), получим

$$\overline{x^2} = \frac{1}{3} jt\delta^2.$$

Если теперь воспользоваться соотношением (15.8)

$$D = \frac{1}{6} j\delta^2,$$

то получим искомую формулу Эйнштейна (15.10):

$$\overline{x^2} = 2Dt \quad \text{или} \quad \frac{\overline{x^2}}{t} = 2D.$$

*Пример.* Коэффициент диффузии воды при температуре  $20^\circ\text{C}$  равен  $16 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{сек}$ . Подставив эту величину в (15.10), найдем, что средний квадрат смещения молекулы воды за сутки по определенному направлению равен около 1 см. Если вычислить путь, пройденный молекулой воды по ломаной линии за это время, то он окажется равным почти 10 км.

#### 15.4. Молекулярно-кинетическая теория внутреннего трения в жидкостях

Каков механизм внутреннего трения в жидкостях? Можно ли считать, что он такой же, как и в газах, т. е. сводится к переносу молекулами количества движения? В поисках ответа на этот вопрос мы станем на правильный путь, если учтем, что молекулы жидкости участвуют главным образом в колебательном движении и только время от времени совершают скачки на расстояние, не превышающее диаметра молекулы. В результате молекулы длительное время остаются в одном и том же слое.

Отсюда следует, что механизм внутреннего трения в жидкостях не таков, как в газах.

Сущность его состоит в том, что молекулы, находящиеся под действием внешней силы, совершают скачки преимущественно в направлении силы.

Представим себе, что постоянная сила действует на молекулу жидкости. Тогда в направлении этой силы молекула будет совершать больше скачков, чем в противоположном направлении, а скорость перемещения молекулы в направлении силы выразится в виде

$$v = \Delta j\delta, \quad (15.13)$$

где  $\Delta j$  — разность чисел ежесекундных скачков в направлении силы и в противоположном направлении, а  $\delta$  — длина одного скачка.

Допустим, далее, что один слой жидкости движется со скоростью  $v$  относительно соседнего, находящегося на расстоянии  $\delta$  от него; тогда градиент скорости

$$\frac{\Delta v}{\Delta z} = \frac{v}{\delta}. \quad (15.14)$$

Из (2.18), (15.14) и (15.13) находим величину сдвигового напряжения в виде

$$\tau = \eta \frac{dv}{dz} = \eta \frac{v}{\delta} = \eta \Delta j;$$

отсюда

$$\eta = \frac{\tau}{\Delta j}. \quad (15.15)$$

Для вычисления  $\Delta j$  воспользуемся формулой (15.1):

$$j = j_0 e^{-q/kT}.$$

Энергию активации  $q$ , входящую в (15.1), найдем следующим образом.

Если  $\tau$  — сдвиговое напряжение, то на молекулу, площадь сечения которой  $\delta^2$ , действует сила  $\tau\delta^2$ . Допустим, что эта сила действует на пути  $\delta/2$ , пока молекула преодолет потенциальный барьер, полуширина которого равна  $\delta/2$ . Тогда работа, совершенная силой  $\tau\delta^2$  при перемещении молекулы, выразится равенством

$$\varphi = \frac{1}{2} \tau \delta^3. \quad (15.16)$$

Энергия активации уменьшается на величину этой работы при скачке молекулы в направлении силы и увеличивается при скачке в противоположном направлении.

Поэтому, согласно (15.1), числа скачков молекулы в прямом и в обратном направлениях выразятся соответственно в виде

$$j_{\rightarrow} = \frac{1}{6} j_0 e^{-(q-\varphi)/kT} \quad \text{и} \quad j_{\leftarrow} = \frac{1}{6} j_0 e^{-(q+\varphi)/kT}. \quad (15.17)$$

Разность чисел скачков молекулы в прямом и обратном направлениях

$$\begin{aligned} \Delta j = j_{\rightarrow} - j_{\leftarrow} &= \frac{1}{6} j_0 e^{-(q-\varphi)/kT} - \frac{1}{6} j_0 e^{-(q+\varphi)/kT} = \\ &= \frac{1}{6} j_0 e^{-q/kT} (e^{\varphi/kT} - e^{-\varphi/kT}). \end{aligned} \quad (15.18)$$

Выражение в скобках есть, как известно, удвоенный гиперболический синус, т. е.

$$e^{\varphi/kT} - e^{-\varphi/kT} = 2 \operatorname{sh} \left( \frac{\varphi}{kT} \right).$$

Поэтому (15.18) можно переписать в следующем виде:

$$\Delta j = \frac{1}{3} j_0 e^{-q/kT} \operatorname{sh} x, \quad (15.19)$$

где  $x = \varphi/kT$ .

Гиперболический синус можно представить в виде ряда

$$\operatorname{sh} x = x + \frac{x^3}{3!} + \frac{x^5}{5!} + \dots$$

При  $x \ll 1$  или  $\varphi \ll kT$ , т. е. когда работа  $\varphi$ , совершенная молекулой, гораздо меньше энергии  $kT$  теплового движения молекулы, можно приближенно положить, что

$$\operatorname{sh} x = x = \frac{\varphi}{kT}.$$

Тогда (15.19) преобразуется к виду

$$\Delta j = \frac{1}{3} j_0 e^{-q/kT} \frac{\varphi}{kT}, \quad (15.20)$$

или, если воспользоваться (15.16) и (15.1),

$$\Delta j = \frac{1}{6} \delta^3 \frac{\tau}{kT} j. \quad (15.21)$$

Подставив теперь (15.21) в (15.15), с учетом (15.1) находим, что

$$\eta = \frac{6kT}{\delta^3 j} = \frac{6kT e^{q/kT}}{\delta^3 j_0}. \quad (15.22)$$

Правую часть равенства (15.22) можно представить в виде произведения двух таких множителей:

$$\eta = \frac{6kT}{\delta^3 j_0} e^{q/kT}. \quad (15.23)$$

Первый множитель при повышении температуры становится все больше, а второй уменьшается. Однако первый множитель меняется с температурой гораздо медленнее, чем второй. Поэтому в не слишком широком интервале температур первый множитель в (15.23) можно считать постоянным, не зависящим от температуры. Тогда (15.23) можно записать так:

$$\eta = A e^{q/kT}. \quad (15.24)$$

Это есть формула Я. И. Френкеля. В иностранной литературе она часто называется, хотя и без достаточного основания, формулой Андраде.

Из (15.24) следует, что коэффициент вязкости жидкостей при повышении температуры уменьшается.

Если отложить на графике логарифм вязкости  $\ln \eta$  в функции  $1/T$ , то, согласно (15.24), получится прямая линия. Экспериментальные исследования действительно приводят к такому результату, однако только в небольшом температурном интервале, что еще раз свидетельствует о приближенном характере формулы (15.24). В широком интервале температур линейной зависимости не наблюдается.

На рис. 15.3 характеризуется в общем виде температурная зависимость логарифма вязкости вещества в жидком и газообразном

состояниях в функции величины, обратной абсолютной температуре. Вязкость жидкости выражена кривой 1, а кривая 2 соответствует газу. При повышении температуры логарифм вязкости жидкости уменьшается, а логарифм вязкости газа возрастает. Обе кривые сливаются в точке, соответствующей критической температуре.

Разный характер температурной зависимости вязкости газов и жидкостей есть следствие различия механизмов внутреннего трения в газах и жидкостях: в газах внутреннее трение обусловлено главным образом переносом количества движения при соударениях молекул, в жидкостях — действием межмолекулярных сил.

А. И. Бачинский еще в 1912 году пришел к выводу, что попытки различных исследователей аналитически выразить зависимость вязкости от температуры оказались безуспешными из-за неудачного выбора переменной независимой. При выборе переменной

независимой, по мнению Бачинского, надо исходить из того, что вязкость обусловлена межмолекулярными силами, а эти силы зависят от расстояний между молекулами. Следовательно, вязкость  $\eta$  должна быть функцией межмолекулярных расстояний. Среднее же расстояние между молекулами вещества находится в простом соотношении с его удельным объемом. Поэтому внутреннее трение в жидкостях должно определяться величиной ее удельного объема. На этом основании Бачинский предложил формулу

$$\eta = \frac{C}{v - \omega}, \quad (15.25)$$

где  $v$  — удельный объем,  $C$  и  $\omega$  — постоянные, причем  $\omega$  приблизительно равно постоянной  $b$  в уравнении Ван дер Ваальса. При проверке формулы (15.25) ее удобно привести к виду

$$v = \omega + \frac{C}{\eta}.$$

Если теперь по оси абсцисс откладывать текучесть жидкости  $1/\eta$ , а по оси ординат — удельный объем  $v$ , то в случае справедливости формулы (15.25) должна получиться прямая линия. Бачинский проверил формулу (15.25) на огромном количестве жидкостей и нашел, что открытый им закон оправдывается в весьма широкой области температур для очень многих жидкостей. Исключение составляют диссоциированные жидкости, например вода.

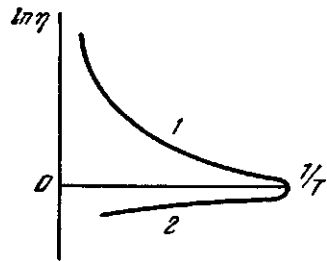


Рис. 15.3.

Из (15.9) и (15.23) выводим выражение, устанавливающее связь между коэффициентом вязкости и коэффициентом диффузии жидкости, в таком виде:

$$D = \frac{kT}{\delta \eta}, \quad (15.26)$$

или, если положить  $\delta$  равной удвоенному радиусу молекулы  $2r$ ,

$$D = \frac{kT}{2r\eta}. \quad (15.27)$$

Эта формула (15.27) только числовым множителем отличается от более точной формулы Эйнштейна

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r}. \quad (15.28)$$

Из (15.28) и (15.10) находим, что

$$\frac{\bar{x}^2}{t} = \frac{1}{3\pi\eta} \frac{R}{N} T. \quad (15.29)$$

Это есть формула А. Эйнштейна для броуновского движения частиц. Перрен в сотрудничестве со многими физиками, в частности с Гуи и Бриллюеном, проверил справедливость формулы (15.29) и определил с ее помощью еще одним способом число Авогадро.

### 15.5 Неньютоновские жидкости

С формальной точки зрения явление вязкости, или внутреннего трения, жидкостей можно рассматривать подобно тому, как мы рассматривали это явление в газах.

Поместим тонкий слой жидкости между двумя параллельными пластинами, отстоящими друг от друга на  $dz$ . Приложим к верхней пластине касательное напряжение  $\tau = F/s$  и заставим ее двигаться с постоянной скоростью  $dv$  относительно нижней неподвижной (рис. 15.4). В стационарных условиях, согласно формуле (2.18), касательное напряжение пропорционально градиенту скорости, т. е.

$$\tau = -\eta \frac{dv}{dz}.$$

Преобразуем это уравнение следующим образом:

$$\tau = -\eta \frac{dv}{dz} = \eta \frac{d}{dz} \left( -\frac{dx}{dt} \right) = \eta \frac{d}{dt} \left( -\frac{dx}{dz} \right). \quad (15.30)$$

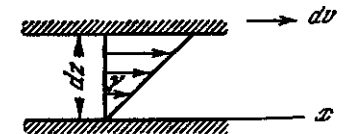


Рис. 15.4.

Из графика рис. 15.4 видно, что  $-dx/dz$  есть угол сдвига  $\gamma$ , иначе,

$$-\frac{dx}{dz} = \gamma. \quad (15.31)$$

Подставив (15.31) в (15.30), получаем

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{\tau}{\eta}. \quad (15.32)$$

Таким образом, скорость сдвига пропорциональна касательному напряжению и обратно пропорциональна вязкости жидкости.

Для многих жидкостей вязкость  $\eta$  зависит только от температуры и давления. Эти жидкости называются *ньютоновскими*. Уравнение, устанавливающее связь между напряжением и скоростью сдвига, называется *реологическим* уравнением. Уравнение (15.32) есть реологическое уравнение для ньютоновской жидкости. График

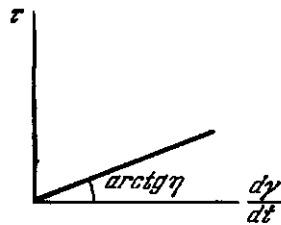


Рис. 15.5.

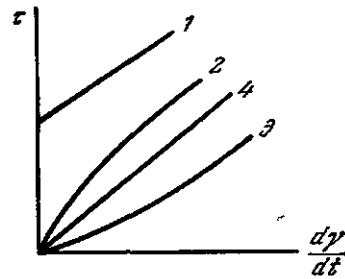


Рис. 15.6.

зависимости между напряжением и скоростью сдвига называется реологической кривой. Для ньютоновских жидкостей реологическая кривая имеет вид прямой, тангенс угла наклона которой равен вязкости жидкости (рис. 15.5).

Жидкости, для которых реологическая кривая не есть прямая линия, проходящая через начало координат, называются *неньютоновскими*. Вязкость неньютоновских жидкостей при постоянной температуре и давлении не остается постоянной, а зависит от скорости сдвига, от времени действия напряжения и других факторов.

Неньютоновские жидкости можно разделить на три большие группы:

1. *Жидкости, для которых скорость сдвига в каждой точке является некоторой функцией напряжения  $\tau$  в этой точке*, т. е.

$$\frac{d\gamma}{dt} = f(\tau).$$

Реологические кривые таких жидкостей представлены на рис. 15.6 (кривые 1, 2 и 3). Там же для сравнения приведена реологическая кривая для ньютоновской жидкости (кривая 4).

Реологическая кривая 1 относится к жидкостям, которые называются *бингамовскими пластиками*. Реологическое уравнение для бингамовских пластиков имеет вид

$$\tau - \tau_z = \eta_p \frac{d\gamma}{dt}, \quad (15.33)$$

где  $\eta_p$  — пластическая вязкость. Это уравнение предложено Бингамом в 1916 году, а еще ранее Ф. Н. Шведовым в 1889 году. Бингамовские пластики имеют следующую особенность: в состоянии равновесия они обладают некоторой пространственной структурой и способны сопротивляться сдвиговому напряжению, пока оно не превосходит по величине  $\tau_z$ . Но как только напряжение достигнет величины предела текучести  $\tau_z$ , эти жидкости ведут себя как ньютоновские жидкости. Если сдвиговое напряжение станет меньше  $\tau_z$ , структура жидкости восстанавливается и пластическое течение прекращается. Примером бингамовских жидкостей могут служить шламы, масляные краски, буровые растворы.

2. *Жидкости, для которых связь между напряжением и сдвигом зависит от времени действия напряжения*. Например, для тиксотропных жидкостей (золи, высокодисперсные суспензии) по мере повышения напряжения вязкость уменьшается.

3. *Упруговязкие жидкости* обладают как свойствами жидкости, так и свойствами твердого тела, как вязкостью, так и сдвиговой упругостью. Рассмотрим реологические свойства этих жидкостей.

## 15.6. Упруговязкие жидкости

Представим себе идеальное упругое твердое тело в виде прямого параллелепипеда. Закрепим его нижнюю грань, а к верхней приложим касательную силу, создающую в теле касательное напряжение  $\tau$ . По закону Гука [формула (12.1)], возникающая при этом деформация (угол сдвига  $\gamma$ ) пропорциональна отношению напряжения  $\tau$  к модулю сдвига  $G$ , т. е.

$$\gamma = \frac{\tau}{G}.$$

Допустим теперь, что действие силы прекратилось, после чего тело восстановило свою первоначальную форму. Допустим, далее, что мы расплавили это тело, но оно, находясь в жидком состоянии, сохраняет форму правильного параллелепипеда. Снова приложим к его верхней грани касательную силу, тогда сдвигу будет противостоять сила вязкости  $\eta$ , согласно (15.32), производная от угла сдвига по времени  $d\gamma/dt$  будет пропорциональна касательному напряжению, противодействующему деформации, т. е.

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{\tau}{\eta}.$$

Таковы два предельных случая, когда тело или абсолютно упругое, или абсолютно вязкое.

Максвелл первым в 1868 году высказал мысль о возможности существования таких тел, которые одновременно являются и упругими и вязкими. Вопрос о том, каким образом в одном теле уживаются оба этих свойства, он не рассматривал. Он попытался чисто формальным образом выяснить особенности поведения упруговязких тел. Для качественного решения задачи удобно воспользоваться механической моделью из пружины и поршня. Натяжение пружины пропорционально ее деформации, а сила, действующая на поршень, пропорциональна скорости деформации. Таким образом, пружина отображает на модели упругие, а поршень — вязкие свойства тела. Максвелловской идеальной упруговязкой жидкости соответствует механическая модель, образуемая последовательным соединением пружины с поршнем (рис. 15.7)



Рис 15.7.

Итак, пусть деформация тела под действием касательного напряжения складывается из двух частей: чисто вязкой  $\gamma_1$  (ей соответствует перемещение поршня) и чисто упругой  $\gamma_2$  (ей соответствует растяжение пружины), т. е.

$$\gamma = \gamma_1 + \gamma_2. \quad (15.34)$$

Чисто вязкая деформация характеризуется соотношением

$$\frac{d\gamma_1}{dt} = \frac{1}{\eta} \tau, \quad (15.35)$$

для упругой же деформации имеем

$$\gamma_2 = \frac{\tau}{G}. \quad (15.36)$$

Чтобы сложить обе эти деформации, найдем производную от  $\gamma_2$  по времени  $t$  в виде

$$\frac{d\gamma_2}{dt} = \frac{1}{G} \frac{d\tau}{dt}. \quad (15.37)$$

Сложив (15.35) и (15.37), находим, что

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{1}{G} \frac{d\tau}{dt} + \frac{\tau}{\eta}. \quad (15.38)$$

Это уравнение выражает сущность теории Максвелла. Оно характеризует механические свойства одновременно упругого и вязкого жидкого тела, в котором деформация складывается из вязкой части, пропорциональной производной от касательного напряжения по времени, и упругой части, пропорциональной касательному напряжению.

Рассмотрим поведение такого упруговязкого тела в простейших случаях.

Допустим, что под действием приложенного касательного напряжения тело деформируется и в некоторый момент времени деформирующая сила внезапно перестала действовать. Тогда, если бы тело было идеально вязким, вызванное деформацией касательное напряжение сразу обратилось бы в нуль. Но в случае идеально упругого тела в момент прекращения деформации упругое напряжение в теле, под действием которого оно затем восстановит свою форму, равно  $\tau_0 = G\gamma_0$ , где  $\gamma_0$  — деформация в момент прекращения действия внешней силы.

Ясно, что в теле, которое является одновременно упругим и вязким, деформация будет исчезать постепенно. Чтобы найти, по какому закону станет исчезать деформация, приравняем нулю правую часть уравнения (15.38). Это дает нам

$$\frac{1}{G} \frac{d\tau}{dt} + \frac{1}{\eta} \tau = 0. \quad (15.39)$$

Перепишем это уравнение в виде

$$\frac{d\tau}{\tau} = -\frac{G}{\eta} dt. \quad (15.40)$$

Найдем интеграл

$$\int_0^{\tau} \frac{d\tau}{\tau} = -\int_0^t \frac{G dt}{\eta}. \quad (15.41)$$

Следовательно,

$$\tau = \tau_0 e^{-Gt/\eta}. \quad (15.42)$$

Это и есть закон, по которому убывает или, иначе, *релаксирует* напряжение в упруговязком теле после прекращения деформации, пока не обратится в нуль. Скорость релаксации принято характеризовать временем, в течение которого напряжение уменьшается в  $e$  раз ( $e \approx 2,7$ ). Это время  $t_r$  можно найти из формулы (15.42), положив в ней

$$\frac{Gt_r}{\eta} = 1;$$

отсюда

$$t_r = \frac{\eta}{G}. \quad (15.43)$$

Время релаксации напряжения в упруговязком теле равно отношению коэффициента вязкости к модулю сдвига.

Таким образом, созданная в теле деформация уменьшается тем медленнее, чем больше его вязкость и чем меньше упругость. Эта зависимость изображена графически на рис. 15.8.

Допустим теперь, что на тело начала действовать постоянная по направлению касательная сила так, что время ее действия оказалось малой величиной по сравнению с  $t_r$ . Тогда тело будет вести себя, как упругое. Но если та же сила будет действовать в течение большого сравнительно с  $t_r$  промежутка времени, то тело будет вести себя, как вязкое. Эта зависимость поведения одного и того же тела от соотношения между временем действия силы и временем релаксации деформации хорошо проявляется при воздействии на тело периодической силы.



Рис. 15 8

Допустим, что на упруговязкое тело действует касательное напряжение, изменяющееся по гармоническому закону

$$\tau = \tau_0 \sin \omega t, \quad (15.44)$$

где  $\omega = 2\pi/T$ ,  $T$ —период колебания,  $\tau_0$ —амплитудное значение напряжения. Подставив (15.44) в (15.38), находим, что

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{\tau_0 \omega}{G} \cos \omega t + \frac{\tau_0}{\eta} \sin \omega t.$$

Первый член в правой части этого выражения соответствует упругому напряжению, а второй вязкому.

Находим отношение амплитуд упругого напряжения  $\tau_0 \omega/G$  и вязкого  $\tau_0/\eta$ . Это дает нам

$$\frac{\tau_0 \omega}{G} : \frac{\tau_0}{\eta} = \frac{\eta \omega}{G} : 1 = \omega t_r : 1.$$

Таким образом, если  $\omega t_r \gg 1$ , то тело должно вести себя, как упругое, если же  $\omega t_r \ll 1$ , то тело ведет себя, как вязкое.

Я. И. Френкель дал такое молекулярно-кинетическое объяснение рассмотренным нами релаксационным явлениям. По его мнению, ошибочно само противопоставление текучести и твердости. В самом деле, в чем состоит текучесть тела, в частности жидкости? В том, что молекулы легко поддаются действиям внешней силы, перемещаются в направлении этой силы и не возвращаются на прежнее место по прекращении действия силы, как бы мал ни был сдвиг. Но это возможно только в том случае, если внешняя сила действует в одном и том же направлении в течение достаточно долгого времени. Насколько долгого? Чтобы ответить на этот вопрос, надо исходить из характера молекулярного движения в жидкости. Молекулы совершают колебания около равновесных положений,

которые, однако, не остаются неподвижными, а постоянно перемещаются. Пусть  $t_0$  есть время, в течение которого центр колебания молекулы неподвижен. Если внешняя сила действует в течение времени  $t$  значительно меньшего, чем  $t_0$ , то эта сила может вызвать только упругий сдвиг центров колебаний молекул, который исчезает после прекращения действия силы. Таким образом, жидкость в этом случае не течет и противостоит действию внешней силы, как упругое твердое тело. Но если внешняя сила действует в одном и том же направлении в течение времени, которое значительно больше  $t_0$ , то, очевидно, жидкость потечет, так как центры колебаний будут успевать переходить в новое положение, а внешняя сила будет перемещать молекулы преимущественно в том направлении, в котором она действует. Таким образом, жидкость должна вести себя в этом случае, как твердое тело.

### 15.7. Внутреннее трение в твердых телах

При малых деформациях твердое тело подчиняется закону Гука

$$\sigma = M\epsilon,$$

где  $\sigma$ —приложенное к телу напряжение,  $\epsilon$ —вызванная этим напряжением относительная деформация,  $M$ —модуль упругости. Величина  $M$  есть модуль Юнга  $E$  в случае деформации растяжения или модуль сдвига  $G$  в случае кручения.

В законе Гука предполагается, что напряжение  $\sigma$  в момент времени  $t$  пропорционально деформации в тот же момент времени. Это возможно только в том случае, если процесс деформирования протекает квазистатически. Опыт показывает, однако, что при конечной (даже весьма малой) скорости деформирования в твердом теле возникают неравновесные состояния и вызванные ими релаксационные процессы, обусловленные стремлением тела вернуться к состоянию равновесия. Поэтому напряжение и деформация для реальных твердых тел связаны, вообще говоря, более сложным соотношением, чем это предполагает закон Гука.

Особенности поведения твердых тел, выражающиеся в отклонении от закона классической теории упругости, получили название «упругих несовершенств». Следует подчеркнуть, что эти особенности проявляются как раз в области весьма малых напряжений при отсутствии в теле пластической деформации.

Деформация  $\epsilon$  в твердом теле создается напряжением  $\sigma$ , которое можно представить в виде суммы

$$\sigma = \sigma_z + \sigma', \quad (15.45)$$

где  $\sigma_z$ —упругая компонента деформации, возникающая мгновенно и определяемая упругими свойствами идеальной кристаллической

структуры, а  $\sigma'$  — дополнительная деформация, вызванная релаксационным процессом и достигающая с течением времени равновесного значения.

На рис. 15.9 изображена временная зависимость  $\epsilon$  при приложении и снятии постоянного напряжения  $\sigma$ . Пусть напряжение приложено в момент времени  $t_0$ . Тогда в теле мгновенно возникает упругая компонента деформации  $\epsilon_y$ . Дополнительная деформация  $\epsilon'$  возрастает с течением времени так, что суммарная деформация  $\epsilon$

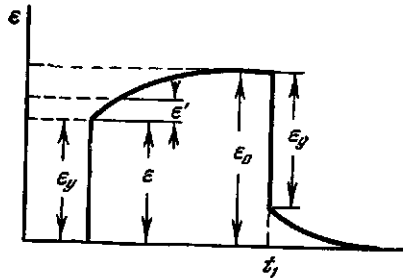


Рис. 15.9.

стремится к равновесному значению  $\epsilon_0$ . Если теперь в момент времени  $t_1$  снять напряжение, то упругая часть деформации мгновенно исчезает, а дополнительная деформация убывает до нуля постепенно.

Если к твердому телу приложить периодическую нагрузку, то в результате возникающих релаксационных процессов происходит необратимое превращение в теплоу части сообщаемой телу механической энергии. Это

свойство преобразовывать энергию механических колебаний в тепло называется *внутренним трением в твердом теле*. Мерой внутреннего трения является относительная потеря энергии за один цикл деформирования  $\Delta W/W$ .

Наиболее простым проявлением внутреннего трения является затухание свободных изгибных колебаний стержней или крутильных колебаний проволок. За меру внутреннего трения в этом случае можно принять логарифмический декремент.

Логарифмическим декрементом затухающих колебаний называется натуральный логарифм отношения амплитуд двух последовательных колебаний, т. е.

$$\delta = \ln \frac{a_n}{a_{n+1}}. \quad (15.46)$$

Можно показать, что эта величина связана следующей простой зависимостью с относительным рассеянием энергии за цикл:

$$\frac{\Delta W}{W} = 2\delta = Q^{-1}, \quad (15.47)$$

где  $Q^{-1}$  — условное обозначение величины внутреннего трения.

Внутреннее трение зависит от частоты деформирования (частоты колебаний образца). При очень малых частотах релаксационный процесс при каждом колебании успевает пройти полностью, материал все время находится практически в квазистатических условиях, т. е. ведет себя как идеально упругий, так что рассеяния

энергии не происходит. При очень больших частотах релаксационный процесс, наоборот, совершенно не успевает протекать, следовательно, материал ведет себя опять-таки, как идеально упругий. При промежуточных частотах, когда период колебаний сравним со временем релаксации  $t_r$ , в образце непрерывно происходит нестатический процесс, делая внутреннее трение большой величиной. Таким образом, зависимость внутреннего трения  $Q^{-1}$  от частоты деформирования должна изображаться графически в виде кривой с максимумом. Расчет показывает, что максимум соответствует частоте  $\omega$ , при которой  $\omega t_r = 1$ . На рис. 15.10 иллюстрируется теоретическая кривая, изображающая зависимость  $Q^{-1}$  от  $\omega t$  при постоянной температуре (постоянной температуре соответствует и постоянное значение  $t_r$ ).

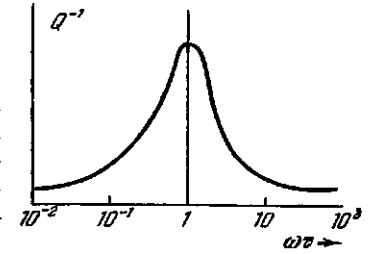


Рис. 15.10.

При изменении температуры тела изменяется скорость протекания релаксационного процесса и, следовательно, время релаксации. Поэтому внутреннее трение должно зависеть также от температуры. При низких температурах  $t_r$  велико, релаксационный процесс при циклическом деформировании не успевает протекать, а  $Q^{-1}$  мало; при высоких же температурах  $Q^{-1}$  также мало, поскольку малая величина  $t_r$  оставляет тело всегда в состоянии, близком к равновесному. При промежуточных температурах, когда  $t_r$  сравнимо с периодом колебаний, внутреннее трение значительно. Поэтому зависимость  $Q^{-1}$  от температуры при постоянной частоте также изображается кривой с максимумом, причем положение максимума соответствует той температуре, при которой  $\omega t_r = 1$ .

Внутреннее трение, связанное с релаксационным процессом, не зависит от амплитуды колебаний тела и носит название амплитудно-независимого внутреннего трения.

Одним из методов экспериментального исследования внутреннего трения является измерение при различных температурах логарифмического декремента свободных крутильных колебаний проволочного образца с помощью крутильного маятника.

Принцип устройства крутильного маятника виден из рис. 15.11. Образец  $O$  укрепляется с помощью зажимов  $A$  и  $B$  между двумя кусками жесткой толстой проволоки. К нижней проволоке прикреплен горизонтальный стержень  $C$  с грузиками на концах для увеличения момента инерции системы. Если повернуть стержень  $C$  в горизонтальной плоскости на небольшой угол и отпустить, то начнутся крутильные колебания образца, затухающие благодаря наличию внутреннего трения. Логарифмический декремент можно



измерить, следя за колебаниями светового зайчика, отбрасываемого зеркальцем *M*. Нагревание образца производят с помощью трубчатой электрической печи *П*.

Помимо крутильного маятника, пригодного для измерений при низких частотах (порядка 1 гц), существует много других приборов для измерения внутреннего трения в различных диапазонах частот.

Рассмотрим некоторые типичные примеры процессов, происходящих в твердых телах при приложении переменного напряжения и приводящих к проявлению внутреннего трения.

1. *Упорядочение под напряжением в твердых растворах внедрения.* Если в металле содержится примесь элемента, атомы которого меньше атомов металла, то атомы примеси могут оказаться в устойчивом положении, располагаясь в порах между атомами металла. Полученный таким образом сплав называется твердым раствором внедрения.

Рассмотрим объемноцентрированную кубическую решетку с внедренными (межузельными) атомами примеси (например,  $\alpha$ -железо с растворенным углеродом или азотом). Внедрение постороннего атома

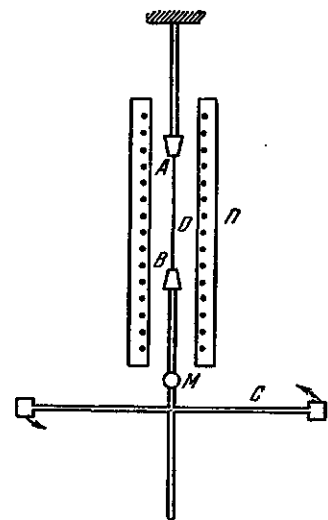


Рис. 15.11.

вызывает деформацию решетки. Наиболее устойчивыми позициями внедрения являются те, при которых энергия деформации наименьшая. Для рассматриваемой структуры этим свойством обладают позиции типа  $1/2, 1/2, 0$ . На рис. 15.12 внедренный атом в указанной позиции изображен черным кружком.

При отсутствии напряжения внедренные атомы располагаются в позициях рассмотренного типа в направлениях  $x, y$  и  $z$  равновероятно. Если приложить напряжение, например, вдоль оси  $z$ , то это приведет к появлению большего свободного места в позициях внедрения, расположенных вдоль этого напряжения. В результате атомы растворенного вещества начнут переходить преимущественно в эти позиции, что сопровождается частичным упорядочением

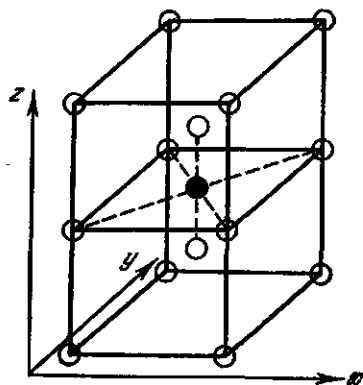


Рис. 15.12.

твердого раствора. Переход большей части внедренных атомов в позиции, расположенные в направлении оси  $z$ , вызовет дополнительную деформацию. Появление дополнительной деформации есть релаксационный процесс, время релаксации  $t_r$ , которого определяется частотой переходов внедренных атомов из одних позиций внедрения в другие, т. е. скоростью протекания процесса диффузии.

При приложении к образцу переменного напряжения (например, при сообщении ему крутильных колебаний) происходит периодическая миграция атомов примеси из одних положений внедрения в другие, расположенные вдоль линии действия сил. Этот процесс сопровождается рассеянием энергии, т. е. внутренним трением, величина которого, как уже отмечалось, зависит при  $T = \text{const}$  от частоты деформирования, а при  $\omega = \text{const}$  от температуры. Внутреннее трение  $Q^{-1}$  имеет значительную величину в той области температур, для которой время релаксации процесса перехода атома примеси из одного положения внедрения в другое сравнимо с периодом колебаний образца. При условии  $\omega t_r = 1$  внутреннее трение достигает максимума.

На рис. 15.13 в качестве примера приведена кривая экспериментальной зависимости внутреннего трения (логарифмического декремента) от температуры для железа, содержащего 0,06% азота. По кривым такого типа можно определить время релаксации  $t_r$ , соответствующее температуре пика, и энергию активации диффузии  $q$ . Кроме того, они позволяют вычислять коэффициент диффузии растворенного вещества по формуле

$$D = \alpha \frac{\delta^2}{t_1}, \quad (15.48)$$

где  $\delta$  — постоянная решетки, а  $\alpha$  — геометрический параметр, зависящий от типа решетки. Для объемноцентрированной кубической решетки  $\alpha = 1/24$  и  $t_1 = 3/2 t_r$ .

Определенные таким способом значения коэффициента диффузии хорошо согласуются с результатами, полученными обычными методами. Преимуществом данного способа является возможность измерять коэффициент диффузии при столь низких температурах (малых частотах перескоков атомов), когда другие методы непригодны.

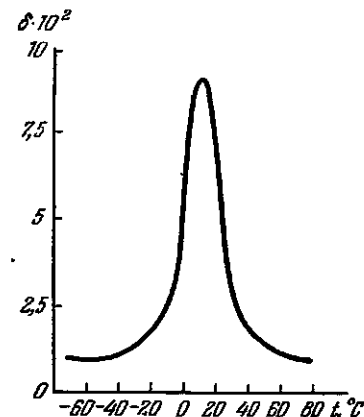


Рис. 15.13.

Измерение внутреннего трения позволяет также определять концентрацию примеси в твердом растворе внедрения (например, углерода и азота в  $\alpha$ -Fe, углерода, азота и кислорода в тантале и т. д.). С ростом концентрации увеличивается число атомов, принимающих участие в релаксационном процессе, и соответственно растет высота пика внутреннего трения.

