

Л.Д.ЛАНДАУ  
А.И.АХИЕЗЕР  
Е.М.ЛИФШИЦ

# КУРС ОБЩЕЙ ФИЗИКИ

МЕХАНИКА  
И МОЛЕКУЛЯРНАЯ  
ФИЗИКА



## КУРС ОБЩЕЙ ФИЗИКИ. МЕХАНИКА И МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА

Цель книги — дать читателю представление об основных физических явлениях и важнейших физических законах. При создании книги был использован stenографированный курс лекций по физике, прочитанный Л. Д. Ландау на физико-техническом факультете МГУ. Во второе издание внесены небольшие исправления и уточнения.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие к первому изданию	7	§ 23. Принцип эквивалентности	70
Глава 1. Механика точки	9	§ 24. Кеплерово движение	72
§ 1. Принцип относительности движения	9	Глава 3. Движение твердого тела	77
§ 2. Скорость	12	§ 25. Виды движения твердого тела	77
§ 3. Импульс	14	§ 26. Энергия движущегося твердого тела	80
§ 4. Реактивное движение	16	§ 27. Вращательный момент	83
§ 5. Центр инерции	17	§ 28. Уравнение движения вращающегося тела	85
§ 6. Ускорение	19	§ 29. Равнодействующая сила	88
§ 7. Сила	21	§ 30. Гироскоп	90
§ 8. Размерность физических величин	24	§ 31. Силы инерции	93
§ 9. Движение в однородном поле	28	Глава 4. Колебания	97
§ 10. Работа и потенциальная энергия	30	§ 32. Гармонические колебания	97
§ 11. Закон сохранения энергии	33	§ 33. Маятник	101
§ 12. Внутренняя энергия	36	§ 34. Затухающие колебания	104
§ 13. Границы движения	37	§ 35. Вынужденные колебания	106
§ 14. Упругие столкновения	41	§ 36. Параметрический резонанс	112
§ 15. Момент импульса	46	Глава 5. Строение вещества	115
§ 16. Движение в центральном поле	50	§ 37. Атомы	115
Глава 2. Поле	53	§ 38. Изотопы	119
§ 17. Электрическое взаимодействие	53	§ 39. Молекулы	122
§ 18. Напряженность электрического поля	55	Глава 6. Учение о симметрии	126
§ 19. Электростатический потенциал	59	§ 40. Симметрия молекул	126
§ 20. Теорема Гаусса	60	§ 41. Зеркальная изомерия	130
§ 21. Электрические поля в простейших случаях	63	§ 42. Кристаллическая решетка	131
§ 22. Гравитационное поле	66	§ 43. Кристаллические системы	135
		§ 44. Пространственные группы	141
		§ 45. Кристаллические классы	144
		§ 46. Решетки химических элементов	146
		§ 47. Решетки соединений	151

§ 48. Кристаллические плоскости	153	§ 76. Жидкие кристаллы	247
§ 49. Естественная огранка кристалла	156	<b>Глава 10. Растворы</b>	250
<b>Глава 7. Теплота</b>	158	§ 77. Растворимость	250
§ 50. Температура	158	§ 78. Смеси жидкостей	253
§ 51. Давление	163	§ 79. Твердые растворы	255
§ 52. Агрегатные состояния вещества	166	§ 80. Осмотическое давление	256
§ 53. Идеальный газ	169	§ 81. Закон Рауля	259
§ 54. Идеальный газ во внешнем поле	173	§ 82. Кипение смесей жидкостей	262
§ 55. Распределение Максвелла	175	§ 83. Обратная конденсация	265
§ 56. Работа и количество тепла	181	§ 84. Затвердевание смесей жидкостей	266
§ 57. Теплоемкость газов	187	§ 85. Правильно физ	270
§ 58. Конденсированные тела	190	<b>Глава 11. Химические реакции</b>	273
<b>Глава 8. Тепловые процессы</b>	195	§ 86. Теплота реакции	273
§ 59. Адиабатический процесс	195	§ 87. Химическое равновесие	275
§ 60. Процесс Джоуля—Томсона	199	§ 88. Закон действующих масс	277
§ 61. Стационарный поток	201	§ 89. Сильные электролиты	283
§ 62. Необратимость тепловых процессов	205	§ 90. Слабые электролиты	285
§ 63. Цикл Карно	207	§ 91. Энергия активации	288
§ 64. Природа необратимости	210	§ 92. Молекулярность реакций	291
§ 65. Энтропия	213	§ 93. Цепные реакции	294
<b>Глава 9. Фазовые переходы</b>	215	<b>Глава 12. Поверхностные явления</b>	297
§ 66. Фазы вещества	215	§ 94. Поверхностное натяжение	297
§ 67. Формула Клапейрона-Клаузиуса	219	§ 95. Адсорбция	300
§ 68. Испарение	222	§ 96. Краевое угло	304
§ 69. Критическая точка	226	§ 97. Капиллярные силы	307
§ 70. Уравнение Ван-дер-Ваальса	228	§ 98. Упругость пара над искривленной поверхностью	310
§ 71. Закон соответственных состояний	233	§ 99. Природа явления перегрева и переохлаждения	311
§ 72. Тройная точка	235	§ 100. Коллоидные растворы	313
§ 73. Кристаллические модификации	237	<b>Глава 13. Твердые тела</b>	316
§ 74. Фазовые переходы второго рода	241	§ 101. Простое растяжение	316
§ 75. Упорядоченность кристаллов	245	§ 102. Всестороннее сжатие	320
		§ 103. Сдвиг	323
		§ 104. Пластичность	327
		§ 105. Дефекты в кристаллах	331
		§ 106. Природа пластичности	335
		§ 107. Трение твердых тел	339
		<b>Глава 14. Диффузия и теплопроводность</b>	342

§ 108. Коэффициент диффузии	342	телах	
§ 109. Коэффициент теплопроводности	344	Глава 15. Вязкость	367
§ 110. Теплосопротивление	346	§ 117. Коэффициент вязкости	367
§ 111. Время выравнивания	350	§ 118. Вязкость газов и жидкостей	369
§ 112. Длина свободного пробега	352	§ 119. Формула Пуазейля	372
§ 113. Диффузия и теплопроводность в газах	355	§ 120. Метод подобия	375
§ 114. Подвижность	359	§ 121. Формула Стокса	377
§ 115. Термодиффузия	362	§ 122. Турбулентность	379
§ 116. Диффузия в твердых	364	§ 123. Разреженные газы	384
		§ 124. Сверхтекучесть	388
		Предметный указатель	395

## ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Абсолютная (термодинамическая) шкала температур 159, 161	Гиперскоп 90
Абсолютный ноль 161	Давление 163
Агрегатные состояния вещества 166	— критическое 226
Адсорбент 300	— осмотическое 257
Адсорбция 300 и д.	— парциальное 172
Азеотропная смесь 264	— поверхностное 307
Аллотропия 283	— приведенное 233
Атомный вес 115	Движение броуновское 158
Атомы 115 и д.	в однородном поле 28 и д.
—, химическая насыщаемость 124	— — центральном поле 50 и д.
Бленда 112	— диффузное 38
Пески крупистые 326	— кеплерово 73
Вечный двигатель второго рода 207	— одномерное 37
первого рода 207	реактивное 16
Взаимодействие ван-дер-ваальсова 124	— свободное 9
— гравитационное 66 и д.	твердого тела 77 и д.
— электрическое 53 и д.	— тепловое 158
Водородный показатель 287	фильтрационное 38
Волна тензорная 352	Дейтерий 121
Второй звук 394	Дейтрон 121
Вязкость (внутреннее трение) 367 и д.	Деформации 316 и д.
— газов и жидкостей 369 и д.	— кручения 325
диплазматическая 370	однородные 320
— кинематическая 368, 370	— пластические 328, 335 и д.
Гели 315	растяжения 316, 322
Гидродинамическое подобие 375 и д.	— сдвига 323
	сжатия 317, 320, 323
	— упругие 328
	Дислокации винтовая 332
	краевая 331



- Дисперсная среда 313
- Диссипация энергии 104
- Диффузия 342 и д.
  - в газах 355 и д.
- — твердых телах 364 и д.
- Длина свободного пробега 353
- Дросселирование 201
- Закалка металлов 240
- Закон Авогадро 171
  - Бойля — Мариотта 171
  - возрастания энтропии 213
  - Гей-Люссака 171
  - Генри 252
  - Гука 318
  - Дальтона 172, 258
  - действующих масс 278
  - Дюлонга и Пти 193
  - энергии (первый закон Ньютона) 10
  - Кеплера второй 51
  - — первый 74
  - третий 73
  - Кутона 53
  - моментов 87
  - Ньютона второй 22
  - — первый 10
  - третий (закон равенства действия и противодействия) 24
  - Паскаля 316
  - Рауля 260
  - рациональности границ кристалла 156
  - соответственных состояний 234
  - сопротивления Ньютона 383
  - сохранения заряда 57
    - импульса 15
  - — массы 17
  - момента 47
  - — энергии 33, 82
  - термодинамики второй 207, 213
  - — первый 184, 207
  - тяготения Ньютона 67
- Заряд электрический 53
  - элементарный 116
- Золн 314
- Идеальный газ 169 и д.
  - во внешнем поле 173 и д.
- Изобара 165
- Изомеры зеркальная 130
- Изотерма 165, 198, 230, 301
- Изотопы 120
- Изохора 165
- Импульс системы 15
- Ион 118
- Испарение 222 и д.
- Камера Вильсона 312
- Капиллярное поднятие жидкости 309
- Капиллярность 297 и д.
- Катализ 291
- Катионы 233
- Кипение 224
- Коагуляция 315
- Колебания 97 и д.
  - , векторная диаграмма 107
  - , время жизни 105
  - вынужденные 107
  - гармонические 97
  - —, амплитуда и фаза 98
  - — малые 99
  - , период и частота 97, 98
  - — собственные 100
  - затухающие 104 и д.
  - — аperiodические 106
  - , логарифмический декремент затухания 106
  - крутильные 104
  - нулевые атомов 163
- Количество тепла 183
- Коллоиды 315
- Конвекция 344
- Конденсация 225
  - капиллярная 310
  - обратная 265, 266
- Концентрированные тела 190 и д.
- Константа диссоциации 285
  - капиллярная 309

- химического равновесия 278
- Концентрация поверхностности 300
- растворов 250
- Коэффициент вязкости 368
- диффузии 343, 356
- жесткости 99
- затухания колебаний 105
- поверхностного натяжения 298
- полезного действия тепловой машины 209
- Пуассона 318
- самодиффузии 357
- сжимаемости 190
- теплового расширения 191
- теплопроводности 344
- термодиффузии 362
- трения 339
- — покоя 340
- Криоскопический метод 261
- Кристаллическая решетка 131 и д.
- — Браве 132
- —, основные периоды 132
- —, трансляции 132
- —, узлы 131
- — химических соединений 151 и д.
- элементов 146 и д.
- Кристаллические классы 144 и д.
- модификации 237 и д.
- плоскости 153 и д.
- системы 135 и д.
- Кристаллы 131 и д.
- , дефекты 331
- жидкие 247
- , упорядоченность 246
- Масса приведенная 52
- Маятник математический 101
- физический 102
- Фуко 10, 96
- Мензес 305
- Множитель активационный 289
- большаковский 178
- Модуль весостороннего сжатия 322
- сдвига 324
- Юнга 318
- Молекулы 122 и д.
- , симметрия 126
- Молекулярные пучки 180
- Момент импульса 46, 84
- нисрипп 80
- силы 48
- Мощность 35
- Напряжения скалывающие 324
- упругие 316
- Напряженность поля
- гравитационного 69
- — электрического 55
- Нейтрон 119
- Объем критический 226
- приведенный 233
- Оси симметрии 126
- Осмоз 257
- Ось вихревая 142
- зеркально-поворотная 127
- Отлив металлов 365
- Отпуск металлов 240
- Пар насыщенный 222
- —, упругость 222
- Пара сил 89
- Параметрический резонанс 112
- Перегрев жидкости 225, 232, 238
- Переохлаждение (пересыщение) пара 225, 232, 238, 311
- Плечо импульса 47
- Плоскости кристаллические 143 и д.
- симметрии 126
- скольжения 335
- Плоскость зеркального скольжения 142
- Подвижность 360
- Поле гравитационное 66 и д.
- силовое 28
- однородное и постоянное 28
- — центральное 50
- электрическое 51 и д.
- зарядленного шара 63

- — заряженной плоскости 65
- заряженной проводящей поверхности 64
- , свойство суперпозиции 56
- Полиморфизм 238
- Постоянная Больцмана 160
  - газовая 171
  - гравитационная 67
  - кристаллической решетки 138
  - Фарадея 116
- Потенциал поляризованный 118
  - электрического поля 59
- Потенциальная яма 40
- Потенциальный барьер 40
- Поток диффузии 342
  - стационарный жидкости и газа 201 и д.
  - электрического поля 60 и д.
- Правило рычага 218
  - сложения скоростей 13
  - физ 272
- Прецессия 90
- Принцип Гюгонио 186
  - относительности движения 11
  - эквивалентности 71
- Произведение растворимости 284
- Пространственные группы 141 и д.
- Протон 116
- Процесс адиабатический 195 и д.
  - Джозефа — Томсона 199
- Процесс изотермический 165
  - расширения газа в пустоту 195
  - стационарный 199
- Процессы кинетические 342
  - круговые 182
  - необратимые 205
  - —, вероятность 211
  - обратимые 205
  - тепловые 198 и д.
- Работа 30 и д.
- Равновесие неустойчивое 39
  - тепловое 158, 165
  - устойчивое 39
- химическое 275 и д.
- Размерность физических величин 24 и д.
- Разреженные газы 384 и д.
- Распределение Максвелла 175 и д.
- Растворимость 251
- Растворы 250 и д.
  - коллоидные 314, 315
  - насыщенные 251
  - разбавленные 252
  - твердые 255 и д.
  - —, тип внедрения 256
  - , замещения 255
- Реакции химические 273 и д.
  - биомолекулярные 292
  - — мономолекулярные 292
  - — тримолекулярные 293
  - — цепные 294
- Рекристаллизация 239, 337
- Самодиффузия 357
- Сверхтекучесть гелия 388 и д.
- Сжимаемость 232
- Сила 21
  - восстанавливающая 99
  - инерции 93 и д.
  - Кориолиса 94
  - равнодействующая 88
  - центробежная 94
- Силы капиллярные 307 и д.
- Система единиц физическая 27
  - электростатическая 54
  - замкнутая 14
  - отсчета 9
  - — инерциальная 10, 11
  - — лабораторная 44
  - центра инерции 19
- Скорость 12
  - дрейфовая 360
  - космическая вторая 75
  - первая 73
  - секторная 51
  - тепловая 161
  - угловая 78

- Смачивание 305
- Смеси жидкостей 253 и д., 314, 315
- Соотношение Эйнштейна 361
- Статистический вес состояния 213
- Столкновения 41 и д.
  - лобовые
  - неупругие
  - упругие
- Сублимация (возгонка) 236
- Суспемия 314
- Температура 158 и д.
  - абсолютного нуля 161
  - кипения 218
  - критическая 226
    - смещения 254
  - плавления 218
  - приведенная 233
- Температуропроводность 345
- Теорема Гаусса 61
  - Периста 193
- Тепловая функция (теплосодержание, энтальпия) 186
- Теплоемкость 185
  - газов 187
  - — молярная 187
  - при постоянном давлении 185
    - объеме 185
- Теплопроводность 344 и д.
  - в газах 355 и д.
- Теплосопротивление 346 и д.
- Термический анализ 269
- Термодиффузия 361 и д.
- Течение ламинарное 377
  - турбулентное 379
- Точка инверсии 201
  - критическая 226
  - — смещения 254
  - материальная 12
  - тройная 235 и д.
  - эвтектическая 268
- Трение 101, 339
  - покоя 340
- Угол касовой 304
  - сдвига 324
- Уравнение адиабатического процесса 196
  - адиабаты Пуассона 198
- Бернулли 203
  - Дан-дер-Ваальса 229
- движения вращающегося тела 86
- — материальной точки 22
- состояния 167
- — идеального газа 170
- Ускорение 19
  - силы тяжести 70
  - угловое 86
- Фаза вещества 215 и д.
  - дисперсная 313
- Фазовая диаграмма 216, 235
  - — воды 238
  - — гелия 237
  - — серы 238
  - углерода 240
- Фазовые переходы второго рода 241
  - первого рода 215 и д., 242
  - —, теплота 219
- Формула барометрическая 174
  - Больцмана 174
  - Вант Гоффа 258
  - Клапейрона — Клаузиуса 221
  - Пуазейля 374
  - распределения Максвелла 178
  - Стокса 377
  - Торричелли 204
- Фракционированная перегонка 265
- Центр инерции системы 17
  - симметрии 127
  - тяжести 89
- Центры активные реакции 295
  - конденсации 225, 312
  - парообразования 225
- Цикл Карно 209
- Число Авогадро 115
  - Лонгмюта 171
  - массовое 119
  - Рейнольдса 376

Шкала температур Кельвина 161

— — Цельсия 161

Эквипотенциальные поверхности 60

Электрические силовые линии 57

Электролитическая диссоциация 283  
    , степень 285

Электролиты 283

Электрон 116

Эмпульсия 314

Энантиоморфизм 143

Энергия активации 289

— внутренняя 36

    кинетическая 33, 80, 81

— поверхностная 297

— полная 34, 100

— потенциалная 31, 68, 100  
    связи 122

— упругая 319

    центробежная 94

Энтальпия 186

Энтропия 213

Эффект Кнудсена 388

Эффективное сечение 354

Оффузия 387

Явления переноса 367

# ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие к первому изданию . . . . .	7
Глава I. Механика точки . . . . .	9
§ 1. Принцип относительности движения . . . . .	9
§ 2. Скорость . . . . .	12
§ 3. Импульс . . . . .	14
§ 4. Реактивное движение . . . . .	16
§ 5. Центр инерции . . . . .	17
§ 6. Ускорение . . . . .	19
§ 7. Сила . . . . .	21
§ 8. Размерность физических величин . . . . .	24
§ 9. Движение в однородном поле . . . . .	28
§ 10. Работа и потенциальная энергия . . . . .	30
§ 11. Закон сохранения энергии . . . . .	33
§ 12. Внутренняя энергия . . . . .	36
§ 13. Границы движения . . . . .	37
§ 14. Упругие столкновения . . . . .	41
§ 15. Момент импульса . . . . .	46
§ 16. Движение в центральном поле . . . . .	50
Глава II. Поле . . . . .	53
§ 17. Электрическое взаимодействие . . . . .	53
§ 18. Напряженность электрического поля . . . . .	55
§ 19. Электростатический потенциал . . . . .	59
§ 20. Теорема Гаусса . . . . .	60
§ 21. Электрические поля в простейших случаях . . . . .	63
§ 22. Гравитационное поле . . . . .	66
§ 23. Принцип эквивалентности . . . . .	70
§ 24. Кеплерово движение . . . . .	72
Глава III. Движение твердого тела . . . . .	77
§ 25. Виды движения твердого тела . . . . .	77
§ 26. Энергия движущегося твердого тела . . . . .	80
§ 27. Вращательный момент . . . . .	83
§ 28. Уравнение движения вращающегося тела . . . . .	85
§ 29. Равнодействующая сила . . . . .	88
§ 30. Гироскоп . . . . .	90
§ 31. Силы инерции . . . . .	93

<b>Глава IV. Колебания</b> . . . . .	97
§ 32. Гармонические колебания . . . . .	97
§ 33. Маятник . . . . .	101
§ 34. Затухающие колебания . . . . .	104
§ 35. Вынужденные колебания . . . . .	106
§ 36. Параметрический резонанс . . . . .	112
<b>Глава V. Строение вещества</b> . . . . .	115
§ 37. Атомы . . . . .	115
§ 38. Изотопы . . . . .	119
§ 39. Молекулы . . . . .	122
<b>Глава VI. Учение о симметрии</b> . . . . .	126
§ 40. Симметрия молекул . . . . .	126
§ 41. Зеркальная изомерия . . . . .	130
§ 42. Кристаллическая решетка . . . . .	131
§ 43. Кристаллические системы . . . . .	135
§ 44. Пространственные группы . . . . .	141
§ 45. Кристаллические классы . . . . .	144
§ 46. Решетки химических элементов . . . . .	146
§ 47. Решетки соединений . . . . .	151
§ 48. Кристаллические плоскости . . . . .	153
§ 49. Естественная огранка кристалла . . . . .	156
<b>Глава VII. Теплота</b> . . . . .	158
§ 50. Температура . . . . .	158
§ 51. Давление . . . . .	163
§ 52. Агрегатные состояния вещества . . . . .	166
§ 53. Идеальный газ . . . . .	169
§ 54. Идеальный газ во внешнем поле . . . . .	173
§ 55. Распределение Максвелла . . . . .	175
§ 56. Работа и количество тепла . . . . .	181
§ 57. Теплоемкость газов . . . . .	187
§ 58. Конденсированные тела . . . . .	190
<b>Глава VIII. Тепловые процессы</b> . . . . .	195
§ 59. Адиабатический процесс . . . . .	195
§ 60. Процесс Джоуля—Томсона . . . . .	199
§ 61. Стационарный поток . . . . .	201
§ 62. Необратимость тепловых процессов . . . . .	205
§ 63. Цикл Карно . . . . .	207
§ 64. Природа необратимости . . . . .	210
§ 65. Энтропия . . . . .	213
<b>Глава IX. Фазовые переходы</b> . . . . .	215
§ 66. Фазы вещества . . . . .	215
§ 67. Формула Клапейрона — Клаузиуса . . . . .	219
§ 68. Испарение . . . . .	222

§ 69. Критическая точка . . . . .	226
§ 70. Уравнение Ван-дер-Ваальса . . . . .	228
§ 71. Закон соответственных состояний . . . . .	233
§ 72. Тройная точка . . . . .	235
§ 73. Кристаллические модификации . . . . .	237
§ 74. Фазовые переходы второго рода . . . . .	241
§ 75. Упорядоченность кристаллов . . . . .	245
§ 76. Жидкие кристаллы . . . . .	247

## Глава X. Растворы . . . . . 250

§ 77. Растворимость . . . . .	250
§ 78. Смеси жидкостей . . . . .	253
§ 79. Твердые растворы . . . . .	255
§ 80. Осмотическое давление . . . . .	256
§ 81. Закон Рауля . . . . .	259
§ 82. Кипение смеси жидкостей . . . . .	262
§ 83. Обратная конденсация . . . . .	265
§ 84. Затвердевание смеси жидкостей . . . . .	266
§ 85. Правило фаз . . . . .	270

## Глава XI. Химические реакции . . . . . 273

§ 86. Теплота реакции . . . . .	273
§ 87. Химическое равновесие . . . . .	275
§ 88. Закон действующих масс . . . . .	277
§ 89. Сильные электролиты . . . . .	283
§ 90. Слабые электролиты . . . . .	285
§ 91. Энергия активации . . . . .	288
§ 92. Молекулярность реакций . . . . .	291
§ 93. Цепные реакции . . . . .	294

## Глава XII. Поверхностные явления . . . . . 297

§ 94. Поверхностное натяжение . . . . .	297
§ 95. Адсорбция . . . . .	300
§ 96. Краевой угол . . . . .	304
§ 97. Капиллярные силы . . . . .	307
§ 98. Упругость пара над искривленной поверхностью . . . . .	310
§ 99. Природа явлений перегрева и переохлаждения . . . . .	311
§ 100. Коллоидные растворы . . . . .	313

## Глава XIII. Твердые тела . . . . . 316

§ 101. Простое растяжение . . . . .	316
§ 102. Всестороннее сжатие . . . . .	320
§ 103. Сдвиг . . . . .	323
§ 104. Пластичность . . . . .	327
§ 105. Дефекты в кристаллах . . . . .	331
§ 106. Природа пластичности . . . . .	335
§ 107. Трение твердых тел . . . . .	339



<b>Глава XIV. Диффузия и теплопроводность . . . . .</b>	<b>342</b>
§ 108. Коэффициент диффузии . . . . .	342
§ 109. Коэффициент теплопроводности . . . . .	344
§ 110. Теплосопrotивление . . . . .	346
§ 111. Время выравнивания . . . . .	350
§ 112. Длина свободного пробега . . . . .	352
§ 113. Диффузия и теплопроводность в газах . . . . .	355
§ 114. Подвижность . . . . .	359
§ 115. Термодиффузия . . . . .	362
§ 116. Диффузия в твердых телах . . . . .	364
<b>Глава XV. Вязкость . . . . .</b>	<b>367</b>
§ 117. Коэффициент вязкости . . . . .	367
§ 118. Вязкость газов и жидкостей . . . . .	369
§ 119. Формула Пуазейля . . . . .	372
§ 120. Метод подобия . . . . .	375
§ 121. Формула Стокса . . . . .	377
§ 122. Турбулентность . . . . .	379
§ 123. Разреженные газы . . . . .	384
§ 124. Сверхтекучесть . . . . .	388
<b>Предметный указатель . . . . .</b>	<b>395</b>

# ПРЕДИСЛОВИЕ К ПЕРВОМУ ИЗДАНИЮ

Цель настоящей книги — дать читателю представление об основных физических явлениях и важнейших физических законах. Авторы стремились написать книгу по возможности небольшого объема, ограничиваясь лишь главным и опуская второстепенные детали. Поэтому ни в какой своей части изложение не претендует на сколько-нибудь исчерпывающую полноту.

Выводы формул приводятся лишь постольку, поскольку они могут помочь читателю понять связь между явлениями. Поэтому формулы выводятся по возможности на простейших примерах. Мы исходим из того, что систематический вывод количественных формул и уравнений должен даваться в курсе теоретической физики.

Для чтения этой книги необходимо, помимо владения алгеброй и тригонометрией, знакомство с элементами дифференциального исчисления и векторной алгебры. Предполагается также предварительное знакомство с основными физическими и химическими понятиями в объеме средней школы. Авторы надеются, что книга может быть полезна для студентов физических факультетов университетов и тех вузов и втузов, где физика играет существенную роль, а также для преподавателей физики средней школы.

Эта книга была впервые написана в 1937 г., но с тех пор ее издание по различным причинам задерживалось. Для настоящего издания книга была дополнена и переписана заново, но весь план ее и основное содержание остались прежними.

К сожалению, из-за болезни после трагической автомобильной катастрофы наш учитель и друг Л. Д. Ландау не смог сам принять участие в подготовке этого издания. Мы старались везде следовать указанному им духу изложения.

Мы старались также по возможности придерживаться прежнего отбора материала, руководствуясь при этом как первоначальным вариантом книги, так и изданным в 1948 г. Московским государственным университетом стенографированным курсом лекций по общей физике, прочитанных Л. Д. Ландау на физико-техническом факультете.

По первоначальному плану, с целью не нарушать связности изложения, описание методов экспериментального исследования тепловых явлений должно было быть вынесено в отдельную главу в конце книги. К сожалению, в настоящее время нам не удалось осуществить этот план, и мы решились, во избежание дальнейшей задержки, издать книгу без такой главы.

*А. И. Ахиезер, Е. М. Лифшиц*

Июнь 1965 г.

## МЕХАНИКА ТОЧКИ

## § 1. Принцип относительности движения

Основным понятием *механики* является понятие *движения*, т. е. перемещения тела по отношению к другим телам. Без этих тел мы не можем, очевидно, говорить о движении, которое всегда относительно. Абсолютное движение тела безотносительно к другим телам лишено смысла.

Относительность движения связана с относительностью самого понятия пространства. Мы не можем говорить о положении в абсолютном пространстве, независимо от находящихся в нем тел, а лишь о положении относительно каких-то тел.