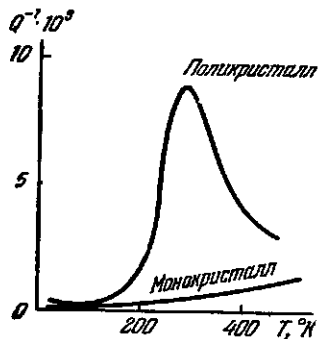


Рис. 15.14.

того, что вязкость велика, так что скольжение почти не успевает происходить. При высоких же температурах затухание также мал, так как уже небольшие сдвиговые напряжения приводят к практически полной релаксации. При некоторой промежуточной температуре должен наблюдаться пик внутреннего трения. Пример такого пика, полученного для чистого поликристаллического алюминия, изображен на рис. 15.14. Если образец монокристаллический, то зернограничного пика внутреннего трения не наблюдается.

Введение примесей в металл уменьшает высоту пика, так как атомы примеси, концентрируясь на границах зерен, препятствуют скольжению.

**3. Термоупругий эффект.** Если стержень совершает изгибные колебания, то каждый полупериод он с одной стороны растягивается и охлаждается (рис. 15.15), а с другой — сжимается и нагревается. Это приводит к возникновению температурных градиентов, направленных перпендикулярно к оси стержня, и, следовательно, к появлению тепловых потоков, меняющих направление через каждый полупериод. Так как теплопроводность — процесс нестатический, колебания стержня сопровождаются рассеянием энергии — внутренним трением. Внутреннее трение, связанное с

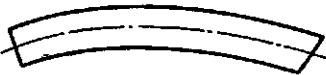


Рис. 15.15.

тепловыми потоками, которые возникают благодаря деформации, называется *термоупругим эффектом*. Максимум на кривой внутреннего трения наблюдается в той области частот, в которой период колебаний стержня сравним со временем тепловой релаксации.

Существует целый ряд еще и других источников внутреннего трения в твердом теле. Так, в наклепанных металлах (т. е. металлах, подвергшихся упрочнению посредством холодной деформации) при периодическом деформировании с разными частотами наблюдается несколько типов внутреннего трения, связанных с движением дислокаций. В значительной части случаев такое внутреннее трение является амплитудно-зависимым. Дополнительное внутреннее трение возникает в ферромагнитных материалах в связи с изменением магнитной структуры при приложении нагрузки и т. д.

Изучение внутреннего трения твердых тел в Советском Союзе начато в 50-х годах нашего века под руководством Б. Н. Финкельштейна.

Изучение внутреннего трения представляет большой практический интерес прежде всего для металловедения, так как позволяет определить времена релаксации процессов, связанных с перемещением точечных дефектов, их коэффициенты диффузии и подвижность при низких температурах, оценивать концентрацию точечных дефектов (атомов примеси, вакансий) и дислокаций и т. д. Данные измерений амплитудно-зависящего внутреннего трения и модулей упругости представляют большой интерес для машиностроения, так как характеризуют работу материала в условиях больших скоростей, высоких температур, больших нагрузок и резонанса.

**16.1. Поверхностная энергия и коэффициент поверхностного натяжения. Переходный слой жидкость — пар**

При выводе уравнения Ван дер Ваальса (§ 8.3) было показано, что внутри жидкости сумма сил, действующих на молекулу со стороны окружающих ее молекул, в среднем равна нулю. Следовательно, молекула, перемещаясь внутри жидкости, работы в среднем не совершает. Но в поверхностном слое любая молекула подвержена действию сил, направленных внутрь жидкости (или газа), которые создают когезионное давление. Поэтому, чтобы пройти сквозь поверхностный слой и выйти на самую границу с паром, другой жидкостью или твердым телом, молекулы должны совершить работу против когезионного давления.

Отсюда следует, что молекулы поверхностного слоя имеют некоторый избыток потенциальной энергии по сравнению с молекулами внутренних слоев. Увеличение потенциальной энергии молекул, переходящих в поверхностный слой, могло бы привести к уменьшению на такую же величину их кинетической энергии. Однако в действительности кинетическая энергия молекул при выходе их на поверхность почти не меняется. Это объясняется тем, что при столкновениях молекул энергия распределяется между ними равномерно. Таким образом, потеря кинетической энергии молекулами, которые пробиваются наружу сквозь поверхностный слой, частично компенсируется за счет энергии всех молекул. Поэтому средняя кинетическая энергия молекул уменьшается, что приводит к понижению температуры всей массы жидкости. Наоборот, при переходе молекул из пара или поверхностного слоя во внутренние слои жидкости потенциальная энергия этих молекул уменьшается, а средняя кинетическая энергия всех молекул увеличивается, что приводит к повышению температуры всей массы жидкости.

Избыточную энергию у молекул поверхностного слоя жидкости сравнительно с молекулами, находящимися во внутренних слоях, называют *поверхностной энергией*. Всякое увеличение поверхности жидкости, например, при выливании воды в тарелку, при рас-

пылении воды в водопаде и при выбрасывании ее из брандспойта, сопровождается увеличением поверхностной энергии и охлаждением жидкости. Наоборот, всякое уменьшение поверхности, например, когда капельки жидкости сливаются в одну большую каплю, сопровождается уменьшением поверхностной энергии и нагреванием жидкости.

Опыт показывает, что жидкость всегда стремится к сокращению поверхности занимаемого ею объема. Хорошей иллюстрацией является опыт Плато с оливковым маслом, налитым в раствор спирта в воде (рис. 16.1). При этом концентрацию раствора подбирают так, чтобы плотность раствора была равна плотности масла. При этом условии направленная вниз сила веса масла уравнивается направленной вверх архимедовой силой, так что капля масла приобретает такую форму, при которой ее поверхность минимальна при данном объеме. Этому условию отвечает шар.

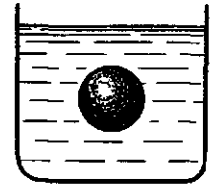


Рис. 16.1.

Если выдуть мыльный пузырь на одном конце трубочки, а другой конец этой трубочки соединить с водяным манометром (U-образной трубочкой), то вода поднимется в одном колене и опустится в другом. Разность уровней воды в обоих коленах покажет избыток давления в пузыре над атмосферным. Мыльный пузырь в данном случае ведет себя подобно резиновому пузырю, наполненному воздухом.

Продолжая аналогию дальше, мы можем допустить, что на поверхности раздела жидкости и среды действуют силы, стремящиеся сократить поверхность. Эти силы называют *поверхностным натяжением*. Однако это внешняя аналогия. В действительности же при растягивании резиновой пленки совершается работа увеличения расстояния между частицами против сил сцепления, тогда как при увеличении поверхности жидкости совершается работа, необходимая для перемещения молекул из внутренних слоев в поверхностный слой. Кроме того, при растяжении резиновой пленки нужна тем большая сила, чем больше пленка растянута, тогда как сила, необходимая для увеличения поверхности жидкости, не зависит от ранее достигнутого растяжения.

Проведем теперь такой опыт. Поместим на поверхность воды нить со связанными концами (рис. 16.2). Прикоснемся кусочком мыла к узлу петли. Нитка примет вид кольца. Следовательно, на каждый элемент длины нити  $\Delta l$  действует одинаковая сила, направленная по нормали к  $\Delta l$ . Эту силу можно рассматривать как разность двух сил  $f_1$  и  $f_2$ , из которых одна действует на элемент  $\Delta l$  в сторону чистой воды, а другая — в сторону мыльного раствора. Мыльный раствор и нить играли в этом опыте

вспомогательную роль: они нужны были только для обнаружения поверхностного натяжения воды. Без мыльного раствора на каждый элемент длины линии, мысленно разделяющей поверхность воды на части, действовали бы равные и противоположные силы.

Если на элемент длины  $\Delta l$  действует по нормали к нему в плоскости, касательной к поверхности жидкости, сила поверхностного натяжения  $f$ , то величина  $\alpha = f/\Delta l$  называется коэффициентом поверхностного натяжения.

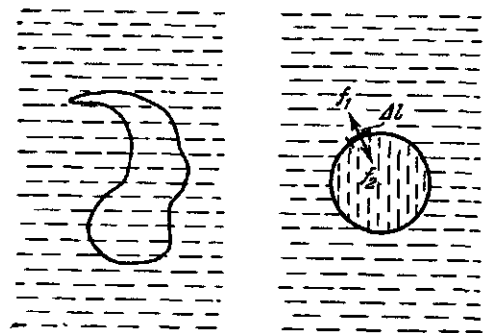


Рис. 16.2.

Возьмем проволочную дугу с перекладиной  $CD$ , которая может перемещаться по параллельным сторонам дуги (рис. 16.3, а). Если закрепить перекладину, опустить образовавшуюся рамку в мыльный раствор и затем вынуть ее оттуда, то рамка окажется затянутой мыльной пленкой.

Разрез пленки по  $AA'$  без

соблюдения масштаба представлен на рис. 16.3, б. В поверхностных слоях, густо заштрихованных на рисунке, будут действовать силы поверхностного натяжения. Если, поставив рамку вертикально, освободить перекладину, то она начнет двигаться вверх или вниз, в зависимости от того, что превысит: то ли сила поверхностного натяжения, которая тянет перекладину вверх, то ли сила веса перекладины и грузика, которая направлена вниз. В первом случае поверхностная пленка будет сокращаться, подтягивая перекладину, а во втором она будет растягиваться. Но возможен и такой случай, когда сила веса как раз уравновешивается силой

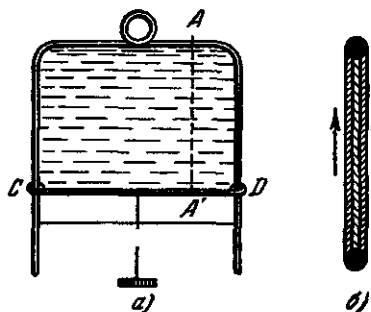


Рис. 16.3.

поверхностного натяжения. Тогда пленка будет в равновесии. Будем теперь квазистатически изотермически растягивать пленку, преодолевая силу  $f$ , стремящуюся сократить ее. Допустим, что перекладина переместилась на расстояние  $\Delta h$ . Тогда будет совершена работа

$$\Delta A = f \Delta h.$$

При изотермическом процессе работа  $A$ , совершенная над системой, равна приросту свободной энергии  $F$  системы  $A = \Delta F$  (см. § 7.4). Таким образом,

$$\Delta F = f \Delta h. \quad (16.1)$$

Поскольку в данном случае прирост энергии обусловлен увеличением площади поверхности пленки, эту добавочную свободную энергию  $\Delta F$  называют свободной поверхностной энергией образовавшейся пленки. Определим приращение поверхности по обе стороны пленки при ее растяжении в виде

$$\Delta S = 2l \Delta h, \quad (16.2)$$

где  $l$  — длина перекладины (см. рис. 16.3). Разделим левую часть равенства (16.1) на  $\Delta S$ , а правую — на равную ей величину  $2l \Delta h$ . Тогда получим  $\Delta F/\Delta S = f/2l$ . Здесь  $\Delta F/\Delta S$  есть удельная свободная поверхностная энергия пленки, т. е. свободная энергия единичной поверхности, обозначаемая  $\sigma$ , а  $f/2l = \alpha$ , т. е. коэффициенту поверхностного натяжения. Следовательно,

$$\sigma = \alpha. \quad (16.3)$$

Удельная свободная поверхностная энергия жидкости равна коэффициенту поверхностного натяжения.

Величину  $\sigma$  измеряют в единицах  $\text{дж}/\text{м}^2$ , а единицей измерения  $\alpha$  служит  $\text{н}/\text{м}$ . Очевидно, что размерности  $\sigma$  и  $\alpha$  совпадают.

В табл. 16.1 приведены коэффициенты поверхностного натяжения нескольких жидкостей.

Таблица 16.1

Коэффициент поверхностного натяжения жидкостей

Жидкость	Температура, °C	$\sigma \times 10^3$ , н/м	Жидкость	Температура, °C	$\sigma \times 10^3$ , н/м
Жидкий гелий	-270	0,22	Висмут. . .	600	350
Жидкий водород	-253	2,13	Платина. . .	1760	1600
Жидкий азот . .	-198	8,5	Вода . . . .	15	72,5
Жидкий хлор . .	-72	34	Ртуть . . . .	20	465
Чугун . . . . .	1300	880	Бензол . . .	17,5	29,5
Свинец . . . . .	335	450	Эфир . . . .	20	16,5

*Переходной слой жидкость — насыщенный пар.* На границе между жидкостью и ее паром лежит переходной слой. При переходе из жидкой фазы в газообразную плотность вещества постепенно убывает, на поверхности раздела между жидкостью и газом уменьшается на некоторую величину скачкообразно, а затем постепенно

убывает до плотности насыщенного пара при данной температуре. Толщина  $h$  переходного слоя жидкости связана с коэффициентом поверхностного натяжения  $\sigma$  и радиусом  $x$  молекулярного действия когезионных сил следующим приближенным уравнением Ван дер Ваальса:

$$h = \frac{\bar{x}^2}{\sigma} \cdot \frac{a}{M^2} (\rho_{ж} - \rho_{п})^2,$$

где  $\bar{x}^2$  есть средний квадрат радиуса молекулярного действия когезионных сил,  $a$  — аттракционная постоянная в уравнении состояния Ван дер Ваальса,  $M^2$  — молекулярный вес,  $\rho_{ж}$  — плотность жидкости,  $\rho_{п}$  — плотность насыщенного пара.

Поскольку коэффициент поверхностного натяжения с повышением температуры уменьшается, постольку  $h$ , как это видно из только что приведенной формулы, при повышении температуры растет и при критической температуре ( $\sigma = 0$ ) становится равным бесконечности. Если рассчитать по этой формуле толщину переходного слоя для этилового спирта при разных температурах, то получатся следующие данные.

$T^{\circ}, K$	273	373	443	466	467
$x \times 10^8$ см	11	18	42	180	$\infty$

Толщина переходного слоя пара считается приближенно равной толщине переходного слоя жидкости.

## 16.2. Краевой угол. Смачивание и несмачивание

Капля жидкости на поверхности твердого тела приобретает вид, изображенный на рис. 16.4, а или рис. 16.4, б, в зависимости от природы твердого тела, жидкости и среды, в которой они находятся.

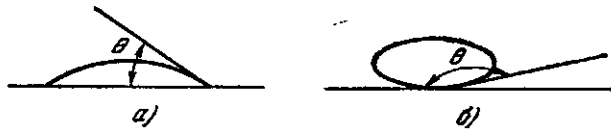


Рис. 16.4.

Проведем касательную к поверхности жидкости через точку соприкосновения трех сред. Угол  $\theta$  между этой касательной и

поверхностью твердого тела, отсчитываемый через жидкость, называется *краевым углом*.

На рис. 16.5 изображены различные случаи равновесия трех соприкасающихся сред: твердого тела 1, жидкости 2 и газа 3.

Твердое тело наполовину погружено в жидкость. Сверху на него помещена капля жидкости, а снизу подведен пузырек газа.

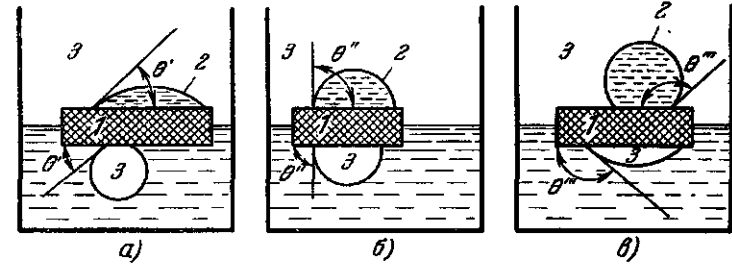


Рис. 16.5.

На рис. 16.5, а—в твердые тела разные. Из рисунка видно, что краевой угол для трех соприкасающихся сред имеет постоянную величину и не зависит от того, образуется ли этот угол каплей жидкости на поверхности твердого тела в газе или пузырком газа под поверхностью твердого тела, погруженного в эту жидкость.

Найдем зависимость краевого угла от природы соприкасающихся веществ. Пусть капля жидкости 2 находится в воздухе 3 на поверхности твердого тела 1 (рис. 16.6). Тогда на единицу длины контура капли, имеющего вид окружности, будут действовать такие силы: сила поверхностного натяжения  $\sigma_{12}$  между твердым телом и жидкостью; сила поверхностного натяжения  $\sigma_{23}$  между жидкостью и газом и сила поверхностного натяжения  $\sigma_{13}$  по границе между твердым телом и газом. Равнодействующая этих сил при равновесии капли равна нулю.  $\sigma_{12}$  и  $\sigma_{13}$  направлены в противоположные стороны,  $\sigma_{23}$  направлена под углом к  $\sigma_{12}$ , благодаря чему при сложении сил надо брать не  $\sigma_{23}$ , а ее проекцию на направление  $\sigma_{12}$ . Эта проекция равна  $\sigma_{23} \cos \theta$ , где  $\theta$  — краевой угол.

Условие равновесия капли на поверхности твердого тела записываем в виде

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

или

$$\sigma_{13} - \sigma_{12} = \sigma_{23} \cos \theta. \quad (16.4)$$

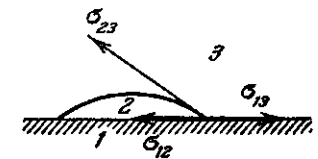


Рис. 16.6.

Если после нанесения капли на поверхность твердого тела равновесие еще не наступило, то равенство (16.4) не соблюдается. Тогда возможны такие случаи.

1. Если при данном значении угла

$$\sigma_{13} > \sigma_{12} + \sigma_{23} \cos \theta, \quad (16.5)$$

то капля растекается.

Если  $\sigma_{13}$  настолько велико сравнительно с  $\sigma_{12}$  и  $\sigma_{23}$ , что даже при  $\theta = 0$  левая часть (16.5) больше правой, т. е. когда

$$\sigma_{13} > \sigma_{12} + \sigma_{23}, \quad (16.6)$$

то равновесие невозможно, и капля растекается, образуя тонкую пленку, которая покрывает поверхность твердого тела. Это явление называется *полным смачиванием*. В качестве примера можно назвать растекание воды или спирта по поверхности стекла. Условие полного смачивания выражается неравенством (16.6), которое можно переписать в виде

$$\sigma_{13} - \sigma_{12} - \sigma_{23} > 0. \quad (16.7)$$

2. Допустим, что при данной величине угла  $\theta$  соблюдается условие

$$\sigma_{13} < \sigma_{12} + \sigma_{23} \cos \theta. \quad (16.8)$$

Когда капля будет стягиваться к середине, угол  $\theta$  станет возрастать, а  $\cos \theta$ , проходя через 0 при  $\theta = 90^\circ$ , станет при дальнейшем увеличении угла  $\theta$  отрицательной величиной.

Если  $\theta = 180^\circ$ , то  $\cos \theta = -1$ , и капля примет шарообразную форму. Это — явление *полного несмачивания*. Примером может служить капля ртути на стеклянной пластинке, капля воды на покрытой сажей поверхности стекла или на поверхности бумаги, затусшеванной карандашом.

Так как при полном несмачивании  $\cos \theta = -1$ , условие полного несмачивания выражается неравенством

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{13} < \sigma_{12} - \sigma_{23}, \\ \sigma_{13} + \sigma_{23} - \sigma_{12} < 0. \end{aligned} \right\} \quad (16.9)$$

Из рассмотрения этих двух случаев вытекает, что косинус равновесного краевого угла можно принять за меру смачивания. Так как краевой угол может иметь любые значения между  $180^\circ$  и  $0^\circ$ , смачиваемость тела будет измеряться числом, которое лежит в пределах от  $-1$  (полное несмачивание) до  $+1$  (полное смачивание).

Явления смачивания и несмачивания имеют большое значение в природе и технике. Приведем примеры.

При механической обработке металлов и неметаллических тел (резание, сверление, шлифование, полировка) смачивание их соответствующими жидкостями ускоряет и облегчает их обработку.

Бурение скважин в горных породах, дробление минералов истиранием также облегчается, если применить специальные жидкости.

При лужении, спайвании, сварке металлов, а также склеивании различных твердых тел необходимо прежде всего хорошее смачивание поверхностей.

Хорошая смачиваемость красителями обеспечивает успешность крашения тканей и керамических изделий.

Применение мыла при стирке также основано на явлениях смачивания. При асфальтировании дорог хорошая смачиваемость влажной поверхности асфальтом — необходимое условие образования слоя асфальта, прочно связанного с грунтом.

Передние стекла автомашин и трамваев в дождливую погоду вследствие плохого смачивания покрываются мелкими капельками воды и становятся мутными. Когда запотевают стекла очков, через них не видно. Однако видеть мешает не то, что стекло покрыто водой, а то, что вода, которая его покрывает, имеет вид капель. Чтобы устранить образование капель воды на стекле, надо обеспечить его хорошую смачиваемость водой путем тщательной очистки от жира, покрытия соответствующим лаком и пр.

### 16.3. Изменение свободной поверхностной энергии как мера смачивания.

#### Избирательное смачивание

Допустим, что очень тонкий слой жидкости 2 растекается по поверхности твердого тела 1, которое находится в среде 3 и при этом площадь, покрытая жидкостью, увеличивается на  $\Delta S$  (рис. 16.7). Тогда выполняются следующие условия:

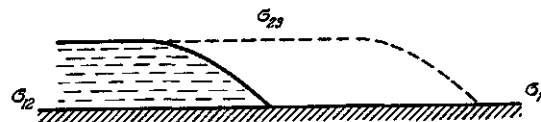


Рис. 16.7.

1) площадь поверхности, по которой твердое тело соприкасается со средой 3, уменьшается на  $\Delta S$ , благодаря чему поверхностная энергия системы уменьшается на  $\sigma_{13} \Delta S$ ;

2) площадь поверхности, по которой жидкость 2 соприкасается со средой 3, увеличивается на  $\Delta S$ , благодаря чему поверхностная энергия системы увеличивается на  $\sigma_{23} \Delta S$ ;

3) площадь пограничной поверхности между жидкостью 2 и твердым телом 1 увеличивается на  $\Delta S$ , благодаря чему поверхностная энергия системы увеличивается на  $\sigma_{12}\Delta S$ .

Таким образом, общее изменение поверхностной энергии при растекании жидкости 2 по поверхности твердого тела 1, находящегося в среде 3, выражается равенством

$$\Delta W = (-\sigma_{13} + \sigma_{12} + \sigma_{23}) \Delta S;$$

отсюда

$$\frac{\Delta W}{\Delta S} = -\sigma_{13} + \sigma_{12} + \sigma_{23}. \quad (16.10)$$

Сопоставим (16.10) с условием полного смачивания (16.7)

$$-\sigma_{13} + \sigma_{12} + \sigma_{23} < 0.$$

Как видно, левая часть неравенства (16.7) представляет собой уменьшение поверхностной энергии при растекании жидкости.

Поэтому условие растекания можно сформулировать также в следующем виде. Жидкость растекается и смачивает тело, если при этом свободная поверхностная энергия системы уменьшается.

Исходя из общего условия минимума поверхностной энергии при равновесии соприкасающихся сред, за меру смачивания тела жидкостью можно принять величину убыли поверхностной энергии, которой сопровождается установление пограничной поверхности между жидкостью и твердым телом.

Отсюда следует, что из двух жидкостей лучше смачивает данное твердое тело та, при растекании которой поверхностная энергия системы уменьшается на большую величину.

Этот вывод можно подтвердить таким опытом. Нанесем каплю воды на поверхность графита. Она растечется и установится краевой угол около  $60^\circ$ . Почти так же растекается по поверхности графита и капля бензола. Третьей средой и в первом и во втором случаях был воздух. Опустим пластинку с каплей воды на ней в бензол. Капля воды сжимается в шарик. Таким образом, вода на поверхности графита уступает место бензолу. Согласно формуле (16.7), этого и следовало ожидать, так как для бензола  $\sigma$  меньше, чем для воды.

Вытеснение одной жидкости другой на поверхности твердого тела П. А. Ребиндер назвал *избирательным смачиванием*.

В рассмотренном опыте бензол оттесняет воду от графита. Если сделать аналогичный опыт с кальцитом, то увидим, что капля воды, которая хорошо растекается по поверхности кальцита в воздухе, почти не меняет своей формы при погружении кальцита в бензол.

Отправляясь от формулы (16.10), избирательное смачивание можно объяснить тем, что смачивание тела зависит от величины  $\sigma_{13}$ , т. е. от удельной поверхностной энергии между твердым телом и газом. Поэтому избирательное смачивание создает возможности изучения молекулярных свойств твердого тела. Такой метод был разработан Ребиндером для молекулярной характеристики минералов.

Изучая смачиваемость водой минералов, погруженных в бензол, керосин, толуол и прочие жидкости, Ребиндер установил, что все минералы можно разделить на два класса:

1) *гидрофильные*, т. е. минералы, которые при погружении в бензол лучше смачиваются водой, чем в воздухе;

2) *гидрофобные*, т. е. минералы, смачиваемость которых при погружении в бензол уменьшается.

К *гидрофильным* минералам относятся, например, гипс, кальцит, малахит; типичные *гидрофобные* минералы — тальк, графит, парафин, сера, сульфиды тяжелых металлов.

Некоторые вещества (жиры, воск, масла) гидрофобны при обычных температурах и гидрофильны при низких. Поэтому они пригодны в качестве противообледенителей самолетов. Для этой же цели применяют силиконовые полимеры.

Как установил Ребиндер, если разместить все минералы в ряд соответственно возрастанию их твердости, то это размещение совпадает с расположением тех же минералов в ряд по их избирательной смачиваемости водой. Минералы высокой твердости — кварц, корунд, алмаз — гидрофильны.

#### 16.4. Адгезия и когезия

Если либо две несмачивающиеся жидкости, либо жидкость и твердое тело, либо же два твердых тела привести в тесный контакт друг с другом, то под действием межмолекулярных сил притяжения они прилипают друг к другу, и чтобы их разделить, нужно совершить работу. Это прилипание разнородных тел называется *адгезией*. Сцепляются друг с другом также однородные тела, например две стальные пластинки. Сцепление двух кусков одного и того же вещества называется *когезией*.

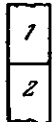
Мерой прочности адгезии или когезии является работа, которую надо совершить, чтобы два слипшихся друг с другом тела разделить по поверхности единичной площади, причем силу надо прикладывать перпендикулярно к этой площади.

А. *Адгезия между двумя жидкостями*. Допустим, что в среде 3 мы отделяем друг от друга две жидкости 1 и 2, соприкасающиеся между собой по площади  $S$  (рис. 16.8). Тогда образуются две поверхности: жидкости 1 с поверхностной энергией  $\sigma_{13}S$  и

жидкости 2 с энергией  $\sigma_{23}S$ , а поверхность с энергией  $\sigma_{12}S$  исчезает. Таким образом, работа адгезии

$$\frac{W}{S} = \sigma_{13} + \sigma_{23} - \sigma_{12}. \quad (16.11)$$

Это есть *уравнение Дюпре*, гласящее, что работа адгезии одной жидкости к другой численно равна сумме удельных поверхностных энергий жидкостей, соприкасающихся друг с другом, за вычетом удельной поверхностной энергии на границе раздела между этими жидкостями.



Б. Адгезия между жидкостью и твердым телом. Пусть на поверхности твердого тела 1 находится капля жидкости 2 в среде 3. Работу адгезии между жидкостью и твердым телом по уравнению (16.11) нельзя вычислить, так как  $\sigma_{13}$  и  $\sigma_{12}$  обычно неизвестны. Однако  $\sigma_{13}$  и  $\sigma_{12}$  можно исключить из (16.11) с помощью формулы (16.4), гласящей, что

$$\sigma_{13} - \sigma_{12} = \sigma_{23} \cos \theta.$$

Тогда (16.11) преобразуется к виду

$$\frac{W}{S} = \sigma_{23} (1 + \cos \theta). \quad (16.12)$$

Таким образом, для вычисления работы адгезии между жидкостью и твердым телом нужно знать только коэффициент поверхностного натяжения жидкости и крайний угол. Формулу (16.12) называют равенством Дюпре—Юнга.

В. Адгезия между твердыми телами. Б. В. Дерягин экспериментально доказал, что силы адгезии, удерживающие на поверхности твердого тела пленку лакокрасочного покрытия, ленточку хирургического пластыря и т. п., не могут быть ни чисто молекулярными, ни чисто химическими. Это подтверждается тем, что работа отрыва пленки от подложки (основы, на которую нанесена пленка) зависит от скорости отрыва. На рис. 16.9 представлена кривая зависимости работы отрыва от скорости для нитроцеллюлозы в

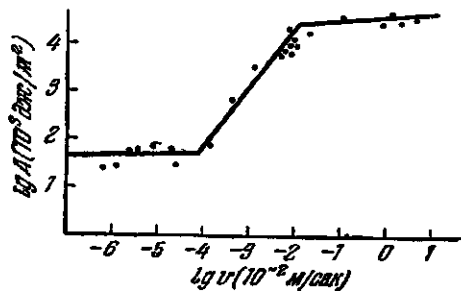


Рис. 16.9

логарифмическом масштабе. Как видим, при очень малых скоростях отрыва ( $10^{-6}$ — $10^{-3}$  см/сек) работа отрыва невелика и равна  $56,2 \cdot 10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup>. Но при увеличении скорости отрыва работа адгезии очень быстро возрастает и достигает нескольких сотен джоулей на квадратный метр. Как объяснили Б. В. Дерягин и Н. А. Кротова, когда образуется пленка, подложка и пленка заряжаются противоположными по знаку зарядами, образуя двойной электрический слой, подобный электрическому конденсатору. Для разъединения обкладок этого конденсатора надо совершить работу против электростатических сил. Эта работа может значительно превысить работу адгезии, если отрыв производить быстро. Но если отрыв производить медленно, то поверхностные заряды стекают вследствие электропроводности поверхностных слоев, благодаря чему работа отрыва равна работе адгезии.

При увеличении расстояния между обкладками двойного электрического слоя разность потенциалов между ними растет и доходит до такой величины, что в газе возникает электрический разряд, который сопровождается треском и свечением. Этот треск и свечение наблюдал каждый из нас, рассматривая в темноте катушку электроизоляционной ленты или фотопленки.

Опыт и теория показывают, что при отрыве полимера от подкладки напряженность электрического поля может достигать  $10^8$  в/м. Это такая напряженность поля, при которой в случае металлических электродов должна происходить автоэлектронная (холодная) эмиссия электронов. Наличие электронной эмиссии при отрыве пленки полимера от стекла было доказано опытами Б. В. Дерягина и Н. А. Кротовой. Эти опыты являются наиболее прямым подтверждением электрической теории адгезии, разработанной Дерягиним.

### 16.5. Добавочное когезионное давление, обусловленное кривизной поверхности жидкости

Если на концах стеклянной трубки, снабженной посередине крапом, выдуть два мыльных пузыря разных размеров, а затем крап открыть, то воздух будет перетекать из меньшего пузыря в больший, пока мыльный пузырь не исчезнет (рис. 16.10). Отсюда следует, что мыльная пленка производит на газ давление, и тем большее, чем больше ее кривизна, т. е. чем меньше радиус пузыря.

Выведем формулу для вычисления дополнительного давления, обусловленного кривизной шаровой поверхности жидкости. Допустим, что на конце капиллярной трубочки образовалась капелька радиуса  $r$  (рис. 16.11). Если размеры капельки невелики, то ее вес не вызывает заметной деформации, так что капельку можно считать



шарообразной. Дополнительное молекулярное давление  $p_r$ , обусловленное искривлением поверхности, направлено от поверхности внутрь жидкости. Оно уравнивается давлением, приложенным извне к поршню, вставленному в капилляр. Если давление на поршень уменьшить на бесконечно

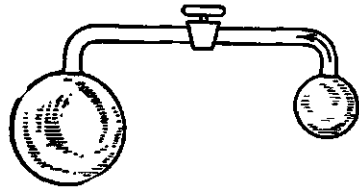


Рис. 16.10.

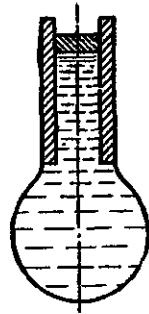


Рис. 16.11.

малую величину  $dp$ , то объем капли под давлением  $p_r$  уменьшится на величину  $dV$ . При этом будет совершена работа

$$dA = p_r dV = p_r d\left(\frac{4}{3}\pi r^3\right) = p_r 4\pi r^2 dr. \quad (16.13)$$

Поверхностная энергия капельки уменьшится на величину

$$dF = \sigma ds = \sigma d(4\pi r^2) = 8\pi\sigma r dr. \quad (16.14)$$

По закону сохранения энергии уменьшение поверхностной энергии (16.14) равно работе, совершенной молекулярными силами, т. е.

$$p_r 4\pi r^2 dr = 8\pi\sigma r dr;$$

отсюда

$$p_r = \frac{2\sigma}{r}. \quad (16.15)$$

По этой формуле можно вычислить добавочное молекулярное давление, обусловленное кривизной поверхности, если поверхность сферическая. В случае несферических поверхностей это давление вычисляется по выведенной Лапласом следующей общей формуле, частным случаем которой является формула (16.15):

$$p_r = \sigma \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right). \quad (16.15a)$$

Здесь радиусы  $r_1$  и  $r_2$ , входящие в формулу, являются главными радиусами кривизны поверхности. Сумма  $(1/r_1) + (1/r_2)$  называется кривизной поверхности в данной точке. Кривизна поверхности может быть положительной, отрицательной или равной нулю в зависимости от знаков радиусов кривизны.

При вычислении давления, обусловленного кривизной поверхности жидкости, радиус кривизны считается положительным, если, мысленно перемещаясь от поверхности жидкости к центру кривизны, надо пройти через жидкость, и отрицательным, если на пути между рассматриваемой поверхностью и центром кривизны жидкости нет.

Формула, выведенная нами для шаровой поверхности, является частным случаем общей формулы Лапласа. При  $r_1 = r_2 = r$  из (16.16) получим (16.15).

### 16.6. Капиллярные явления

Известно, что в капиллярной трубке уровень жидкости, смачивающей ее стенки, выше, чем в широком сосуде, а несмачивающей—ниже. Это явление можно объяснить, если принять во внимание форму мениска и зависимость молекулярного давления от кривизны поверхности жидкости.

Давление жидкости на глубине  $z$  под плоской поверхностью жидкости (рис. 16.12) удовлетворяет равенству

$$p + \rho g z + P, \quad (16.16)$$

где  $p$ —атмосферное,  $\rho g z$ —гидростатическое,  $P$ —молекулярное давление под плоской поверхностью жидкости. Давление на той же глубине в круглом капилляре

$$p + \rho g(z + h) + \frac{2\sigma}{R} + P, \quad (16.17)$$

где  $R$ —радиус вогнутой поверхности, которая считается сферической. При равновесии (16.16) должно быть равно (16.17). Отсюда

$$\rho g h = \frac{2\sigma}{R}. \quad (16.18)$$

На рис. 16.12 видно, что радиус кривизны  $R$  поверхности жидкости в трубке можно выразить через радиус трубки  $r$  и краевой угол  $\theta$  в виде

$$R = \frac{r}{\cos \theta}. \quad (16.19)$$

Подставив (16.19) в (16.18), находим, что

$$\rho g h = \frac{2\sigma}{r} \cos \theta;$$

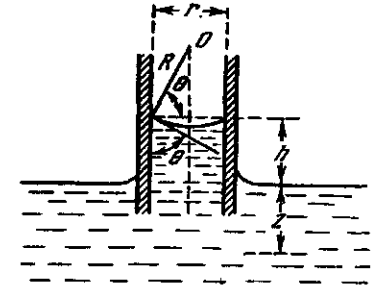


Рис. 16.12.

отсюда

$$h = \frac{2\sigma}{\rho g r} \cos \theta. \quad (16.20)$$

Если краевой угол очень мал, то формула (16.20) упрощается и преобразуется к виду

$$h = \frac{2\sigma}{\rho g r}. \quad (16.21)$$

Таким образом, высота поднятия жидкости к капиллярной трубке тем больше, чем больше коэффициент поверхностного натяжения и чем меньше радиус трубочки. Если жидкость не смачивает стенки трубочки, краевой угол больше  $90^\circ$  и мениск выпуклый. В этом случае жидкость в капиллярной трубке будет ниже, чем в широком сосуде.

Закон поднимания или опускания жидкости в капиллярной трубке установил Жюрен в XVIII веке. Теорию капиллярных явлений в России развивали А. Ю. Давидов и И. С. Громека.

### 16.7. Расклинивающее действие.

Опыты Дерягина и Ребиндера

Расщепим листочек слюды до половины и вставим в расщеп клин (рис. 16.13). Если прикоснуться к расщепу каплей воды, его глубина увеличится, что можно обнаружить даже невооруженным глазом. Таким образом, жидкость играет роль клина. Свойство жидкости раздвигать стенки расщепа называется расклинивающим действием.

Расклинивающее действие—свойство тонких слоев жидкости, возникающее при условии, что толщина слоя жидкости, раздвигающей стенки трещины в твердом теле, меньше некоторой величины  $h_{кр}$ .

Если  $h > h_{кр}$ , то расклинивающее действие равно нулю. При  $h < h_{кр}$  расклинивающее действие тем больше, чем меньше толщина жидкой прослойки. Кроме того, как показывает опыт, расклинивающее дей-

ствие тем больше, чем прочнее связь между жидкостью и поверхностями тел, которые она разделяет. Если же жидкость слабо связана с поверхностью твердого тела, то расклинивающее действие можно усилить, введя в жидкость немного вещества, которое хорошо адсорбируется поверхностью твердого тела.

Все это побуждает нас искать причину расклинивающего действия в молекулярных взаимодействиях между жидкостью и твердым телом. Представим себе, что мы будем вытеснять жидкость из зазора между двумя параллельными пластинками (рис. 16.14). Это



Рис. 16.13.

вытеснение будет тормозиться вязкостью жидкости. Однако силы вязкости затрудняют вытеснение, но не ставят ему никакого предела. Если бы действовали только силы вязкости, то, как бы ни было мало давление, все же жидкость в конце концов была бы вытеснена из зазора, а поверхности твердого тела пришли бы в непосредственное соприкосновение. Опыт показывает, что в действительности для вытеснения жидкости из зазора нужны очень высокие давления (порядка нескольких тысяч атмосфер). Можно считать правдоподобным следующее объяснение возникновения расклинивающего действия.

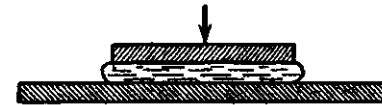


Рис. 16.14.

Взаимодействие между молекулами твердого тела и молекулами жидкости простирается на некоторое расстояние от пластинок внутрь жидкости. Еще не выяснено, как оно происходит: действуют ли молекулы твердого тела только на соседние молекулы жидкости или это действие передается от одной молекулы жидкости к другой, постепенно ослабевая? Как бы то ни было, радиус молекулярного действия твердого тела невелик и измеряется тысячными долями микрометра. Если зазор между пластинками настолько мал, что молекулы жидкой прослойки находятся под действием молекул пластинок, то для вытеснения жидкости из зазора надо совершить работу против сил взаимодействия молекул жидкости с молекулами твердого тела. Чем больше работа, необходимая для удаления жидкости из зазора между пластинками, тем больше то максимальное сопротивление, которое может оказывать жидкость при утоньшении жидкой пленки.

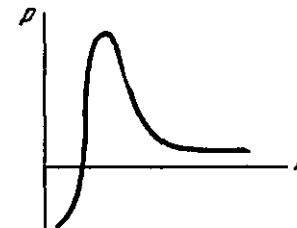


Рис. 16.15.

По исследованиям Б. В. Дерягина, расклинивающее давление возрастает с уменьшением толщины жидкой прослойки и становится максимальным, когда расстояние между пластинками равно удвоенному диаметру молекулы, т. е. когда каждая из пластинок покрыта мономолекулярным слоем. При дальнейшем

утоньшении пленки расклинивающее действие ослабевает и сменяется притяжением. Зависимость расклинивающего действия от толщины пленки изображается графиком на рис. 16.15 (по Дерягину).

Ребиндер предложил теоретически интересный и практически важный способ увеличения расклинивающего действия жидкостей, основанный на введении в них поверхностноактивных веществ. Например, если какой-либо кристалл погрузить в жидкость и растворить в ней вещество, которое адсорбируется кристаллом, то в

поверхностных трещинках кристалла возникает расклинивающее давление, во много раз превышающее расклинивающее давление той же жидкости, но без примеси поверхностноактивного вещества.

Поверхностноактивные вещества оказывают большое влияние на процессы упругой и пластической деформации. Это явление было исследовано в лаборатории Ребиндера на монокристаллах олова, алюминия, свинца и цинка. В одном из опытов была произведена фотокиносъемка монокристалла олова, деформируемого в активной и неактивной средах. В поверхностнонеактивной среде толщина пачек скольжения составляла 52 мк, тогда как в активной среде она была равна только 1 мк. Таким образом, поверхностноактивные вещества содействуют дроблению пачек скольжения.

Одно из назначений смазки трущихся частей машин состоит в том, чтобы предотвратить непосредственный контакт между ними. Так как расклинивающее действие этому благоприятствует, то для улучшения смазывающего действия надо брать такие смазки, для которых расклинивающее действие максимально. Это достигается соответствующим подбором масел, а также введением в них примесей, которые прочно прилипают к трущимся поверхностям.

Расклинивающее действие может облегчить работу дробления — диспергирования тел. Жидкости, содействующие диспергированию тел, называют понизителями твердости. Они широко применяются в технике для облегчения процесса резания, бурения твердых пород и пр. Например, добавка к воде активных веществ (сода, хлориды, фенолы и т. д.) повышает скорость бурения скважин по сравнению с чистой водой на 50—100%.

## 16.8. Поверхностная энергия кристаллов.

### Принцип Кюри—Вульфа

Наличие у жидкостей поверхностной энергии обусловлено тем, что молекулы, находящиеся на поверхности, имеют соседей с одной стороны и не имеют с другой. Если это принять во внимание, то возникает вопрос, не обладают ли поверхностной энергией и твердые тела? Ведь молекулы твердых тел тоже имеют соседей только с одной стороны. И другой вопрос: не имеют ли кристаллы поверхностного натяжения? Ведь образуется же при растяжении кристалла новая поверхность за счет увеличения расстояния между частицами, находящимися на поверхности. На эти вопросы мы отвечаем положительно. Кристаллы, как и жидкости, обладают удельной поверхностной энергией  $\sigma$  и удельным поверхностным натяжением  $\alpha$ .

Как измерить удельную поверхностную энергию кристалла? Один из методов состоит в измерении работы изотермического разделения кристалла на две части. Отношение совершенной при этом

работы  $A$  к площади двух вновь образовавшихся поверхностей  $2S$  равно  $\sigma$ .

Именно этим методом *А. Ф. Иоффе* и *М. А. Левитская* в 1924 году измерили удельную поверхностную энергию на грани куба NaCl. Однако полученное ими значение  $\sigma$  оказалось слишком большим вследствие несовершенства методики. Позже измерения были повторены несколькими исследователями.

*И. В. Обреимов* в 1930 году измерил удельную поверхностную энергию слюды в плоскости спайности следующим образом. Листочек слюды размером  $20 \times 20 \times 0,5$  мм<sup>3</sup> был укреплен на столике

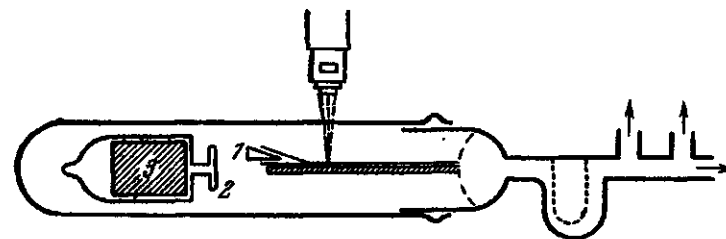


Рис. 16.16.

(рис. 16.16), находящемся внутри эвакуированной стеклянной трубки. В расщеп слюдяного листочка, сделанный лезвием бритвы, был вставлен стеклянный клин *1* со слегка закругленным концом, чтобы не царапать слюды. Стеклоный молоток *2* со вставленным в него кусочком железа *3* приводился в движение при помощи электромагнита. Ударяя по клину, молоточек загонял его глубже в расщепление. Интересно, что если удалить клин из расщепления, стенки его снова смыкаются, а для повторного расщепления требуется почти такая же работа, как и первоначально. Измерив работу расщепления, можно вычислить поверхностную энергию. При этом надо знать, по какой кривой изгибается отщепленная часть слюды.

*Гилман*, усовершенствовавший метод Обреимова, воспользовался им (1960) для измерения поверхностной энергии кристаллов с различными типами связи — ионной, металлической или ковалентной. Были измерены поверхностные энергии для различных кристаллографических плоскостей кристаллов LiF, MgO, CaF<sub>2</sub>, BaF<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub>, Si при 196° С (табл. 16.2).

Рассмотрим еще метод «нулевой ползучести».

*Идея метода.* Тело при высокой температуре должно менять свою форму под действием сил поверхностного натяжения таким образом, чтобы его суммарная поверхностная энергия была минимальной. Например, свободно подвешенная тонкая металлическая нить или фольга при высокой температуре должны сокращаться по

Таблица 16.2

## Удельная поверхностная энергия кристаллов

Вещество	LiF (100)	MgO (100)	CaF <sub>2</sub> (111)	BaF <sub>2</sub> (111)	CaCO <sub>3</sub> (100)	Si (111)
$\sigma, 10^{-8} \text{дж/м}^2$	340	1200	450	280	230	1240

длине. Но если приложить к этим образцам растягивающую силу  $f$ , можно достигнуть того, что при  $f=f_1$  силы поверхностного натяжения будут уравновешены. Тогда скорость ползучести будет равна нулю. Измерив  $f_1$ , можно определить поверхностную энергию  $\sigma$ .

Таблица 16.3

## Удельные поверхностные энергии металлов

Металл	Медь	Никель	Никель	Золото	Золото	Серебро
Температура, °C	960	1250	1452	920	1020	700—850
$\sigma, 10^{-8} \text{дж/м}^2$	1680	1850	1725	1680	1400	1780

Этим методом Тамман измерил поверхностную энергию стекла (1927), а в настоящее время измерены поверхностные энергии многих металлов. Некоторые из полученных результатов приведены в табл. 16.3.

Пользуясь принципом минимума свободной поверхностной энергии, можно найти равновесную форму того или другого кристалла.

Обозначим через  $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \dots$  удельные поверхностные энергии кристалла на разных кристаллографических плоскостях, а через  $s_1, s_2, s_3, \dots$  — площади граней. Тогда, согласно принципу Гиббса—Кюри—Вульфа, сумма

$$\sigma_1 s_1 + \sigma_2 s_2 + \sigma_3 s_3 + \dots$$

минимальна при  $V = \text{const}$  и  $t = \text{const}$ , т. е.

при заданном объеме и температуре свободная поверхностная энергия кристалла равновесной формы минимальна.

Вульф предложил такой метод нахождения равновесной формы кристалла. Допустим, что растущий кристалл имеет в данный момент огранку, показанную сплошными линиями на рис. 16.17. Из произвольной точки кристалла  $P$  восставим перпендикуляры к имеющимся граням и отложим на них отрезки, длины которых пропорциональны величинам удельной поверхностной энергии на соответствующих гранях. Через концы этих отрезков проведем перпендикулярные к ним плоскости. Образованный пересечением этих плоскостей многогранник будет представлять равновесную форму кристалла.

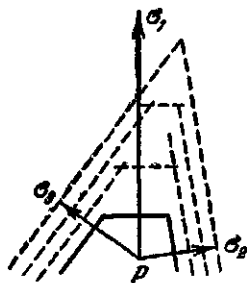


Рис. 16.17.

17.1. Молекулярная картина испарения.  
Теплота испарения

Известно, что жидкость недолго сохраняется в открытом сосуде: она испаряется тем быстрее, чем больше ее свободная поверхность, чем выше температура и чем быстрее удаляется образующийся пар.

Пользуясь основными представлениями молекулярно-кинетической теории, можно нарисовать себе такую картину процесса испарения. Молекулы жидкости участвуют в колебательном движении около положений равновесия, которые время от времени перемещаются. Как и молекулы газа, не все молекулы жидкости имеют одинаковую кинетическую энергию: у одних она больше средней, у других — меньше. У некоторых молекул энергия может быть столь велика, что они смогут достигнуть поверхности, преодолев в поверхностном слое молекулярное давление, и даже выйти за пределы жидкости на расстояние, превышающее радиус молекулярного действия. Это будет переход жидкости в пар.

При испарении температура жидкости понижается. Это объясняется следующим образом. При испарении из жидкости выходят самые быстрые молекулы, т. е. молекулы с наибольшей кинетической энергией. Поэтому средняя энергия молекул, остающихся в жидкости, уменьшается и соответственно температура жидкости понижается. Всем известно, например, охлаждение эфира или хлористого этила при испарении и применение этого явления для анестезии при хирургических операциях. Чтобы температура жидкости оставалась постоянной, несмотря на испарение, надо подвести к жидкости теплоту.

Энергия, необходимая для превращения одного моля жидкости в пар при постоянной температуре, называется *молярной теплотой испарения*.

Молярную теплоту испарения можно представить в виде суммы

$$Q = Q_i + Q_r = Q_i + \int_{V_{ж}}^{V_{п}} p dV,$$

где  $Q_i$  — энергия, затраченная на работу против сил сцепления, а  $Q_r$  — на работу против внешнего давления.

В первом приближении пар можно рассматривать как идеальный газ, пренебрегая при этом объемом жидкости по сравнению с объемом пара. Тогда

$$Q = Q_i + RT.$$

Отсюда следует, что внешняя теплота испарения жидкостей  $Q_r = RT$  при комнатной температуре равна приблизительно  $2 \text{ кал}/(\text{моль} \cdot \text{град}) \times 300 \text{ град} = 600 \text{ кал}/\text{моль}$ . Для многих органических жидкостей это составляет около 10% общей теплоты испарения.

Внутреннюю теплоту испарения, отнесенную к одной молекуле, можно рассматривать как меру той работы, которую должна совершить молекула, чтобы выйти из жидкости. Поскольку при повышении температуры жидкости среднее расстояние между молекулами увеличивается, постольку межмолекулярные силы ослабевают, а теплота испарения убывает. При критической температуре теплота испарения равна нулю.

17.2. Равновесие пара и жидкости.  
Давление насыщенного пара

Пусть жидкость в цилиндре с поршнем отделена от остальной части цилиндра заслонкой (рис. 17.1). Температуру всей системы будем поддерживать постоянной. Откачаем из-под поршня воздух и откроем заслонку. Начнется испарение. Пока молекул, переходящих в пар, немного, их возвращение в жидкость будет довольно редким явлением. Но с ростом числа молекул в паре случаи возвращения молекул из пара в жидкость станут наблюдаться все чаще. Таким образом, одновременно пойдут два процесса: испарение — переход молекул из жидкости в пар и конденсация — переход молекул из пара в жидкость.

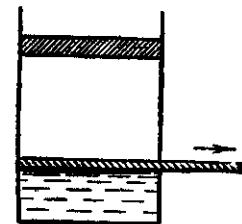


Рис. 17.1.

Число молекул, ежесекундно переходящих из жидкости в пар, зависит только от состояния жидкости, которое характеризуется давлением и температурой. А число молекул, ежесекундно возвращающихся из пара в жидкость, увеличивается с повышением плотности пара. Поэтому в конце концов наступит состояние равновесия, когда число молекул, переходящих в любой отрезок времени из жидкости в пар, сравняется с числом молекул, переходящих за то же время из пара в жидкость. С этого момента число молекул в единичном объеме пара, а следовательно, и плотность

пара при данной температуре меняться не будут. Это не значит, что процессы испарения и конденсации прекратятся. Если бы после установления равновесия можно было пронумеровать все молекулы жидкости и пара, то вскоре оказалось бы, что некоторые молекулы в жидкости и в паре поменялись местами. Но общие количества молекул в жидкости и в паре будут порознь постоянными. Когда число молекул, переходящих в единицу времени из жидкости в пар, равно числу молекул, которые за то же время переходят из пара в жидкость, то говорят, что соприкасающиеся друг с другом жидкость и пар находятся в состоянии динамического равновесия. Пар, находящийся в динамическом равновесии с жидкостью, называется *насыщенным паром*. Рассмотрим, как можно нарушить установившееся состояние динамического равновесия. Прежде всего попробуем сделать это путем изменения объема, например, поднимая или опуская поршень (см. рис. 17.1). Если поршень поднять, то число молекул в единичном объеме пара уменьшится, а плотность пара станет меньше плотности насыщенного пара при данной температуре. Число молекул, переходящих из пара в жидкость в единицу времени, будет теперь в течение некоторого времени меньше числа молекул, переходящих из жидкости в пар. Затем снова наступит равновесие, в результате чего плотность пара достигнет первоначальной величины, т. е. плотности насыщенного пара, соответствующей данной температуре.

Если поршень быстро опустить, то плотность пара на некоторое время станет больше плотности насыщенного пара. Число молекул, переходящих из пара в жидкость, в этом случае будет больше числа молекул, переходящих из жидкости в пар, благодаря чему начнется конденсация, пока плотность пара снова не сравняется с плотностью насыщенного пара при данной температуре.

Возникает вопрос, сколько времени требуется, чтобы восстановилось динамическое равновесие пара и жидкости, нарушенное изменением объема? Ответ на этот вопрос может дать следующий опыт.

Условием равновесия жидкости в U-образной трубке является равенство давлений в обоих коленах. Как ни наклонять открытую U-образную трубку со ртутью, уровни жидкости в обоих коленах трубки будут одинаковы (рис. 17.2). Но если концы трубок закрыть пробками, то уровни ртути при наклонении трубки уже станут неодинаковыми, так как воздух в одном колене сжимается, а в другом расширяется и, согласно закону Бойля — Мариотта, давление воздуха будет больше в колене со сжатым воздухом, чем в колене с разреженным.

Теперь заполним U-образную трубку водой. Нагреем воду до кипения, чтобы пар, выходящий наружу, вытеснил воздух. Закро-

ем концы трубки пробками и повторим опыт. При наклоне трубки уровни воды будут оставаться одинаковыми (рис. 17.3). Почему? Наклоняя трубку, мы не создаем разности давлений: в том колене, где объем увеличивается, жидкость испаряется, а в том, где объем уменьшается, жидкость конденсируется, а давление пара остается одинаковым в обоих коленах. Если бы нарушенное динамическое равновесие восстанавливалось в течение длительного промежутка времени, то после наклона трубки уровни воды стали бы разными,

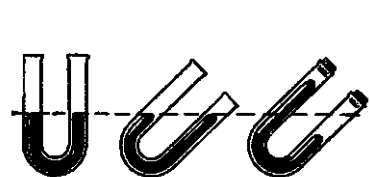


Рис. 17.2.

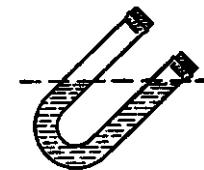


Рис. 17.3.

а затем медленно выравнялись бы. Но это противоречит опыту. Отсюда следует, что состояние динамического равновесия пара и жидкости устанавливается очень быстро, и нарушить его изменение объема можно только на очень короткое время.

Интересно продолжить опыт. Если встряхнуть или перевернуть трубку, то слышен звук, похожий на удар металлическим молотком о стекло. Это говорит о том, что пар не оказывает сопротивления движению столбика воды. И объясняется это тем, что давление насыщенного пара в обоих коленах трубки одинаково независимо от положения столбика воды. Если же над поверхностью жидкости в трубке содержится воздух, то при встряхивании трубки звонкого удара не слышно, так как сжатый воздух будет тормозить движение столбика воды подобно сжатой пружине.

Итак, нарушить состояние равновесия пара и жидкости простым изменением объема невозможно, так как нарушенное равновесие быстро восстанавливается.

Посмотрим, как влияет на равновесие пара и жидкости температура. Если повысить температуру жидкости и пара, соприкасающихся друг с другом в замкнутом сосуде, то число молекул, переходящих в единицу времени из жидкости в пар, сначала будет больше числа молекул, переходящих из пара в жидкость, а затем наступит равновесие, соответствующее более высокой температуре. При этом плотность и давление насыщенного пара будут тем больше, чем выше температура.

Таким образом, всякой температуре соответствует определенное состояние равновесия пара с жидкостью, которое характеризуется давлением и плотностью насыщенного пара.

Выведем приближенную формулу для зависимости давления насыщенного пара от температуры.

1. Превратим 1 моль жидкости при температуре  $0^\circ \text{C}$  в пар и нагреем его до температуры  $T$ .

2. Нагреем 1 моль жидкости от  $0^\circ \text{C}$  до  $T$  и затем при этой температуре превратим в пар.

В обоих случаях по закону сохранения энергии будет затрачено одно и то же количество теплоты.

В первом случае

$$Q_1 = r_0 + \tilde{C}_n T,$$

где  $\tilde{C}_n$  — мольная теплоемкость пара,  $r_0$  — мольная теплота испарения при  $0^\circ \text{C}$ .

Во втором случае

$$Q_2 = \tilde{C}_ж \cdot T + r_T,$$

где  $\tilde{C}_ж$  — мольная теплоемкость жидкости,  $r_T$  — теплота испарения при температуре  $T$ .

По условию  $Q_1 = Q_2$ . Следовательно,

$$r_0 + \tilde{C}_n T = \tilde{C}_ж T + r_T;$$

отсюда

$$r_T = r_0 + (\tilde{C}_n - \tilde{C}_ж) T. \quad (17.1)$$

По уравнению Клапейрона-Клаузиуса [формула (7.4)]

$$\frac{dp}{dT} = \frac{r_T}{(\tilde{V}_n - \tilde{V}_ж) T}.$$

Если пренебречь объемом одного моля жидкости по сравнению с объемом одного моля пара и внести (17.1) в (7.4), то получим

$$\frac{dp}{dT} = \frac{r_0 + (\tilde{C}_n - \tilde{C}_ж) T}{\tilde{V}_n T}. \quad (17.2)$$

Если считать в первом приближении, что насыщенный пар подчиняется законам идеального газа, то

$$\tilde{V}_n = \frac{RT}{p}. \quad (17.3)$$

Внеся (17.3) в (17.2), находим, что

$$\frac{dp}{dT} = \frac{[r_0 + (\tilde{C}_n - \tilde{C}_ж) T] p}{RT^2}.$$

Отсюда

$$\frac{dp}{p} = \frac{r_0 + (\tilde{C}_n - \tilde{C}_ж) T}{RT^2} dT. \quad (17.4)$$

После интегрирования получим

$$\ln p = -\frac{r_0}{RT} + \frac{\tilde{C}_n - \tilde{C}_ж}{R} \ln T + \ln A.$$

Следовательно,

$$p = A e^{-\frac{r_0}{RT}} T^{\frac{\tilde{C}_n - \tilde{C}_ж}{R}}. \quad (17.5)$$

Первый множитель зависит от температуры значительно сильнее, чем второй. Поэтому вторым членом можно пренебречь. Это дает нам следующую приближенную формулу зависимости давления насыщенного пара от температуры:

$$\ln p = -\frac{a}{T} + b. \quad (17.6)$$

### 17.3. Скорость испарения жидкости

Скоростью испарения жидкости мы называем число молекул, ежесекундно переходящих в пар с единичной поверхности жидкости. Скорость испарения будет одинакова как в том случае, когда молекулы, перешедшие в пар, удаляются, например, ветром, так и в том случае, когда жидкость находится в закрытом сосуде, и молекулы могут возвращаться из пара в жидкость. Скорость испарения зависит только от состояния жидкости, но не от состояния пара.

Скорость испарения не надо смешивать со скоростью парообразования, которая измеряется массой ежесекундно образующегося пара. Последняя зависит от скорости удаления образовавшегося пара, так как одновременно с испарением происходит и обратный процесс — возвращение молекул из пара в жидкость.

Скорости испарения вообще очень велики. Например, с 1 м<sup>2</sup> поверхности воды при комнатной температуре ежесекундно вылетает около  $10^{25}$  молекул, общая масса которых равна 200 г.

При повышении температуры скорость испарения увеличивается. Это объясняется двумя причинами:

1) чем выше температура, тем больше молекул обладает энергией, необходимой для выхода из жидкости;

2) с повышением температуры ослабевают силы связи между молекулами.

Скорость испарения жидкости изучалась теоретически и экспериментально. Простейшая теория основана на допущении, что пар можно рассматривать как идеальный газ. Предположим, что пар насыщен, т. е. что число молекул, ежесекундно переходящих из жидкости в пар, равно числу молекул, ежесекундно возвращающихся из пара в жидкость.

Согласно кинетической теории газов, число молекул, которые ежесекундно попадают на поверхность единичной площади, равно  $1/4 n \bar{u}$  (§ 3.2), где  $n$  — число молекул в единичном объеме,  $\bar{u}$  — средняя скорость молекулы. При столкновении с поверхностью жидкости молекула может либо присоединиться к этой поверхности, либо от нее отразиться. Пусть  $\alpha$  есть правильная дробь, показывающая, какая доля молекул пара, попадающих на поверхность жидкости, переходит в жидкость. Тогда к поверхности жидкости единичной площади за единицу времени присоединится  $N_1$  молекул, где

$$N_1 = \alpha \cdot 1/4 n \bar{u}. \quad (17.7)$$

Но для молекул газа

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{8 RT}{\pi M}} \quad \text{и} \quad n = \frac{p}{kT} = \frac{p \bar{N}}{RT}.$$

Поэтому (17.7) можно переписать в виде

$$N_1 = \alpha \frac{p \bar{N}}{\sqrt{2\pi M RT}}. \quad (17.8)$$

При равновесии число молекул  $N_1$ , присоединяющихся к жидкости за единичное время, равно числу молекул  $N_2$ , переходящих за это же время в пар. Поэтому скорость испарения жидкости будет определяться по той же формуле (17.8). Если же жидкость находится в открытом сосуде и пар может выходить из сосуда, то пар будет ненасыщен, но скорость перехода молекул из жидкости в пар от этого не изменится.

Соотношение (17.8) называется формулой Герца—Кнудсена. Как показывает формула, скорость испарения той или иной жидкости зависит только от температуры, так как давление насыщенного пара есть функция температуры. Коэффициент  $\alpha$ , как было установлено Г. Герцем (1882), не может быть больше единицы. Если положить в формуле (17.1)  $\alpha=1$ , то получим теоретически возможно максимальную скорость испарения.

Формулу (17.8) проверил Кнудсен (1915) на следующем опыте по измерению скорости испарения ртути.

Заполненная ртутью стеклянная пипетка поддерживалась при постоянной температуре (рис. 17.4, а). Ртуть вытекала со скоростью, определяемой диаметром и размерами капилляра, и образовывала каплю на нижнем его конце (в увеличенном виде показана на рис. 17.4, б). Ртуть испарялась с поверхности капли, а пар конденсировался на ближайших частях охлаждаемого жидким воздухом сосуда, в котором находилась пипетка. Когда капля достигала определенного размера, она падала на дно длинной трубки О, где и замерзала. Для определения среднего размера капли был

сделан ряд фотоснимков. Капли нужны были для того, чтобы постоянно иметь чистую поверхность ртути. Среднее время «жизни» капли оказалось равным 3,991 сек. Если поверхность одной капли  $S$  умножить на число капель  $N$ , на скорость испарения ртути, вычисленную по формуле (17.8), и на время жизни одной капли, положив при этом  $\alpha=1$ , то найдем, что в рассмотренном опыте Кнудсена должно

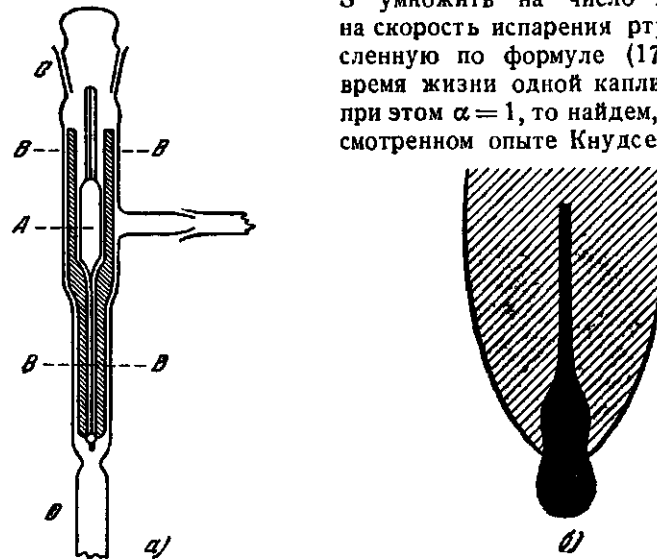


Рис. 17.4.

было испариться 7,81 г ртути. Измерив массу сконденсировавшейся ртути, Кнудсен получил 7,48 г. Таким образом, опыт превосходно подтвердил теорию.

#### 17.4. Зависимость равновесного давления пара от кривизны поверхности жидкости, с которой пар соприкасается

Если поверхность жидкости искривлена, то равновесное давление пара над ней будет отличаться от давления пара над плоской поверхностью при данной температуре.

Допустим, что на дне закрытого сосуда находится вода (рис. 17.5). Вверху на полочке поставлена чашечка с водой. Если весь прибор находится в термостате, то температура воды в чашечке будет такая же, как и в широком сосуде, а давление насыщенного пара над поверхностью воды в чашечке должно быть равным давлению пара над поверхностью воды внизу сосуда. С другой стороны, плотность пара должна убывать в поле тяжести с высотой. Отсюда следует, что давление пара над чашечкой будет больше, чем над



поверхностью воды в широком сосуде. Поэтому находящийся над чашечкой пар будет перемещаться туда, где давление меньше, вода из чашечки — испаряться, а пар — опускаться вниз и конденсироваться на дне сосуда. Этот процесс будет продолжаться до тех пор, пока воды в чашечке не останется.

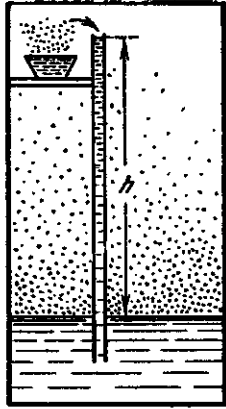


Рис. 17.5.

Поместим теперь в воду, находящуюся на дне сосуда, открытую с обоих концов капиллярную трубочку. Вода в ней поднимется на высоту  $h$ . Не будут ли теперь происходить испарение жидкости с поверхности мениска, конденсация на дне широкого сосуда и поднятие жидкости вверх по капилляру? Если бы это было так, то мы имели бы устройство, в котором образующийся над мениском пар совершал бы, падая, работу за счет теплоты, поглощаемой из одного источника теплоты. Но это противоречит второму началу термодинамики. Отсюда следует, что пар над мениском в капилляре должен быть в равновесии с жидкостью, находящейся в капилляре, причем его давление при равновесных условиях должно быть таким же, как давление пара над плоской поверхностью на той же высоте  $h$ .

Обозначим через  $p_\infty$  давление пара вблизи плоской поверхности. Тогда его давление на высоте  $h$ , согласно барометрической формуле, должно определяться равенством

$$p = p_\infty e^{\pm \frac{mgh}{kT}} = p_\infty e^{\pm \frac{Mgh}{RT}}. \quad (17.9)$$

Таким же должно быть и давление насыщенного пара вблизи искривленной поверхности жидкости.

Знак «минус» в формуле (17.9) относится к уровню, лежащему выше того, на котором давление равно  $p_\infty$ , а знак «плюс» — к уровню ниже того, на котором давление равно  $p_\infty$ . Например, если бы жидкость не смачивала капиллярной трубочки, то уровень жидкости в трубочке был бы ниже, чем в широком сосуде, а давление пара над выпуклым мениском было бы больше, чем над плоской поверхностью. Тогда в показателе степени (17.9) надо было бы поставить знак «плюс».

Высота поднятия или опускания жидкости в капиллярной трубке определяется по формуле (16.18)

$$h = \mp \frac{2\sigma}{\rho g r},$$

где  $\sigma$  — коэффициент поверхностного натяжения жидкости,  $\rho$  — ее

плотность,  $g$  — ускорение силы тяжести,  $r$  — радиус кривизны поверхности. Знак «плюс» в этой формуле соответствует опусканию, «минус» — поднятию жидкости в капилляре.

Внеся (16.18) в (17.9), получим

$$p = p_\infty e^{\mp \frac{2\sigma M}{grRT}}. \quad (17.10)$$

Знак «минус» относится к вогнутой поверхности, а знак «плюс» — к выпуклой. Таким образом, над вогнутой поверхностью давление насыщенного пара меньше, а над выпуклой больше, чем над плоской.

Когда радиус кривизны поверхности жидкости велик, влияние кривизны на давление насыщенного пара почти незаметно, но в очень узких капиллярах или вблизи очень маленьких капелек жидкости давление пара над искривленной поверхностью значительно отличается от давления над плоской при той же температуре.

Зависимостью равновесного давления пара от кривизны поверхности объясняется ряд явлений повседневной жизни. Известно, например, что пористые материалы прочно удерживают влагу. Такие материалы, как бумага, дрова, ткани, кожа, древесный уголь, даже когда они кажутся сухими, содержат значительное количество воды (иногда до 10%). Это проявляется в том, что они при понижении температуры становятся влажными ранее других тел. Эти свойства пористых материалов объясняются следующим образом. В воздухе всегда есть водяной пар. В обычных условиях он не насыщен, но над вогнутыми поверхностями этот же пар является насыщенным. Если вода смачивает стенки пор (а это действительно происходит для указанных материалов), то поверхность воды в порах вогнутая и испарение тормозится, так как пар над этой поверхностью насыщен.

### 17.5. Равновесие фаз

На рис. 17.6 представлен отрезок кривой, изображающей зависимость давления насыщенного пара вещества от температуры. Точки кривой определяют те условия, при которых пар находится в равновесии с жидкостью.