Совокупность тел, которые условно считаются неподвижными и по отношению к которым рассматривается движение других тел, называется в физике *системой отсчета*. Систему отсчета можно выбирать произвольно бесчисленным множеством способов. При этом движение какого-либо тела в разных системах отсчета будет выглядеть, вообще говоря, различно. Если система отсчета совпадает с самим телом, то в ней тело будет покоиться, а в других — двигаться, причем в разных системах по-разному, т. е. по различным траекториям.

Различные системы отсчета являются равноправными и одинаково допустимыми при исследовании движения какого-либо тела. Однако физические явления протекают, вообще говоря, различно в разных системах отсчета. Поэтому существует возможность различать разные системы отсчета. Естественно выбрать систему отсчета таким образом, чтобы явления природы выглядели в ней наиболее просто.

Рассмотрим тело, находящееся настолько далеко от других тел, что оно не испытывает воздействий со стороны последних. Такое тело называется *свободно движущимся*.

Разумеется, условия свободного движения могут реально осуществляться лишь с большей или меньшей степенью точности, но принципиально можно представить себе, что тело со сколь угодно большой степенью точности не взаимодействует с другими телами.

Свободное движение, как и другие виды движения, выглядит различно в разных системах отсчета. Если, однако, в качестве системы отсчета выбрать систему, связанную с каким-либо свободно движущимся телом, то в такой системе свободное движение других тел выглядит особенно просто: оно происходит прямолинейно и равномерно или, как говорят иначе, с постоянной по величине и направлению скоростью. Это утверждение составляет содержание так называемого *закона инерции*, впервые открытого Галилеем. Система отсчета, связанная со свободно движущимся телом, называется *инерциальной системой отсчета*. Закон инерции называют также *первым законом Ньютона*.

Может показаться на первый взгляд, что введение инерциальной системы отсчета, как системы исключительной по своим свойствам, дает возможность определить понятие абсолютного пространства и абсолютного покоя по отношению к этой системе. В действительности это не так, поскольку инерциальных систем существует бесчисленное множество. В самом деле, если некоторая система движется по отношению к инерциальной системе с постоянной (по величине и по направлению) скоростью, то она также будет инерциальной.

Необходимо подчеркнуть, что существование инерциальных систем отсчета не является чисто логической необходимостью. Утверждение о существовании, в принципе, таких систем отсчета, по отношению к которым свободное движение тел происходит прямолинейно и равномерно, представляет собой один из основных законов природы.

Изучая свободное движение, мы не можем, очевидно, отличить различные инерциальные системы. Возникает вопрос, можно ли, изучая другие физические явления, как-то отличить одну инерциальную систему от другой и, таким образом, выделить одну из систем как особенную. Если бы такое выделение было возможно, то мы могли бы сказать, что существует понятие абсолютного пространства

и абсолютного покоя по отношению к этой особенной системе отсчета. Однако такой избранной инерциальной системы отсчета не существует, так как все физические явления протекают одинаково в различных инерциальных системах отсчета.

Все законы природы имеют одинаковый вид во всех инерциальных системах отсчета, которые являются, таким образом, физически неотличимыми друг от друга или эквивалентными.

Этот закон, один из важнейших в физике, называемый *принципом относительности* движения, лишает всякого смысла понятия абсолютного пространства, абсолютного покоя и абсолютного движения.

Так как все физические законы формулируются одинаковым образом во всех инерциальных системах отсчета, в то время как в различных неинерциальных системах эти формулировки отличаются, то естественно изучать все физические явления именно в инерциальных системах отсчета. Мы в дальнейшем так и будем поступать, за исключением особо оговоренных случаев.

Фактически используемые в физических экспериментах системы отсчета являются инерциальными лишь с большей или меньшей степенью точности. Так, наиболее обычной является система отсчета, связанная с земным шаром, на котором мы живем. Эта система не является инерциальной в силу суточного вращения Земли вокруг своей оси и кругового движения вокруг Солнца. Эти движения совершаются различными точками земного шара не с одинаковыми и не с постоянными скоростями, и поэтому система, связанная с Землей, неинерциальна. Однако в силу сравнительной медленности изменения направления скоростей суточного движения Земли вокруг оси и движения Земли вокруг Солнца мы фактически делаем весьма небольшую ошибку, несущественную для целого ряда физических экспериментов, принимая «земную» систему отсчета в качестве инерциальной. Хотя отличие движения в земной системе отсчета от движения в инерциальной системе отсчета очень незначительно, тем не менее его можно наблюдать, например, с помощью маятника Фуко, плоскость колебаний которого медленно смещается относительно земной поверхности (подробнее об этом см. § 31).

## § 2. Скорость

Изучение законов движения естественно начать с движения тела, размеры которого достаточно малы. Движение такого тела происходит наиболее просто, так как мы можем не принимать во внимание вращение тела, а также перемещение различных частей тела друг относительно друга.

Тело, размерами которого при изучении его движения можно пренебречь, называется *материальной точкой* и является основным объектом рассмотрения механики. О материальной точке мы будем часто говорить также как о «частице».

Возможность рассматривать движение некоторого тела как движение материальной точки определяется не одними только абсолютными размерами тела, а зависит от условий физической задачи. Например, рассматривая движение Земли вокруг Солнца, можно считать Землю материальной точкой. Однако Землю никак нельзя рассматривать как материальную точку при изучении ее суточного вращения вокруг своей оси.

Положение материальной точки в пространстве полностью определяется заданием трех ее координат, например, трех декартовых координат  $x, y, z$ ; в этой связи говорят, что материальная точка обладает тремя *степенями свободы*.

Совокупность трех величин  $x, y, z$  образует *радиус-вектор* частицы  $\mathbf{r}$ , направленный из начала координат в точку, в которой находится частица.

Движение материальной точки характеризуется ее *скоростью*. При равномерном движении значение скорости определяется просто как путь, проходимый частицей в единицу времени. В общем случае, когда движение неравномерно и меняет свое направление, скорость частицы следует определить как вектор, равный частному от деления вектора бесконечно малого перемещения частицы  $d\mathbf{s}$  на соответствующий бесконечно малый интервал времени  $dt$ . Обозначая вектор скорости через  $\mathbf{v}$ , имеем, следовательно,

$$\mathbf{v} = \frac{d\mathbf{s}}{dt}.$$

Направление вектора скорости  $\mathbf{v}$  совпадает с направлением  $d\mathbf{s}$ , т. е. скорость в каждый момент времени направ-

лена по касательной к траектории частицы в сторону движения.

На рис. 1 изображена траектория движения некоторой материальной точки и отмечены ее радиусы-векторы  $\mathbf{r}$  и  $\mathbf{r} + d\mathbf{r}$  в моменты времени  $t$  и  $t + dt$ . Пользуясь правилом сложения векторов, легко убедиться, что бесконечно малое смещение точки  $d\mathbf{s}$  равно разности радиусов-векторов частицы в начальный и конечный моменты времени,  $d\mathbf{s} = d\mathbf{r}$ . Поэтому скорость  $\mathbf{v}$  можно представить в виде

$$\mathbf{v} = \frac{d\mathbf{r}}{dt},$$

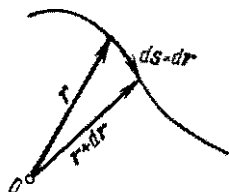


Рис. 1.

т. е. скорость есть производная от радиуса-вектора движущейся частицы по времени. Поскольку компонентами радиуса-вектора  $\mathbf{r}$  являются координаты  $x, y, z$  точки, то компоненты или проекции скорости на оси координат  $x, y, z$  равны производным

$$v_x = \frac{dx}{dt}, \quad v_y = \frac{dy}{dt}, \quad v_z = \frac{dz}{dt}.$$

Скорость, наряду с положением, является основной величиной, характеризующей состояние движения материальной точки. Состояние частицы определяется, следовательно, шестью величинами: тремя координатами и тремя компонентами скорости.

Установим связь между значениями скоростей  $\mathbf{v}$  и  $\mathbf{v}'$  одной и той же материальной точки в двух различных системах отсчета  $K$  и  $K'$ . Если за время  $dt$  материальная точка переместилась относительно системы отсчета  $K$  на величину  $d\mathbf{s}$ , а система  $K$  переместилась относительно системы  $K'$  на  $d\mathbf{S}$ , то из правила векторного сложения следует, что смещение материальной точки относительно системы  $K'$  будет  $d\mathbf{s}' = d\mathbf{s} + d\mathbf{S}$ . Разделив обе части этого равенства на интервал времени  $dt$  и обозначив скорость системы  $K$  относительно  $K'$  через  $\mathbf{V}$ , найдем

$$\mathbf{v}' = \mathbf{v} + \mathbf{V}.$$

Эта формула, связывающая скорости одной и той же материальной частицы в разных системах отсчета, называется *правилом сложения скоростей*.



На первый взгляд правило сложения скоростей представляется совершенно очевидным. Необходимо, однако, иметь в виду, что оно основано на молчаливо сделанном предположении об абсолютном течении времени. Именно, мы считаем, что интервал времени, за который частица смещается на величину  $ds$  в системе  $K$ , равен интервалу времени, за который частица смещается на величину  $ds'$  в системе  $K'$ . Это предположение в действительности оказывается, строго говоря, неправильным, но следствия, вытекающие из неабсолютности времени, начинают проявляться только при очень больших скоростях, сравнимых со скоростью света. В частности, при таких скоростях уже не выполняется правило сложения скоростей. Мы в дальнейшем будем рассматривать лишь достаточно малые скорости, когда предположение об абсолютности времени хорошо оправдывается.

Механика, основанная на предположении об абсолютности времени, называется *ньютоновской* или *классической*; только эту механику мы и будем здесь изучать. Основные законы этой механики были сформулированы Ньютоном в его «Математических началах натуральной философии», опубликованных в 1687 г.

### § 3. Импульс

При свободном движении материальной точки, когда она не взаимодействует с другими телами, скорость ее в инерциальных системах отсчета остается неизменной. Напротив, если материальные точки взаимодействуют друг с другом, то скорости их меняются с течением времени. Изменения скоростей взаимодействующих друг с другом частиц не являются, однако, полностью независимыми, а связаны между собой. Чтобы выяснить, какова эта зависимость, введем понятие *замкнутой системы*, под которой будем понимать совокупность материальных точек, взаимодействующих друг с другом и не взаимодействующих с окружающими телами. Для замкнутой системы существует ряд величин, связанных со скоростями и не меняющихся с течением времени. Эти величины играют, естественно, особенно важную роль в механике.

Одной из таких неизменяющихся или, как говорят, *сохраняющихся* величин является *полный импульс системы*. Он представляет собой векторную сумму импульсов каждой из материальных точек, входящих в состав замкнутой системы. Вектор же импульса материальной точки связан простым соотношением с ее скоростью: он пропорционален ей. Коэффициент пропорциональности является характерной для каждой материальной точки постоянной и называется *массой* материальной точки. Обозначая через  $\mathbf{p}$  вектор импульса частицы и через  $m$  ее массу, мы можем написать

$$\mathbf{p} = m\mathbf{v},$$

где  $\mathbf{v}$  — скорость частицы. Сумма векторов  $\mathbf{p}$ , распространенная на все частицы замкнутой системы, представляет собой *полный импульс системы*:

$$\mathbf{P} = \mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 + \dots = m_1\mathbf{v}_1 + m_2\mathbf{v}_2 + \dots,$$

где индексы нумеруют отдельные частицы. Эта величина не меняется с течением времени:

$$\mathbf{P} = \text{const.}$$

Итак, полный импульс замкнутой системы сохраняется. Это утверждение называется *законом сохранения импульса*. Мы вернемся еще в § 15 к вопросу о происхождении этого закона.

Так как импульс есть вектор, то закон сохранения импульса распадается на три закона, выражающих постоянство во времени трех компонент полного импульса.

В закон сохранения импульса входит новая величина — масса частицы. Используя этот закон, можно определить отношения масс частиц. Действительно, представим себе, что две материальные точки сталкиваются друг с другом. Обозначим их массы через  $m_1$  и  $m_2$ . Пусть  $\mathbf{v}_1$  и  $\mathbf{v}_2$  обозначают скорости частиц до столкновения, а  $\mathbf{v}'_1$  и  $\mathbf{v}'_2$  — после столкновения. Тогда из закона сохранения импульса следует, что

$$m_1\mathbf{v}_1 + m_2\mathbf{v}_2 = m_1\mathbf{v}'_1 + m_2\mathbf{v}'_2.$$

Обозначая через  $\Delta\mathbf{v}_1$  и  $\Delta\mathbf{v}_2$  изменения скоростей обеих частиц, перепишем это соотношение в виде

$$m_1 \Delta\mathbf{v}_1 + m_2 \Delta\mathbf{v}_2 = 0,$$

откуда

$$\Delta v_2 = -\frac{m_1}{m_2} \Delta v_1.$$

Таким образом, изменения скоростей двух взаимодействующих частиц обратно пропорциональны их массам. Пользуясь этим соотношением, можно по изменению скоростей частиц определить отношение их масс. Поэтому мы должны условно выбрать массу какого-либо тела за единицу и относить к ней массу всех других тел. В качестве такой единицы массы в физике обычно принимается грамм (см. § 8).

#### § 4. Реактивное движение

Закон сохранения импульса представляет собой один из фундаментальных законов природы и проявляется в целом ряде явлений. В частности, он лежит в основе реактивного движения.

Покажем, как найти скорость ракеты в зависимости от изменения ее массы. Обозначим скорость ракеты в некоторый момент времени  $t$  через  $v$ , а массу через  $M$ .

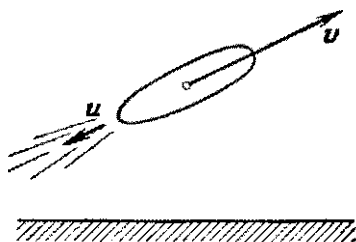


Рис. 2.

Пусть в этот момент времени начинают выходить выхлопные газы, скорость которых относительно ракеты равна  $u$ . Через время  $dt$  масса ракеты уменьшится и станет равной  $M + dM$ , где  $-dM$  — масса вышедшего газа, а скорость увеличится

и станет равной  $v + dv$ . Сравним теперь импульсы системы ракета + выхлопные газы в моменты времени  $t$  и  $t + dt$ . Первоначальный импульс равен, очевидно,  $Mv$ . Импульс ракеты в момент времени  $t + dt$  равен  $(M + dM)(v + dv)$  (величина  $dM$  отрицательна), а импульс выхлопного газа равен  $-dM(v - u)$ , так как скорость газа относительно Земли равна, очевидно,  $v - u$  (рис. 2). Согласно закону сохранения импульса мы должны приравнять величины импульсов в оба момента времени:

$$Mv = (M + dM)(v + dv) - dM(v - u),$$

откуда, пренебрегая бесконечно малой второго порядка  $dM dv$ , получим

$$M dv + u dM = 0,$$

или

$$\frac{dM}{M} = -\frac{dv}{u}.$$

Мы будем считать, что скорость истечения газа не меняется с течением времени. Тогда последнее равенство можно переписать в виде

$$d \ln M = -d \frac{v}{u},$$

откуда следует, что

$$\ln M + \frac{v}{u} = \text{const}.$$

Значение const определяется из условия, что в начале движения ракеты, т. е. при  $v=0$ , масса ракеты равнялась  $M_0$ :

$$\text{const} = \ln M_0.$$

Подставляя это значение в полученное соотношение, найдем

$$\ln M + \frac{v}{u} = \ln M_0,$$

откуда окончательно

$$v = u \ln \frac{M_0}{M}.$$

Эта формула определяет скорость ракеты в зависимости от изменения ее массы.

## § 5. Центр инерции

С законом сохранения импульса связано важное свойство массы — закон сохранения массы. Чтобы разъяснить содержание этого закона, рассмотрим для замкнутой системы частиц точку, называемую *центром инерции* системы. Координаты центра инерции представляют собой средние значения координат частиц, причем координата каждой частицы считается столько раз, сколько единичная масса содержится в массе частицы. Иными словами, если  $x_1, x_2, \dots$  обозначают  $x$ -координаты частиц с массами  $m_1, m_2, \dots$ , то  $x$ -координата центра инерции определяется формулой

$$X = \frac{m_1 x_1 + m_2 x_2 + \dots}{m_1 + m_2 + \dots}.$$

Аналогичные формулы можно написать также для  $y$ - и  $z$ -координат. Все эти формулы записываются в векторной форме в виде одного выражения для радиуса-вектора  $R$  центра инерции:

$$R = \frac{m_1 r_1 + m_2 r_2 + \dots}{m_1 + m_2 + \dots},$$

где  $r_1, r_2, \dots$  — радиусы-векторы отдельных частиц.

Центр инерции обладает замечательным свойством — он движется с постоянной скоростью, в то время как отдельные частицы, входящие в состав замкнутой системы, могут двигаться со скоростями, изменяющимися с течением времени. Действительно, рассмотрим скорость движения центра инерции. Она равна

$$V = \frac{dR}{dt} = \frac{m_1 \frac{dr_1}{dt} + m_2 \frac{dr_2}{dt} + \dots}{m_1 + m_2 + \dots}.$$

Но  $\frac{dr_1}{dt}$  есть скорость первой частицы,  $\frac{dr_2}{dt}$  — скорость второй частицы и т. д. Обозначив эти скорости через  $v_1, v_2, \dots$ , получим

$$V = \frac{m_1 v_1 + m_2 v_2 + \dots}{m_1 + m_2 + \dots}.$$

Числитель этого выражения представляет собой полный импульс системы, который мы обозначали через  $P$ . Поэтому окончательно

$$V = \frac{P}{M},$$

где  $M$  — сумма масс всех частиц:  $M = m_1 + m_2 + \dots$ .

Так как полный импульс системы сохраняется, то не изменяется со временем и скорость центра инерции.

Переписав полученную формулу в виде

$$P = MV,$$

мы видим, что полный импульс системы, скорость движения ее центра инерции и сумма масс всех входящих в систему частиц связаны таким же соотношением, как и импульс, скорость и масса отдельной частицы. Мы можем рассматривать полный импульс системы как импульс одной материальной точки, находящейся в центре инерции системы и имеющей массу, равную сумме масс всех частиц в системе. Скорость центра инерции можно рассматривать

как скорость движения системы частиц как целого, сумма же масс отдельных частиц выступает как масса всей системы.

Мы видим, таким образом, что масса сложного тела равна сумме масс его частей. Это утверждение очень привычно и может показаться само собой разумеющимся. В действительности, однако, оно отнюдь не тривиально и представляет содержание физического закона, являющегося следствием закона сохранения импульса.

Так как скорость центра инерции замкнутой системы частиц не меняется со временем, то, связав с ее центром инерции систему отсчета, мы получим некоторую инерциальную систему отсчета. Она называется *системой центра инерции*. Полный импульс замкнутой системы частиц равен, очевидно, в этой системе отсчета нулю. При описании явлений в такой системе отсчета исключаются усложнения, вносимые в картину движением системы частиц как целого, и яснее выявляются свойства происходящих в ней внутренних процессов. По этой причине система центра инерции часто используется в физике.

## § 6. Ускорение

В общем случае движения материальной точки ее скорость непрерывно изменяется как по величине, так и по направлению. Пусть за время  $dt$  скорость изменилась на  $d\mathbf{v}$ . Если отнести это изменение к единице времени, то мы получим вектор *ускорения* материальной точки, который будем обозначать через  $\mathbf{w}$ :

$$\mathbf{w} = \frac{d\mathbf{v}}{dt}.$$

Таким образом, ускорение определяет изменение скорости частицы и равно производной от скорости по времени.

Если направление скорости не изменяется, т. е. материальная точка движется по прямой, то ускорение направлено по этой же прямой и равно, очевидно,

$$w = \frac{dv}{dt}.$$

Легко также определить ускорение в том случае, когда скорость, оставаясь постоянной по величине, изменяется

только по направлению. Этот случай имеет место при равномерном движении материальной точки по окружности.

Пусть в некоторый момент времени скорость частицы равна  $v$  (рис. 3). Отложим вектор  $v$  на вспомогательном графике от некоторой точки  $C$  (рис. 4). При равномерном

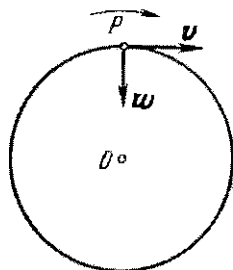


Рис. 3.

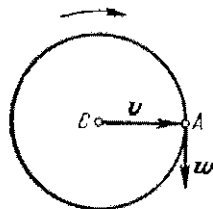


Рис. 4.

движении частицы по окружности конец вектора  $v$  (точка  $A$ ) также равномерно движется по окружности радиуса  $v$ , равного абсолютному значению скорости. Ясно, что скорость перемещения точки  $A$  будет ускорением исходной частицы  $P$ , так как перемещение точки  $A$  за время  $dt$  равно  $dv$ , и, следовательно, скорость точки  $A$  равна  $\frac{dv}{dt}$ . Эта скорость, имея направление касательной к окружности  $C$ , перпендикулярна  $v$ . На рисунке она обозначена буквой  $w$ . Если мы построим вектор  $w$  у точки  $P$ , то он будет, очевидно, направлен к центру окружности  $O$ .

Таким образом, ускорение материальной точки, равномерно движущейся по окружности, направлено к центру окружности, т. е. перпендикулярно скорости.

Определим величину ускорения  $w$ . Для этого нужно найти скорость точки  $A$ , движущейся по окружности радиуса  $v$ . За время полного обращения точки  $P$  по окружности  $O$ , которое мы обозначим через  $T$ , точка  $A$  пробежит всю окружность  $C$ , т. е. пройдет путь  $2\pi v$ . Поэтому скорость точки  $A$ , равная  $w$ , будет

$$w = \frac{2\pi v}{T}.$$

Подставляя сюда значение периода  $T = \frac{2\pi r}{v}$ , где  $r$  — радиус траектории частицы  $P$ , получим окончательно

$$\omega = \frac{v^2}{r}.$$

Итак, если скорость меняется только по величине, направление ускорения совпадает с направлением скорости; если же скорость меняется только по направлению, то векторы скорости и ускорения взаимно перпендикулярны.

В общем случае, когда скорость меняется как по величине, так и по направлению, ускорение имеет две составляющие: одну вдоль скорости и другую — перпендикулярную ей. Первая, так называемая *касательная* или *тангенциальная* составляющая, равна производной от величины скорости по времени,

$$\omega_t = \frac{dv}{dt}.$$

Вторая составляющая ускорения,  $\omega_n$ , называется *нормальной*. Она пропорциональна квадрату скорости частицы и обратно пропорциональна радиусу кривизны траектории в данной точке.

## § 7. Сила

Если материальная точка совершает свободное движение, т. е. не взаимодействует с окружающими телами, то сохраняется ее импульс. Если, напротив, частица взаимодействует с окружающими телами, то ее импульс меняется со временем. Мы можем, следовательно, рассматривать изменение импульса материальной точки как меру воздействия на нее со стороны окружающих тел. Чем больше это изменение (отнесенное к единице времени), тем интенсивнее воздействие. Естественно поэтому для определения воздействия рассматривать производную от вектора импульса материальной точки по времени. Эта производная носит название *силы*, действующей на материальную точку.

Такое определение характеризует одну сторону взаимодействия, а именно, оно касается степени «реагирования» материальной точки на воздействие на нее со стороны окружающих тел. Но, с другой стороны, изучая взаимодействие



материальной точки с окружающими телами, можно связать силу этого взаимодействия с величинами, характеризующими состояние материальной точки и состояние окружающих тел.

Силы взаимодействия между материальными точками оказываются (в классической механике) зависящими только от их расположения. Иными словами, силы, действующие между частицами, зависят только от расстояний между ними, но не от скоростей частиц.

Характер зависимости сил от расстояний между частицами может быть во многих случаях установлен, исходя из изучения тех физических явлений, которые лежат в основе взаимодействия между материальными точками.

Обозначим через  $\mathbf{F}$  выражение для силы, действующей на рассматриваемую материальную точку, в зависимости от ее координат, а также от величин, характеризующих свойства и расположение окружающих тел. Мы можем тогда записать равенство двух выражений для силы — изменения импульса материальной точки  $\mathbf{p}$  в единицу времени и  $\mathbf{F}$ :

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = \mathbf{F}.$$

Это равенство называется *уравнением движения* материальной точки.

Так как  $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$ , то уравнение движения материальной точки можно записать также в виде

$$m \frac{d\mathbf{v}}{dt} = \mathbf{F}.$$

Таким образом, сила, действующая на материальную точку, равна произведению ускорения материальной точки на ее массу. Это утверждение составляет содержание так называемого *второго закона механики Ньютона*.

Подчеркнем, однако, что этот закон приобретает конкретный смысл только после того, как установлен вид  $\mathbf{F}$  как функции координат частицы. В этом случае, т. е. если вид функции  $\mathbf{F}$  известен, уравнение движения позволяет, в принципе, определить зависимость скорости и координат материальной точки от времени, иными словами, найти траекторию ее движения. При этом, помимо вида функции  $\mathbf{F}$ , т. е. закона взаимодействия частицы с окружающими

телами, должны быть заданы, как говорят, *начальные условия*: положение и скорость частицы в некоторый момент времени, принимаемый в качестве исходного. Поскольку уравнение движения определяет приращение скорости частицы за каждый интервал времени  $dt$  ( $d\mathbf{v} = \frac{\mathbf{F}}{m}dt$ ), а по скорости определяется изменение положения частицы в пространстве ( $d\mathbf{r} = \mathbf{v} dt$ ), то ясно, что задания начального положения и начальной скорости частицы действительно достаточно для полного определения ее дальнейшего движения. Именно в этом заключается смысл сделанного в § 2 утверждения о том, что механическое состояние частицы задается ее координатами и скоростью.

Уравнение движения является векторным уравнением. Поэтому его можно переписать в виде трех уравнений, связывающих проекции ускорения и проекции силы на оси координат:

$$m \frac{dv_x}{dt} = F_x, \quad m \frac{dv_y}{dt} = F_y, \quad m \frac{dv_z}{dt} = F_z.$$

Вернемся к замкнутой системе материальных точек. Как мы знаем, сумма импульсов таких точек сохраняется

$$\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 + \dots = \text{const},$$

где  $\mathbf{p}_i$  — импульс  $i$ -й материальной точки. Продифференцируем это уравнение по времени:

$$\frac{d\mathbf{p}_1}{dt} + \frac{d\mathbf{p}_2}{dt} + \dots = 0.$$

Замечая, что

$$\frac{d\mathbf{p}_i}{dt} = \mathbf{F}_i,$$

где  $\mathbf{F}_i$  — сила, действующая на  $i$ -ю точку, получим

$$\mathbf{F}_1 + \mathbf{F}_2 + \dots = 0.$$

Таким образом, сумма всех сил в замкнутой системе равна нулю.

Если, в частности, замкнутая система содержит только два тела, то сила, с которой первое тело действует на второе, должна быть равна по величине и противоположна по направлению силе, с которой второе тело действует на первое.

Это утверждение носит название *закона равенства действия и противодействия* (или *третьего закона Ньютона*). Так



Рис. 5.

как в рассматриваемом случае имеется только одно избранное направление — направление прямой, соединяющей тела (материальные точки), то силы  $F_1$  и  $F_2$  направлены вдоль этой прямой (рис. 5;  $M_1$  и  $M_2$  обозначают обе материальные точки).

## § 8. Размерность физических величин

Все физические величины измеряются определенными единицами. Измерить какую-либо величину — это значит определить ее отношение к другой величине того же рода, условно принятой за единицу.

В принципе, для каждой физической величины можно выбрать произвольную единицу. Однако можно, используя зависимости между различными физическими величинами, ввести только ограниченное число произвольных единиц для некоторых величин, принятых за основные, а для других величин построить единицы, связанные с *основными единицами*. Такие единицы называются *производными*.