Кривая на рис. 17.6 дает несколько больше сведений, чем просто зависимость давления насыщенного пара от температуры. Какие же дополнительные сведения можно получить, рассматривая этот график?

Возьмем пар в цилиндре под поршнем при температуре  $t_1$  в состоянии равновесия с жидкостью, изображенном на рис. 17.6 точкой А. Пусть давление пара при этой температуре равно  $p_1$ . Попробуем теперь, вдвигая поршень в цилиндр, повысить давление до величины  $p_2$  (точка В), оставляя температуру неизменной. Это нам не удастся, так как при повышении давления с переходом

через равновесное значение начнется конденсация. Только после того, как весь пар сконденсируется, давление при вдвигании поршня в цилиндр станет расти. Эти рассуждения можно повторить для произвольной точки, лежащей на кривой равновесия. Отсюда следует, что все точки, располагающиеся выше кривой равновесного давления пара, отвечают на диаграмме рис. 17.6 жидкому состоянию.

Возьмем теперь снова пар в состоянии равновесия с жидкостью, которое характеризуется точкой  $A$ . Попробуем понизить давление

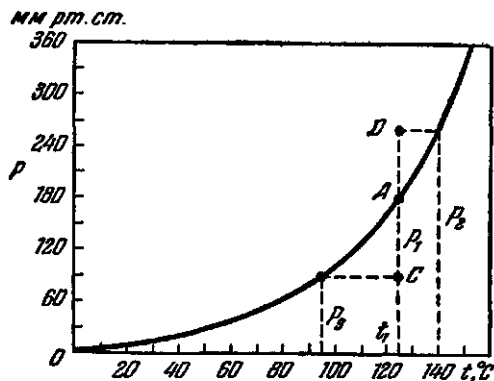


Рис. 17.6.

пара в цилиндре до  $p_3$  (точка  $C$ ), увеличивая объем системы путем перемещения поршня. Этого мы достигнем только после того, как вся жидкость в цилиндре испарится. Таким образом, точка  $C$  на диаграмме рис. 17.6 отвечает газообразному состоянию. Распространив эти рассуждения на любую точку на кривой равновесия пара и жидкости, мы найдем, что все точки диаграммы, которые лежат ниже кривой равновесия, отвечают газообразному состоянию.

Итак, кривая зависимости равновесного давления насыщенного пара от температуры проходит по границе между полем точек, которые изображают жидкое состояние, и полем точек, которые изображают газообразное состояние. На кривой лежат точки, отвечающие динамическому равновесию пара и жидкости.

Построим теперь диаграмму  $V, T$  для состояния равновесия жидкости с паром. Допустим, что под поршнем находится определенная масса ненасыщенного пара при температуре  $t_1$  (точка  $C$  на рис. 17.6). Будем постепенно уменьшать объем, поддерживая температуру постоянной. Давление начнет возрастать и, когда оно станет равным  $p_1$  (точка  $A$ ), пар станет насыщенным. Допустим, что его объем при этом равен  $V_B$ . Если теперь продолжать вдвигать поршень в цилиндр, то давление изменяться не будет, но пар начнет конденсироваться и, таким образом, вещество

окажется частично в газообразном, частично в жидком состояниях, находящихся в равновесии друг с другом. Допустим, что когда весь пар сконденсируется и под поршнем окажется одна жидкость, ее объем равен  $V'_F$ . На рис. 17.7 абсцисса точки  $B$  определяет объем  $V'_B$ , который занимает данная масса вещества, когда оно все находится в газообразном состоянии и когда его плотность равна плотности насыщенного пара при данной температуре, а абсцисса точки  $F$  — объем  $V'_F$  той же массы вещества, когда исчезли последние следы пара и вещество сполна оказалось в жидком состоянии. При дальнейшем перемещении поршня внутрь цилиндра давление начнет повышаться, а плотность жидкости возрастать. Значит,  $V'_F$  есть наибольший объем, который занимает при данной температуре вещество, находясь только в жидком состоянии.

Абсциссами точек между  $B$  и  $F$  определяются те объемы, при которых вещество при данной температуре находится частично в жидком и частично в газообразном состояниях. Отрезок  $BF$  есть изотерма и в то же время изобара. Все точки этого отрезка соответствуют равновесию пара и жидкости при различных объемах системы.

Построим теперь семейство изотерм для нескольких температур, соединив друг с другом непрерывной линией точки, соответствующие началу конденсации (кривая 1), и точки, соответствующие концу конденсации (кривая 2). Тогда получится диаграмма, на которой все точки, лежащие между кривыми 1 и 2, будут определять состояние равновесия пара и жидкости. Точки, лежащие вправо от 1, соответствуют газообразному состоянию, а влево от 2 — жидкому.

Таким образом, рассматривая взаимные превращения пара и жидкости, мы видим, что при известных значениях параметров, определяющих состояние системы (например,  $V, T$ ), вещество при тепловом равновесии перестает быть однородным и распадается на соприкасающиеся друг с другом части, находящиеся в различных состояниях.

Состояния вещества, которые, соприкасаясь между собой, находятся в равновесии друг с другом, называются *различными фазами* этого вещества. Примерами различных фаз являются состояния жидкое, газообразное и твердое. К различным фазам относятся также кристаллические модификации вещества, например,  $\alpha$ -железо и  $\gamma$ -железо.

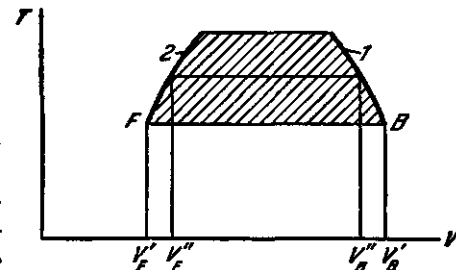


Рис. 17.7.

Рассмотрим условия равновесия фаз друг с другом. Таких условий три. Первое условие—равенство температур во всех частях системы ( $T = \text{const}$ ). Второе условие—равенство давлений во всех частях системы ( $p = \text{const}$ ).

Чтобы найти третье условие равновесия фаз, напишем выражение дифференциала химического потенциала

$$d\mu = -S dT + V dp.$$

При  $T = \text{const}$  и  $p = \text{const}$   $d\mu = 0$  и, следовательно,  $\mu = \text{const}$ . Так мы получаем третье условие равновесия фаз: при постоянной температуре и постоянном давлении химические потенциалы соприкасающихся фаз должны быть

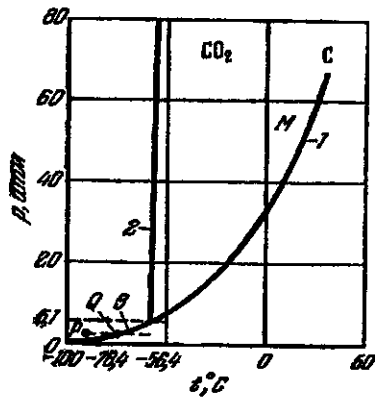


Рис. 17.8.

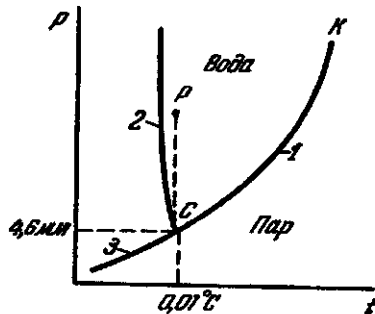


Рис. 17.9.

равными. Например, если система состоит из жидкости и ее пара, то условием их равновесия является соблюдение равенств

$$p' = p'', \quad T' = T'', \quad \mu'(T, p) = \mu''(T, p).$$

Аналогично условиям равновесия двух фаз равновесие трех фаз определяется равенствами

$$p' = p'' = p''', \quad T' = T'' = T''', \quad \mu'(T, p) = \mu''(T, p) = \mu'''(T, p).$$

Химические потенциалы являются функциями температуры и давления. Поэтому для изображения состояния вещества обычно пользуются  $(T, p)$ -диаграммой.

На рис. 17.8 представлена  $(t, p)$ -диаграмма для углекислоты, а на рис. 17.9—для воды. Кривые 1 на этих рисунках определяют равновесие вещества в газообразном и жидком состояниях, 2—в жидком и твердом, 3—в твердом и газообразном.

Точка пересечения кривых 1, 2, и 3 соответствует равновесию трех фаз одновременно и называется тройной точкой. Для углекислоты температура тройной точки  $T_{тр} = -56,4^\circ \text{C}$ , а давление  $p_{тр} = 5,11 \text{ атм}$ ; для воды  $T_{тр} = 0,01^\circ \text{C}$ , а  $p_{тр} = 4,589 \text{ торр}$ .

В случае одного вещества в состоянии равновесия друг с другом могут находиться не более трех фаз этого вещества.

Кривыми 1, 2 и 3 рис. 17.8 и рис. 17.9 плоскость рисунка делится на три поля, каждое из которых отвечает определенному фазовому состоянию.

1. Точки справа от кривых 1 и 3 определяют те

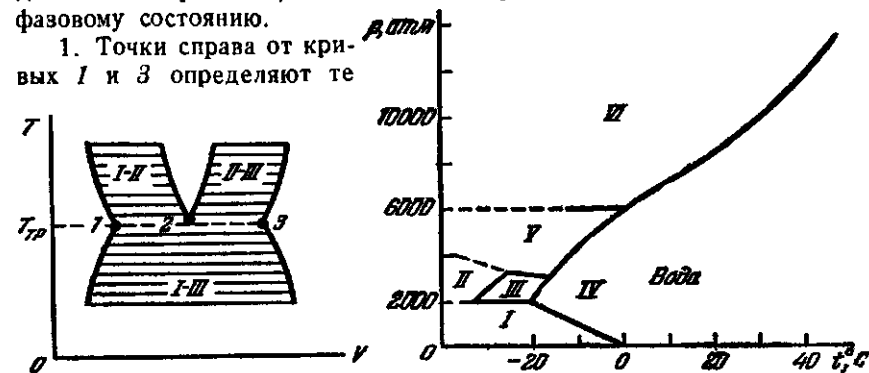


Рис. 17.10.

Рис. 17.11.

значения давления и температуры, при которых вещество находится в газообразном состоянии.

2. Точки области между кривыми 1 и 2 определяют те условия, при которых вещество существует только в жидком состоянии.

3. Область слева от кривых 1 и 3 соответствует твердому состоянию.

Диаграмма  $V-T$  в окрестности тройной точки имеет вид, как на рис. 17.10. Равновесию трех фаз соответствует линия 1—2—3. Удельные объемы каждой из фаз, находящихся в равновесии друг с другом в тройной точке, определяются абсциссами точек 1, 2, 3.

Диаграммы для углекислоты (см. рис. 17.8) и для воды (см. рис. 17.9) неполные. На них имеется по одной тройной точке. Но вода и углекислота относятся к веществам, имеющим несколько кристаллических модификаций. На фазовых диаграммах таких веществ имеется по несколько тройных точек. Полная фазовая  $(p, t)$ -диаграмма воды представлена на рис. 17.11.

## 17.6. Фазовые переходы первого и второго рода.

Уравнение Клапейрона—Клаузиуса.

Уравнения Эренфеста

1. *Фазовый переход первого рода.* Пусть вещество квазистатически переходит из фазы  $i$  в фазу  $f$  при постоянной температуре  $T$  и постоянном давлении  $p$ . Допустим, что мольный объем в фазе  $i$  равен  $\bar{V}_i$ , а мольная энтропия  $\bar{S}_i$ , причем  $\bar{V}_i$  и  $\bar{S}_i$  являются функциями  $T$  и  $p$ . Допустим, что из общего числа  $\nu$  молей вещества,

находящегося в фазе  $i$ , доля  $x$  перешла в фазу  $f$  с мольным объемом  $\bar{V}_f$  и мольной энтропией  $\bar{S}_f$ . Тогда при равновесии объем и энтропия смеси будут определяться уравнениями

$$V = v(1-x)\bar{V}_i + vx\bar{V}_f$$

и

$$S = v(1-x)\bar{S}_i + vx\bar{S}_f.$$

Таким образом, объем и энтропия двухфазной системы являются линейными функциями  $x$ .

При фазовом переходе первого рода поглощается (или выделяется) количество теплоты  $Q$  (называемое часто скрытой теплотой перехода). Так как процесс квазистатический, величина  $Q$  связана с изменением энтропии соотношением

$$Q = T(S_f - S_i).$$

Существование теплоты перехода указывает на изменение энтропии при переходе.

Таким образом, фазовый переход первого рода характеризуется изменением объема и изменением энтропии вещества при квазистатическом переходе из одной фазы в другую в условиях постоянства давления и температуры.

Можно дать еще и другую, эквивалентную первой, характеристику фазового перехода первого рода.

Напишем дифференциальное выражение функции Гиббса

$$dG = -S dT + V dp, \quad (17.11)$$

где

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p; \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T.$$

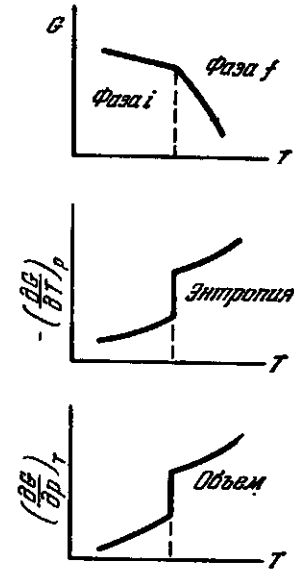


Рис. 17.12.

Таким образом, при фазовом переходе первого рода производные первого порядка от функции Гиббса меняются скачкообразно (рис. 17.12).

Наиболее простыми примерами фазовых переходов первого рода являются плавление и испарение. Эти процессы происходят квазистатически при постоянных давлении и температуре. При плавлении и испарении вещество поглощает теплоту, а его энтропия в жидком состоянии при данных температуре и давлении больше, чем в твердом, а в газообразном больше, чем в жидком.

Для фазовых переходов первого рода справедливо уравнение Клапейрона—Клаузиуса, которое мы уже выводили двумя способами (§§ 7.1 и 7.5). Теперь мы выведем его еще одним способом, основанным на условии равновесия фаз.

Обозначим через  $\mu'$ ,  $\mu''$ ,  $\mu'''$  химические потенциалы соответственно для твердого, жидкого и газообразного состояний. Тогда, согласно условию равновесия фаз, в процессе плавления при постоянных давлении и температуре  $\mu' = \mu''$ ; если же жидкость испаряется, то  $\mu'' = \mu'''$ , наконец, при испарении твердого тела  $\mu' = \mu'''$ .

Воспользуемся этим. Пусть фаза  $i$  переходит в фазу  $f$  при температуре  $T$  и давлении  $p$ . Тогда  $\mu_i = \mu_f$ .

Если переход будет происходить при температуре  $T + dT$  и давлении  $p + dp$ , то,

$$\mu_i + d\mu_i = \mu_f + d\mu_f;$$

следовательно,

$$d\mu_i = d\mu_f,$$

или

$$-s_i dT + v_i dp = -s_f dT + v_f dp;$$

отсюда

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_f - s_i}{v_f - v_i}.$$

Но разность  $(s_f - s_i)$  в расчете на 1 моль равна  $\lambda/T$ , где  $\lambda$  — теплота перехода. Таким образом,

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{T(v_f - v_i)},$$

где  $(v_f - v_i)$  — есть изменение мольного объема при переходе из одной фазы в другую.

2. *Фазовый переход второго рода.* При фазовом переходе второго рода объем и энтропия системы остаются неизменными. Поэтому при переходе второго рода происходит непрерывное изменение первых производных функций Гиббса

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$$

и

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T.$$

Как изменяются эти величины при фазовом переходе второго рода, схематически показано на рис. 17.13.

Простейшим примером фазового перехода второго рода является переход из неупорядоченного состояния в упорядоченное (или

наоборот) в сплавах металлов, сопровождающийся изменением симметрии кристаллической структуры.

Возьмем, например, кристаллы CuZn. В упорядоченном состоянии этого сплава атомы Cu и Zn размещаются в простой кубической решетке, занимая в структуре вполне определенные позиции. Так, если атомы Zn находятся в вершинах элементарных кубов, то атомы Cu помещаются в их центрах. Но при повышении температуры порядок в размещении атомов нарушается (разупорядочение).

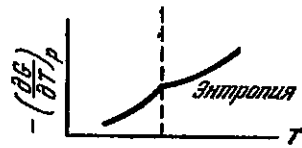
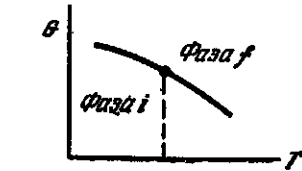


Рис. 17.13.

Для характеристики степени порядка в сплаве принято пользоваться параметром упорядочения  $\xi$ , который обращается в нуль при полном беспорядке и при полном порядке равен единице. Параметр упорядочения  $\xi$  по определению является величиной существенно положительной, что учитывается при выборе функции  $\xi$ . По отношению к кристаллу CuZn эта функция записывается так:

$$\xi^2 = \left( \frac{w_{Cu} - w_{Zn}}{w_{Cu} + w_{Zn}} \right)^2, \quad (17.12)$$

где  $w_{Cu}$  и  $w_{Zn}$  — вероятности того, что данная позиция в кристалле будет занята атомом Cu или атомом Zn. Если эти вероятности друг другу равны, то  $\xi = 0$ . Именно в этот момент наступает полный беспорядок в размещении атомов, и симметрия структуры повышается. Но при  $\xi = 0$  симметрия остается той же, что и во

вполне упорядоченной структуре. На рис. 17.14 иллюстрируется, как изменяется  $\xi$  в зависимости от температуры.  $T_c$  есть температура фазового перехода второго рода. Выше температуры размещение атомов в сплаве неупорядоченное. Но при понижении температуры сплава при температуре  $T_c$  внезапно начинается постепенное упорядочение.

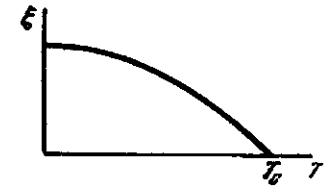


Рис. 17.14.

Приведем еще один пример фазового перехода второго рода. Ферромагнитные вещества (железо, никель, некоторые сплавы металлов) при определенном давлении и температуре (точка Кюри) становятся парамагнитными.

Есть такие величины, которые скачкообразно изменяются при фазовых переходах второго рода. Таковы теплоемкость  $C_p$ , сжимаемость  $\beta$ , температурный коэффициент расширения  $\gamma$ .

Выразим  $C_p/T$ ,  $\beta V$  и  $\gamma V$  через функцию Гиббса.

Воспользуемся следующими соотношениями [формулы (7.72), (7.91) и (7.93)]:

$$C_p = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p, \quad \gamma = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad \text{и} \quad \beta_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T.$$

Учтя, что, согласно формуле (17.11),  $S = -\left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p$  и  $V = \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T$ , находим, что

$$\frac{C_p}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \frac{\partial}{\partial T} \left[ -\left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \right]_p = -\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}; \quad (17.13)$$

$$\beta V = -\left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -\frac{\partial}{\partial p} \left[ \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T \right]_T = -\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}; \quad (17.14)$$

$$\gamma V = \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{\partial}{\partial T} \left[ \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T \right] = \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p}. \quad (17.15)$$

Таким образом, фазовый переход второго рода характеризуется прерывным изменением вторых производных от функций Гиббса.

Найдем связь между изменением этих величин и изменением давления и температуры. В точке фазового перехода второго рода энтропия не изменяется, т. е. при  $T$  и  $p$   $s_i = s_f$ , а при  $T + dT$  и  $p + dp$

$$s_i + ds_i = s_f + ds_f.$$

Следовательно, в точке перехода

$$T ds_i = T ds_f. \quad (17.16)$$

Воспользуемся уравнением (17.16) и вторым  $TdS$ -уравнением

[формула (7.76)]; это дает нам

$$T dS = C_p dT - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp;$$

приведем (17.16) к виду

$$(C_p)_i dT - TV\gamma_i dp = (C_p)_f dT - TV\gamma_f dp.$$

Отсюда

$$\frac{dp}{dT} = \frac{(C_p)_f - (C_p)_i}{TV(\gamma_f - \gamma_i)} \quad (17.17)$$

Это есть *первое уравнение Эренфеста* для фазового перехода второго рода.

Выведем теперь *второе уравнение Эренфеста*. В точке фазового перехода второго рода объем не изменяется, т. е.

$$\left. \begin{aligned} V_i &= V_f && (\text{при } T \text{ и } p); \\ V_i + dV_i &= V_f + dV_f && (\text{при } T + dT \text{ и } p + dp). \end{aligned} \right\} \quad (17.18)$$

Отсюда

$$dV_i = dV_f. \quad (17.19)$$

Напишем выражение полного дифференциала  $V = f(T, p)$  в виде

$$dV = \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp. \quad (17.20)$$

Согласно (7.91) и (7.93),

$$\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \gamma V \quad \text{и} \quad \beta_T V = - \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T.$$

Введя эти выражения в (17.20) и учтя (17.18), переписываем (17.19) в виде

$$V\gamma_i dT - V(\beta_T)_i dp = V\gamma_f dT - V(\beta_T)_f dp.$$

Отсюда получаем второе уравнение Эренфеста

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\gamma_f - \gamma_i}{(\beta_T)_f - (\beta_T)_i}. \quad (17.21)$$

## КРИТИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА

### 18.1. Открытие критической температуры

Как установил *Каньяр да ля Тур* (1882), каменный шарик, помещенный в запаянную с обеих сторон стальную трубку (ствол ружья), частично заполненную спиртом, перекачивается в трубке, не встречая сопротивления, при условии, что трубка нагрета выше некоторой определенной температуры. Когда затем опыт был повторен с различными жидкостями, помещенными в стеклянные трубки, то можно было увидеть, что указанное явление происходит при температуре исчезновения мениска — раздела между паром и жидкостью. На основании этих опытов *Каньяр да ля Тур* пришел к выводу о том, что для каждой жидкости существует такая температура, выше которой вещество может существовать только в газообразном состоянии.

*М. Фарадей* получил в 1823 году сначала жидкий хлор, а затем и некоторые другие газы. С этого момента стало ясным, что деление веществ на жидкие и газообразные является условным, так как одни и те же вещества в зависимости от температуры и давления могут существовать как в газообразном, так и в жидком состояниях.

*Д. И. Менделеев* (1861) на основании опытов с капиллярным поднятием жидкостей пришел к выводу о существовании температуры «абсолютного кипения», выше которой жидкость не может существовать и переходит в пар. Теория Менделеева основана на таких соображениях. При повышении температуры сцепление между частицами жидкости ослабевает. Температура, при которой сцепление совсем исчезает, есть температура *абсолютного кипения*.

Можно было бы попытаться давлением помешать переходу жидкости в газообразное состояние, подобно тому, например, как воду, которая кипит при  $100^\circ \text{C}$ , можно заставить перестать кипеть, если сделать давление выше 1 *атм*. Однако, согласно теории Менделеева, при температуре абсолютного кипения давлением, как бы оно ни было велико, помешать переходу жидкости в пар нельзя.

Далее, по Менделееву, температура абсолютного кипения имеет еще одну существенную особенность, отличающую ее от всех прочих температур кипения. При всякой температуре кипения для превращения

жидкости в пар надо сообщать ей энергию, которая затрачивается на преодоление сил сцепления. Но при температуре абсолютного кипения сил сцепления между частицами нет, и потому теплота испарения при этой температуре равна нулю.

Итак, по определению Менделеева, температура абсолютного кипения, которую теперь называют *критической температурой*, есть «такая температура, при которой: а) жидкость не существует и дает газ, который не переходит в жидкость, несмотря на увеличение давления, б) сцепление равно нулю и скрытая теплота испарения равна нулю» \*).

Мерой сцепления, по Менделееву, может быть величина поверхностного натяжения. Известно, что с повышением температуры коэффициент поверхностного натяжения жидкости уменьшается. Поэтому надо ожидать, что при той температуре, при которой коэффициент поверхностного натяжения станет равным нулю, жидкость перестанет существовать.

Томас Эндрюс (1813—1885), исследуя изотермы перехода газобразной углекислоты в жидкость в 1869 году, пришел к выводу, что для всех веществ, которые могут находиться в жидком и газобразном состояниях, имеется такая температура (названная им критической), выше которой вещество путем непрерывного процесса — без резкого изменения объема или внезапного поглощения теплоты — может перейти из газобразного в жидкое состояние (или обратно).

Профессор Киевского университета *М. П. Авенариус* (1835—1895) подошел к критическому состоянию с другой стороны: он изучал изменение плотности жидкости при повышении температуры и нашел, что при определенных температуре и давлении плотность жидкости становится равной плотности пара.

## 18.2. Опыты Эндрюса. Непрерывность газообразного и жидкого состояний вещества

На рис. 18.1 изображены полученные Эндрюсом изотермы углекислого газа для нескольких температур. При температурах  $48,1^\circ\text{C}$  и  $35,5^\circ\text{C}$  изотермы имеют, как и для идеального газа, вид гипербол. При более низких температурах, например при  $32,5^\circ\text{C}$ , на изотермах намечается изгиб, переходящий на изотерме  $31,1^\circ\text{C}$  в перегиб (точка *K*). При еще более низких температурах на изотермах появляются прямолинейные участки. Они лежат в двухфазной области, пар — жидкость. Двухфазная область отделена от однофазных областей кривой *DKC*. На отрезке *СК* лежат точки, соответ-

ствующие началу конденсации, а на отрезке *DK* — окончанию процесса конденсации при уменьшении объема системы, состоящей из насыщенного пара и жидкости. Точка *K* есть *критическая точка*.

Возьмем изотерму *NCDM* для температуры  $13^\circ\text{C}$ . На этой изотерме отрезок *NC* соответствует ненасыщенному пару, *CD* — переходному состоянию пар — жидкость, а отрезок *DM* — жидкости. Так как сжимаемость жидкости очень мала, давление быстро растет при небольшом изменении объема.

Отрезок, отвечающий переходному состоянию, на изотерме для  $21,5^\circ\text{C}$  короче соответствующего отрезка на изотерме для  $13^\circ\text{C}$ . Вообще, чем выше температура данной массы вещества, тем меньше разность между объемом насыщенного пара в момент, когда возникают первые следы жидкости, и объемом жидкости в момент полного исчезновения насыщенного пара. Эта разность объемов, а следовательно, и разность плотностей становится равной нулю в критической точке, которой для углекислого газа соответствует температура  $31,1^\circ\text{C}$  и давление  $73\text{ атм.}$

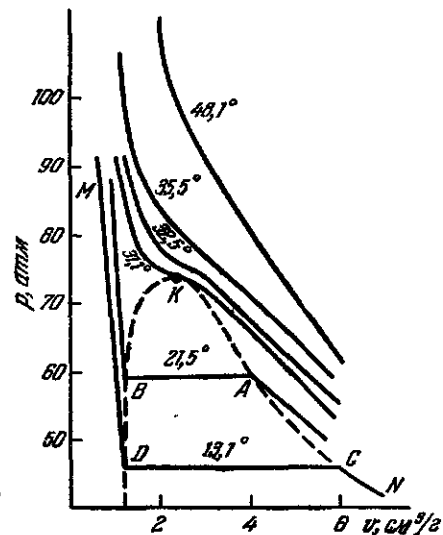


Рис. 18.1.

Состояние, в которое переходит вещество, когда плотности жидкой и газобразной фаз, находящихся в равновесии друг с другом, совпадают, называется критическим состоянием. В этом состоянии исчезает различие между обеими фазами: одинаковы не только плотности обеих фаз, но и все другие физические свойства: показатель преломления света, коэффициент Джоуля — Томсона и пр.

Наличие критической точки позволяет осуществить непрерывный переход между двумя любыми состояниями вещества, при котором не происходит расслоения на две фазы.

На рис. 18.2 жирной сплошной линией изображена кривая равновесия *OK* газообразного и жидкого бутана. Ответвления влево от *OK* есть линии равной плотности газообразной фазы, вправо от *OK* — линии равной плотности жидкой фазы. Значения плотности ( $\text{кг/м}^3$ ) показаны на линиях. При давлениях и температурах, определяемых точками, которые лежат на кривой *OK*, газообразная и жидкая фазы находятся в динамическом равновесии друг с другом,

\* ) Д. И. Менделеев, Основы химии, 1947, 424.

но плотности у них разные. При повышении температуры плотности газообразной и жидкой фаз все более сближаются и совпадают в критической точке  $K$ , которой заканчивается кривая равновесия фаз.

Возьмем вещество в газообразном состоянии  $B$ . Будем изобарически повышать температуру, пока не достигнем состояния  $C$ . Затем, изотермически сжимая вещество, переведем его в состояние  $D$ , а отсюда, изобарически понижая температуру, — в  $E$  и, наконец, путем изотермического же процесса в состоянии  $F$ . Состояние  $F$ , безус-

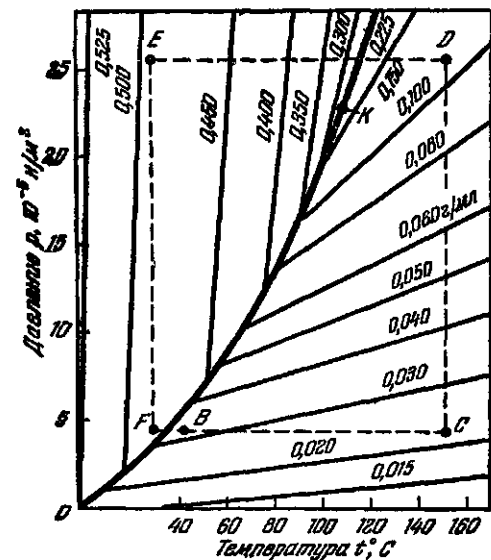


Рис. 18 2.

ловно, жидкое. В этом мы можем убедиться, совершив переход по изобаре  $FB$ : при таком переходе нам придется пересечь кривую равновесия обеих фаз — газообразной и жидкой. Но при обходе вокруг критической точки по пути  $BCDEF$  мы не пересекали кривой равновесия. Значит, вещество ни в один момент времени не распадалось на две фазы. Таким образом, по пути  $BCDEF$  был совершен непрерывный переход из газообразного в жидкое состояние. Перейдя из точки  $F$  в точку  $B$  по пути  $FEDCB$  или по какому-нибудь другому пути в обход критической точки, мы непрерывным способом

переведем вещество из жидкого состояния в газообразное, минуя двухфазную область. Таким образом, различие между двумя фазами является условным до тех пор, пока существует только одна фаза. Строго говоря, понятие о фазах приобретает смысл только при равновесии фаз, когда вещество распадается на части разной плотности и с разными физическими свойствами.

Условием возможности непрерывного перехода из одного состояния в другое является наличие критической точки. Однако она может существовать только для таких фаз, различие между которыми в основном имеет количественный характер. Качественные же различия между ними являются результатом количественных различий. Так, жидкость и газ отличаются друг от друга в основном величиной межмолекулярных сил. Увеличение плотности газа приводит к повышению роли молекулярных сил и возникновению

свойств, отличающих сжатый газ и от разреженного газа, и от жидкости.

Но жидкость и кристалл или различные модификации одного и того же кристаллического вещества, качественно отличаются друг от друга. Это различие проявляется в свойственной им симметрии. При переходе из одной кристаллической модификации в другую или из кристаллического состояния в жидкое симметрия в точке перехода меняется скачком. Поэтому, рассматривая элементы симметрии в любом состоянии вещества, можно определить, в какой фазе оно находится. В случае жидкости или газа нет такого признака, с помощью которого по самому состоянию вещества (безотносительно к условиям равновесия фаз) можно было бы определить фазовое состояние. Из всего вышесказанного следует, что для жидкости и кристалла или для различных кристаллических модификаций не может существовать критической точки, а кривая равновесия таких фаз либо продолжается до бесконечности, либо заканчивается при пересечении с кривыми равновесия других фаз.

Учение о непрерывности газообразного и жидкого состояний было развито Томасом Эндрюсом, в чем состоит его большая заслуга в развитии учения о фазовых равновесиях.

### 18.3. Способы определения критической точки

1. *Метод Эндрюса* определения критической точки состоит в построении изотерм. Недостаток этого метода заключается в его большой трудоемкости.

2. *Метод исчезновения мениска*. Стеклоанная ампула, заполненная исследуемой жидкостью почти наполовину, постепенно нагревается в печи. При повышении температуры жидкость расширяется, ее плотность уменьшается, а плотность пара возрастает. По мере приближения к критической температуре коэффициент поверхностного натяжения уменьшается. От этого кривизна мениска также уменьшается. Вблизи критической температуры мениск становится плоским и при дальнейшем повышении температуры исчезает. Температура исчезновения мениска принимается за критическую температуру, при которой плотность пара равна плотности жидкости.

Этот метод требует, чтобы объем ампулы был равен критическому объему массы вещества, помещенного в ампулу. В противном случае при нагревании ампулы система может не пройти через критическое состояние.

Воспользуемся рис. 18.3. Допустим, что объем ампулы равен  $V_1$  (рис. 18.3) и больше критического объема данной массы жидкости. Тогда при температуре  $t_1$  ампула будет заполнена частично жидкостью и частично ее насыщенным паром. При повышении температуры жидкость начнет испаряться, ее уровень в ампуле станет



понижаться и при температуре  $t_2$  вся жидкость превратится в пар (точка А) раньше, чем температура станет критической.

Допустим, что объем ампулы равен  $V_2$ , но меньше критического объема данной массы жидкости. Тогда при температуре  $t_1$  ампула будет заполнена частично жидкостью и частично паром. При повышении температуры уровень жидкости в ампуле начнет перемещаться вверх, и при температуре  $t_2$  вся ампула будет заполнена только жидкостью (точка В). Дальнейшее нагревание при постоянном объеме

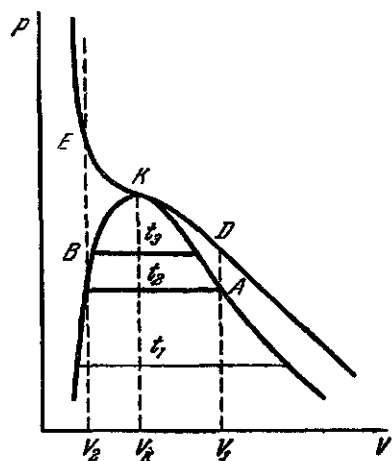


Рис. 18.3.

ме  $V_2$  заставит систему пройти через критическую изотерму в точке Е, но не через критическую точку К.

Как в первом, так и во втором случаях мениск исчезает раньше, чем вещество нагреется до критической температуры. Поэтому для определения критической температуры можно поступить так.

Изготовим много ампул с различным наполнением и будем их нагревать. Мениски исчезнут при разных температурах. Наиболее высокая из них будет критической температурой.

Казалось бы, что этот метод определения критической температуры не может быть точным, так как практически трудно подобрать критическое заполнение ампулы.

Но в действительности дело обстоит иначе. Точно заполнять ампулу нет необходимости. При не очень точном заполнении ампулы критическая температура может быть с большой точностью определена по методу заполнения мениска. Причина этого будет выяснена далее.