В качестве основных величин в физике принимают длину, время и массу.

Единицей длины в физике служит сантиметр (см), равный одной сотой метра, который определяется в настоящее время как длина, равная  $1\,650\,763,73$  длин волн света, соответствующего определенной (оранжевой) линии в спектре газа криптона.

Первоначально метр был определен как одна десятимиллионная часть четверти парижского меридиана и по измерениям, произведенным в 1792 г., был построен эталон метра. Так как воспроизведение эталона метра, основанное на его «естественном» определении, крайне затруднительно, то впоследствии условились определять метр как длину некоторого эталона — платино-иридиевого прототипа метра, хранящегося в Международном Бюро мер и весов в Париже. Однако в настоящее время отказались и от этого определения метра как «штриховой меры» и приняли указанное

выше определение «светового» метра. Благодаря этому эталону единице длины возвращается характер естественной неуничтожаемой меры длины и, кроме того, создается возможность существенно повысить точность воспроизведения эталона метра.

Для измерения малых длин применяются следующие единицы: микрон,  $1 \text{ мкм} = 10^{-4} \text{ см}$ ; миллимикрон,  $1 \text{ ммкм} = 10^{-7} \text{ см}$ ; ангстрем,  $1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ см}$ ; ферми,  $1 \text{ ферми} = 10^{-13} \text{ см}$ .

В астрономии расстояния измеряются *световыми годами* — расстоянием, проходимым светом за один год. Световой год равен  $9,46 \cdot 10^{17} \text{ см}$ . Расстояние, равное 3,25 световых лет или  $3,08 \cdot 10^{18} \text{ см}$ , называется *парсеком*. На таком расстоянии диаметр земной орбиты виден под углом в  $1''$ .

Время в физике измеряется в секундах. Секунда (*сек*) определяется в настоящее время как определенная часть определенного тропического года (1900 г.). Тропический год — это промежуток времени между двумя последовательными прохождением Солнца через точку весеннего равноденствия. Указание на 1900 г. объясняется тем, что продолжительность тропического года не является неизменной и уменьшается примерно на 0,5 *сек* за столетие.

Первоначально секунда определялась как некоторая часть солнечных суток ( $\frac{1}{86400}$  их часть). Однако суточное вращение Земли происходит неравномерно и продолжительность суток не является неизменной. Относительные колебания продолжительности суток составляют около  $10^{-7}$ . Эта величина при современном состоянии техники слишком велика, чтобы можно было базировать определение единицы времени на суточном вращении Земли. Относительные колебания в продолжительности тропического года меньше, но и определение секунды, основанное на вращении Земли вокруг Солнца, нельзя считать вполне удовлетворительным, так как, пользуясь им, нельзя воспроизвести достаточно точно «эталон» единицы времени. Эта трудность отпадет только в том случае, если определение секунды будут базировать не на движении Земли, а на периодических движениях, протекающих в атомах. Секунда станет тогда столь же естественной физической единицей времени, как «световой» сантиметр стал естественной единицей длины.

Масса в физике измеряется, как уже упоминалось выше, в граммах. Один грамм представляет собой одну тысячную часть массы эталона килограмма, хранящегося в Парижской палате мер и весов.

Первоначально масса килограмма определялась как масса одного кубического дециметра воды при  $4^{\circ}\text{C}$ , т. е. при температуре, когда вода имеет наибольшую плотность. Однако сохранить это определение, так же как и первоначальное определение метра, оказалось невозможным ввиду возрастания точности измерений: при сохранении первоначальных определений пришлось бы все время менять основные эталоны. В настоящее время  $1\text{ см}^3$  дистиллированной воды весит при  $4^{\circ}\text{C}$  не  $1\text{ г}$ , а  $0,999972\text{ г}$ .

Однако и определение килограмма как массы некоторого эталона килограмма страдает теми же недостатками, что и определение метра как «штриховой» меры. Наиболее естественным было бы определять грамм, базирываясь не на массе эталона килограмма, а на массе какого-либо атомного ядра, например массе протона.

Разъясним теперь, как строятся производные единицы. Рассмотрим несколько примеров.

В качестве единицы скорости можно было бы взять произвольную скорость (например, среднюю скорость движения Земли вокруг Солнца или скорость света) и к этой скорости, как к единице, относить все прочие скорости, но можно воспользоваться определением скорости как отношения пути ко времени и в качестве единицы скорости принять скорость движения, при котором за одну секунду проходит путь, равный одному сантиметру. Для этой единицы применяется обозначение  $1\frac{\text{см}}{\text{сек}}$ . Символ  $\text{см/сек}$  называется *размерностью* скорости при основных единицах — сантиметре для длины и секунде для времени. Размерность скорости записывается так:

$$[v] = \frac{\text{см}}{\text{сек}}.$$

Так же обстоит дело и с ускорением. За единицу ускорения можно было бы принять любое ускорение (например, ускорение свободно падающего тела), но можно воспользоваться определением ускорения как изменения скорости в единицу времени и взять в качестве единицы ускорения

такое ускорение, при котором за одну секунду происходит изменение скорости на  $1 \frac{\text{см}}{\text{сек}}$ . Для этой единицы ускорения применяется обозначение  $1 \frac{\text{см}}{\text{сек}^2}$ . Символ  $\frac{\text{см}}{\text{сек}^2}$  представляет собой размерность ускорения:

$$[w] = \frac{\text{см}}{\text{сек}^2}.$$

Определим теперь размерность силы и установим единицу для силы. Воспользуемся для этого определением силы как произведения массы на ускорение. Применяя для размерности какой-либо физической величины  $F$  обозначение  $[F]$ , получим следующее выражение для размерности силы:

$$[F] = [m] [w] = \frac{\text{г} \cdot \text{см}}{\text{сек}^2}.$$

В качестве единицы силы мы можем взять  $1 \frac{\text{г} \cdot \text{см}}{\text{сек}^2}$ . Эта сила называется *диной*. Она представляет собой силу, сообщаемую массе в 1 г ускорение, равное  $1 \frac{\text{см}}{\text{сек}^2}$ .

Таким образом, используя зависимости между различными величинами, можно выбрать единицы для всех физических величин, исходя из некоторого числа величин, принимаемых за основные, для которых единицы выбираются произвольно. Система физических единиц с основными единицами — сантиметром для длины, граммом для массы и секундой для времени — называется *физической системой единиц* или системой СГС (CGS).

Не следует, однако, думать, что наличие именно трех произвольных основных единиц в этой системе имеет какой-либо глубокий физический смысл. Оно связано лишь с практическим удобством системы, построенной на этих единицах. В принципе же можно построить систему единиц и с другим числом единиц, выбираемых произвольно (мы вернемся еще к этому вопросу в § 22).

С размерностями можно оперировать так же, как если бы они были простыми алгебраическими величинами, т. е. проделывать с ними те же действия, что и с числами. Размерности обеих частей любого равенства, содержащего различные физические величины, должны быть, очевидно,

одинаковыми. Это обстоятельство следует иметь в виду при проверке формул.

Часто из физических соображений бывает известно, что одна какая-либо физическая величина может зависеть только от некоторых определенных других величин. Во многих случаях при этом удается из одних только соображений размерности определить характер искомых зависимостей. Ниже мы познакомимся с примерами такого рода.

Наряду с системой единиц СГС часто используются другие системы, в которых для массы и длины берутся большие, чем  $г$  и  $см$ , основные единицы. Международная система единиц СИ (SI) основана на единицах: метр для длины, килограмм для массы и секунда для времени. Единица силы в этой системе называется *ньютоном* ( $н$ ):

$$1 н = 1 \frac{кг \cdot м}{сек^2} = 10^5 \text{ дин.}$$

В технических расчетах сила обычно измеряется в других единицах — килограммах ( $кг$ ). Это есть сила, с которой масса в  $1 кг$  притягивается к Земле на уровне моря на  $45^\circ$  широты. Она равна

$$1 кг = 9,8 \cdot 10^5 \text{ дин} = 9,8 н$$

(более точно  $980\,665 \text{ дин}$ ).

## § 9. Движение в однородном поле

Если на частицу в каждой точке пространства действует определенная сила, то всю эту совокупность сил называют *силовым полем*.

В общем случае силы поля могут меняться от одной точки пространства к другой и зависеть также от времени.

Рассмотрим простейший случай движения материальной точки в *однородном и постоянном поле*, когда силы поля имеют повсюду одинаковую величину и неизменное направление и не зависят от времени. Таково, например, поле притяжения Земли на участках, малых по сравнению с ее радиусом.

Из уравнения движения материальной точки

$$m \frac{dv}{dt} = F$$

при  $F = \text{const}$  следует, что

$$\mathbf{v} = \frac{1}{m} \mathbf{F}t + \mathbf{v}_0,$$

где  $\mathbf{v}_0$  — начальная скорость материальной точки. Таким образом, в однородном и постоянном поле скорость является линейной функцией времени.

Полученное для  $\mathbf{v}$  выражение показывает, что движение материальной точки происходит в плоскости, образованной вектором силы  $\mathbf{F}$  и вектором начальной скорости  $\mathbf{v}_0$ . Примем эту плоскость за координатную плоскость  $x, y$  и направим ось  $y$  вдоль направления силы  $\mathbf{F}$ . Уравнение, определяющее скорость частицы  $\mathbf{v}$ , разобьется на два уравнения для проекций скорости  $v_x$  и  $v_y$ :

$$v_y = \frac{F}{m} t + v_{y0}, \quad v_x = v_{x0},$$

где  $v_{x0}$  и  $v_{y0}$  — начальные значения проекций скорости.

Вспоминая, что проекции скорости равны производным по времени от соответствующих координат частицы, перепишем последние выражения в виде

$$\frac{dy}{dt} = \frac{F}{m} t + v_{y0}, \quad \frac{dx}{dt} = v_{x0}.$$

Отсюда следует, что

$$y = \frac{F}{2m} t^2 + v_{y0} t + y_0,$$

$$x = v_{x0} t + x_0,$$

где  $x_0$  и  $y_0$  — начальные значения координат материальной точки.

Этим выражениями определяется траектория движения частицы. Они упрощаются, если условиться отсчитывать время от момента, когда проекция скорости  $v_y$  обращается в нуль; тогда  $v_{y0} = 0$ . Выбрав также начало координат в точке, где находится частица в этот момент, будем иметь  $x_0 = y_0 = 0$ . Наконец, обозначив величину  $v_{x0}$ , совпадающую теперь с начальным значением величины скорости, просто как  $v_0$ , получим

$$y = \frac{F}{2m} t^2, \quad x = v_0 t.$$

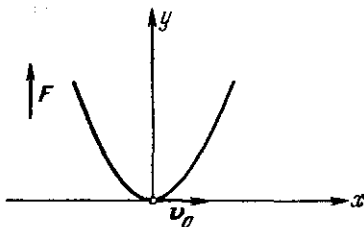


Рис. 6.



Исключая отсюда  $t$ , найдем

$$y = \frac{F}{2mv_0^2} x^2,$$

т. е. уравнение параболы (рис. 6). Таким образом, в однородном поле частица движется по параболе.

## § 10. Работа и потенциальная энергия

Рассмотрим движение материальной точки в некотором силовом поле  $F$ . Если под действием силы  $F$  материальная точка прошла бесконечно малый путь  $ds$ , то величина

$$dA = F ds \cos \theta,$$

где  $\theta$  — угол между векторами  $F$  и  $ds$ , называется *работой* силы  $F$  на пути  $ds$ . Произведение абсолютных величин двух векторов  $a$  и  $b$  на косинус угла между ними называется *скалярным произведением* этих векторов и обозначается  $ab$ . Поэтому работу можно определить как скалярное произведение вектора силы на вектор перемещения частицы:

$$dA = F ds.$$

Это выражение можно записать также в виде

$$dA = F_s ds,$$

где  $F_s$  — проекция силы  $F$  на направление перемещения частицы  $ds$ .

Для того чтобы определить работу сил поля не на бесконечно малом, а на конечном пути частицы, нужно разбить этот путь на бесконечно малые участки  $ds$  и, определив работу на каждом элементарном участке, сложить все эти работы. Эта сумма даст работу сил поля на всем пути.

Из определения работы следует, что сила, направленная перпендикулярно пути, не производит работы. В частности, при равномерном движении материальной точки по окружности работа сил равна нулю.

Постоянное силовое поле, т. е. поле, не зависящее от времени, обладает следующим замечательным свойством: если в таком поле материальная точка движется по замкнутому пути, так что в результате движения точка возвращается в исходное положение, то работа, совершаемая при этом силами поля, будет равна нулю.

Из этого свойства следует и другое утверждение: работа сил поля при переносе частицы из одного положения в другое не зависит от вида пути, по которому происходит перенос, а определяется только положением начальной и конечной точек переноса. Действительно, рассмотрим две точки 1 и 2 и соединим их двумя кривыми  $a$  и  $b$  (рис. 7). Предположим, что частица переводится из точки 1 в точку 2 вдоль кривой  $a$  и затем из точки 2 назад в точку 1 по кривой  $b$ . Общая работа, которая производится при этом силами поля, равна нулю. Обозначая работу буквой  $A$ , мы можем написать

$$A_{1a2} + A_{2b1} = 0.$$

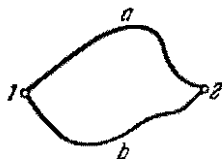


Рис. 7.

При изменении направления переноса работа, очевидно, меняет знак, поэтому из написанного равенства следует

$$A_{1a2} = -A_{2b1} = A_{1b2},$$

т. е. работа не зависит от вида кривой, соединяющей начальную и конечную точки перехода 1 и 2.

Так как работа сил поля не зависит от вида пути переноса, а определяется только конечными точками пути, то ясно, что она является величиной, имеющей глубокое физическое содержание. С ее помощью можно определить важную характеристику силового поля. Примем для этого какую-либо точку пространства, которую обозначим через  $O$ , за начало отсчета и будем рассматривать работу, совершаемую силами поля при переходе частицы из этой точки в какую-либо произвольную точку  $P$ . Обозначим эту работу через  $-U$ . Величина  $U$ , т. е. взятая с обратным знаком работа при переходе частицы из точки  $O$  в точку  $P$ , называется *потенциальной энергией* частицы в точке  $P$ . Она является функцией координат  $x, y, z$  точки  $P$ :

$$U = U(x, y, z).$$

Работа же сил поля  $A_{12}$  при переходе частицы из какой-либо произвольной точки 1 в точку 2 равна

$$A_{12} = U_1 - U_2,$$

где  $U_1$  и  $U_2$  — значения потенциальной энергии в этих

точках. Работа равна разности потенциальных энергий в начальной и конечной точках пути.

Рассмотрим две бесконечно близкие точки  $P$  и  $P'$ . Работа сил поля при переходе частицы из точки  $P$  в точку  $P'$  будет  $-dU$ . С другой стороны, эта работа равна  $F ds$ , где  $ds$  — вектор, проведенный из  $P$  в  $P'$ ; как было указано уже в § 2, вектор  $ds$  совпадает с разностью  $dr$  радиусов-векторов точек  $P'$  и  $P$ . Таким образом, мы приходим к равенству

$$F dr = -dU.$$

Это соотношение между силой и потенциальной энергией является одним из основных соотношений механики.

Написав  $F dr = F ds = F_s ds$ , можно представить это соотношение в виде

$$F_s = -\frac{dU}{ds}.$$

Это значит, что проекция силы на некоторое направление получается делением бесконечно малого изменения  $dU$  потенциальной энергии на бесконечно малом отрезке вдоль этого направления на длину  $ds$  этого отрезка. Выражение  $\frac{dU}{ds}$  называют производной от  $U$  по направлению  $s$ .

Для пояснения этих соотношений определим потенциальную энергию в постоянном однородном поле. Примем направление силы поля  $F$  за ось  $z$ . Тогда  $F dr = F dz$ ; приравнявая это выражение изменению потенциальной энергии, получим  $-dU = F dz$ , откуда

$$U = -Fz + \text{const.}$$

Мы видим, что потенциальная энергия определяется с точностью до произвольной постоянной. Это обстоятельство имеет общий характер и связано с произволом в выборе исходной точки поля  $O$ , от которой отсчитывается произведенная над частицей работа. Обычно принято произвольную постоянную в выражении для  $U$  выбирать так, чтобы потенциальная энергия частицы обращалась в нуль, когда частица находится на бесконечном расстоянии от других тел.

Из формул, связывающих проекции силы с потенциальной энергией, можно сделать заключение о направлении силы. Если в некотором направлении потенциальная энер-

гия возрастает ( $\frac{dU}{ds} > 0$ ), то проекция силы на это направление будет отрицательной, т. е. сила будет иметь то направление, в котором потенциальная энергия убывает. Сила всегда направлена в сторону уменьшения потенциальной энергии.

Так как производная обращается в нуль в точках, где функция достигает максимума или минимума, то сила в местах максимума и минимума потенциальной энергии равна нулю.

## § 11. Закон сохранения энергии

Тот факт, что работа, совершаемая силами постоянного поля при переходе частицы из одной точки в другую, не зависит от вида пути, по которому происходит переход, приводит к чрезвычайно важному соотношению — закону сохранения энергии.

Чтобы получить это соотношение, напомним, что действующая на частицу сила  $F$  равна

$$F = m \frac{dv}{dt}.$$

Так как проекция ускорения на направление движения равна  $\frac{dv}{dt}$ , то проекция силы на это направление будет

$$F_s = m \frac{dv}{dt}.$$

Определим теперь работу этой силы на бесконечно малом пути  $ds = v dt$ :

$$dA = F_s ds = mv dv,$$

или

$$dA = d\left(\frac{mv^2}{2}\right).$$

Таким образом работа, совершаемая силой, равна увеличению величины  $\frac{mv^2}{2}$ . Эта величина называется *кинетической энергией* частицы.

С другой стороны, работа равна убыли потенциальной энергии,  $dA = -dU$ . Поэтому мы можем написать равенство

$$-dU = d\left(\frac{1}{2} mv^2\right),$$

т. е.

$$d\left(U + \frac{1}{2}mv^2\right) = 0.$$

Обозначая стоящую здесь сумму буквой  $E$ , имеем, следовательно,

$$E = \frac{mv^2}{2} + U = \text{const.}$$

Таким образом, сумма кинетической энергии частицы, зависящей только от ее скорости, и потенциальной энергии, зависящей только от ее координат, не меняется при движении частицы. Эта сумма носит название полной энергии или просто *энергии* частицы, а полученное соотношение называется *законом сохранения энергии*.

Силовое поле, в котором движется частица, создается какими-то другими телами. Для того чтобы поле было постоянным, эти тела должны быть неподвижными. Таким образом, мы получили закон сохранения энергии в простейшем случае, когда одна частица движется, а все остальные тела, с которыми она взаимодействует, покоятся. Но закон сохранения энергии может быть сформулирован и в общем случае, когда имеется ряд движущихся частиц. Если эти частицы образуют замкнутую систему, то для них также справедлив закон сохранения энергии, согласно которому сумма кинетических энергий всех материальных точек в отдельности и их взаимной потенциальной энергии не меняется с течением времени, т. е.

$$E = \frac{m_1 v_1^2}{2} + \frac{m_2 v_2^2}{2} + \dots + U(r_1, r_2, \dots),$$

где  $m_i$  — масса  $i$ -й частицы,  $v_i$  — ее скорость и  $U$  — потенциальная энергия взаимодействия частиц, зависящая от их радиусов-векторов  $r_i$ .

Функция  $U$  связана с действующими на каждую из частиц силами аналогично тому, как это имеет место для одной частицы во внешнем поле. Именно, для определения силы  $F_i$ , действующей на  $i$ -ю частицу, надо рассмотреть изменение потенциальной энергии  $U$  при бесконечно малом смещении  $dr_i$  этой частицы при неизменном расположении всех остальных частиц. Производимая при таком смещении над частицей работа  $F_i dr_i$  равна соответствующей убыли потенциальной энергии.

Закон сохранения энергии справедлив для всякой замкнутой системы и наряду с законом сохранения импульса является одним из важнейших законов механики. В силу своего общего характера он применим ко всем явлениям.

Кинетическая энергия есть величина существенно положительная. Потенциальная же энергия взаимодействия частиц может быть как положительной, так и отрицательной. Если потенциальная энергия двух частиц определена так, чтобы она равнялась нулю, когда частицы находятся на большом расстоянии друг от друга, то ее знак зависит от характера взаимодействия частиц: имеет ли оно характер притяжения или отталкивания. Поскольку действующие на частицы силы всегда направлены в сторону уменьшения потенциальной энергии, то сближение притягивающихся частиц приводит к уменьшению потенциальной энергии, которая оказывается, таким образом, отрицательной величиной. Потенциальная же энергия отталкивающихся частиц, напротив, положительна.

Энергия (и работа) имеет размерность

$$[E] = [m][v]^2 = \frac{г \cdot см^2}{сек^2}.$$

Поэтому единицей энергии в системе СГС является  $1 \frac{г \cdot см^2}{сек^2}$ ; эта единица называется *эргом*. Эрг представляет собой работу, совершаемую на пути в 1 см силой, равной 1 *дин*.

В системе СИ пользуются большей единицей энергии, называемой *джоулем* (*дж*). Джоуль представляет собой работу силы в 1 н на пути в 1 м:

$$1 \text{ дж} = 1 \text{ н} \cdot \text{м} = 10^7 \text{ эрг}.$$

Если в качестве единицы силы пользоваться килограммом, то соответствующей единицей энергии будет килограммометр (*кгм*) — работа, производимая силой 1 кг на пути в 1 м. Он связан с джоулем соотношением  $1 \text{ кгм} = 9,8 \text{ дж}$ .

Источники энергии характеризуются работой, совершаемой в единицу времени. Эта работа называется *мощностью*. Единицей мощности служит *ватт* (*вт*):

$$1 \text{ вт} = 1 \frac{\text{дж}}{\text{сек}}.$$

Работа, совершаемая в течение одного часа источником энергии, мощность которого равна 1 *вт*, называется *ватт-часом* (*вт·ч*). Легко видеть, что

$$1 \text{ вт} \cdot \text{ч} = 3,6 \cdot 10^3 \text{ Дж.}$$

## § 12. Внутренняя энергия

Как было объяснено в § 5, для движения сложной системы можно ввести понятие скорости ее движения как целого, понимая под ней скорость движения центра инерции системы. Это значит, что движение системы можно считать как бы состоящим из двух движений: движения ее как целого и «внутреннего» движения составляющих систему частиц относительно центра инерции. В соответствии с этим энергия системы  $E$  может быть представлена в виде суммы кинетической энергии системы как целого, равной  $\frac{MV^2}{2}$  ( $M$  — масса системы,  $V$  — скорость ее центра инерции), и ее *внутренней энергии*  $E_{\text{вн}}$ , включающей в себя кинетическую энергию внутреннего движения частиц и потенциальную энергию их взаимодействия,

$$E = \frac{MV^2}{2} + E_{\text{вн}}.$$

Хотя эта формула сама по себе довольно очевидна, но мы дадим также и прямой ее вывод.

Скорость какой-либо ( $i$ -й) из частиц относительно неподвижной системы отсчета можно написать в виде суммы  $\mathbf{v}_i + \mathbf{V}$ , где  $\mathbf{V}$  — скорость движения центра инерции системы, а  $\mathbf{v}_i$  — скорость частицы относительно центра инерции. Кинетическая энергия частицы равна

$$\frac{m_i}{2} (\mathbf{v}_i + \mathbf{V})^2 = \frac{m_i V^2}{2} + \frac{m_i v_i^2}{2} + m_i (\mathbf{V} \mathbf{v}_i).$$

При суммировании по всем частицам, первые члены этих выражений дадут  $\frac{MV^2}{2}$ , где  $M = m_1 + m_2 + \dots$ . Сумма вторых членов даст полную кинетическую энергию внутреннего движения в системе. Что же касается суммы третьих членов, то она обратится в нуль. Действительно, имеем

$$m_1 (\mathbf{V} \mathbf{v}_1) + m_2 (\mathbf{V} \mathbf{v}_2) + \dots = \mathbf{V} (m_1 \mathbf{v}_1 + m_2 \mathbf{v}_2 + \dots);$$

по выражение в скобках есть полный импульс движения частиц относительно центра инерции системы, равный по определению нулю. Наконец, сложив кинетическую энергию с потенциальной энергией взаимодействия частиц, получим искомую формулу.

Используя закон сохранения энергии, можно выяснить вопрос о стабильности сложного тела. Этот вопрос заключается в выяснении условий, при выполнении которых сложное тело может самопроизвольно распасться на свои составные части. Рассмотрим, например, распад сложного тела на две части. Обозначим массы этих частей через  $m_1$  и  $m_2$ . Пусть, далее, скорости обеих частей в системе центра инерции исходного сложного тела равны  $v_1$  и  $v_2$ . Тогда закон сохранения энергии в этой системе отсчета имеет вид

$$E_{\text{вн}} = \frac{m_1 v_1^2}{2} + E_{1\text{вн}} + \frac{m_2 v_2^2}{2} + E_{2\text{вн}},$$

где  $E_{\text{вн}}$  — внутренняя энергия исходного тела, а  $E_{1\text{вн}}$  и  $E_{2\text{вн}}$  — внутренние энергии обеих частей тела. Так как кинетическая энергия всегда положительна, то из написанного соотношения следует, что

$$E_{\text{вн}} > E_{1\text{вн}} + E_{2\text{вн}}.$$

Таково условие возможности распада тела на две части. Если же, напротив, внутренняя энергия тела меньше суммы внутренних энергий его составных частей, то тело будет устойчивым по отношению к распаду.

### § 13. Границы движения

Если движение материальной точки ограничено таким образом, что она может двигаться лишь вдоль определенной кривой, то говорят о движении с одной *степеню свободы*, или об *одномерном* движении. Для задания положения частицы в таком случае достаточно всего одной координаты; в качестве таковой можно выбрать, например, расстояние вдоль кривой от некоторой точки, выбираемой в качестве начала отсчета. Обозначим эту координату буквой  $x$ . Потенциальная энергия частицы, совершающей одномерное движение, есть функция всего одной этой координаты:  $U = U(x)$ .



Согласно закону сохранения энергии имеем

$$E = \frac{mv^2}{2} + U(x) = \text{const},$$

а так как кинетическая энергия не может принимать отрицательных значений, то должно выполняться неравенство

$$U \leq E.$$

Это неравенство означает, что частица при своем движении может находиться только в тех местах, где потенциальная энергия не превосходит полной энергии. Если мы приравняем эти энергии, то получим уравнение

$$U(x) = E$$

для определения граничных положений материальной точки.

Приведем несколько характерных примеров. Начнем с потенциальной энергии, имеющей, как функция координаты  $x$ , вид, изображенный на рис. 8. Для того чтобы найти границы движения частицы в таком силовом поле в зависимости от полной энергии частицы  $E$ , проведем параллельно оси  $x$  прямую  $U = E$ . Эта прямая пересекает кривую потенциальной энергии  $U = U(x)$  в двух точках, абсциссы которых обозначены через  $x_1$  и  $x_2$ . Для возможности движения необходимо, чтобы потенциальная энергия была не больше полной энергии. Это значит, что движение частицы с энергией  $E$  может происходить только между точками  $x_1$  и  $x_2$ , в области же справа от  $x_2$  и слева от  $x_1$  частица с энергией  $E$  попасть не может.

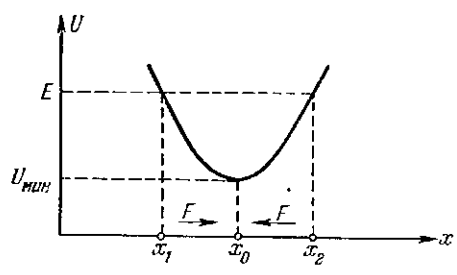


Рис. 8.