Сравнительно просто определить экспериментально критическое давление. Наибольшую трудность представляет непосредственное определение критического объема. Это объясняется тем, что в критическом состоянии сжимаемость очень велика. Поэтому ничтожные изменения давления и температуры приводят к значительным изменениям плотности.

3. *Определение критической точки по плотности жидкой и газообразной фаз в условиях равновесия.* Рассмотрим график температурной зависимости плотностей жидкой и газообразной фаз вещества, находящихся в равновесии. На рис. 18.4 такой график дается для водорода. На этом графике отложены также средние значения плотности жидкой и газообразной фаз  $1/2 (\rho_{ж} + \rho_{г})$

ряда температур. Если продолжить прямую, на которую ложатся эти средние значения, до пересечения с кривой плотности, то точка пересечения определит критическое значение плотности и критическую температуру.

4. *Метод Надеждина.* А. И. Надеждин (1858—1886) определил критическую температуру многих жидкостей с помощью изобретенного им прибора, который Надеждин назвал дифференциальным денсиметром. Стекло или металлическая трубка вставлена

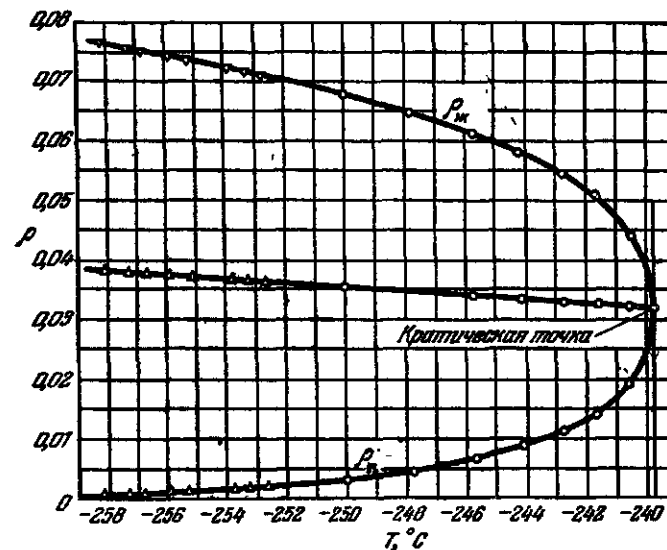


Рис. 18.4.

в оправу В (рис. 18.5). В вырезы в подвесе С входит трехгранная ось. Около этой оси трубка может колебаться, как коромысло весов. Пустая трубка АА устанавливается горизонтально при помощи гирьки F. Если трубку частично заполнить исследуемой жидкостью, то равновесие нарушается, так как жидкость собирается в одном из концов трубки. Но при нагревании в воздушном термостате равновесие восстановится, как только будет достигнута критическая температура, и, следовательно, плотности жидкости и газа уравниваются.

Этот остроумный способ определения критической температуры имеет то преимущество перед методом исчезновения мениска, что им можно пользоваться и в том случае, если вещество обладает окраской (бром, йод), т. е. когда мениск видеть нельзя, или если вещество разъедает стекло (вода при высоких температурах). Однако метод

Надеждина менее точен, чем метод исчезновения мениска, и всегда дает завышенные значения критических температур. Причина этого

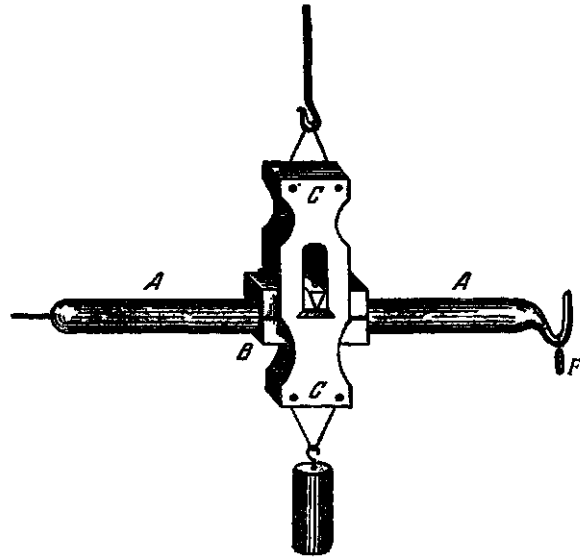


Рис. 18.5.

станет понятной, когда мы познакомимся с особенностями вещества, находящегося в критическом состоянии.

#### 18.4. Свойства вещества в критическом состоянии

1. Сжимаемость вещества в критическом состоянии бесконечна. Это доказывается следующим образом.

Критическая точка характеризуется тем, что касательная к критической изотерме, проведенная через критическую точку, горизонтальна, т. е. параллельна оси объемов. Это условие записывается так:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0;$$

отсюда

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = 0.$$

Следовательно, сжимаемость

$$\beta_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \infty.$$

2. Гравитационное поле оказывает сильное воздействие на распределение по высоте плотности вещества, находящегося в критическом состоянии.

Возьмем вертикальную ампулу высотой 6—7 см, наполовину заполненную жидкостью. Будет ли плотность жидкости у дна ампулы отличаться от плотности жидкости вблизи поверхности мениска? Конечно, различие в плотностях будет, так как нижние слои несколько сжаты давлением верхних слоев. Вопрос только в том, насколько могут различаться друг от друга плотности и соответственно удельные объемы жидкости в слоях, отстоящих друг от друга на несколько сантиметров.

Если столбик жидкости или газа разбить по высоте на слои, отстоящие друг от друга на  $\Delta h$ , то разность давлений в двух соседних слоях можно вычислить по формуле

$$\Delta p = -\rho g \Delta h = -\frac{1}{v} g \Delta h, \quad (18.1)$$

где  $\rho$  — локальная плотность, т. е. плотность в данном слое,  $v$  — локальный удельный объем,  $g$  — ускорение земного тяготения.

При изотермических условиях

$$\Delta p = \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \Delta v. \quad (18.2)$$

Из (18.1) и (18.2) находим, что

$$\Delta v = -\frac{g \Delta h}{v \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T}, \quad (18.3)$$

или

$$\Delta v = -\frac{g \Delta h}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T.$$

но

$$-\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = \beta_T. \quad (18.4)$$

Подстановка (18.4) в (18.3) дает нам

$$\Delta v = g \beta_T \Delta h. \quad (18.5)$$

Таким образом, изменение удельного объема жидкости или газа под действием гравитационного поля прямо пропорционально сжимаемости вещества.

Если мы вычислим по формуле (18.5) разность удельных объемов в столбе воздуха при нормальных условиях в двух слоях, находящихся на расстоянии 5 см друг от друга, то найдем, что эта разность составляет  $6 \cdot 10^{-4}\%$ . Таким образом, даже для газов, сжимаемость которых велика, плотности в двух слоях, отстоящих друг от друга на 5 см, можно считать равными. Тем более это

можно сказать о жидкостях, сжимаемость которых в  $10^4$ — $10^6$  раз меньше, чем у газов.

Однако вблизи критического состояния сжимаемость вещества бесконечна. Поэтому изменение удельного объема вещества около критического состояния под действием гравитационного поля может быть значительным. Впервые на это указал бельгийский физик Гуми в 1892 году.

На опыте влияние гравитационного поля на распределение плотности вещества по высоте установлено недавно. Воспользуемся

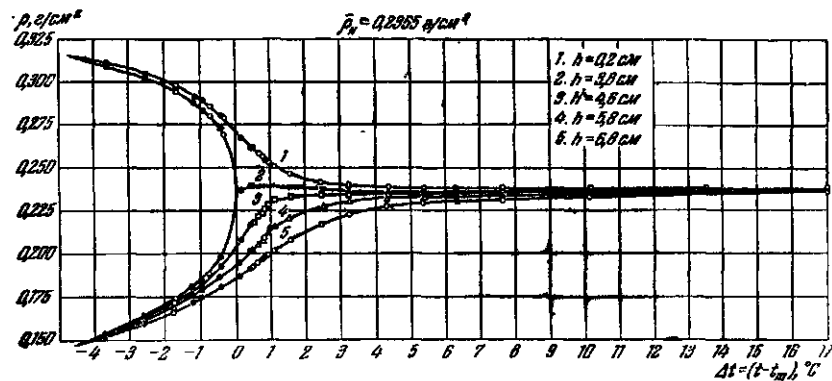


Рис. 18.6.

наиболее надежными экспериментальными данными, полученными в Киевском университете А. З. Голиком и Е. Т. Шиманской для гептана. По оси абсцисс (рис. 18.6) отложена разность между температурой вещества  $t$  и температурой исчезновения мениска  $t_m$  (которая принимается за критическую температуру) при  $t$  ниже и выше  $t_m$ .

Кривые 1—5 дают значения плотности вещества на расстояниях от дна ампулы, равных соответственно 0,2; 3,8; 4,6; 5,8 и 6,8 см. В табл. 18.1 приведены значения плотности в этих слоях при температуре исчезновения мениска и при температуре на  $1^\circ$  выше  $t_m$ . Критическое значение плотности, соответствующее равенству плотностей пара и жидкости, равно  $0,2355 \text{ г/см}^3$ .

Из графика и таблицы мы видим, что плотность вещества при температуре исчезновения мениска неодинакова в слоях, лежащих на разных расстояниях от дна ампулы. Плотность равна критической только в узком слое на расстоянии около 3,8 см от дна ампулы. Выше и ниже этого слоя вещество находится при критической температуре, но не в критическом состоянии. Следовательно, на фазовой диаграмме состояние всего вещества охарактеризовать

Таблица 18.1

Распределение плотности вещества по высоте в поле тяготения вблизи критической температуры

Расстояние от дна ампулы, см	0,2	3,8	4,6	5,8	6,8
Плотность ( $\rho/\text{г/см}^3$ ) при $t - t_m = 0^\circ \text{C}$	0,273	0,235	0,205	0,195	0,185
Плотность ( $\rho/\text{г/см}^3$ ) при $t - t_m = 1^\circ \text{C}$	0,252	0,240	0,230	0,215	0,200

в этом случае одной точкой нельзя. При критической температуре мы имеем ряд состояний, которые характеризуются на диаграмме набором точек, лежащих на одной изотерме, и только одна из этих точек является критической.

При температуре на  $1^\circ$  выше критической плотность вещества также убывает с высотой, но разность плотностей в точках, лежащих, например, на высотах 0,2 и 6,8 см, при этой температуре равна  $0,52 \text{ г/см}^3$ , тогда как при критической температуре она равна  $0,088 \text{ г/см}^3$ .

При повышении температуры разность плотностей в разных слоях все более убывает и при перегреве приблизительно на  $15^\circ$  выше критической плотность вдоль всей ампулы становится одинаковой.

Как видно из графика, различие плотностей вещества на разных высотах наблюдается также при температуре ниже критической, когда существуют две фазы — жидкая и газообразная; каждая фаза имеет целый набор локальных плотностей, соответствующих разным высотам, но при температуре приблизительно на  $4^\circ \text{C}$  ниже критической имеется только два значения плотности: одно — для жидкой фазы и другое — для газообразной.

Теперь мы можем объяснить, почему для определения критической температуры по методу исчезновения мениска (§ 18.3) не требуется знать точно, сколько вещества надо поместить в ампулу: в ампуле всегда осуществляется набор разных плотностей. Допустим, что при точном заполнении ампулы критическое состояние осуществляется посередине ампулы. Тогда при неточном — оно будет осуществляться несколько ниже середины, если вещества меньше, чем нужно, или несколько выше, если вещества больше, чем нужно.

3. Еще одной существенной особенностью вещества в критическом состоянии является то, что равновесное состояние устанавливается медленно. То распределение плотности по высоте при

критической температуре, которое изображено на рис. 18.6, было достигнуто после длительного термостатирования (не менее суток). Это есть равновесное распределение, которое со временем не изменяется, если температура остается постоянной. Но если температура изменится хотя бы на сотые доли градуса, то надо выждать не менее суток, пока установится новое состояние равновесия.

Предположение о том, что равновесие в системе вблизи критической точки устанавливается медленно, было высказано еще Д. И. Менделеевым и теперь подтверждено экспериментально.

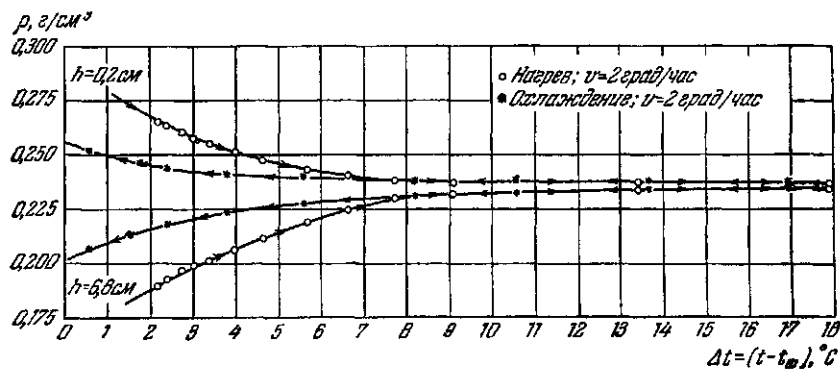


Рис. 18.7.

Медленность установления равновесия в системе, состояние которой близко к критическому, порождает явление, называемое *гистерезисом плотности*.

Если плотность вещества измерять в одной и той же точке ампулы, постепенно повышая температуру, а затем постепенно ее понижая, то при одной и той же температуре плотность вещества в данной точке будет принимать разные значения в зависимости от того, как мы получили данную температуру — при нагреве или же при охлаждении. Это явление называется гистерезисом плотности. Типичные гистерезисные кривые для гептана при скорости изменения температуры 2 град/час представлены на рис. 18.7. На этом графике приведены значения плотности для двух точек на расстоянии  $h = 0,2$  см от дна ампулы (ниже места исчезновения мениска) и на расстоянии  $h = 6,8$  см (выше того места, где был мениск). Из рисунка видно, что гистерезис наблюдается только вблизи критической температуры. При температуре на 10—15° С выше критической гистерезис плотности пропадает.

Рассмотренные особенности вещества в критическом состоянии создали большую путаницу в истолковании экспериментов, а также

породили ошибочные теории (например, теорию Дж. Майера, согласно которой при температуре исчезновения мениска плотности пара и жидкости будто бы не равны друг другу и существует не критическая точка, а критическая область).

### 18.5. Приведенные параметры состояния и теорема о соответственных состояниях. Температура Бойля

Выразим константы  $a$  и  $b$  в уравнении Ван дер Ваальса и газовую постоянную  $R$  через критические постоянные с помощью следующих уравнений [формулы (8.32)—(8.34)]:

$$V_k = 3b;$$

$$T_k = \frac{8a}{27Rb};$$

$$p_k = \frac{a}{27b^2}.$$

Отсюда

$$b = \frac{V_k}{3}; \quad (18.6)$$

$$a = 3p_k V_k^2; \quad (18.7)$$

$$R = \frac{8}{3} \frac{p_k V_k}{T_k}. \quad (18.8)$$

Введем теперь такие величины, называемые приведенными параметрами состояния: приведенный объем  $\varphi = \bar{V}/V_k$ , приведенное давление  $\pi = p/p_k$  и приведенную температуру  $\tau = T/T_k$ .

Подставив (18.6), (18.7) и (18.8) в уравнение Ван дер Ваальса

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

получим приведенное уравнение Ван дер Ваальса

$$\left(\pi + \frac{3}{\varphi^2}\right)(3\varphi - 1) = 8\tau. \quad (18.9)$$

В уравнение (18.9) не входят величины, характеризующие данное вещество. Это — уравнение состояния для всех веществ, для которых справедливо уравнение Ван дер Ваальса.

Состояния тел, определяемые одними и теми же  $\varphi$ ,  $\pi$ ,  $\theta$ , называются *соответственными состояниями*. Согласно закону соответственных состояний, если для двух веществ значения каких-нибудь приведенных параметров, например  $\pi$  и  $\theta$ , равны, то равными должны быть и значения третьего параметра  $\varphi$ .

Вещества с одинаковыми приведенными температурами должны, согласно закону соответственных состояний, иметь одинаковое приведенное давление насыщенного пара, одинаковые приведенные плотности пара и жидкости, находящихся в равновесии друг с другом.

*Температура Бойля.* Как уже говорилось (§ 8.1), температура Бойля определяется из условия, что при  $p = 0$

$$\left[ \frac{\partial(pV)}{\partial p} \right]_T = 0.$$

Прежде чем воспользоваться этим условием, преобразуем уравнение Ван дер Ваальса следующим образом. Вынесем за скобки  $p$ , умножим и разделим левую часть уравнения на  $V$  и приведем уравнение к такому виду:

$$pV \left( 1 + \frac{a}{pV^2} \right) \left( 1 - \frac{b}{V} \right) = RT.$$

Если раскрыть скобки, то получим

$$pV - bp + \frac{a}{V} - \frac{ab}{V^2} = RT,$$

или

$$pV = RT + \left[ bp - \frac{a}{V} + \frac{ab}{V^2} \right]. \quad (18.9a)$$

При  $p \rightarrow 0$  газ приобретает свойства идеального и в пределе подчиняется уравнению

$$pV = RT.$$

Таким образом при  $p \rightarrow 0$  выражение в скобках (18.9a) есть небольшая поправка, величина которой тем меньше, чем меньше  $p$ . Вычисляя эту поправку при  $p$ , можно положить  $V = \frac{RT}{p}$ . Тогда, если пренебречь членами второго порядка относительно  $p$ , получим

$$pV = RT + \left( b - \frac{a}{RT} \right) p;$$

отсюда

$$\left[ \frac{\partial(pV)}{\partial p} \right]_T = b - \frac{a}{RT}.$$

Приравняв это выражение нулю, найдем следующее выражение для температуры Бойля:

$$T_B = \frac{a}{bR}. \quad (18.9б)$$

Разделив обе части (18.9б) почленно на (8.33), получим выражение для приведенной температуры Бойля в виде

$$\theta_B = \frac{T_B}{T_K} = \frac{27}{8} = 3,38.$$

Таким образом, для газа подчиняющегося уравнению Ван дер Ваальса, температура Бойля  $T_B$  выше критической температуры в 3,38 раза.

Сопоставив выражение для температуры Бойля (18.9б) с выражением (8.69) для температуры инверсии эффекта Джоуля—Томсона

$$T_i = \frac{2a}{bR},$$

найдем, что она вдвое превышает температуру Бойля. Таким образом, если температура газа выше удвоенной абсолютной температуры Бойля, то его нельзя охладить, используя эффект Джоуля—Томсона.

### 18.6. Связь физических свойств жидкости с критическими параметрами

Критические параметры тесно связаны со строением вещества и характером межмолекулярного взаимодействия.

1. *Вязкость, плотность, сжимаемость и теплота испарения жидкости.* Систематические исследования А. З. Голика и его сотрудников показали, что для изоморфных жидкостей, т.е. для жидкостей с одинаковой молекулярной структурой и одинаковым типом связи между молекулами, коэффициент вязкости при любой температуре тем больше, чем выше критическая температура. При приближении к критической температуре различие в коэффициентах вязкости изоморфных жидкостей уменьшается и при критической температуре все изоморфные жидкости имеют один и тот же коэффициент вязкости (рис. 18.8).

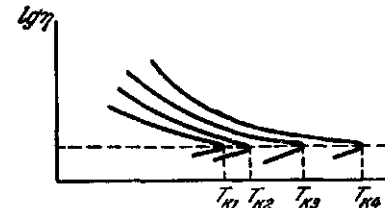


Рис. 18.8.

Это утверждение справедливо также для смесей изоморфных жидкостей. Если взять, например, бромбензол, хлорбензол и их смесь, то кривая зависимости вязкости от температуры будет лежать между кривыми для чистых компонентов.

Связь между вязкостью и критической температурой была доказана таким простым способом. Возьмем две изоморфные жидкости — йодбензол и хлорбензол. Для йодбензола критическая температура равна 448°C, для хлорбензола она составляет 362°C. Если сделать такую смесь этих двух жидкостей, чтобы их критическая температура была равна критической температуре бромбензола (397°C), то вязкость смеси будет равна вязкости бромбензола при всех температурах (кривая 2 на рис. 18.9).

Подобно кривым вязкости кривые температурной зависимости теплоты испарения (рис. 18.10), плотности (рис. 18.11), сжимаемости (рис. 18.12) для всех веществ со сходной молекулярной структурой

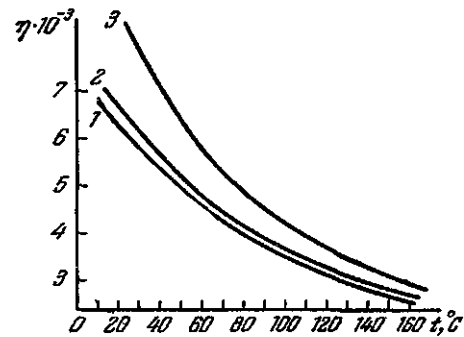


Рис. 18.9.

располагаются в определенной последовательности. Чем выше критическая температура данного вещества, тем выше лежат соответствующие кривые для температурной зависимости вязкости, теплоты испарения и плотности. Наоборот, кривые температурной зависимости сжимаемости располагаются тем выше, чем ниже для них критическая температура.

2. Температурная зависимость теплоты испарения жидкости. Из-за ангармоничности колебаний молекул среднее расстояние между молекулами при нагревании жидкости увеличивается, а межмолекулярная потенциальная энергия при нагревании уменьшается. Поэтому при повышении температуры уменьшается и теплота испарения.

При критической температуре она становится равной нулю. Температурная зависимость теплоты испарения хорошо передается формулой

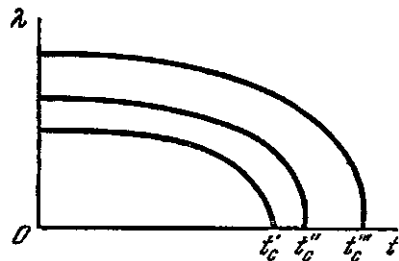


Рис. 18.10.

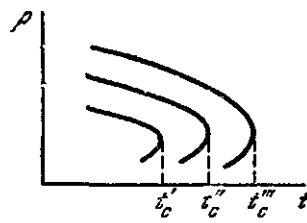


Рис. 18.11.

При критической температуре она становится равной нулю. Температурная зависимость теплоты испарения хорошо передается формулой

$$\frac{r}{r_0} = \text{th} \frac{r/r_0}{T/T_k}, \quad (18.10)$$

где  $r$  — удельная теплота испарения при абсолютной температуре  $T$ ,  $r_0$  — удельная теплота испарения при абсолютном нуле температуры, а  $\text{th}$  — гиперболический тангенс.

Формула (18.10) позволяет вычислить теплоту испарения при абсолютном нуле и при любой другой температуре по экспериментальным данным для 3—5 температурных точек.

3. Давление насыщенного пара жидкости. Формулу давления насыщенного пара (17.6)

$$\ln p = -\frac{a}{T} + b$$

запишем для критической температуры в виде

$$\ln p_k = -\frac{a}{T_k} + b. \quad (18.11)$$

Вычтя (17.6) из (18.11), находим, что

$$\ln p_k - \ln p = \frac{a}{T} - \frac{a}{T_k}. \quad (18.12)$$

Эту формулу можно переписать в виде

$$\ln \frac{p_k}{p} = c \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_k} \right), \quad (18.13)$$

где  $c = a/T_k$ .

Выразим (18.13) в приведенных единицах давления; это даст нам

$$\ln \frac{1}{\pi} = c \left( \frac{1}{T} - 1 \right). \quad (18.14)$$

Таким образом, величина, обратная давлению пара, выраженному в приведенных единицах, пропорциональна величине, обратной приведенной температуре.

Для проверки формулы (18.14) на рис. 18.13 построен по экспериментальным данным график зависимости  $\ln 1/\pi$  от разности  $(1/T) - 1$  для следующих жидкостей: 1 — гелий, 2 — водород, 3 — азот, 4 — сероуглерод, 5 — бензол, 6 — аммиак, 7 — диэтиловый эфир, 8 — вода, 9 — гексан, 10 — эфир уксусной кислоты, 11 — этиловый спирт. Как видим, действительно получились прямые линии, однако для каждого вещества своя линия. Если бы теорема о соответственных состояниях была верна строго, то зависимость  $\ln 1/\pi$  от  $1/T$  изображалась бы для всех веществ единой универсальной кривой.

4. Поверхностное натяжение жидкости. При повышении температуры коэффициент поверхностного натяжения жидкости уменьшается. Для ряда жидкостей зависимость коэффициента поверхностного натяжения от температуры выражается формулой

$$\sigma_t = \sigma_0 [1 - \alpha (t - t_0)], \quad (18.15)$$

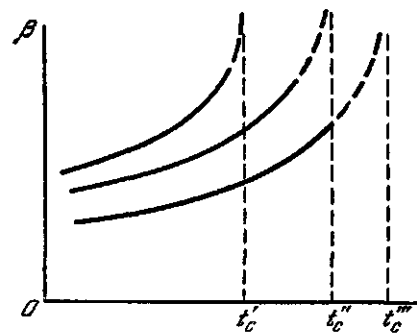


Рис. 18.12.

где  $t_0$  — температура плавления,  $\alpha$  — температурный коэффициент поверхностного натяжения при температуре плавления,  $\sigma_t$  — коэффициент поверхностного натяжения при температуре  $t$ .

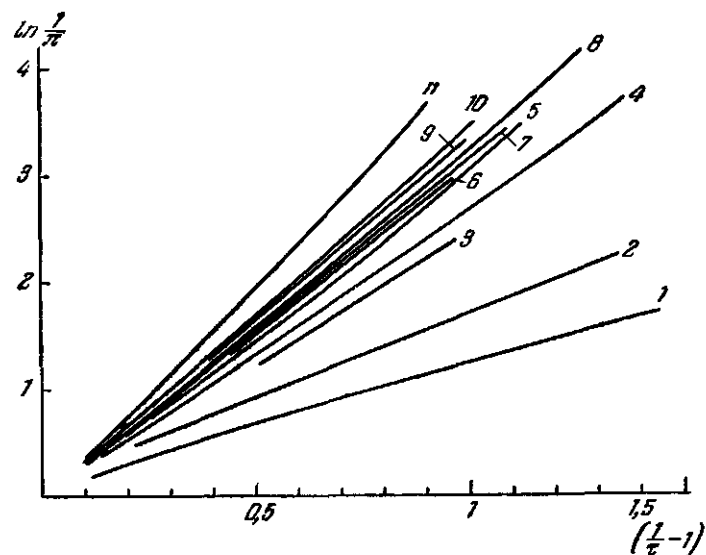


Рис. 18.13.

Исходя из условия, что при критической температуре  $\sigma_t = 0$ , из (18.15) получим следующее выражение для температурного коэффициента поверхностного натяжения:

$$\alpha = \frac{1}{\theta - t_0}. \quad (18.16)$$

Из этой формулы следует, что коэффициент поверхностного натяжения меняется с температурой тем медленнее, чем больше разность между температурой плавления и критической температурой. Эта разность особенно велика для металлов. Поэтому для металлов коэффициент поверхностного натяжения особенно мал.

А. И. Бачинский на основании обобщения большого экспериментального материала получил такую формулу для зависимости коэффициента поверхностного натяжения  $\sigma$  от температуры:

$$\sigma = C(D - d)^4. \quad (18.17)$$

В формулу Бачинского температура непосредственно не входит. В нее входят плотности жидкости  $D$  и насыщенного пара  $d$ , нахо-

дящихся в равновесии друг с другом. При повышении температуры плотность жидкости уменьшается, а плотность насыщенного пара возрастает. При критической температуре они уравниваются, причем поверхность раздела исчезает, а поверхностное натяжение становится равным нулю.

Для температур значительно ниже критической величина  $d$  очень мала по сравнению с  $D$ , и вместо формулы (18.17) можно пользоваться, по Бачинскому, более простой формулой

$$\sigma = \frac{C}{v^4}, \quad (18.18)$$

где  $v$  есть удельный объем жидкости.

19.1. Явления вторжения

Чтобы происходила конденсация пара, находящегося в контакте с жидкостью, при постоянной температуре, достаточно пар сжимать. При этом давление пара остается постоянным, равным давлению насыщенного пара при данной температуре. Но если жидкости нет и первые капли жидкости должны образоваться внутри пара, то для начала конденсации необходимо пересыщение. Рассмотрим различие между этими двумя случаями конденсации, воспользовавшись графиком и мысленным опытом.

Допустим, что после установления динамического равновесия пара и жидкости, находящихся в цилиндре с поршнем, состояние системы характеризуется точкой *A* на диаграмме рис. 19.1. Если поршень вдвигать в цилиндр, поддерживая температуру постоянной, пар начнет переходить в жидкость, а давление будет оставаться постоянным и равным  $p_1$ . Отделим пар от жидкости заслонкой и снова будем вдвигать поршень. Теперь давление будет расти, все более превышая давление насыщенного пара при данной температуре, но перехода пара в жидкость не будет, так как жидкости нет, и чтобы началась конденсация, должны образоваться капли-зародыши. Допустим, что при сжатии пара его давление стало равным величине, которая отвечает

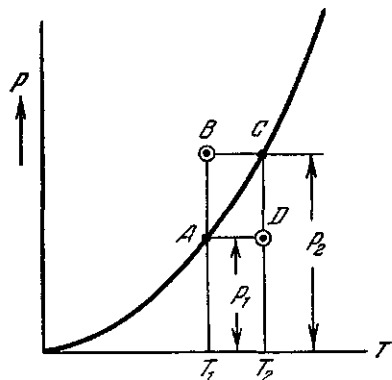


Рис. 19.1.

на диаграмме точке *B*. Мы поместили ее в кружок, чтобы отметить, что эта точка лежит на поле диаграммы, которое соответствует жидкому состоянию, но вещество продолжает оставаться в газообразном состоянии.

Явление, когда состояние вещества характеризуется на фазовой диаграмме точкой, которая отвечает не тому фазовому состоя-

нию, в котором вещество в действительности находится, а некоторому другому, мы будем называть *вторжением* в это другое состояние.

Можно привести много примеров вторжения одной фазы в область существования другой. В каждом конкретном случае явлению вторжения можно дать то или другое название в зависимости от способа, которым осуществлено это вторжение. В рассмотренном примере вторжение газообразного состояния в область жидкого осуществлено повышением плотности пара до значения, превышающего плотность насыщенного пара, и называется *пересыщением*.

Вторжение газообразного состояния в область жидкого можно осуществить еще и другим способом. Например, если взять пар в замкнутом сосуде в равновесии с жидкостью при температуре  $T_2$  (точка *C*), то при понижении температуры до  $T_1$  пар будет переходить в жидкость и давление понизится до  $p_1$ . Но если пар взять в равновесии с жидкостью при температуре  $T_2$  и, отделив его сначала заслонкой от жидкости, потом понизить температуру до  $T_1$ , поддерживая давление постоянным, то пар в жидкость переходить не будет. В этом случае состояние вещества снова будет характеризоваться на диаграмме точкой *B*, т. е. мы опять столкнемся с вторжением газообразного состояния в область жидкого. Этот способ вторжения называется *переохлаждением*.

Установим теперь *меры вторжения*. Мерой пересыщения мы будем считать отношение давления пара  $p_r$  к давлению насыщенного пара  $p_\infty$  в равновесии с жидкостью, поверхность которой плоская. При этом  $p_r/p_\infty = 1$  означает, что пар насыщен,  $p_r/p_\infty > 1$  — пересыщен,  $p_r/p_\infty < 1$  — ненасыщен.

*Мерой переохлаждения* можно считать разность между температурой, соответствующей равновесию пара и жидкости под данным давлением, и температурой, достигнутой охлаждением без перехода пара в жидкость.

Пользуясь диаграммой рис. 19.1, рассмотрим другие случаи вторжения. Возьмем жидкость в равновесии с паром в состоянии, изображенном на диаграмме точкой *A*. При нагревании жидкость будет испаряться, давление повышаться и при температуре  $T_2$  оно станет равно  $p_2$ . Теперь состояние системы жидкость—пар будет изображаться на диаграмме точкой *C*. Отделим жидкость от пара и начнем ее нагревать, поддерживая давление постоянным. Тогда пузырьки-зародыши газообразной фазы должны будут образовываться внутри жидкости. Пока не выполнены определенные условия образования этих пузырьков, вещество будет целиком оставаться в жидком состоянии, несмотря на то, что его температура будет превышать ту температуру, при которой вещество должно распаться на две фазы—жидкую и газообразную. Так можно перевести вещество в состояние, изображенное на рис. 19.1 взятой в кружок точкой *D*. Этот способ вторжения жидкого состояния



в область газообразного называется *перегревом жидкости*. Мерой перегрева может служить разность температур  $\Delta T = T_2 - T_1$ .

Явление перегрева жидкости, например воды, можно продемонстрировать на таком простом опыте. Освободив воду кипячением от газа, можно перегреть ее на несколько градусов. Но стоит только внести в эту воду крошечный пузырек воздуха с помощью стеклянного колпачка, как сразу же начнется бурное кипение.

Перегрев воды в паровых котлах может привести ко взрыву, если в перегретую воду будет налита свежая вода, содержащая растворенный в ней воздух. Известны опыты, когда вода, тщательно очищенная от газа, закипала в стеклянном сосуде под атмосферным давлением при температуре около  $140^\circ\text{C}$ .

Рассмотрим еще один способ вторжения жидкого состояния в область газообразного. Возьмем жидкость при температуре  $T_2$  в равновесии с паром (точка *C* на рис. 19.1) и, отделив жидкость от пара, понизим давление до  $p_1$ . Тогда жидкость будет находиться в том состоянии *D*, которое мы раньше получили перегревом. Так как жидкость в состоянии *D* находится под давлением меньше равновесного, равного  $p_2$ , то удельный объем жидкости в состоянии *D* будет больше удельного объема в состоянии равновесия с паром при той же температуре. Поэтому явление вторжения жидкого состояния в область газообразного, достигнутое рассмотренным способом, можно назвать растяжением жидкости.

Один из методов нахождения границы перегрева жидкости *A* состоит в нагревании ее в другой жидкости *B*, в которой данная жидкость не растворяется и которая имеет более высокую точку кипения и большую плотность. Опыт производится так. Вертикальную цилиндрическую трубку высотой около 30—40 см и диаметром около 2 см заполняют жидкостью *B* и нагревают сверху. Когда установится стационарное состояние с постоянным градиентом температуры, через отверстие снизу трубки вводят каплю исследуемой жидкости *A*. Капля, медленно поднимаясь вверх, переходит из менее нагретых слоев в более нагретые и на некоторой

Таблица 19.1

Границы перегрева жидкостей

Жидкость	Температура кипения при $p=1$ атм, $^\circ\text{C}$	Граница перегрева, $^\circ\text{C}$
Нормальный пентан	36,3	110
Нормальный гексан	69,0	116
Этиловый эфир . . .	34,6	118

высоте взрывается. Измерив эту высоту и соответствующую ей температуру, определяют границу перегрева. Влияние длительности нагрева и размера капли можно установить, варьируя градиент температуры и размер капли.