наты  $x$ , вид, изображенный на рис. 8. Для того чтобы найти границы движения частицы в таком силовом поле в зависимости от полной энергии частицы  $E$ , проведем параллельно оси  $x$  прямую  $U = E$ . Эта прямая пересекает кривую потенциальной

энергии  $U = U(x)$  в двух точках, абсциссы которых обозначены через  $x_1$  и  $x_2$ . Для возможности движения необходимо, чтобы потенциальная энергия была не больше полной энергии. Это значит, что движение частицы с энергией  $E$  может происходить только между точками  $x_1$  и  $x_2$ , в области же справа от  $x_2$  и слева от  $x_1$  частица с энергией  $E$  попасть не может.

Движение, при котором частица остается в конечной области пространства, называется *финитным*, если же она может удаляться сколь угодно далеко, то говорят об *инфинитном* движении.

Область фишитности зависит, очевидно, от энергии. В рассматриваемом примере она уменьшается с уменьшением энергии и стягивается в одну точку  $x_0$  при  $E = U_{\text{мин}}$ .

В точках  $x_1$  и  $x_2$  потенциальная энергия равна полной энергии, поэтому в этих точках кинетическая энергия, а с ней и скорость частицы равны нулю. В точке  $x_0$  потенциальная энергия минимальна, а кинетическая энергия и скорость имеют максимальное значение. Так как сила  $F$  связана с потенциальной энергией соотношением  $F = -\frac{dU}{dx}$ , то

между точками  $x_0$  и  $x_2$  она будет отрицательной, а между точками  $x_0$  и  $x_1$  — положительной. Это значит, что между точками  $x_0$  и  $x_2$  сила направлена в сторону уменьшения  $x$ , т. е. налево, а между точками  $x_0$  и  $x_1$  — направо. Поэтому, если частица начинает двигаться от точки  $x_1$ , где скорость ее равна нулю, то под действием силы, направленной вправо, она будет постепенно ускоряться и достигнет в точке  $x_0$  максимальной скорости. Двигаясь далее в области от  $x_0$  до  $x_2$  под действием силы, направленной теперь влево, частица будет замедляться, пока ее скорость в точке  $x_2$  не станет равной нулю. После этого она начнет обратное движение от точки  $x_2$  к точке  $x_0$ . Такое движение будет повторяться все время. Иначе говоря, частица будет совершать периодическое движение, период которого равен удвоенному времени прохождения частицы от точки  $x_1$  до точки  $x_2$ .

В точке  $x_0$  потенциальная энергия достигает минимума и производная от  $U$  по  $x$  обращается в нуль; поэтому в этой точке равна нулю сила, и, следовательно, точка  $x_0$  является положением равновесия частицы. Это положение, является, очевидно, положением *устойчивого равновесия*, так как при отклонении частицы от положения равновесия в рассматриваемом случае возникает сила, стремящаяся вернуть частицу назад в положение равновесия. Таким свойством отличаются только точки минимума, а не максимума потенциальной энергии, хотя в последних сила также обращается в нуль. Если отклонить частицу в том или другом направлении из точки максимума потенциальной энергии, то возникающая сила в обоих случаях действует в сторону удаления от этой точки. Поэтому места, где потенциальная энергия достигает максимума, являются положениями *неустойчивого равновесия*.

Рассмотрим теперь движение частицы в более сложном поле, кривая потенциальной энергии которого имеет вид, изображенный на рис. 9. Эта кривая имеет как минимум, так и максимум. Если частица имеет энергию  $E$ , то движение ее в таком поле будет возможно в двух областях: области *I* между точками  $x_1$  и  $x_2$  и области *III* справа от точки  $x_3$  (в этих точках потенциальная энергия совпадает с полной энергией). Движение в первой области происходит так же,

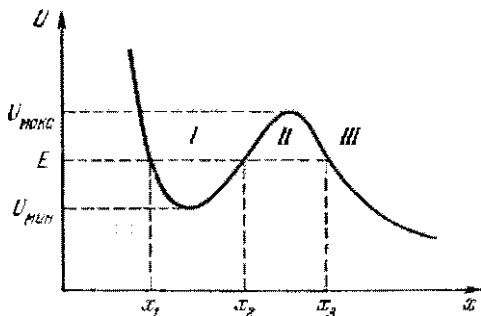


Рис. 9.

как и в рассмотренном выше примере, и носит колебательный характер. Движение же в области *III* будет инфинитным, так как частица может удалиться как угодно далеко направо от точки  $x_3$ . Если при этом частица начнет свое движение из точки  $x_3$ , где ее скорость равна нулю, то она будет под действием силы, направленной здесь вправо, все время ускоряться; на бесконечности потенциальная энергия обращается в нуль и скорость частицы достигает значения  $v_{\infty} = \sqrt{2mE}$ . Если, напротив, частица будет двигаться из бесконечности к точке  $x_3$ , то ее скорость будет постепенно уменьшаться, пока в точке  $x_3$  не обратится в нуль. В этой точке частица должна будет повернуть обратно и уйти снова на бесконечность. Она не сможет проникнуть в область *I*, так как этому препятствует запретная область *II*, лежащая между точками  $x_2$  и  $x_3$ . Эта же область не дает возможности частице, совершающей колебания между точками  $x_1$  и  $x_2$ , перейти в область *III*, где также возможно движение с энергией  $E$ . Эту запретную область называют *потенциальным барьером*, а область *I* — *потенциальной ямой*. С ростом

энергии частицы в рассматриваемом случае ширина барьера уменьшается и, наконец, при  $E \geq U_{\text{макс}}$  он исчезает. При этом исчезает также область колебательного движения и движение частицы становится инфинитным.

Мы видим, таким образом, что движение частицы в одном и том же силовом поле может быть как финитным, так и инфинитным в зависимости от энергии частицы.

Это обстоятельство можно быть проиллюстрировано также на примере движения в поле, кривая потенциальной энергии которого имеет вид, изображенный на рис. 10.

В этом случае положительным энергиям соответствует инфинитное движение, а отрицательным ( $U_{\text{мин}} < E < 0$ ) — финитное движение.

Вообще, если потенциальная энергия обращается в нуль на бесконечности, то движение с отрицательной энергией будет обязательно финитным, так как на бесконечности нулевая потенциальная энергия превосходит полную энергию; поэтому частица не сможет удалиться в бесконечность.

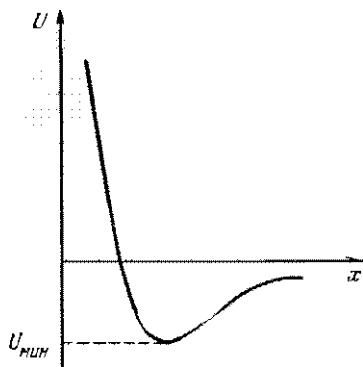


Рис. 10.

## §14. Упругие столкновения

Законы сохранения энергии и импульса могут быть использованы для установления соотношений между различными величинами при столкновениях тел.

В физике под *столкновениями* понимают процессы взаимодействия между телами в широком смысле слова, а не буквально как соприкосновение тел. Сталкивающиеся тела на бесконечном расстоянии друг от друга являются свободными. Проходя друг мимо друга, они взаимодействуют между собой, в результате чего могут происходить самые различные процессы — тела могут соединиться вместе, могут возникать новые тела и, наконец, может иметь место

*упругое столкновение*, при котором тела после некоторого сближения вновь расходятся без изменения своего внутреннего состояния. Столкновения, сопровождающиеся изменением внутреннего состояния тел, называются *неупругими*.

Происходящие в обычных условиях столкновения обычных тел почти всегда бывают в той или иной степени неупругими — уже хотя бы потому, что они сопровождаются некоторым нагреванием тел, т. е. переходом части их кинетической энергии в тепло. Тем не менее в физике понятие об упругих столкновениях играет важную роль, так как с такими столкновениями часто приходится иметь дело в физическом эксперименте в области атомных явлений. Но и обычные столкновения можно часто с достаточной степенью точности считать упругими.

Рассмотрим упругое столкновение двух частиц с массами  $m_1$  и  $m_2$ . Обозначим скорости частиц до и после столкновения соответственно через  $v_1$ ,  $v_2$  и  $v'_1$ ,  $v'_2$ . Будем считать, что одна из частиц — пусть это будет частица  $m_2$  — до столкновения покоилась, т. е.  $v_2=0$ .

Поскольку при упругом столкновении внутренние энергии частиц не меняются, то их можно вообще не учитывать при применении закона сохранения энергии, т. е. считать как бы равными нулю. Так как до и после столкновения частицы предполагаются невзаимодействующими, т. е. свободными, то закон сохранения энергии сводится к сохранению кинетической энергии:

$$m_1 v_1^2 = m_1 v_1'^2 + m_2 v_2'^2$$

(общий множитель  $1/2$  мы опустили).

Закон же сохранения импульса выражается векторным равенством

$$m_1 v_1 = m_1 v'_1 + m_2 v'_2.$$

Очень прост случай, когда масса первоначально покоившейся частицы значительно больше массы налетающей на нее частицы, т. е.  $m_2 \gg m_1$ . Из формулы

$$v'_2 = \frac{m_1}{m_2} (v_1 - v'_1)$$

следует, что при  $m_2 \gg m_1$  скорость  $v'_2$  будет очень малой. Аналогичное заключение можно сделать и об энергии этой первоначально покоившейся частицы, так как произведе-

ние  $m_2 v_2'^2$  будет обратно пропорционально массе  $m_2$ . Отсюда можно заключить, что энергия первой (налетающей) частицы в результате столкновения не изменится, т. е. не изменится и абсолютное значение скорости этой частицы. Таким образом, при столкновении легкой частицы с тяжелой может измениться только направление скорости легкой частицы, величина же ее скорости останется неизменной.

Если массы сталкивающихся частиц одинаковы, то законы сохранения приобретают вид

$$\begin{aligned} \mathbf{v}_1 &= \mathbf{v}_1' + \mathbf{v}_2', \\ v_1^2 &= v_1'^2 + v_2'^2. \end{aligned}$$

Первое из этих соотношений показывает, что векторы  $\mathbf{v}_1$ ,  $\mathbf{v}_1'$  и  $\mathbf{v}_2'$  образуют треугольник, а из второго соотношения следует, что этот треугольник является прямоугольным с гипотенузой  $\mathbf{v}_1$ . Таким образом, при столкновении частиц с одинаковыми массами, они разлетаются под прямым углом (рис. 11).

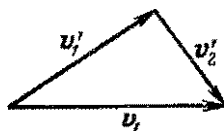


Рис. 11.

Рассмотрим далее «лобовое» столкновение двух частиц. В результате такого столкновения обе частицы будут двигаться вдоль одной прямой, совпадающей с направлением скорости налетающей частицы. В этом случае мы можем заменить в законе сохранения импульса векторы скоростей их величинами, т. е. записать его в виде

$$m_2 v_2' = m_1 (v_1 - v_1').$$

Присоединив сюда закон сохранения энергии, согласно которому

$$m_2 v_2'^2 = m_1 (v_1^2 - v_1'^2),$$

можно выразить  $v_1'$  и  $v_2'$  через  $v_1$ . Разделив второе уравнение на первое, получим  $v_2' = v_1 + v_1'$ , и, следовательно,

$$v_1' = \frac{m_1 - m_2}{m_1 + m_2} v_1, \quad v_2' = \frac{2m_1}{m_1 + m_2} v_1.$$

Налетающая (первая) частица будет продолжать двигаться в том же направлении или же изменит свое направление на обратное, в зависимости от того, больше или меньше ее масса  $m_1$  массы первоначально покоившейся частицы  $m_2$ .

Если массы  $m_1$  и  $m_2$  одинаковы, то  $v'_1 = 0$ ,  $v'_2 = v_1$ , т. е. обе частицы как бы обмениваются своими скоростями. Если  $m_2 \gg m_1$ , то  $v'_1 = -v_1$  и  $v'_2 = 0$ .

В общем случае столкновение удобно рассматривать в системе центра инерции сталкивающихся частиц. В этой системе суммарный импульс частиц как до, так и после столкновения равен нулю. Поэтому, если обозначить им-

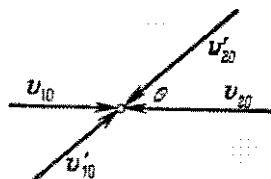


Рис. 12.

пульсы первой частицы до и после столкновения через  $p$  и  $p'$ , то импульсы второй частицы до и после столкновения будут  $-p$  и  $-p'$ .

Далее, приравнивая суммы кинетических энергий частиц до и после столкновения, мы найдем, что должно быть  $p^2 = p'^2$ , т. е. величина импульсов частиц остается неизменной. Таким образом, единственное, что происходит при столкновении, — это поворот импульсов частиц, изменение их направления без изменения величины. Вместе с импульсами таким же образом меняются скорости обеих частиц — они поворачиваются, не меняя величины и оставаясь взаимно противоположными, как это изображено на рис. 12 (индекс «нуль» у скоростей стоит для указания на то, что они относятся к системе центра инерции).

Что касается угла, на который происходит поворот скорости, то он не определяется одними только законами сохранения импульса и энергии и зависит от конкретного характера взаимодействия частиц и от их взаимного расположения при столкновении.