Для определения границы перегрева нормального пентана и нормального гексана в качестве жидкости использовались серно-кислотные среды, а для этилового спирта—глицерин. Верхняя часть трубки в этом случае поддерживалась при температуре около  $200^\circ\text{C}$ . Градиент температуры составлял около  $0,5$  град/мм. В табл. 19.1 указаны температуры кипения и границы перегрева указанных жидкостей.

## 19.2. Образование капель в паре

В условиях равновесия пара и жидкости плотность пара есть при данной температуре величина постоянная. Это значит, что в двух произвольно выбранных объемах данной фазы, в каждый из которых входит не очень мало молекул, числа молекул в единичном объеме в среднем одинаковы. Однако в небольших объемах в насыщенном паре могут возникать местные (локальные) отклонения концентрации молекул от среднего значения, образуя локальные сгущения и разрежения. Благодаря таким флюктуациям плотности несколько молекул способны соединиться друг с другом, образуя каплю жидкости.

Отличие капли от простого скопления молекул состоит в том, что капля имеет поверхность раздела, отделяющую ее от пара. В поверхностном слое капли действует дополнительное давление, обусловленное кривизной поверхности

$$p_r = 2\sigma/r,$$

где  $r$ —радиус капли, а  $\sigma$ —коэффициент поверхностного натяжения.

Капля жидкости, образовавшаяся в паре, может сохраниться при условии, что давление пара над ней равно давлению насыщенного пара, которое определяется по формуле (17.10). Перепишем эту формулу в виде

$$\ln \frac{p_r}{p_\infty} = \frac{2\sigma\bar{M}}{rRT}. \quad (19.1)$$

Пар, давление которого превышает давление насыщенного пара над плоской поверхностью при данной температуре, называется пересыщенным. Таким образом, для возникновения устойчивых капель жидкости необходимо, чтобы пар был пересыщенным. Но при данном пересыщении образовавшиеся в паре капли сохраняются не все, а только те из них, радиус которых не меньше критического.

Чтобы найти этот радиус, решим уравнение (19.1) относительно  $r$ ; это дает нам

$$r_k = \frac{2\sigma\bar{M}}{\rho RT \ln \frac{p_r}{p_\infty}}, \quad (19.2)$$

где  $p_r/p_\infty$  — мера пересыщения.

Допустим, что в паре есть капли критического радиуса  $r_k$ , докритического  $r_1$  и закритического  $r_2$ .

Так как  $r_1 < r_k < r_2$ , то, согласно (19.1), равновесные давления пара над капельками этих радиусов будут тем больше, чем меньше радиус капли.

Пар под давлением  $p_{r_k}$  будет насыщенным относительно капли с радиусом  $r_k$  и ненасыщенным относительно капли с радиусом  $r_1$ . Поэтому последняя будет испаряться.

Наоборот, относительно капли радиуса  $r_2$  пар под давлением  $p_{r_k}$  будет пересыщенным, а капля этого радиуса будет расти.

Капли критического размера должны были бы сохранять свою величину длительное время, подобно тому как при постоянной температуре остается постоянным количество жидкости, находящейся в динамическом равновесии с насыщенным паром. Однако равновесие пара с жидкостью, имеющей плоскую поверхность, существенно отличается от равновесия пара с жидкостью, имеющей искривленную поверхность. Равновесное давление пара над плоской поверхностью зависит только от температуры. Поэтому процессы присоединения и отделения молекул не влияют на величину равновесного давления. Равновесное давление пара над искривленной поверхностью зависит не только от температуры, но и от кривизны поверхности жидкости. Поэтому отделение молекул от капли, уменьшая ее радиус, повышает величину равновесного давления. Наоборот, присоединение молекул увеличивает радиус капли и уменьшает величину равновесного давления пара. Вследствие этого капля критического размера, находясь в паре с равновесным давлением, отвечающим ее радиусу, может либо исчезнуть, если от нее отделится несколько молекул, и она перейдет в разряд докритических капель, либо расти, если к ней присоединится несколько молекул, и она перейдет в разряд закритических капель.

По мере увеличения радиуса растущей капли степень пересыщения будет увеличиваться из-за уменьшения  $p_r$ . Таким образом, рост капли, если он уже начался, будет идти непрерывно, при условии, конечно, что плотность пара, в котором капля растет, остается постоянной.

Из всего этого следует, что безгранично расти могут только капли критического размера. Они и являются, таким образом, зародышами жидкости в паре.

### 19.3. Работа образования зародыша новой фазы внутри старой

Для образования капли жидкости из молекул пара необходимо, с одной стороны, сблизить и слить в одну частицу некоторое число молекул и, с другой стороны, образовать свободную поверхность, отделяющую капли от пара. И то и другое требует совершения работы.

Работу образования капли жидкости в паре можно вычислить с помощью мысленного эксперимента.

Допустим, что пар пересыщен и его давление равно  $p_r$ , т. е. равновесному давлению пара над каплей радиуса  $r$ . Допустим, что объем пара очень велик, благодаря чему образование капель не влияет на плотность пара.

Допустим, что в паре есть крохотный цилиндр с поршнем, а в цилиндре находится жидкость (рис. 19.2). Пусть давление поршня на жидкость превышает давление пара на величину, равную  $2\sigma/r$ , т. е. как раз настолько, насколько давление в капле радиуса  $r$  отличалось бы от давления пара, в котором находится жидкость, т. е.

$$p'_r - p_r = \frac{2\sigma}{r}. \quad (19.3)$$

Заменим дно цилиндра односторонне проницаемой стенкой, сквозь которую могут проходить молекулы из пара, но не из жидкости. Допустим, что в цилиндр перешло столько молекул, что приращение объема жидкости в нем равно объему капли-зародыша, т. е.  $\frac{4}{3}\pi r^3$ . При этом будет совершена работа изобарического увеличения объема, которая равна произведению давления на приращение объема, т. е.

$$A_1 = (p'_r - p_r) V = \frac{2\sigma}{r} \frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{8}{3}\sigma\pi r^2. \quad (19.4)$$

Теперь заменим односторонне проницаемое дно дном с малым отверстием (рис. 19.2, б) и с помощью поршня изотермически вытесним из цилиндра каплю радиуса  $r$ . Работа изотермического образования капли равна свободной поверхностной энергии этой капли, т. е.

$$A_2 = 4\pi r^2\sigma. \quad (19.5)$$

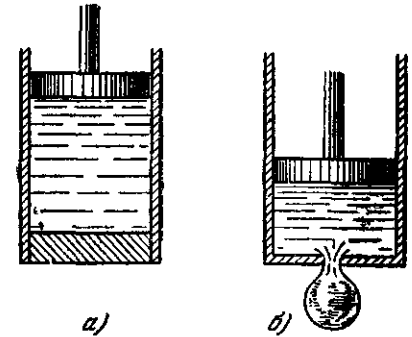


Рис. 19.2.

Итак, полную работу  $A$  образования капли в паре можно найти как разность между работой  $A_2$ , совершенной нами при изотермическом вытеснении жидкости из цилиндра, и работой  $A_1$ , совершенной молекулярными силами при изобарическом увеличении объема жидкости в цилиндре, т. е.

$$A = A_2 - A_1. \quad (19.6)$$

Подставив (19.4) и (19.5) в (19.6), находим, что

$$A = 4\pi r^2 \sigma - \frac{8}{3} \pi r^2 \sigma = \frac{4}{3} \pi r^2 \sigma,$$

или, поскольку  $4\pi r^2$  есть поверхность капли  $s$ ,

$$A = \frac{1}{3} \sigma s. \quad (19.7)$$

Таким образом, работа изотермического образования зародыша новой фазы равна  $1/3$  его свободной поверхностной энергии.

Мы сделали этот вывод для сферической капли, но он справедлив для капель любой формы, причем не только для зародышей жидкости в паре, но и для зародышей кристаллов в жидкости.

#### 19.4. Устойчивость метастабильного состояния

Состояния пересыщенного пара, переохлажденной или перегретой жидкости являются примерами метастабильных состояний или фаз. *Метастабильные состояния* характеризуются тем, что для этих состояний химический потенциал при данных температуре и давлении не имеет наименьшего значения. Метастабильные состояния — это устойчивые состояния, но их устойчивость относительна. Переход метастабильной фазы во вполне устойчивую при данных условиях фазу (например, переход пересыщенного пара в жидкость, перегретой жидкости в пар или переохлажденной жидкости в кристаллическую фазу) затрудняется тем, что на первых зародышевых стадиях перехода в новую фазу он сопровождается не уменьшением, а увеличением свободной энергии из-за образования поверхности раздела фаз. Однако достаточно установить контакт метастабильной фазы с устойчивой при данных условиях, как сразу же метастабильная фаза превратится в устойчивую, так как в этом случае поверхность раздела уже существует. Всякая метастабильная фаза рано или поздно самопроизвольно переходит в устойчивую (стабильную) фазу. Например, пересыщенный водяной пар может оставаться пересыщенным длительное время, если нет контакта с водой. Но в конце концов в нем самопроизвольно образуются капельки критических размеров, часть пара сконденсируется, а оставшийся пар станет насыщенным. Таким образом, устойчивость пересыщенного пара относительна.

Возникают следующие вопросы: 1) Как долго пар может оставаться пересыщенным при данном пересыщении? 2) Какого пересыщения можно достигнуть, или, иначе говоря, где лежит граница метастабильности? 3) Что служит мерой устойчивости пересыщенного пара и вообще всякого метастабильного состояния?

Ответ на эти вопросы мы получим, приняв во внимание, что капли жидкости в пересыщенном паре, являющиеся центрами конденсации, должны возникнуть самопроизвольно (спонтанно) в результате флуктуации плотности пара. Как бы ни было мало пересыщение, флуктуации плотности могут вызвать такие локальные сгущения пара, которые приведут к образованию капель критического размера. Тогда пересыщенный пар разделится на две фазы — жидкую и газообразную. Вопрос только в том, сколько времени надо ждать, пока появится первый зародыш, иначе говоря, какова вероятность возникновения зародыша, или, еще иначе, какова скорость образования зародышей.

Скорость  $J$  образования зародышей-капель критического размера, т. е. число зародышей новой фазы, возникающих в единичном объеме старой за единицу времени, можно выразить такой формулой:

$$J = J_0 e^{-\frac{W}{kT}}, \quad (19.8)$$

где  $e$  — основание натуральных логарифмов,  $W$  — работа образования частицы критического размера,  $k$  — постоянная Больцмана, а  $T$  — абсолютная температура.

Чем меньше пересыщение, тем больше размер критической частицы и тем больше работа ее образования  $W$ .

Согласно (19.8), чем больше  $W$ , тем меньше  $J$ , т. е. тем меньше зародышей возникает в единичном объеме за единицу времени.

Таким образом, за меру устойчивости метастабильного состояния можно принять скорость образования зародышей  $J$ , или работу образования зародыша  $W$ . Чем меньше  $J$  или чем больше  $W$ , тем больше устойчивость метастабильного состояния.

Для наглядности приводим таблицу скорости образования зародышей в функции пересыщения и температуры очищенного от пыли водяного пара.

Из табл. 19.2 видно, что при температуре  $300^\circ \text{C}$  и при пересыщении  $p_r/p_\infty = 2$  скорость образования капелек-зародышей равна  $10^{-69} \text{сек}^{-1}$ . Таким образом, в объеме  $1 \text{ см}^3$  одна капелька образуется за  $10^{69} \text{сек}$ , т. е. приблизительно за  $10^{91}$  лет!

Значит, при пересыщении, равном 2, пар может находиться в пересыщенном состоянии практически бесконечно долго.

Проследим за изменением скорости образования зародышей с повышением пересыщения при температуре  $275^\circ \text{C}$ . При пересыщении 3,5 один зародыш возникает в  $1 \text{ см}^3$  за  $10^7 \text{сек}$ , т. е. за 115

Таблица 19.2

Зависимость скорости образования зародышей  $J$  жидкой фазы в пересыщенном водяном паре от пересыщения

Пересыще- ние $p_r/p_\infty$	$J, \text{сек}^{-1} \cdot \text{см}^{-3}$			Пересыще- ние $p_r/p_\infty$	$J, \text{сек}^{-1} \cdot \text{см}^{-3}$		
	при 300° С	при 275° С	при 261° С		при 300° С	при 275° С	при 261° С
2	$10^{-69}$	—	—	4,5	—	$10^2$	$10^{-4}$
3	$10^{-12}$	$10^{-14}$	$10^{-30}$	5	$10^8$	$10^5$	1
3,5	—	$10^{-7}$	$10^{-16}$	6	—	$10^9$	$10^4$
4	10	$10^{-2}$	$10^{-6}$	7	—	—	$10^7$

суток, при пересыщении 4—за 100 сек, но при пересыщении 4,5 ежесекундно образуется уже 100 зародышей, а при пересыщении 5—около 100 000. Это значит, что при температуре 275° С граница метастабильности водяного пара, свободного от пыли и примесей, лежит в интервале пересыщений 4—4,5.

### 19.5. Образование пузырей пара внутри жидкости и на подложке

Подобно тому как для возникновения жидкой фазы в пересыщенном паре необходимо, чтобы сначала возникли капли-зародыши, так и для образования пара внутри жидкости необходимо, чтобы возникли зародышевые пузыри пара. Рассмотрим условия их образования.

Докажем, что если жидкость находится в равновесии с паром, то образование пузырьков пара внутри жидкости невозможно. Допустим, что под поверхностью жидкости образовался пузырек пара радиуса  $r$ . Этот пузырек может сохраниться при условии, что давление пара в нем уравновешивается внешним давлением, которое действует на пузырек через жидкость, и давлением, обусловленным кривизной поверхности жидкости; это дает нам условие

$$p_r = p'_\infty + \frac{2\sigma}{r}, \quad (19.9)$$

где  $p'_\infty$  — равновесное давление пара над плоской поверхностью при температуре  $T_1$ .

Равновесное давление пара в пузырьке радиуса  $r$  при температуре  $T_1$  определяется формулой (17.10)

$$p_r = p'_\infty e^{-2\sigma\tilde{M}/qrRT}.$$

Если множитель при  $p'_\infty$  обозначить через  $1/c_1$ , то формулу (17. 10) можно переписать в виде

$$p_r = \frac{p'_\infty}{c_1}, \quad (19.10)$$

где  $c_1$  всегда больше единицы.

Внося (19.10) в (19.9), получим

$$\frac{p'_\infty}{c_1} = p'_\infty + \frac{2\sigma}{r}. \quad (19.11)$$

Это условие выполняется только в одном случае, когда  $r \rightarrow \infty$ . Действительно, в этом случае

$$\frac{2\sigma}{r} \rightarrow 0 \quad \text{и} \quad c_1 = e^{2\sigma\tilde{M}/qrRT} \rightarrow 1.$$

Таким образом, чтобы давление в пузырьке было равно равновесному, его радиус должен быть бесконечным, т. е. поверхность должна быть плоской.

Следовательно, образование пузырьков пара внутри жидкости невозможно, если она находится под давлением, равном равновесному при данной температуре.

Докажем теперь, что образование пузырьков пара внутри жидкости становится возможным, если повысить температуру жидкости, оставив внешнее давление неизменным и равным  $p'_\infty$ .

Если температуру жидкости повысить до  $T_2$ , а давление пара оставить равным  $p'_\infty$ , то уравнение (19.11) преобразуется к виду

$$\frac{p'_\infty}{c_2} = p'_\infty + \frac{2\sigma}{r}, \quad (19.12)$$

где

$$c_2 = e^{2\sigma\tilde{M}/qrRT}.$$

При повышении температуры равновесное давление пара увеличится; следовательно,

$$p''_\infty > p'_\infty.$$

Вместе с тем увеличится множитель  $1/c_2 = 1/e^{2\sigma\tilde{M}/qrRT}$ , так как радиус пузырька  $r$  можно считать постоянным,  $\rho$  при повышении температуры уменьшается, а  $\sigma$  при не очень большом повышении температуры изменяется мало. Поэтому надо ожидать, что при некотором значении  $T_2$  начнет удовлетворяться условие (19.12), необходимое для равновесия пузырька пара внутри жидкости.

Итак, необходимым условием возникновения пузырьков пара внутри жидкости, находящейся под давлением насыщенного пара, является перегрев жидкости, т. е. ее нагрев до температуры, превышающей равновесную величину.

Но если жидкость находится под давлением меньше давления насыщенного пара при данной температуре, то пузырьки пара могут образоваться в жидкости и без перегрева.

Рассмотрим это явление в общем случае, когда пузырек находится на некоторой глубине  $h$  под поверхностью жидкости и, следовательно, когда к внешнему давлению  $p_a$  прибавляется еще гидростатическое давление  $\rho gh$  (рис. 19.3).

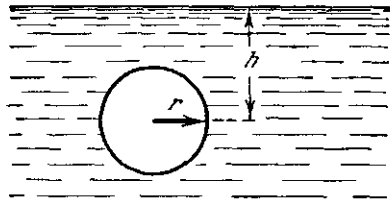


Рис. 19.3.

Условие устойчивости пузырька в этом случае записывается так:

$$p_r = p_a + \rho gh + \frac{2\sigma}{r}, \quad (19.13)$$

где

$$p_r = p_\infty e^{-2\sigma\bar{M}/\rho r RT}.$$

Сумму давлений  $p_a + \rho gh$  обозначим через  $p'_a$ . Тогда условие (19.13) можно переписать в виде

$$p_r = p'_a + \frac{2\sigma}{r}, \quad \text{или} \quad p'_a = p_r - \frac{2\sigma}{r}. \quad (19.14)$$

Найдем радиус равновесного пузырька из условия (19.13), воспользовавшись графическим методом. На рис. 19.4 кривая *II* характеризует  $2\sigma/r$  в функции радиуса пузырька. Прямая  $p'_a$  изображает сумму давлений гидростатического и внешнего, а кривая *III*—сумму  $p_a + 2\sigma/r$ , т. е. она будет получена, если поднять все точки кривой *II* над осью абсцисс на расстояние  $p'_a$ .

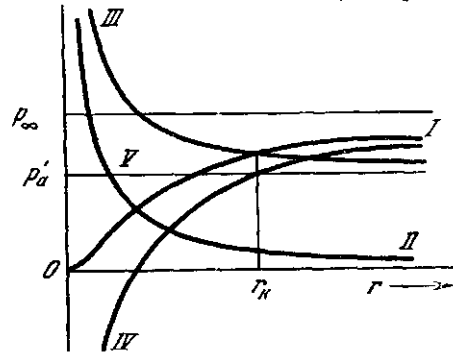


Рис. 19.4.

Кривая *I* изображает

$$p_r = p_\infty e^{-2\sigma\bar{M}/\rho r RT},$$

а кривая *IV* характеризует

$$p_r - \frac{2\sigma}{r}.$$

Абсцисса точки пересечения *I* и *III* определяет радиус равновесного пузырька. Согласно (19.14), радиус равновесного пузырька также равен абсциссе точки пересечения кривой *IV* с прямой *V*.

Если радиус пузырька, образовавшегося в жидкости, меньше  $r_k$ , то, как видно из рис. 19.4,

$$p_r < p'_a + \frac{2\sigma}{r}.$$

Таким образом, при  $r < r_k$  пузырек пара в жидкости будет сжиматься и исчезать.

Если же радиус пузырька больше  $r_k$ , то, как видно из рис. 19.4,  $p_r > p'_a + 2\sigma/r$  и пузырек начнет неограниченно расти. Таким образом, пузырек радиуса  $r_k$  есть зародыш газообразной фазы внутри жидкой.

Если радиус пузырька велик, то работа образования пузырька также велика, а вероятность образования таких пузырьков мала.

Есть два способа уменьшить работу образования зародыша: 1) понизить внешнее давление и 2) перегреть жидкость. Нужно, правда, сказать еще об одной такой возможности: об образовании зародыша не в объеме, а на подложке или на примесях.

Допустим, что зародыш образовался на твердой подложке и имеет вид плоско-выпуклой чечевицы (рис. 19.5). Воспользуемся для данного графика такими обозначениями: *1*—твердое тело, *2*—жидкость, *3*—газ.

Работа образования зародыша новой фазы должна быть равна, как нам уже известно, 1/3 ее свободной поверхностной энергии, т. е.

$$A = \frac{1}{3} [\sigma_{23}s_{23} + (\sigma_{12} - \sigma_{13})s_{12}], \quad (19.15)$$

где  $\sigma_{23}$ ,  $\sigma_{12}$ ,  $\sigma_{13}$ —поверхностные натяжения между соответствующими средами,  $s_{23}$ —шаровая поверхность капли,  $s_{12}$ —плоская поверхность капли. Во втором слагаемом взята разность коэффициентов поверхностного натяжения  $\sigma_{12} - \sigma_{13}$ , так как при образовании капли на поверхности твердого тела энергия пограничной поверхности *1* и *3* заменяется энергией пограничной поверхности между *1* и *2*. Вынеся  $\sigma_{23}$  за скобки, получим

$$A = \frac{1}{3} \sigma_{23} \left( s_{23} - \frac{\sigma_{13} - \sigma_{12}}{\sigma_{23}} s_{12} \right). \quad (19.16)$$

Воспользуемся условием равновесия капли на поверхности твердого тела, выражаемым формулой (16.4),

$$\sigma_{23} \cos \theta = \sigma_{13} - \sigma_{12}.$$

Тогда (19.16) преобразуется к виду

$$A = \frac{1}{3} \sigma_{23} [s_{23} - s_{12} \cos \theta]. \quad (19.17)$$

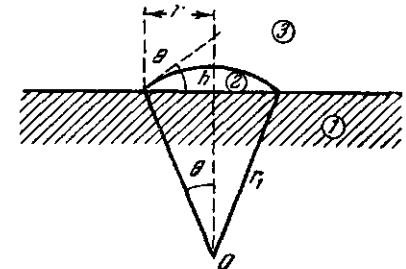


Рис. 19.5.

Проанализируем это уравнение. Если  $\theta = 180^\circ$ , то  $\cos \theta = -1$  и

$$A = \frac{1}{3} \sigma_{23} [s_{23} + s_{12}]. \quad (19.18)$$

Значит, если стенка не смачивается жидкостью, то работа образования на ней зародыша максимальна.

Если же  $\theta = 0$ , то  $\cos \theta = +1$  и  $s_{23} = s_{12}$ ; значит,  $A = 0$ .

Таким образом, если стенка смачивается жидкостью, то работа образования на ней зародыша равна нулю. Это значит, что при наличии стенки, смачиваемой жидкостью, переход одной фазы в другую будет происходить без вторжения старой фазы в область новой, т. е. при равновесных условиях. Например, для перехода пара в жидкость в этом случае нет необходимости в предварительном пересыщении или переохлаждении.

Можно доказать, что работа образования зародыша на выпуклой стенке больше, а на вогнутой меньше, чем на плоской. Но эти различия заметны только в случае очень большой кривизны поверхности. В связи с этим интересно отметить, что над вогнутой поверхностью, например в порах и в капиллярах, смачиваемых жидкостью, конденсация происходит под давлением, не достигающим давления насыщенного пара. Это явление известно, как *капиллярная конденсация*.

Работа образования зародыша на стенке, смачиваемой жидкостью, как мы выяснили, равна нулю, благодаря чему для образования зародышей пересыщения не требуется.

Подобно стенке действуют примеси посторонних веществ, смачиваемых образующейся из пара жидкостью. Этими примесями могут быть пылинки или более мелкие частицы, которые видны только в микроскоп. Одним из факторов, облегчающих возникновение зародышей, являются электрические заряды. Если зарядить каплю жидкости, ее поверхностное натяжение уменьшится. Это приведет к уменьшению работы образования зародыша, а следовательно, и к увеличению скорости образования зародышей.

Образование зародышей в чистом веществе, происходящее только вследствие флуктуации плотности вещества, называется самопроизвольным или спонтанным, в отличие от образования зародышей на примесях, которые являются центрами зарождения новой фазы. Различие между этими двумя способами состоит в том, что для спонтанного образования зародышей новой фазы необходимо предварительное вторжение старой фазы в область существования новой, т. е. пересыщение, переохлаждение, перегревание и т. п., тогда как зародыши на примесях могут образовываться и без этого, если размеры частиц примеси достаточно велики. Если же частицы примеси имеют ультрамикроскопические размеры, то примеси облегчают образование зародышей, понижая необходимую степень пересыщения, переохлаждения и т. д.

### 19.6. Сопоставление изотерм Ван дер Ваальса с экспериментальными

На рис. 19.6 изображены экспериментальная изотерма и изотерма Ван дер Ваальса для одного и того же вещества при одной и той же температуре, наложенные друг на друга. Отрезки обеих кривых, которые отвечают ненасыщенному пару и жидкому состоянию, совпадают друг с другом. Но в области переходного состояния существует значительная разница: вместо прямой линии, имеющейся на экспериментальной изотерме, на теоретической изотерме появляется завиток.

Так как для всех точек отрезка  $BC$  давление пара больше давления насыщенного пара при этой температуре, то состояния вещества, изображаемые точками этого отрезка, соответствуют пересыщенному пару. Метастабильные состояния пересыщенного пара, изображаемые точками отрезка  $BC$ , могут быть осуществлены сжатием пара, свободного от центров конденсации.

Отрезок  $EF$  изображает метастабильное состояние жидкости, находящейся под давлением меньше равновесного. Жидкость в этом состоянии мы называем растянутой, но ее можно назвать также перегретой. Чтобы обосновать эти названия, рассмотрим рис. 19.7. Точка  $L$  лежит на экспериментальной изотерме  $ABFG$  для температуры  $t$  и вместе с тем на теоретической изотерме  $A'B'C'E'G'$  для температуры  $t'$ , изображая, таким образом, равновесное состояние пара и жидкости при температуре  $t$  и вместе с тем метастабильное состояние жидкости при температуре  $t'$ . Это значит, что жидкость, взятая в состоянии, которое характеризуется точкой  $L$  на изотерме  $A'B'C'E'G'$ , находилась бы в состоянии динамического равновесия с паром, если бы она имела не температуру  $t'$ , а более низкую температуру  $t$ , соответствующую изотерме  $ABFG$ . Значит, жидкость в состоянии  $L$  можно рассматривать как перегретую относительно равновесного состояния при более низкой температуре.

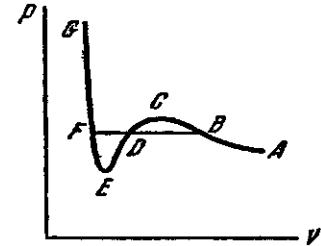


Рис. 19.6

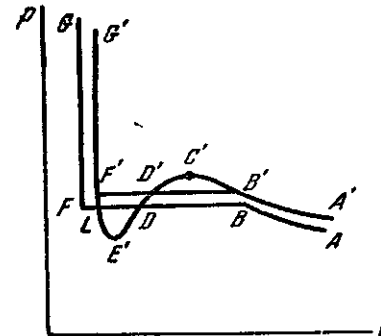


Рис. 19.7.

Отрезок  $C'D'E'$  изображает совершенно неустойчивые состояния, которые вследствие своей неустойчивости не могут просуществовать даже самый короткий промежуток времени, благодаря чему на опыте не наблюдаются. Неустойчивость этих состояний следует из того, что уменьшение объема сопровождается, как это видно из графика, понижением давления.

### 19.7. Кипение

Кипением обычно называют образование пузырей пара внутри жидкости. Кроме этого пузырьчатого кипения существуют также пленочное и переходное кипение.

При пузырьчатом кипении пузыри пара образуются в отдельных точках—активных центрах—на дне сосуда с кипящей жидкостью. При повторном кипячении жидкости в том же сосуде центры кипения остаются на прежних местах. Активными центрами являются, по-видимому, чужеродные включения, микроскопические углубления на поверхности твердого тела или микропоры, заполненные газом.

Жидкость всегда кипит при определенной температуре, которая зависит от давления, причем температура тела, от которого жидкость получает теплоту, всегда выше температуры кипящей жидкости.

Если повышать разность температур между поверхностью нагревателя и жидкостью, то число активных центров кипения возрастает. Вместе с тем увеличивается и количество теплоты, передаваемой жидкости нагревателем в единицу времени. Когда вся поверхность дна сосуда покроется активными центрами, они начнут сливаться друг с другом, а количество теплоты, получаемое жидкостью в единицу времени, достигнет максимума. Например, при кипении метанола в медном сосуде скорость передачи теплоты от сосуда к метанолу становится максимальной при разности температур между нагревателем и жидкостью  $57^\circ\text{C}$  (рис. 19.8). При кипении воды максимальная разность температур между дном сосуда и водой достигает  $50^\circ\text{C}$ . Для других жидкостей максимум теплоотдачи соответствует разности температур нагревателя и жидкости от  $10$  до  $60^\circ\text{C}$  в зависимости от природы жидкости, материала дна сосуда, гладкости дна и других факторов.

При дальнейшем росте разности температур между нагревателем и жидкостью скорость передачи теплоты от нагревателя к жидкости резко падает, кипение становится более шумным (громкость звука обычно повышается от  $2$  до  $18$  дб), пузырьки пара образуются уже не на активных центрах, а где придется: вся поверхность нагревателя покрывается тонкой пленкой пара. Это—*переходное кипение*. Его основной характеристикой является отсутствие центров кипения.

При дальнейшем увеличении разности температур между жидкостью и нагревателем пленка пара на его поверхности утолщается, причем жидкость нигде непосредственно не соприкасается с нагревателем. Подвод теплоты к жидкости происходит теперь через пленку путем теплопроводности и излучения. Конвекция при

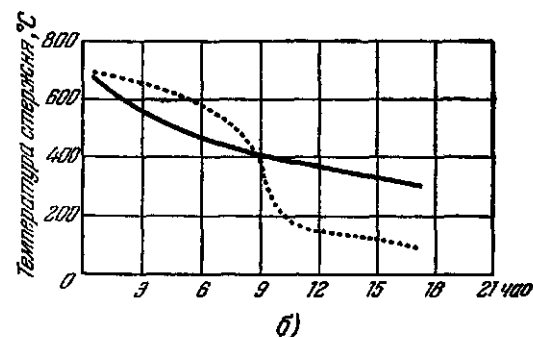
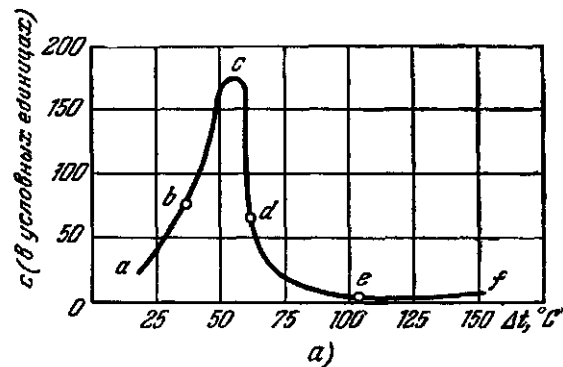


Рис. 19.8.

пленочном кипении уже не играет роли. Поэтому скорость теплообмена становится минимальной. Пар образуется теперь не на поверхности твердого тела, а на границе паровая пленка—жидкость. Это есть пленочное кипение. Оно сопровождается звуком с частотой  $25$ — $30$  гц при громкости  $20$ — $25$  дб.

На рис. 19.8,а интервал от  $a$  до  $c$  характеризует пузырьчатое кипение, от  $c$  до  $e$ —переходное, от  $e$  до  $f$ —пленочное.

Все три вида кипения можно наблюдать в обратном порядке, когда нагретое до высокой температуры стальное изделие погружают в воду для его закалки: вода закипает, кипение происходит сначала медленно (пленочное кипение), потом быстро (переходное кипение) и, наконец, снова медленно (пузырьчатое кипение).

Для сравнения на рис. 19.8,б сплошной линией показано, как понижается температура при охлаждении стального изделия в жидкости, которая не вскипает при погружении в нее нагретого изделия, а пунктиром — в жидкости, которая вскипает.

Рассмотрим подробнее процесс и условия пузырьчатого кипения. Прежде всего надо подчеркнуть, что кипение может происходить только в открытом сосуде. Если нагревать жидкость в закрытом сосуде, то давление пара в любой момент времени будет равно равновесному давлению, отвечающему температуре жидкости. При этом условии образование пузырей пара внутри жидкости невозможно даже тогда, когда в жидкости содержится много пузырей растворенного в ней газа.

Допустим теперь, что жидкость нагревается в открытом сосуде. Тогда пар, образующийся при кипении жидкости, станет уходить, так что внешнее давление на жидкость можно считать постоянным. До тех пор пока равновесное давление пара меньше внешнего давления, кипение невозможно.

Если повышать температуру жидкости, равновесное давление пара будет расти. Если внешнее давление остается постоянным, то растущее равновесное давление пара при некоторой температуре уравнивается с внешним давлением. Но и при этом условии образование пузырей пара внутри жидкости невозможно, если жидкость совершенно свободна от примесей и растворенного в ней газа.

Чтобы образовались пузыри пара внутри жидкости, ее нужно нагреть до температуры, при которой равновесное давление пара в достаточной мере превысит внешнее давление. Если в жидкости имеются пузырьки растворенного в ней газа, то образование зародышей пара облегчается, а кипение начинается при той температуре, при которой давление становится равным внешнему давлению. Эта температура называется точкой кипения.

Итак, точка кипения зависит от внешнего давления. Чтобы пояснить все это, воспользуемся графическим методом. Допустим, что на глубине  $h$  под уровнем жидкости имеется пузырек, радиус которого равен  $r$ . Обозначим через  $p_r$  давление пара в этом пузырьке. Пузырек может быть зародышем пара, если

$$p_a + \rho gh + \frac{2\sigma}{r} = p_r + p'_r,$$

где  $p_a$  — атмосферное давление,  $\rho gh$  — гидростатическое давление,  $p'_r$  — давление газа в пузырьке.

На рис. 19.9 кривая I изображает зависимость давления пара в пузырьке от его радиуса. Кривая II характеризует зависимость давления газа в пузырьке от радиуса, в предположении, что в

пузырьках разного размера содержится одинаковое количество газа. Кривая III есть сумма давлений I и II, а кривая IV — сумма  $2\sigma/r + \rho gh + p_a$ .

Радиус равновесного пузырька определяется пересечением кривых III и IV (точка A).

Чем больше радиус пузырька, тем больше объем, занимаемый газом, а значит, тем меньше давление газа в пузырьке. Вместе с тем уменьшается и сумма  $p_a + \rho gh$ . Значит, равновесие обуславливается главным образом соотношением между внешним давлением  $p_a + \rho gh$  и давлением пара. Когда давление пара уравнивается внешним давлением, равновесие невозможно: пузырек увеличивается в объеме и всплывает.

При нагревании снизу температура в верхних слоях жидкости может быть немного ниже, чем у дна сосуда. Поэтому, когда пузырек попадает в эти менее нагретые слои, давление пара в нем уменьшается, и он сжимается. Этим захлопыванием пузырьков и объясняется тот своеобразный шум, который слышен всякий раз незадолго до начала кипения.

Теплота, выделяющаяся при конденсации находившегося в захлопнутых пузырьках пара, нагревает верхние слои жидкости. Поэтому температура жидкости во всем объеме становится одинаковой, вновь образующиеся пузырьки пара выходят на поверхность и лопаются. В этом состоит пузырьчатое кипение.

Экспериментальное исследование процесса парообразования при кипении было впервые выполнено современником М. В. Ломоносова выдающимся русским теплотехником, изобретателем паровой машины И. И. Ползуновым. Результаты наблюдений Ползунова на простом приборе были недавно (в 1930 г.) подтверждены кинематографическими съемками.

Исследование процесса кипения приобретает особо важное практическое значение в связи с проблемой охлаждения в реактивных двигателях и атомных реакторах.

Вообще охлаждение кипящей жидкостью является одним из наиболее эффективных способов охлаждения. Например, вода при кипении отбирает от 1 м<sup>2</sup> поверхности в 10 раз больше тепла, чем проточная вода, и в 100 раз больше, чем воздух, обтекающий охлаждаемую поверхность.

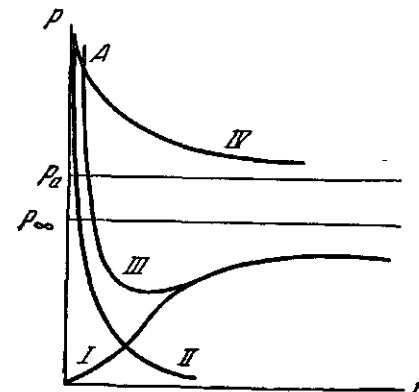


Рис. 19.9.



## 19.8. Переохлаждение жидкостей

Если расплавленное кристаллическое вещество постепенно охлаждать, то при соблюдении известных предосторожностей (отсутствие примесей, механических сотрясений и т. д.) расплав удается переохладить, т. е. довести до температуры ниже той, при которой должна наступить кристаллизация при данном давлении. Так осуществляется вторжение жидкого состояния в область кристаллического. Возьмем, например, воду в состоянии, изображенном на

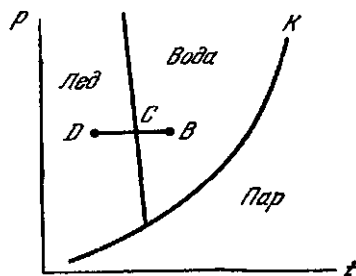


Рис. 19.10.

рис. 19.10 точкой *B*, и начнем ее охлаждать, оставляя давление постоянным. Когда температура достигнет значения, которое отвечает точке *C*, вода начнет кристаллизоваться.

Опыт показывает, однако, что при известных условиях кристаллизации в точке *C* может и не наступить, хотя теплота отводится и температура понижается, например, до температуры, определяемой точкой *D*. Таким образом, жидкое состояние будет изображаться на диаграмме точкой, которая лежит на поле точек, соответствующем твердому состоянию.

Подобно тому, как при конденсации пара, не соприкасающегося с жидкостью, необходимо предварительное образование зародышей новой фазы — капелек жидкости, так и при кристаллизации жидкости, не соприкасающейся с кристаллом, сначала должны образоваться способные к росту кристаллики.

Далее, подобно тому, как для образования устойчивой капельки в паре необходимо предварительное переохлаждение, так и для образования ростоспособных кристалликов требуется переохлаждение.

Явление переохлаждения жидкости получает известное отображение на диаграмме охлаждения (рис. 19.11), где по оси абсцисс отложена теплоотдача, а по оси ординат — температура. Горизонтальная часть кривой *DE* соответствует кристаллизации. Кривая *EF* изображает охлаждение закристаллизованного вещества. Отрезок *AB* соответствует жидкому состоянию. В случае переохлаждения кристаллизация в точке *B* не начинается, и вещество продолжает оставаться в жидком состоянии (точка *C*).

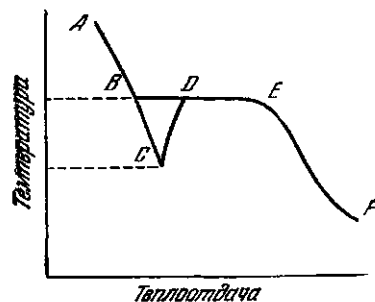


Рис. 19.11.

Как только переохлажденная жидкость начинает кристаллизоваться, выделяется теплота плавления, и температура переохлажденной жидкости повышается до нормальной температуры кристаллизации, которой отвечает на диаграмме точка *D*.

Для опытов с переохлаждением жидкости удобно пользоваться гипосульфитом ( $t_{пл} = 48,2^\circ \text{C}$ ), ацетамидом ( $t_{пл} = 80^\circ \text{C}$ ) или салолом ( $t_{пл} = 42^\circ \text{C}$ ). Если гипосульфит расплавить в колбе, его можно охладить до комнатной температуры, и в этом переохлажденном состоянии он может сохраняться очень долго. Но если в переохлажденный расплав бросить кристаллик гипосульфита, то сразу же начнется кристаллизация расплава.

Почему одни вещества сильно переохлаждаются, а другие мало? Свойство вещества переохлаждаться в известной мере зависит от структуры молекул: чем сложнее структура молекулы, тем больше переохлаждается вещество. Это можно объяснить так. Равновесному размещению частиц отвечает минимум их взаимной потенциальной энергии. Если частицы имеют простую форму, как, например, в металлах, то минимуму взаимной потенциальной энергии соответствует размещение молекул в пространственной решетке. Если же молекулы сложные и имеют много разветвлений, то минимуму взаимной потенциальной энергии соответствует беспорядочное переплетение молекул. Этим объясняется, почему металлы переохлаждаются значительно меньше, чем органические жидкости, а также почему метиловый спирт переохлаждается мало, тогда как этиловый легко переохлаждается даже до стеклообразного состояния (структура молекулы этилового спирта сложнее, чем метилового).

Свойство жидкости переохлаждаться имеет большое значение в нашей повседневной жизни. Обмораживание человека и теплокровных животных происходит вследствие кристаллизации крови: образуются игольчатые кристаллики, которые разрывают ткани и приводят к их омертвлению. У животных с холодной кровью (лягушки, змеи, рыбы) кровь переохлаждается, и потому при не слишком сильном понижении температуры временное замораживание живой рыбы не наносит ей вреда.

В верхних слоях атмосферы капли воды находятся в переохлажденном состоянии, так как условия переохлаждения там особенно благоприятны — малые размеры капель и мало примесей в воздухе. Интересные опыты были проведены Ленгмюром и Шефером в период 1946—1949 гг. Сбрасывая с самолета гранулированную твердую углекислоту в слоисточучевые облака, состоящие из переохлажденных капелек воды, они вызвали кристаллизацию воды. За один час таким способом можно было превратить в лед облака на площади до  $1700 \text{ м}^2$ . Этот опыт выполнялся в связи с военными задачами. В настоящее время аналогичный способ применяется для дождевания.

### 19.9. Переохлаждение металлов

Известно, что крошечные капельки металла (диаметром от 1 до 100 мк) можно переохлаждать сильнее, чем большие массы жидкого металла.

Рассмотрим один из опытов. На пластинку из кварцевого или пирексового стекла помещали маленькие крупинки металла и нагревали их печью, состоящей из полоски платиновой или молибденовой жести, через которую пропускался электрический ток (рис. 19.12). Чтобы избежать окисления, пластинку и печку помещали либо в вакуум, либо в атмосферу гелия или водорода. Наблюдение производилось под микроскопом. Сначала крупинки металла нагревали, пока они не плавилась. За температуру плавления принимали ту температуру, при которой частицы, форма которых в твердом состоянии была неправильной, становились шарообразными.

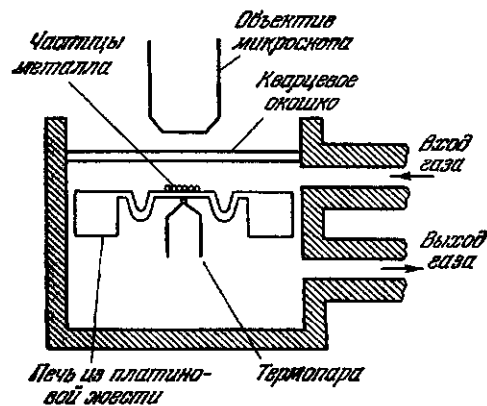


Рис. 19.12.

Затем капельки охлаждали, пока все они не закристаллизуются. Температура, при которой происходила кристаллизация, была ниже температуры плавления. Однако не все капельки переохлаждались одинаково: одни закристаллизовывались раньше, другие позже. Момент кристаллизации устанавливался по изменению вида поверхности: из зеркально гладкой в жидком состоянии она становилась бугорчатой и трещиноватой. Маленькие капельки металла переохлаждались больше, чем крупные. Это объясняется таким образом. Чем меньше капелька, тем меньше в ней примесей, которые могут служить центрами кристаллизации. Больше всего переохлаждаются те капельки, в которых примесей нет, т. е. те, которые кристаллизуются самопроизвольно. Объясним это.

Разобьем 1 см<sup>3</sup> жидкости на  $n$  одинаковых капелек. Тогда объем одной капельки будет равен  $v = 1/n$ . Допустим, что общее число активных (т. е. способных вызвать кристаллизацию) частиц примеси равно  $n_0$  и что все частицы имеют одинаковую активность. Если  $n_0 \gg n$ , то на одну капельку приходится несколько активных частиц. Если же  $n_0 \ll n$ , то во многих капельках не будет содержаться ни одной активной частицы. Эти капельки будут сильно переохлаждаться и кристаллизация их будет самопроизвольной.

На рис. 19.13, а иллюстрируется теоретическая зависимость переохлаждения от объема капельки. По оси абсцисс отложен  $\log v$ , а по оси ординат — переохлаждение. Линия  $ab$  отвечает самопроизвольной кристаллизации, а линия  $cd$  — кристаллизации на примесях. Граница между двумя типами кристаллизации лежит при  $n = n_0$ , т. е. когда на одну капельку приходится в среднем одна частица примеси.

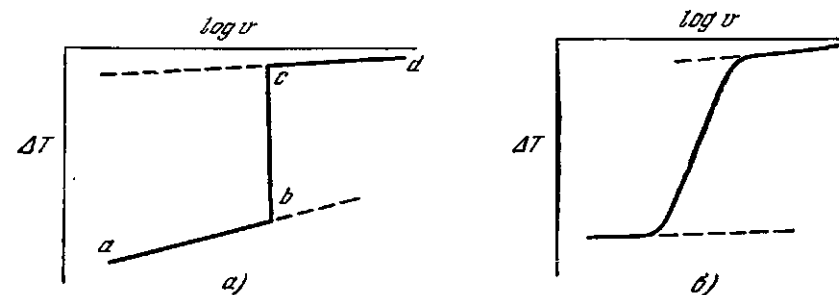


Рис. 19.13.

Экспериментальная кривая (рис. 19.13, б) зависимости переохлаждения от  $\log v$  отличается от теоретической тем, что здесь нет резкой границы между кристаллизацией самопроизвольной и кристаллизацией на примесях. Это объясняется тем, что частицы имеют разную активность.

В результате опытов с рядом металлов (Bi, Pb, Sb, Al, Ge, Ag, Au, Cu, Hg, Fe, Pd) было установлено, что максимальное переохлаждение почти для всех исследованных металлов кубической системы в среднем равно 0,18 доли абсолютной температуры плавления. Например, температура плавления серебра равна 1223,7° К, а максимальное переохлаждение серебра составляет 227°.

### 19.10. Зависимость переохлаждения от предшествующего перегрева

Для правильного определения границы переохлаждения надо убедиться в том, что зародыши кристаллов образуются самопроизвольно. Но как это сделать? Расплавим какое-нибудь кристаллическое вещество, нагреем образовавшуюся жидкость на несколько градусов выше точки плавления и, выдержав ее некоторое время при этой температуре, будем охлаждать, определяя, на сколько градусов ее можно переохлаждать. Нагревание жидкости выше точки плавления мы будем называть перегревом. Термин «перегрев» употребляется здесь в смысле, отличающемся от того, которым мы пользовались, изучая переход жидкости в пар (см. § 19.1).

Как показывают опыты, чем больше была перегрета жидкость и чем дольше она находилась в перегретом состоянии, тем большего переохлаждения можно достигнуть. Например, если перегреть сурьму на  $22^\circ \text{C}$ , ее переохлаждение в среднем составит  $11^\circ \text{C}$ . После перегрева на  $30^\circ \text{C}$  ее можно переохладить на  $45^\circ \text{C}$ . Но, начиная с некоторого перегрева, степень которого зависит от природы вещества, дальнейший перегрев степени переохлаждения не увеличивает.

На рис. 19.14 приведена типичная кривая зависимости переохлаждения от перегрева. По оси абсцисс отложен перегрев, а по оси ординат — переохлаждение. При перегреве большем, чем определяемом отрезком  $OA$  на рис. 19.14, переохлаждение от перегрева не зависит.

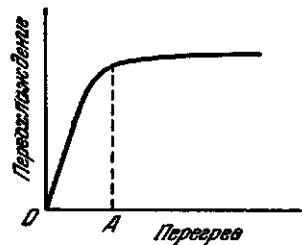


Рис. 19.14.

Ричардс (1938) первым предположил, что зависимость переохлаждения от перегрева обусловлена примесями, подтвердив это экспериментально примешиванием к расплавленной соли порошка посторонних веществ (древесного угля, кварца, стекла и т. п.). Оказалось, что

зависимость переохлаждения от перегрева наблюдается при всех этих примесях и связана с родом примеси: толченый кварц, например, действовал на кристаллизацию более активно, чем древесный уголь.

В. И. Данилов дальнейшими опытами подтвердил: зависимость переохлаждения от перегрева действительно обусловлена примесями. Один из образцов расплавленного висмута не давал никакой зависимости переохлаждения от перегрева: без всякого перегрева висмут переохлаждается на столько же градусов, как и при перегреве. Было сделано допущение, что это объясняется отсутствием примесей. После того, как к висмуту примешивали немного  $\text{WO}_3$  или  $\text{PbO}$ , возникла зависимость переохлаждения от перегрева. Однако достаточно было отфильтровать эти примеси, чтобы зависимость переохлаждения от перегрева исчезла. Неполное исчезновение этой зависимости объясняли тем, что мельчайшие частицы примеси не задерживались фильтром, а проходили через него.

Итак, мы приходим к следующим выводам.

1. Некоторые примеси уменьшают возможное переохлаждение.
2. Если сначала в достаточной мере перегреть расплавленное вещество, то можно достигнуть такого же переохлаждения, как и без примесей. Итак, перегрев делает примеси неактивными и действует на кристаллизацию таким же образом, как и отфильтрование примесей. Такой предварительный перегрев, который лишает примеси способности действовать как центры кристаллизации, называется *дезактивацией* примесей.

Для объяснения явлений активации примесей и их дезактивации Данилов выдвинул гипотезу молекулярного контакта.

Допустим, что в жидкости  $B$ , свободную от примесей и потому способную кристаллизоваться спонтанно, мы внесли частицы нерастворимой примеси  $A$  и, охлаждая жидкость, достигли такого же переохлаждения, как и при отсутствии примеси. Когда жидкость закристаллизуется, расплавим образовавшиеся кристаллы, следя за тем, чтобы не допустить большого перегрева. Если мы снова будем охлаждать эту жидкость, то нам уже не удастся достигнуть предыдущего переохлаждения. Это объясняется так. Когда кристаллизовалась жидкость  $B$ , молекулы ее размещались в некотором правильном порядке около молекул примеси  $A$ , и потому между двумя твердыми фазами  $B$  и  $A$  установился некоторый контактный слой с особой структурой. Допустим, что температура плавления этого слоя выше, чем у кристаллов  $B$ . Тогда если жидкость  $B$  не слишком перегреть, то переходный слой на частицах примеси не расплывется, и при охлаждении жидкости частицы примеси будут активными — они будут действовать как центры кристаллизации. Однако при достаточном перегреве молекулярный слой, образовавшийся на примеси, расплывется и примесь будет дезактивирована.

ВЗАИМНЫЕ ПЕРЕХОДЫ  
ГАЗ—КРИСТАЛЛ—ЖИДКОСТЬ  
И ЯВЛЕНИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ КРИСТАЛЛА

20.1. Испарение с поверхности кристалла

Рассмотрим один из опытов по определению скорости испарения с различных граней кристалла. Кристаллик серы помещен на покровном стеклышке микроскопа. Одна из граней кристаллика покрыта тонкой оловянной фольгой с таким вырезом, чтобы оставалась свободной поверхность площадью около  $3 \text{ м.м.}^2$ . Стеклышко с препаратом укреплено на нити, как это показано на рис. 20.1. При испарении в вакууме возникает вращающий момент. Измерив величину этого момента, можно вычислить скорость испарения. Опыт показывает, что испарение с разных граней серы происходит с неодинаковой скоростью. Это было доказано также для кристалликов нафталина.

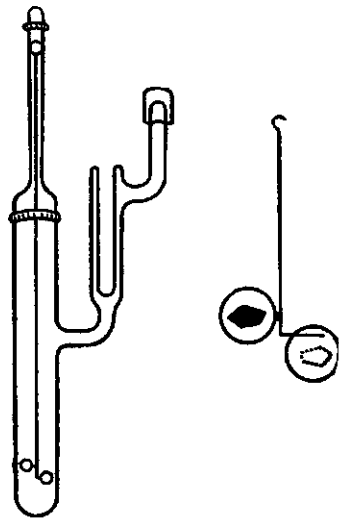


Рис. 20.1.

Рассмотрим такие вопросы.

1. Все ли молекулы, покидающие поверхность кристалла, обладают одинаковой скоростью?

2. По каким направлениям летят эти молекулы?

На первый вопрос дают ответ опыты с молекулярными пучками, которые мы уже рассматривали (§ 1.14): скорости молекул в молекулярном пучке распределяются по закону Максвелла.

На второй вопрос дает ответ опыт *Кнудсена*. Теоретической предпосылкой для этого опыта служит допущение, что молекулы испаряющегося вещества летят по всем направлениям, подобно молекулам газа, которые вылетают из отверстия в сосуде, когда размер отверстия мал по сравнению с длиной свободного пробега молекулы.

Математически это допущение выражается следующим законом косинуса, аналогичным закону Ламберта для света:

$$dn = \frac{n}{\pi} \cos \varphi d\theta ds, \quad (20.1)$$

где  $dn$  — число молекул, которые ежесекундно слетают с площади  $ds$  в направлении, образующем с нормалью к  $ds$  угол  $\varphi$ , в пределах пространственного угла  $d\theta$ , а  $n$  — общее число молекул, слетающих с площади  $ds$  за то же время.

Как видно из рис. 20.2,

$$d\theta = \frac{ds_1}{a^2} \cos \varphi.$$

Поэтому (20.1) можно переписать в виде

$$dn = \frac{n}{\pi a^2} \cos^2 \varphi ds ds_1.$$

Если теперь учесть, что

$$a = 2R \cos \varphi,$$

то мы получим

$$dn = \frac{ds_1}{4\pi R^2} n ds,$$

или

$$\frac{dn}{ds_1} = \frac{n}{4\pi R^2} ds.$$

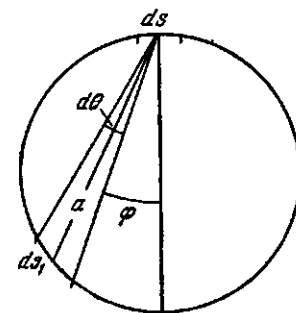


Рис. 20.2.

Итак, на единичную поверхность шара, часть которого составляет испускающая молекулы площадку, приходится одинаковое число молекул, т. е. по поверхности шара молекулы распределяются равномерно.

Это было доказано *Кнудсенom*. Кристаллик серы, серебра или сульфида аммония закрепляют таким образом, чтобы его поверхность совпала с поверхностью шарового сосуда (рис. 20.3). Шар охлаждают жидким воздухом. При нагревании кристаллика происходит испарение, причем молекулы, отрывающиеся от кристаллика, распределяются равномерно по поверхности шара.

Как же происходит процесс испарения?

Согласно теории Фольмера и Странского, этот процесс протекает ступенчатым образом. На рис. 20.4 показана поверхность кубического кристалла. Атомы кристалла изображены в виде кубиков. Некоторые из них занумерованы, чтобы отметить особенности их положения в кристалле и зависящую от этого энергию связи в кристалле. Допустим, что энергия связи атома (кубика) с ближайшими соседями, центры которых находятся на расстоянии, равном ребру кубика  $a$ , равна  $\varphi_1$ . Тогда энергия связи  $\varphi_2$  с атомом, центр которого находится на расстоянии  $a\sqrt{2}$  от данного, будет меньше, а именно, около 0,1  $\varphi$ .

Атом 1 (рис. 20.4) имеет четыре соседа на расстоянии  $a$  и четыре соседа на расстоянии  $a\sqrt{2}$ ; атом 2 имеет три соседа на



Рис. 20.3.

расстоянии  $a$  и три соседа на расстоянии  $a\sqrt{2}$ . Кратко это записываем так: (4; 4) и (3; 3). При таком обозначении числа соседних атомов запишутся следующим образом:

Номер атома . . .	1	2	3	4	5	6	7	1/2
Число соседних атомов . . . . .	(4; 4)	(3; 3)	(5; 8)	(1; 3)	(1; 2)	(2; 6)	(1; 4)	(3; 6)

Энергия связи атома 1 равна  $4\phi_1 + 4\phi_2$ ; у атома 2 она составит  $3\phi_1 + 3\phi_2$  и т. д. Прочнее всех будет связан атом 3, а слабее всех атомы 4 и 5.

Обозначение 1/2 означает, что числа соседей в первой и второй координационных сферах (3; 6) вдвое меньше числа соседей у каждого из атомов внутри кристалла.

Теперь можно сказать, что наименее вероятной схемой испарения с поверхности кристалла является следующая: атом из положения 1/2 переходит в положение 6, оттуда в положение 7, а затем отрывается от кристалла.

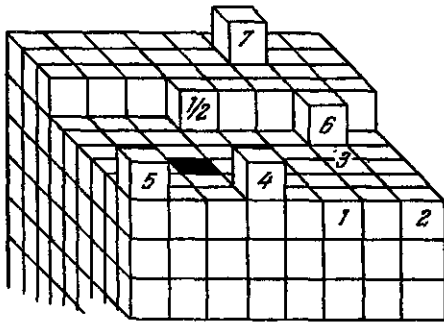


Рис. 20.4.

**20.2. Рост кристаллов в паре или растворе**

Коссель и независимо от него И. Странский предложили рассматривать процесс кристаллизации как процесс последовательного присоединения строительных частиц к грани растущего кристалла. При этом равновесие кристалла с жидкостью рассматривается

как равновесие динамическое: число частиц, ежесекундно отрывающихся от поверхности кристалла, равно числу частиц, присоединяющихся к нему за то же время. Если же кристалл растет или, наоборот, разрушается, то это еще не значит, что происходит только присоединение частиц или соответственно только их отделение. В этих случаях один из процессов просто преобладает над другим: присоединение—при росте, отделение—при разрушении.

Число частиц, ежесекундно отрывающихся от кристалла, должно зависеть от того, насколько прочно каждая частица связана с кри-

сталлом. Для наглядности представим себе кристалл кубической формы, на ребре которого укладывается  $n$  частиц, которые также имеют форму куба. Найдем, какую работу надо совершить, чтобы удалить с поверхности кристалла первый слой частиц, отрывая от него по одной частице (рис. 20.5).

При решении этой задачи надо иметь в виду, что не все частицы одинаково прочно связаны с кристаллом, так как частица удерживается на кристалле тем большей силой, чем больше число граней, которыми она соприкасается с другими частицами. Обозначим  $\phi$  работу отделения двух соприкасающихся частиц. Тогда работа отделения частицы, которая соприкасается двумя гранями с другими частицами, будет равна  $2\phi$ , тремя— $3\phi$  и т. д.

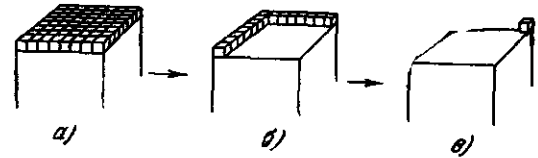


Рис. 20.5.

Станем отрывать одну частицу за другой по рядам справа налево, оставляя в каждом ряду последнюю частицу, пока на поверхности кристалла не останутся частицы, размещенные, как это показано на рис. 20.5,б. Всякая оторванная частица была связана с тремя другими частицами. Поэтому работа отрыва каждой такой частицы равна  $3\phi$ . Общее их число равно  $(n-1)^2$ , где  $n$ —число частиц, укладываемых на ребре куба. Потому работа отрыва всех этих частиц выразится произведением

$$3\phi(n-1)^2.$$

Станем далее отрывать по одной частице от размещения, показанного на рис. 20.5,б. Для отрыва каждой из них потребуются работа  $2\phi$ , а общее число таких частиц равно  $2(n-1)$ . Работа их отделения составит  $2\phi \cdot 2(n-1)$ . Работа отделения оставшейся частицы (рис. 20.5,в) равна  $\phi$ , так как эта частица соприкасается только с одной частицей нижнего слоя.

Найдем теперь среднюю работу отрыва одной частицы в виде

$$\bar{\phi} = \frac{(n-1)^2 3\phi + 2(n-1) 2\phi + \phi}{n^2} = 3\phi - \frac{2}{n}\phi.$$

Как видим, средняя работа отрыва частицы от поверхности кристалла тем больше, чем больше число частиц, укладываемых на ребре кристалла. Больше всего эта работа для кристалла бесконечных размеров, а именно, при  $n \rightarrow \infty$ ; следовательно,

$$\bar{\phi}_\infty = 3\phi,$$

где  $\bar{\varphi}_\infty$  — средняя работа отрыва от бесконечно крупного кристалла.

Средняя работа отрыва частицы от поверхностного слоя кристалла, очевидно, может служить мерой связи частицы с кристаллом. Чем больше  $\varphi_\infty$ , тем прочнее частицы связаны с кристаллом.

Я. И. Френкель так описывал процесс роста кристалла из пара. Есть кристаллик с гладкими гранями. Вокруг него движутся строительные частицы. Некоторые из них попадают на поверхность кристалла и некоторое время блуждают по ней. При случайных встречах частицы объединяются друг с другом в группы — «колонии» по 2, по 3 или по 4 и т. д. Одиночные частицы слабее всех других связаны с кристаллом — «подложкой»; энергия связи этих частиц равна  $\varphi$ . Частицы, входящие в состав колонии, тем прочнее связаны с подложкой, чем больше частиц в колонии. Для них средняя работа отрыва равна  $\bar{\varphi} = 3\varphi - \frac{2}{n}\varphi$ . Но и колонии рано или поздно разрушаются, если не достигнут некоторого критического размера, при котором колония становится двумерным зародышем. Тогда происходит быстрая застройка всей грани — отложение целого слоя по способу, который можно уподобить писанию книги, т. е. последовательному написанию новых букв в каждой строке, новых строк на каждой странице и переходу к следующей странице после заполнения предыдущей. Перед наложением каждого нового слоя в строительстве кристалла происходит некоторая задержка — пауза. Она длится до тех пор, пока в результате случайных встреч частиц, присоединяющихся к кристаллу, не образуются ростоспособные двумерные зародыши-колонии. Таким образом, рост кристалла есть прерывистый процесс.

Эти представления о росте кристаллов надо расширить и дополнить в двух отношениях.

1. Представлению о процессе кристаллизации как о процессе, аналогичном писанию книги, присущ большой недостаток, ибо при написании книги буквы сразу становятся на свое место, а при кристаллизации строительные частицы садятся на поверхность кристалла где попало, блуждают по его поверхности, как молекулы газа с двумя степенями свободы поступательного движения, испаряются, снова садятся на поверхность, присоединяются к колониям частиц, отделяются от них и т. д., пока не попадут в соответствующую позицию (маленький кубик на рис. 20.6), где прочно закрепляются.

2. При написании книги новая страница не начинается, пока не будет закончена предыдущая. Применительно к росту кристаллов это означало бы, что новый слой не откладывается, пока не застроится предыдущий. В действительности же кристалл строится одновременно на нескольких поверхностях или террасах. Еще не

окончена постройка первой террасы, как начинается постройка второй, третьей и т. д. Поэтому поверхность кристалла не является зеркально гладкой, а обладает некоторой естественной шероховатостью, хотя и настолько малой, что ее не видно в микроскоп.

Итак, перед тем как стать на нужное место в растущем кристалле, каждая частица проходит через три стадии: 1) трехмерный газ (частица еще не осела на поверхности кристалла), 2) двумерный газ (частица блуждает по поверхности кристалла), 3) линейный газ (частица скользит вдоль края ступеньки).

Если бы рост кристаллов происходил только путем наложения одного слоя на другой, то скорость их роста была бы малой из-за малой вероятности осаждения атома на вполне застроенной грани. Кроме того, для образования двумерных кристаллических зародышей из пара или раствора необходимо было бы пересыщение от 25 до 50%. Но в 1931 году Фольмер наблюдал рост кристаллов

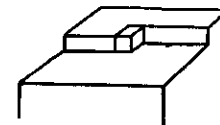


Рис. 20.6

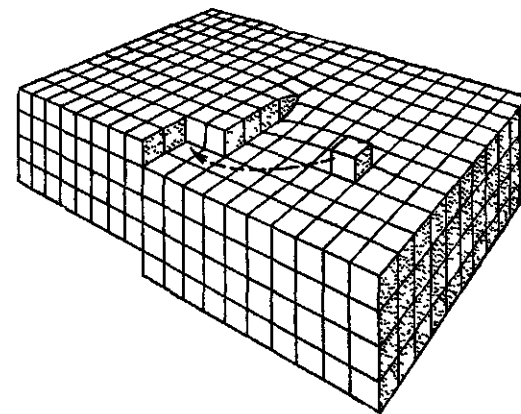


Рис. 20.7.

иода всего при 1%-ном пересыщении, причем скорость роста в  $10^4$  раз превосходила теоретическую. Чем же объяснить столь поразительное расхождение теории с опытом? Оказывается, что данные опыта можно согласовать с теорией, если учесть роль винтовых дислокаций в процессе роста кристаллов.

На рис. 20.7 схематически изображена поверхность кристалла с винтовой дислокацией. Атомы из пара или раствора садятся на поверхность, доходят, двигаясь по ней, до указанной на рисунке полоски и там прочно закрепляются. Чем больше атомов присоединяется к этой полоске, тем больше она изгибается и закручивается,

Вблизи винтовой оси дислокации для полного оборота нужно меньше атомов. Поэтому центральная часть закручивается быстрее, благодаря чему образуется башенка (рис. 20.8), растущая и вверх и в стороны. Последовательные стадии роста кристалла показаны на рис. 20.9.



Рис. 20.8.

Теперь понятно, почему спиральный рост кристалла происходит быстрее и почему для роста не требуется пересыщения. Основное, что задерживает послойный, или пластинчатый, рост кристалла, — это процесс образования двумерных зародышей: он не возможен без достаточного пересыщения, а пока образуется зародыш, уходит не мало времени. Но при спиральном росте зародыши не нужны. В этом случае всегда есть места, к которым атомы присоединяются и где они прочно закрепляются.

Экспериментально спиральный рост кристаллов впервые наблюдался в 1950 году на бериллии, а затем на многих органических и неорганических кристаллах (фенантрене, карбиде кремния, графите, карборунде, золоте, серебре, магнии, кадмии, титане и т. д.).

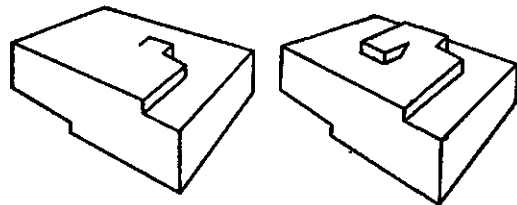


Рис. 20.9.

Наблюдение за спиральным ростом кристаллов производят с помощью электронного, интерференционного или фазоконтрастного микроскопа. Оказалось, что высота ступеньки винтовой спирали растущего кристалла зависит от природы вещества и условий роста. Так, для магния и кадмия высота ступеньки равна нескольким ангстремам, а для золота и платины она составляет от 100 до 1000 Å. Надо, однако, заметить, что кристаллы не всегда растут по спиральям. Например, при кристаллизации кадмия из пара наблюдается пластинчатый рост.

### 20.3. Кристаллизация из расплава

Механизм кристаллизации из расплава отличается от механизма кристаллизации из раствора или из пара.

Рассмотрим опыты по кристаллизации расплавов металлов (алюминия, свинца, цинка). Производились наблюдения за тем, как при росте кристалла изменяется структура его поверхности. Изучались поверхности, образующие угол  $14-16^\circ$  с кристаллографическими плоскостями (111) и (001). Если эти поверхности рассматривать в микроскоп, то можно отчетливо видеть ступеньки. Высота ступенек не достигает  $0,01 \text{ м.м.}$ , а их ширина изменяется в пределах от  $0,001$  до  $0,01 \text{ м.м.}$  Схематически ступеньки изображены на рис. 20.10. Если кристалл с такой ступенчатой поверхностью растет в расплаве, то, как показывают наблюдения, положения ступенек изменяются. Отсюда делается вывод, что кристаллизация состоит в присоединении атомов к ступенькам. Скорость перемещения ступеньки зависит от скорости отвода теплоты, выделяющейся при кристаллизации. Если теплоотвода нет, то температура настолько повышается, что твердая и жидкая фазы находятся в равновесии, из-за чего кристаллизация задерживается. Поэтому более удаленные друг от друга ступеньки растут быстрее, чем менее удаленные. На схематическом рис. 20.10 ступеньки *B* и *C* перемещаются медленнее, чем *A* и *D*. Это приводит к образованию узких ступенек *BC*, *CD* (рис. 20.10, б), ширина которых уменьшается еще медленнее, чем ширина террас *AB* и *DE*. Таким образом, если вначале имеется набор ступенек различной ширины, то при росте кристалла из расплава

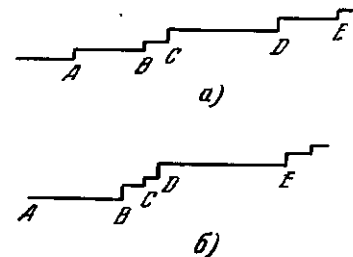


Рис. 20.10.



Рис. 20.11.

образуются террасы, отделенные друг от друга лестницами с узкими ступеньками. Такая структура видна в микроскоп. Таким образом, при росте кристалла из расплава образование двумерных зародышей необязательно. Однако при достаточном переохлаждении кристалл растет из расплава не только путем присоединения атомов к ступенькам и перемещения этих ступенек вдоль поверхности кристалла, но и путем зародышеобразования. Вероятность образования двумерных зародышей на широких площадках больше, чем на узких.

При этом наиболее вероятными местами образования зародышей являются середины широких ступенек, например, между  $C$  и  $D$  на рис. 20.10,  $a$ , так как они более всего удалены от краев ступенек, где происходит выделение теплоты при кристаллизации. Следовательно, когда  $CD$  уменьшается, а  $DE$  увеличивается, на  $DE$  может возникнуть зародыш, кладущий начало росту нового слоя. Тогда  $E$  приблизится к  $D$ , т. е. ступеньки станут более узкими. Так процесс кристаллизации может протекать на выпуклых поверхностях (рис 20.11), а если в металле имеются примеси, то возникнет ячеистая структура, так как примеси будут спихиваться растущими навстречу друг другу ступеньками в углубления, где ступеньки встречаются (рис. 20.11).

#### 20.4. Кристаллизация самопроизвольная и на примесях

Рассмотрим, как происходит кристаллизация жидкости, если в ней еще нет кристаллика-зародыша. Подобно тому, как при конденсации пара необходимо предварительное его переохлаждение, чтобы создать возможность образования капли-зародыша, так и при кристаллизации требуется переохлаждение, чтобы образовались зародышевые ростоспособные кристаллики. Поэтому вопрос о том, как начинается кристаллизация, надо рассматривать в связи с вопросом о переохлаждении жидкости.

Некоторые вещества легко переохлаждаются. Чем больше степень переохлаждения, тем дольше вещество может находиться в переохлажденном состоянии. Но рано или поздно кристаллизация должна произойти, если температура не достигла уровня, при котором жидкая и твердая фазы способны находиться в равновесии. Эта кристаллизация происходит в результате флюктуации плотности жидкости, приводящей к образованию зародышей твердой фазы. Подобная кристаллизация называется самопроизвольной, или спонтанной.

Иногда спонтанная кристаллизация не начинается даже при большом переохлаждении. Однако достаточно внести в переохлажденную жидкость кристаллик либо того же вещества, либо же другого, изоморфного с ним, т. е. обладающего родственной структурой, вещества, чтобы сразу же началась кристаллизация. Этот кристаллик иногда называют затравкой.

Часто кристаллизация вызывается наличием в жидкости посторонних твердых веществ. Такая кристаллизация называется кристаллизацией на примесях. Влияние примесей на кристаллизацию столь велико, а очистить вещество от примесей столь трудно, что возможность самопроизвольной кристаллизации берется некоторыми исследователями под сомнение. Однако существование самопро-

извольной кристаллизации можно считать доказанным опытами В. И. Данилова.

При кристаллизации на нерастворимых примесях различают два случая: 1) на изоморфной примеси, 2) на активированной примеси.

1. При наличии в жидкости примеси, изоморфной с кристалликами данной жидкости, для кристаллизации требуется незначительное переохлаждение, так как в этом случае примесь представляет собой хорошо смачивающуюся жидкостью подложку, благодаря чему, как известно, работа образования зародыша уменьшается.

2. Неизоморфная нерастворимая примесь обычно уменьшает переохлаждение жидкости только в том случае, когда эта жидкость находится в тесном контакте с кристаллами затвердевающей жидкости. Если же такого контакта нет, то неизоморфная нерастворимая примесь на переохлаждение не влияет (§ 19. 10).

Влияние растворимой примеси обусловлено тем, что оно изменяет поверхностное натяжение на границе между образовавшимся кристалликом и жидкостью. От этого обычно уменьшается работа образования зародыша, а вместе с тем и возможная степень переохлаждения: например, ртуть, очищенная от примесей, переохлаждается на  $20—25^{\circ}\text{C}$ , а при наличии примесей в количестве до  $0,1\%$  она переохлаждается уже только на  $7—9^{\circ}\text{C}$ .

#### 20.5. Скорость образования центров кристаллизации и скорость роста кристалла

Характеристиками вещества, которое кристаллизуется самопроизвольно, являются скорость образования центров кристаллизации и скорость роста кристаллов.

Линейной скоростью роста кристаллов называется скорость перемещения границы между расплавом и затвердевающей поликристаллической массой.

Скоростью образования центров кристаллизации называется число центров кристаллизации, ежесекундно возникающих в единичном объеме расплава.

Рассмотрим методы измерения этих величин.

Тамман предложил такой метод измерения линейной скорости кристаллизации. Исследуемую соль расплавляют в изогнутой трубке, немного переохлаждают и помещают в водяной термостат для поддержания постоянства температуры. Если в одно колено бросить кристаллик, то начнется кристаллизация. Зная длину трубки и измерив время, в течение которого все вещество закристаллизуется, можно вычислить линейную скорость кристаллизации.

Опыты Таммана показали, что для исследовавшихся им веществ скорость роста при температуре плавления равна нулю, затем она сначала с увеличением степени переохлаждения становится все



больше и, достигнув максимума, постепенно убывает до нуля. Типичная кривая зависимости скорости роста от степени переохлаждения иллюстрируется на рис. 20. 12 (кривая 1).

Для измерения скорости образования числа центров кристаллизации Тамман предложил следующий метод.

Исследуемое вещество расплавляют в пробирке, быстро охлаждают его до температуры на несколько градусов ниже точки плавления и, выдержав при этой температуре некоторое время, переносят пробирку в термостат с температурой, близкой к температуре плавления. При этой температуре новые центры кристаллизации не образуются, а те, что возникли в переохлажденном состоянии и были настолько малы, что оставались невидимыми, вырастают до видимых размеров, после чего в про-

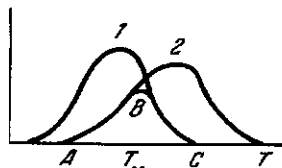


Рис. 20.12.

зрачной жидкости их легко пересчитать. Этот способ делать заметными центры кристаллизации получил название проявления центров, по аналогии с фотографическим проявлением невидимого изображения на фотопленке.

Произведя многократно подобные опыты при разных степенях переохлаждения, их результаты изображают графически, откладывая по оси абсцисс температуру, а по оси ординат число центров, которые возникают при разных степенях переохлаждения за одинаковое время. В результате получается так называемая таммановская кривая (кривая 2 на рис. 20. 12).

Существенной особенностью таммановской кривой является наличие максимума и асимптотическое приближение нисходящей ветви к оси температур.

Как видно из рис. 20. 12, при отсутствии переохлаждения, т.е. при температуре плавления, скорость образования центров кристаллизации равна нулю, затем она с ростом переохлаждения становится все больше и, достигнув максимума при определенной степени переохлаждения, начинает убывать. Точка A на рис. 20. 12 определяет степень переохлаждения, при которой самопроизвольная кристаллизация жидкости невозможна, а вещество затвердевает в стеклообразную аморфную массу.

Итак, для веществ, которые имеют таммановскую кривую зависимости числа центров от переохлаждения, нет границы переохлаждения.

Максимум на таммановской кривой и постепенное уменьшение числа центров кристаллизации за максимумом объясняется тем, что по мере увеличения степени переохлаждения жидкость становится все более вязкой. Подобная вязкость настолько затрудняет перемещение молекул в жидкости, что зародышевые кристаллики не

образуются, несмотря даже на то, что при большом переохлаждении для образования зародыша требуется мало молекул.

Свойство вещества кристаллизоваться характеризуется обеими кривыми: кривой скорости образования числа центров (ЧЦ) и кривой скорости роста (СР). Особенно важное значение при этом имеет взаимное положение максимумов на этих кривых (рис. 20. 12). Чем выше эти максимумы, тем больше способность вещества к кристаллизации. Наиболее благоприятные условия для начала кристаллизации возникают при совпадении кривых СР и ЧЦ.

Из кривых СР и ЧЦ целесообразно образовать единую кривую ABC (рис. 20. 12) и считать ее основной характеристикой способности вещества к кристаллизации. Наиболее благоприятной температурой для кристаллизации является температура, которая отвечает максимуму  $T_m$ . Эта температура гораздо ниже точки плавления  $T_{пл}$ . Отсюда следует, что для начала кристаллизации необходимо переохлаждение.

Метод Таммана очень прост и нагляден, но применим только к веществам, прозрачным в жидком состоянии. Кроме того, пользуясь этим методом, мы должны допустить, что в процессе охлаждения и последующего нагревания новые центры кристаллизации не образуются. Такое допущение приемлемо только для тех веществ, для которых скорость образования центров кристаллизации в переохлажденном состоянии достаточно велика, а скорость роста этих

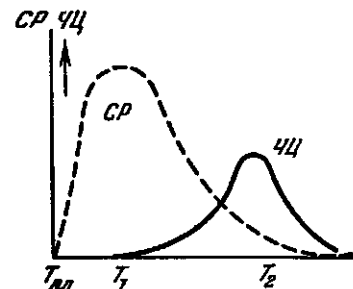


Рис. 20.13.

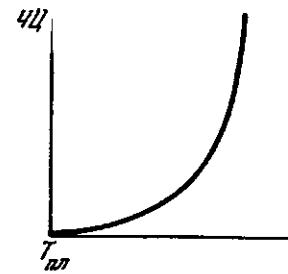


Рис. 20.14.

кристалликов очень мала, тогда как при температуре, близкой к точке кристаллизации, наоборот, скорость образования центров кристаллизации практически равна нулю, а скорость роста велика. Этим требованиям удовлетворяют главным образом органические вещества, например пиперин. Для этих веществ кривые СР и ЧЦ располагаются, как на рис. 20.13.

Для определения числа центров кристаллизации в металлах некоторые исследователи пользовались таким методом.

Ряд пробирок с расплавленным металлом переохлаждают на несколько градусов и выдерживают при этой температуре некоторое время. За время выдержки металл кристаллизуется в нескольких пробирках, но не во всех. Процентная доля пробирок, в которых металл закристаллизовался, может служить мерой скорости образования числа центров кристаллизации.

Таким способом было установлено, что для металлов зависимость числа центров от переохлаждения изображается кривой, отличающейся от таммановской. Вместо кривой с максимумом получается монотонное возрастание (рис. 20.14). Значит, металлы, в противоположность исследованным Тамманом органическим веществам, имеют границу переохлаждения.

Металлы не удается переохладить настолько, чтобы перевести их в стеклообразное состояние. Но есть вещества, которые легко получить в стеклообразном состоянии. Рассмотрим условия, которые этому благоприятствуют.

Из рис. 20.13 видно, что при температуре  $T_1$ , когда скорость роста кристаллов максимальна, число центров кристаллизации, ежесекундно возникающих в расплаве, очень мало. Максимальное число центров кристаллизации образуется при температуре  $T_2$ . Но скорость роста при этой температуре очень мала. Как отсюда следует, если охлаждение производить столь быстро, чтобы «проскочить опасный» интервал температур  $T_1—T_2$ , то кристаллизации не произойдет, так как ниже температуры  $T_2$  и скорость образования центров кристаллизации, и скорость роста кристаллов становятся малыми. Поэтому жидкость удается

переохладить до стеклообразного состояния. Но если кривые ЧЦ и СР имеют вид, представленный на рис. 20.15, то переохладить жидкость и застекловать ее нельзя.

## 20.6. Признаки спонтанной кристаллизации. Классификация жидкостей по их способности к переохлаждению

В жидкостях обычно имеются трудно отделимые посторонние примеси. Поэтому не всегда можно быть уверенным в том, что кристаллизация жидкости происходит спонтанно, а не на примесях. В. И. Данилов первым четко сформулировал те признаки, которыми спонтанная кристаллизация отличается от кристаллизации на примесях.

1. Данное вещество без примесей всегда переохлаждается до одной и той же температуры и имеет одну и ту же скорость кристаллизации при этой температуре.

2. Скорость спонтанного образования центров кристаллизации не зависит от продолжительности выдержки при том переохлаждении, при котором определяется число центров.

3. Если кристаллизация спонтанная, то степень переохлаждения не зависит от степени перегрева.

Он предложил следующую классификацию веществ по их способности переохлаждаться.

1. К классу веществ, способных кристаллизоваться спонтанно, относятся все металлы и многие органические жидкости, например ортохлорнитробензол. Перевести эти вещества в стеклообразное состояние не удастся.

2. К классу веществ, которые кристаллизуются спонтанно при малых переохлаждениях и переходят в стеклообразное состояние при больших скоростях охлаждения, относятся пиперин и другие органические вещества.

3. К классу веществ, которые спонтанно не кристаллизуются, принадлежат салол, бензофенон, салипирин и некоторые другие органические вещества. После отделения примесей и их дезактивации эти вещества не удается закристаллизовать ни при каком переохлаждении, а при сильном переохлаждении они просто переходят в стеклообразное состояние.

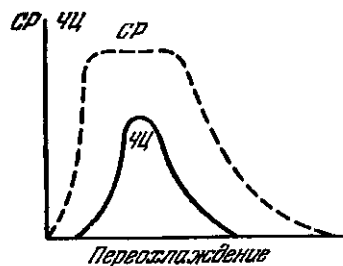


Рис. 20.15.

## АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Абсолютная температура см. температура абсолютная  
 Абстракция в молекулярной физике 13, 161  
 Авенариус М. П. 416  
 Авогадро закон 24  
 — число 25, 40, 52, 88, 363  
 Адгезия 385  
 Аддитивность 214  
 Адиабата 117  
 Амага́ Е. 216  
 Аморфность твердых тел 347  
 Анализ кристаллохимический 252  
 Анизотропия 251, 282  
 Атмосфера физическая 21  
 Атомизм 55  
 Атомы межузельные 287, 289  
 — чужеродные 289
- Бар 21  
 Бачинский А. И. 362, 432  
 Бачинского формула для зависимости вязкости жидкости от температуры 362, 432, 433  
 Белов Н. В. 278  
 Бернулли Даниил 126, 227  
 Блоки в кристаллах 294  
 Бойля температура 22, 428  
 Бойля — Мариотта закон 21, 23  
 — изотерма 21  
 Больцман Людвиг 13, 183, 188, 228  
 Больцмана закон распределения частиц по энергиям в поле тяготения 56  
 — постоянная 25  
 — формула 184  
 Борн Макс 71, 330  
 Борна опыт по определению числа столкновений молекул 71
- Бошкович Р. 219  
 Бравэ решетки 255, 263  
 Бриллюэн Л. 363  
 Броун Р. 40  
 Броуновское движение см. движение броуновское  
 Брэгг У. 278  
 Брэгга — Ная — Ломера модель краевой дислокации 291, 316  
 Бюргерса вектор 291  
 — контур 291
- Вавилов С. И. 41, 250  
 Вакансии 287  
 Вакуум 102  
 Ван дер Ваальс Я 225, 228  
 Ван дер Ваальса изотермы 233, 447  
 — — — уравнение 228, 427  
 Ван Марум М. 216  
 Вейнберг Б. П. 309  
 Вектор Бюргерса 291  
 Векторы трансляций основных 255  
 Величина средняя 30  
 Вероятность математическая 28  
 — термодинамическая 184  
 Вириал действующих сил 67  
 Вторжение одной фазы в область существования другой 434—437  
 Вульф Г. В 394  
 Вязкость газов (кинематическая и динамическая) 76—79
- Газ идеальный 20—67  
 Газы реальные 216—250  
 Гальтона доска 31  
 Гаусса (кривая) функция 33  
 Гей-Люссак Ж. 24  
 Гей-Люссака закон 24  
 Герц Г. 402
- Герца — Кнудсена формула скорости испарения жидкости 402  
 Гиббс Д. 44, 192  
 Гиббса функция 196, 206, 394  
 Гиббса — Кюри — Вульфа принцип минимальности свободной поверхностной энергии 392, 394  
 Гилман 393  
 Гипотеза молекулярного контакта 457  
 Гистерезис плотности жидкости 426  
 Голик А. З. 424, 429  
 Градиент концентрации 81  
 — скорости 79  
 — температуры 75  
 Громека И. С. 390  
 Группа точечная 262  
 Грю К. 99  
 Гуи Б. 41, 424  
 Гука закон 304, 307
- Давидов А. Ю. 390  
 Давление 20  
 — когеанонное 227  
 — насыщенного пара 397  
 Дальтона закон для смеси газов 25  
 Данилов В. И. 347, 456, 465, 467, 470  
 Движение броуновское 40, 353  
 Дебай П. 16, 330, 346  
 Дебая закон кубов 333  
 — и Борна теория теплоемкости твердых тел 330  
 — температура 332  
 — функция 332  
 Дезактивация примесей 456  
 Дерягина Б. В. 386, 387, 391  
 Дерягина и Ребиндера опыты по определению величины расклинивающего давления жидкости 390  
 Дефекты линейные 290  
 — точечные 287  
 Деформация твердых тел 304—320  
 — пластическая 304, 307  
 — сдвиговая 308  
 — упругая 304—307  
 Джоуль Д. 126, 240, 241, 243  
 Джоуль (единица измерения) 127  
 Джоуля опыт и прибор 240  
 Джоуля — Томсона опыт 244  
 — эффект 429  
 Дислокаций взаимодействие 319  
 Дислокация винтовая 291  
 — краевая 290
- Дисперсия скорости звука в газах 149, 151  
 Диффузии энергия активации 298  
 Диффузия в металлах 295—303  
 — кольцевая 296  
 — концентрационная 80, 89  
 — по вакансиям 295  
 — — межузлиям 295  
 — поверхностная 302  
 — термическая 95  
 Длина свободного пробега молекул 68, 70, 105  
 «Дрейф» вакансий 295  
 Дросселирование 243  
 Дьюар 103  
 Дюлонг П. 321  
 Дюлонга и Пти закон 321  
 Дюпре уравнение для работы адгезии 386  
 Дюпре — Юнга уравнение 386
- Жидкости модель 338  
 — молекулярно-кинетическая характеристика 346  
 — неньютоновские 363  
 — ньютоновские 364  
 — тиксотропные 365  
 — упруговязкие 365  
 Жюрена закон о столбе жидкости в капиллярной трубке 390
- Закалка 349  
 Закон «равнораспределения» 134  
 — соответственных состояний 427  
 — сохранения и превращения энергии 187  
 — статистический 12, 13, 31, 34, 49  
 Зародышеобразование 439  
 Затравка 466
- Иббс Т. 99  
 Изобара 116  
 Изотерма 21, 115, 124  
 — Амага́ 216  
 — Бойля — Мариотта 21  
 Изотропность 283  
 Изохора 115  
 Ильин Б. В. 46  
 Инверсия эффекта Джоуля — Томсона 246  
 Индексы кристаллографических плоскостей 263  
 — направлений в кристалле 263

Иоффе А. Ф. 393  
 Испарение жидкости 401  
 — с поверхности кристалла 458  
 Испарения теплота 396  
 Источник Франка — Рида 317

Каньяр де ля Тур Ш. 415  
 Капилляр и молекулярное перетекание газа через него 110  
 Капиллярность 389, 446  
 Каплеобразование 437  
 Капли критический размер 438  
 Капплера опыт по наблюдению броуновского движения зеркала 43  
 Карно Сади 158, 162  
 — теорема 165  
 — цикл 162—165  
 Квадрат мнемонический 198  
 Квазистатичность 118  
 Кеезом В. 222  
 Кеезома силы 221  
 Кельвина — Планка формулировка второго начала 156  
 Кипение 448—451  
 — абсолютное 415  
 — переходное 448  
 — пленочное 449  
 — пузырчатое 449  
 Киркендала эффект 301  
 Кирхгоф Г. 155  
 Китайгородский А. И. 278  
 Клапейрона — Клаузиуса уравнение 190, 207, 409, 411  
 Клайперона — Менделеева уравнение 23  
 Классификация термодинамических процессов 116  
 Клаузиус Р. 13, 67, 128, 186  
 Клаузиуса неравенство 177  
 — теорема 168, 170  
 — — вириала 67  
 — уравнение 64  
 — — основное 61  
 — формула для числа столкновений молекул, прошедших данное расстояние без столкновений 71  
 Клаузиуса — Максвелла формула для числа столкновений молекул газа 69  
 Клузиус К. 99, 101  
 Кнезера эффект 151  
 Кнудсен М. 105, 107, 402, 459  
 Кнудсена манометр абсолютный 108

Кнудсена опыт 402, 458, 459  
 — эффект 108  
 Когезия 385—389  
 Колмогоров А. Н. 42  
 Колонка термодиффузионная 101  
 Конвекция 73  
 Конденсация капиллярная 446  
 Kontakта молекулярная гипотеза 457  
 Коссель В. 460  
 Коши теорема 194, 196  
 Коэффициент вязкости динамической 77  
 — — кинематической 79  
 — — давления температурный 211  
 — Джоуля 237  
 — Джоуля — Томсона 243—249  
 — диффузии и самодиффузии 81, 87  
 — — — — в жидкостях 353  
 — — — — в твердых телах 299  
 — — концентрационной 94  
 — натяжения поверхностного 379, 431  
 — поглощения звука в газах 155  
 — полезного действия машины Карно с идеальным газом 164  
 — — — — тепловой машины (термодинамический) 157  
 — сжимаемости адиабатический 212  
 — — изотермический 212  
 — — изохорический 212  
 — теплопроводности газа 86  
 Кристаллизации центры 467  
 Кристаллизация из расплава 465  
 — на примесях 466  
 — спонтанная 466, 470  
 Кристаллов морфология 253  
 Кристаллы атомные 271  
 — ионные 271  
 — молекулярные 272  
 — с ковалентными связями 309  
 Кротова Н. А. 387  
 Крукса радиометр 112  
 Курдюмов Г. В. 281  
 Кюри точка 413

Лапласа формула для когезионного давления, обусловленного кривизной поверхности 388  
 — — — скорости звука в газах 149, 388  
 Лапласа — Больцмана формула для распределения молекул по высоте в однородном поле тяготения 49

Лебедев П. Н. 112  
 Левитская М. А. 393  
 Лежандра преобразование 195—197  
 Ленгмюр 453  
 Ленгмюра и Шефера опыты по искусственному дождеванию 453  
 Леонтович М. А. 42, 155  
 Линия дислокации 290  
 Ломера — Брэгга модель строения кристаллов 16  
 Ломоносов М. В. 126, 216, 252, 451  
 Лондона силы 223  
 Лоренц 149  
 Лошмидта число 11  
 Лукирский П. И. 252  
 Лучеиспускание 73

Майер Д. 426  
 — Роберт 126  
 Майера уравнение 137  
 Максвелл Джеймс 13, 34, 84, 90, 366  
 Максвелла закон распределения молекул по скоростям 33  
 — уравнения 194—197, 366  
 Макрораспределение 179  
 Мандельштам Л. И. 155  
 Масса приведенная 93  
 Машины тепловые и холодильные 156—160  
 Менделеев Д. И. 216, 415, 426  
 Металлы 271  
 Метастабильность 434, 440  
 Метод измерения коэффициента Джоуля изотермический 242  
 — — — — по исчезновению мениска 419  
 — — — — Надеждину 421  
 — «нулевой ползучести» 393  
 — статистический 12  
 — термодинамический 17  
 — циклов 191  
 Микрораспределение 179  
 Миллера индексы 264  
 — и Куша опыт по определению распределения скоростей молекул газа 60  
 Минералы гидрофильные и гидрофобные 385  
 Млодзеевский А. Б. 125  
 Модель в молекулярной физике 15  
 — жидкости 338  
 — кристалла 16  
 — скольжения примитивная 312  
 Модификаторы 348

Молекул сечение эффективное 69  
 Молекула 12  
 Молекулы энергия средняя кинетическая 37  
 Монокристалл 251  
 Моль 20  
 Морфология кристаллов 253

Надеждин А. И. 421  
 Надеждина метод определения критической точки 421  
 Начало второе 156, 170, 177, 185  
 — — в формулировке Кельвина — Планка 158  
 — — — Клаузиуса 158  
 — — и границы его применимости 185  
 — первое 128  
 — третье 40  
 Неймана принцип о связи симметрии физических свойств с симметрией кристалла 285  
 Необратимость 160  
 Непрерывность газообразного и жидкого состояний вещества 416  
 Несмачивание 381  
 — полное 332  
 Несовершенства упругие 369  
 Ньютона закон для внутреннего трения 77  
 — уравнение для вязкости газов 77  
 — формула для скорости звука в газах 149

Обратимость 160  
 Обреимов И. В. 393  
 Объем мольный 20  
 — удельный 20  
 Опыт модельный 15, 62  
 Ошибки в чередовании атомных слов 225

Пар насыщенный 398  
 Пара насыщенного давления и его зависимость от кривизны поверхности жидкости 401—405  
 Параметр упорядочения 412  
 Параметры приведенные 427  
 Перегрев жидкости 436, 451—455  
 Перенос в газах 68—82  
 — — жидкостях 351—375  
 Переохлаждение жидкостей 451

- Переохлаждение металлов 454  
— пара 435  
Пересыщенные пара 435  
Переход фазовый второго рода 411  
— — первого рода 409  
Переходы взаимные 458—471  
Период решетки 269  
Перрен Ж. 41, 52, 55, 353, 363  
Перрена опыты по определению числа Авогадро 52  
Пикте—Троутона правило о приращении энтропии при испарении 173  
Пирогов Н. Н. 34, 44  
Плавление 172, 336  
Пластики бингамовские 365  
Пластичность монокристаллов 309—312  
Плоткин И. Р. 187  
Плотность атомов радиальная 343  
— дислокаций 294  
— жидкости 429  
Поверхность термодинамическая 115  
Поглощение звука в газах 154  
Ползунов И. И. 451  
Полиморфизм 279  
Полинг Л. 278  
Полярзуемость молекул 223  
Порядок ближний и дальний 341  
Постоянная газовая универсальная 23, 123, 137  
Постоянные  $a$  и  $b$  в уравнении Ван дер Ваальса 228, 229, 231  
Потенциал химический 215  
Поток диффузионный 80  
— эффузионный 105  
Предел пропорциональности 305  
— прочности 305  
— текучести 305  
Примесей дезактивация 456  
Принс 16, 346  
Принцип эквивалентности теплоты и работы 128  
Процесс адиабатический 117  
— квазистатический 119  
— круговой 123  
— необратимый 116  
— нестатический 119  
— обратимый 116  
Процессы термодинамические и их классификация 116  
Пуаз П. 79  
Пуассона уравнение 148  
Работа 114, 126, 131  
— образования зародыша новой фазы 446  
Работа при адиабатическом процессе 131  
— — изобарическом расширении идеального газа 124  
— — изотермическом расширении идеального газа 124  
— — квазистатическом процессе 122  
— — круговом процессе 122  
— — нестатических изменениях состояния 124  
Работы, эквивалентность теплоте 128  
Равновесие пара и жидкости 397—401  
— тепловое 56  
— фаз 396—409  
Равновесное состояние термодинамической системы 117  
Радиус молекулярного действия 226  
Разделение термодиффузионное 99  
Раман 330, 333, 334  
Расклинивание 390  
Распределение гауссово 33  
— максвелловское молекул по скоростям 34  
— энергии по степеням свободы 134  
Растяжимость жидкостей 436  
Ребиндер П. А. 384, 385, 391  
Регеля модель строения кристалла 16  
Релаксация 118, 153, 367  
— в твердом теле 370  
— — упруговязком теле 367  
— по границам зерен 374  
Реньо А. 216  
Решетка двумерная 254  
— дислокаций 320  
Решетки Бравэ 262  
— период 269  
— пространственные 250—270  
— трансляционные 255  
Ричардс 456  
Ромэ де Лиль Ж. 252  
Рост кристаллов пластинчатый 462  
— — спиральный 464  
Самодиффузия в газах 80, 87  
Сведберг Т. 44  
Сведберга опыты по определению флюктуаций числа частиц 44  
Свойства макроскопические 12  
— механические 304—320  
— микроскопические 12  
Сдвиг 308  
Сечение соударения молекул 69

- Сёзерленд 72, 85, 96  
Сёзерленда формула для эффективного сечения молекулы в зависимости от температуры 72  
Сжимаемость адиабатическая 211  
— изотермическая 211  
— идеального газа 219  
Силы межмолекулярного отталкивания 224  
— — притяжения 219  
— — дипольно-ориентационные 221  
— — — дисперсионные 223  
— — — индукционные 223  
— — сцепления 231  
Симметрии операции 257  
— элементы 258  
Симметрия 257  
— физических свойств в кристалле 284  
Система термодинамическая 114  
Скольжение в плотноупакованных структурах 309  
— при пластической деформации 309  
— разреженных газов 113  
Скольжения линии и полосы 311  
— модель примитивная 312  
Скорость молекул газа наиболее вероятная 35  
— — — среднеквадратичная 36  
— — — средняя 37  
— образования центров кристаллизации 461  
— роста кристаллов 468  
Слой переходный 380  
— поверхностный 231  
Случайность 32  
Смачивание 381  
— избирательное 383  
— полное 382  
Смолюковский М. 41, 44, 46, 188  
Состояние метастабильное 440  
— системы равновесное 117  
— — соответственное 427  
— — стационарное 117  
Состояния идеального газа, уравнение 23  
—, термодинамическая поверхность 115  
Спираль роста 464  
Стено Н. 252  
Стефан И. 90  
Стирлинга приближение 328  
— формула 181  
Стокс Д. 79, 155  
Стокса — Кирхгофа формула для амплитудного коэффициента поглощения звука газами и жидкостями 155  
Странский И. 459, 460  
Структура алмаза 274  
— жидкостей 18, 341—347  
— — и аморфных твердых тел 336  
— кристаллическая 256, 263, 271  
— микромозаичная 294  
— плотноупакованная 274  
— реальных кристаллов 286—296  
— твердых тел 18, 286  
— хлористого натрия 273  
— — цезия 273  
— фтористого кальция 273  
Тамман Г. 394, 467—469  
Таммана кривая 468  
— опыты по измерению линейной скорости кристаллизации 467  
Температура абсолютная 37  
— абсолютного кипения 415  
— критическая 415  
— характеристическая (вращательная и колебательная) 144  
— — дебаевская 332  
— — Эйнштейна 330  
Температуры нуля абсолютный 39  
Теплоемкости атомные твердых тел 321, 324  
— газов 133—146  
— — зависимость от температуры 133  
— металлов 337  
Теплообмен при квазистатическом и нестатическом изменениях состояния 125  
Теплопроводность газа 73—76, 86  
Теплота 114, 131, 205  
— испарения (парообразования) 337, 396  
— перехода скрытая 410  
— плавления удельная 337  
— приведенная 168, 171  
Теплоты испарения зависимость от температуры 430  
— эквивалентность работе 128  
Теория процесса диффузии по Френкелю 298  
— — испарения по Фольмеру и Странскому 459  
— скорости роста кристаллов по Фольмеру 302  
«Теория» тепловой смерти 185—189

Теория теплоемкости газов квантовая 142  
 — — — классическая 138  
 — — — твердых тел по Дебаю и Борну 330  
 — — — — — Эйнштейну 325  
 Термодинамики основное уравнение 177, 179  
 Томсон-Кельвин 243  
 Торр 21  
 Точка изображающая 115  
 — критическая 233—237, 417—422  
 — полиморфного превращения 279  
 — тройная 408  
 Трансляций основные векторы 255  
 Трансляция 255  
 Трение внутреннее в газах 76, 84  
 — — — твердых телах 369—375  
 $TdS$ -уравнения (первое и второе) 209

Угол краевой 381  
 Упаковка атомов 266, 275  
 — плотная 278  
 Упрочнение при пластической деформации кристаллов 320  
 — — самоторможении скольжения 319  
 Упругость 304  
 — монокристаллов железа 282  
 — сдвиговая 307  
 Уравнение реологическое 364

Фаз равновесие 396, 405  
 Фаза 407  
 Фарадей М. 415  
 Федоров Е. С. 252  
 Физика молекулярная 11  
 Фика закон второй 297  
 — — первый 80, 296  
 Финкельштейн Б. Н. 10, 375  
 Флюктуации 44, 49, 66  
 — давления газа и их опытное определение 48  
 — объема, занятого  $N$  молекулами идеального газа 46  
 — плотности газа 47  
 Флюктуаций мера 47  
 Фольмер М. 302, 459, 463  
 Фольмера теория скорости роста кристаллов 302  
 — и Странского теория процесса испарения 459  
 Формула барометрическая 50

Франка — Рида источник 317  
 Френкель Я. И. 295, 334, 351, 361, 368, 462  
 Френкеля теория процесса диффузии 298  
 — формула 361  
 Функции термодинамические 190—215  
 — — — характеристические 192, 199, 202  
 — — — и их полные дифференциалы 201  
 — — — и связь между ними 199  
 Функция состояния 129  
 Фурье закон для теплопроводности 78

Холод 156

Центры кристаллизации 467  
 Цикл 190  
 — Карно 162  
 Циклов метод 190

Частота скачков молекулы жидкости 352  
 Чепмен С. 95  
 Чернов Д. К. 281  
 Числа квантовые 142  
 — координационные 275, 345  
 Число Авогадро 25, 40, 52, 88, 363  
 — Лошмидта 11  
 — столкновений молекул 69

Шведов Ф. Н. 365  
 Шиманская Е. Т. 424  
 Штейнберг С. С. 281  
 Штерна опыт по определению скоростей молекул 57  
 Шубников А. В. 252

Эйнштейн Альберт 41, 353, 355, 359  
 Эйнштейна температура характеристическая 330  
 — теория теплоемкости одноатомных твердых тел 325  
 — формула для броуновского движения 355, 363  
 — — — теплоемкости твердых тел 329  
 Эквивалентность теплоты и работы 128

Эддриджа опыт по определению рас-  
 пределения скоростей молекул  
 газа 59  
 Энгельс Фридрих 156, 187—189  
 Эндрюс Т. 416, 419  
 Эндрюса метод и опыты по определению критической точки 416, 419  
 Энергия 130  
 — активации диффузии 298  
 — внутренняя 129, 193  
 — — газа Ван дер Ваальса 237  
 — — идеального газа 137, 237  
 — — термодинамической системы 128, 131  
 — нулевая 40, 142  
 — поверхностная 376—380  
 — — металлов 288  
 — — потенциальная 220  
 — — свободная 194, 202  
 — — кристаллов 288

Энског 95  
 Энтальпия 195, 204  
 Энтропия 170—189  
 — и ее изменение в адиабатических системах 175  
 — — — — при квазистатических процессах 172  
 Эренфеста уравнения (первое и второе) для фазовых переходов 414  
 Эффект радиометрический 111  
 Эффузия 104  
 — термическая 108

Юнг Т. 304  
 Юнга модуль 304

Ячейка элементарная 255, 267

*Иван Васильевич Радченко*

Молекулярная физика

Москва, 1965 г., 480 стр. с илл.

Редактор *В. А. Алексеев*

Техн. редактор *Л. Ю. Плакше*

Корректор *Э. В. Автонеева*

---

Сдано в набор 16/VIII 1965 г. Подписано  
к печати 18/XII 1965 г. Бумага 60×90<sup>1/16</sup>  
Физ. печ. л. 30. Условн. печ. л. 30.  
Уч.-изд. л. 28,4. Тираж 30 000 экз.  
Г-16813. Цена книги 95 к. Заказ № 2918

---

Издательство «Наука»

Главная редакция  
физико-математической литературы.

Москва, В-71, Ленинский проспект, 15.

---

Первая Образцовая типография  
имени А. А. Жданова Главполиграфпрома  
Комитета по печати при Совете Министров СССР  
Москва, Ж-54, Валуевая, 28.