Для выяснения характера изменения скоростей в исходной или, как говорят, в *лабораторной* системе отсчета (в которой одна из частиц до столкновения покоилась) применим следующий графический прием. Построим вектор  $\vec{OI}$ , равный скорости  $v_{10}$  первой частицы в системе центра инерции (рис. 13). Эта скорость связана со скоростью  $v_1$  той же частицы в лабораторной системе отсчета (являющейся в то же время относительной скоростью обеих частиц) равенством  $v_{10} = v_1 - V$ , где

$$V = \frac{m_1 v_1 + m_2 v_2}{m_1 + m_2} = \frac{m_1}{m_1 + m_2} v_1$$

есть скорость центра инерции. Произведя вычитание, получим формулу

$$\mathbf{v}_{10} = \frac{m_2}{m_1 + m_2} \mathbf{v}_1.$$

Скорость первой частицы после столкновения  $\mathbf{v}'_{10}$  получается поворотом скорости  $\mathbf{v}_{10}$  на некоторый угол  $\theta$ , т. е. может изображаться любым радиусом  $\vec{OI}'$  окружности, начерченной на рис. 13. Для перехода к лабораторной системе отсчета нужно прибавить ко всем скоростям скорость центра инерции  $\mathbf{V}$ . На рис. 13 она изображается вектором  $\vec{AO}$ .

Вектор  $\vec{AI}$  совпадает тогда со скоростью  $\mathbf{v}_1$  налетающей частицы до столкновения, а вектор  $\vec{AI}'$  даст искомую скорость той же частицы после столкновения. Аналогичное построение можно сделать для скорости второй частицы.

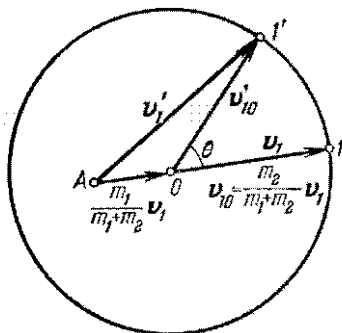


Рис. 13.

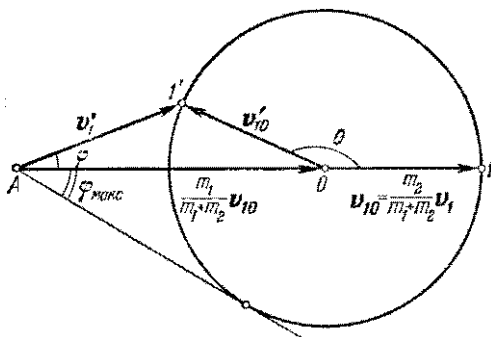


Рис. 14.

На рис. 13 предполагается, что  $m_1 < m_2$ , так что точка  $A$  лежит внутри окружности. При этом вектор  $\vec{AI}'$ , т. е. скорость  $\mathbf{v}'_1$ , может иметь любое направление.



Если же  $m_1 > m_2$ , то точка  $A$  лежит вне окружности (рис. 14). В этом случае угол  $\varphi$  между скоростями частицы до и после столкновения (в лабораторной системе) не может превышать некоторого максимального значения, соответствующего случаю, когда прямая  $AI'$  касается окружности. При этом сторона  $AI'$  треугольника  $AI'O$  будет перпендикулярна стороне  $OI'$ , так что

$$\sin \varphi_{\max} = \frac{OI'}{AO} = \frac{m_2}{m_1}.$$

Заметим также, что скорость частицы после столкновения не может быть меньше некоторого минимального значения, достигаемого, когда точка  $I'$  на рис. 13 (или на рис. 14) диаметрально противоположна точке  $I$ . Этот случай соответствует лобовому столкновению частиц и минимальное значение скорости равно

$$v'_{1\min} = \frac{|m_1 - m_2|}{m_1 + m_2} v_1.$$

## § 15. Момент импульса

Помимо энергии и импульса, для всякой замкнутой системы сохраняется еще одна векторная величина, называемая *моментом импульса* или просто *моментом*. Эта величина складывается из моментов отдельных материальных точек, которые определяются следующим образом.

Пусть материальная точка имеет импульс  $\mathbf{p}$ , а ее положение относительно некоторого произвольного начала отсчета  $O$  определяется радиусом-вектором  $\mathbf{r}$ . Тогда момент  $\mathbf{L}$  этой материальной точки определяется как вектор, по величине равный

$$L = rp \sin \theta$$

(где  $\theta$  — угол между  $\mathbf{p}$  и  $\mathbf{r}$ ) и направленный перпендикулярно плоскости, проходящей через направления  $\mathbf{p}$  и  $\mathbf{r}$ . Последнее условие само по себе еще не определяет полностью направления  $\mathbf{L}$ , так как остаются две возможности — «вверх» и «вниз». Принято определять это направление так: если представить себе винт, вращаемый по направлению от  $\mathbf{r}$  к  $\mathbf{p}$ , то винт будет перемещаться вдоль  $\mathbf{L}$  (рис. 15).

Величину  $L$  можно представить еще и в другом, более наглядном виде, если заметить, что произведение  $r \sin \theta$

есть длина  $h_p$  перпендикуляра, опущенного из точки  $O$  на направление импульса частицы (рис. 16); это расстояние часто называют *плечом* импульса относительно точки  $O$ . Момент частицы равен произведению плеча на величину импульса

$$L = ph_p.$$

Приведенное определение вектора  $L$  как раз совпадает с известным из векторной алгебры понятием *векторного*

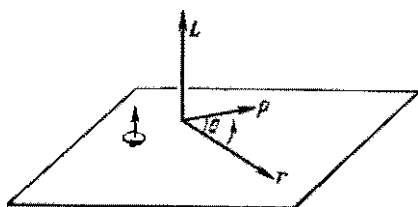


Рис. 15.

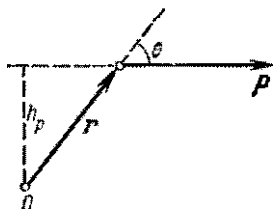


Рис. 16.

*произведения*: вектор  $L$ , составленный по указанным правилам из векторов  $r$  и  $p$ , называют векторным произведением  $r$  и  $p$  и записывают следующим образом:

$$L = [rp]$$

или, поскольку  $p = mv$ ,

$$L = m[rv].$$

Этой формулой определяется момент отдельной частицы. Моментом системы частиц называется сумма

$$L = [r_1 p_1] + [r_2 p_2] + \dots$$

моментов отдельных частиц. Такая сумма для любой замкнутой системы остается постоянной во времени. В этом и заключается *закон сохранения момента*.

Обратим внимание на то, что в определении момента фигурирует произвольно выбранное начало  $O$ , от которого отсчитываются радиусы-векторы частиц. Хотя величина и направление вектора  $L$  зависят от выбора этой точки, но легко видеть, что эта неопределенность несущественна для закона сохранения момента. Действительно, если мы сместим точку  $O$  на некоторое заданное (по величине и направлению) расстояние  $a$ , то на эту же величину изменятся все

радиусы-векторы частиц, так что к моменту прибавится величина

$$[ap_1] + [ap_2] + \dots = [a(p_1 + p_2 + \dots)] = [aP],$$

где  $P$  — полный импульс системы. Но для замкнутой системы  $P$  есть постоянная величина. Мы видим, следовательно, что изменение выбора начала координат не отражается на постоянстве полного момента замкнутой системы.

Обычно принято определять момент системы частиц, выбрав в качестве начала отсчета радиусов-векторов центр инерции системы. Именно такой выбор мы и будем подразумевать в дальнейшем.

Определим производную по времени от момента импульса частицы. Согласно правилу дифференцирования произведения имеем

$$\frac{dL}{dt} = \frac{d}{dt} [rp] = \left[ \frac{dr}{dt} p \right] + \left[ r \frac{dp}{dt} \right].$$

Так как  $\frac{dr}{dt}$  есть скорость  $v$  частицы, а  $p = mv$ , то первый член есть  $m[vv]$  и равен нулю, поскольку равно нулю векторное произведение любого вектора самого на себя. Во втором члене производная  $\frac{dp}{dt}$  есть, как мы знаем, действующая на частицу сила  $F$ . Таким образом,

$$\frac{dL}{dt} = [rF].$$

Векторное произведение  $[rF]$  называют *моментом силы* (относительно заданной точки  $O$ ); мы будем обозначать его посредством  $K$ :

$$K = [rF].$$

Аналогично сказанному выше о моменте импульса можно сказать, что величина момента силы равна произведению величины силы  $F$  на ее «плечо»  $h_F$ , т. е. на длину перпендикуляра, опущенного из точки  $O$  на направление действия силы,

$$K = Fh_F.$$

Таким образом, скорость изменения момента импульса материальной точки равна моменту действующей на нее силы:

$$\frac{dL}{dt} = K.$$

Полный момент импульса замкнутой системы сохраняется; это значит, что производная по времени от суммы моментов, входящих в систему частиц, равна нулю:

$$\frac{d}{dt} (L_1 + L_2 + \dots) = \frac{dL_1}{dt} + \frac{dL_2}{dt} + \dots = 0.$$

Отсюда следует, что

$$K_1 + K_2 + \dots = 0.$$

Мы видим, что в замкнутой системе не только сумма действующих на все частицы сил (§ 7), но и сумма моментов сил равна нулю. Первое из этих утверждений эквивалентно закону сохранения импульса, а второе — закону сохранения момента импульса.

Существует глубокая связь между этими свойствами замкнутой системы и основными свойствами самого пространства.

Пространство *однородно*. Это значит, что свойства замкнутой системы не зависят от ее местоположения в пространстве. Представим себе, что система частиц испытывает бесконечно малое смещение в пространстве, при котором все частицы в ней перемещаются на одинаковое расстояние в одном и том же направлении; обозначим вектор этого смещения через  $dR$ . Над  $i$ -й частицей при этом производится работа, равная  $F_i dR$ . Сумма всех этих работ должна быть равна изменению потенциальной энергии системы; но независимость свойств системы от ее местоположения в пространстве означает, что это изменение равно нулю. Таким образом, должно быть

$$F_1 dR + F_2 dR + \dots = (F_1 + F_2 + \dots) dR = 0.$$

Поскольку это равенство должно иметь место при любом направлении вектора  $dR$ , то отсюда следует, что должна быть равна нулю сумма сил  $F_1 + F_2 + \dots$ .

Мы видим, что происхождение закона сохранения импульса связано со свойством однородности пространства.

Аналогичная связь имеется между законом сохранения момента импульса и другим основным свойством пространства — его *изотропией*, т. е. эквивалентностью всех направлений в нем. В силу этой изотропии свойства замкнутой системы не изменяются при любом повороте системы как

целого, а потому должна быть равна нулю производимая при таком повороте работа. Можно показать, что из этого условия вытекает равенство нулю суммы моментов сил в замкнутой системе (мы вернемся еще к этому вопросу в § 28).

### § 16. Движение в центральном поле

Закон сохранения момента выполняется для замкнутой системы, а не для отдельных входящих в ее состав частиц. Но возможен случай, когда он выполняется для одной частицы, движущейся в силовом поле. Для этого необходимо, чтобы поле было центральным.

*Центральным* называют такое силовое поле, в котором потенциальная энергия частицы является функцией только от расстояния  $r$  до определенной точки — центра поля:  $U=U(r)$ . Сила, действующая на частицу в таком поле, тоже зависит лишь от расстояния  $r$  и направлена в каждой точке пространства вдоль радиуса, проведенного в эту точку из центра поля.

Хотя частица, движущаяся в таком поле, и не представляет собой замкнутую систему, тем не менее для нее выполняется закон сохранения момента импульса, если определять момент по отношению к центру поля. Действительно, поскольку направление действующей на частицу силы проходит через центр поля, то равно нулю плечо силы относительно этой точки, а потому равен нулю и момент силы. Согласно уравнению  $\frac{dL}{dt} = K$  отсюда следует, что  $L = \text{const}$ .

Поскольку момент  $L = m[r\mathbf{v}]$  перпендикулярен направлению радиуса-вектора  $\mathbf{r}$ , то из постоянства направления  $L$  следует, что при движении частицы ее радиус-вектор должен оставаться все время в одной плоскости — плоскости, перпендикулярной направлению  $L$ . Таким образом, в центральном поле частицы движутся по плоским орбитам — орбитам, лежащим в плоскостях, проходящих через центр поля.

Закону сохранения момента импульса при таком «плоском» движении можно придать наглядную форму. Для этого запишем  $L$  в виде

$$L = m[r\mathbf{v}] = m \left[ \mathbf{r} \frac{ds}{dt} \right] = m \frac{[rds]}{dt},$$

где  $ds$  — вектор перемещения материальной точки за время  $dt$ . Величина векторного произведения двух векторов геометрически представляет собой, как известно, площадь построенного на них параллелограмма. Площадь же параллелограмма, построенного на векторах  $ds$  и  $r$ , есть удвоенная площадь бесконечно узкого сектора  $OAA'$  (рис. 17), описанного радиусом-вектором движущейся точки за время  $dt$ . Обозначив эту площадь через  $dS$ , можно записать величину момента в виде

$$L = 2m \frac{dS}{dt}.$$

Величина  $\frac{dS}{dt}$  называется *секториальной скоростью*.

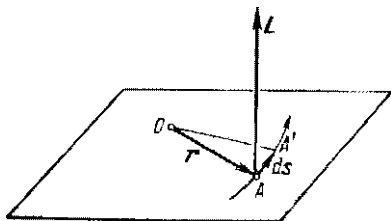


Рис. 17.

Таким образом, закон сохранения момента импульса можно сформулировать как постоянство секториальной скорости: радиус-вектор движущейся точки описывает за равные времена равные площади. В таком виде это утверждение называется *вторым законом Кеплера*.

Задача о движении в центральном поле в особенности важна потому, что к ней сводится задача об относительном движении двух взаимодействующих друг с другом материальных точек — так называемая *задача двух тел*.

Рассмотрим это движение в системе центра инерции обеих частиц. В этой системе отсчета суммарный импульс частиц равен нулю:

$$m_1 \mathbf{v}_1 + m_2 \mathbf{v}_2 = 0,$$

где  $\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2$  — скорости частиц. Введем также относительную скорость частиц

$$\mathbf{v} = \mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2.$$

Из этих двух равенств легко получить формулы

$$\mathbf{v}_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} \mathbf{v}, \quad \mathbf{v}_2 = -\frac{m_1}{m_1 + m_2} \mathbf{v},$$

выражающие скорости каждой из частиц через их относительную скорость:

Подставим эти формулы в выражение полной энергии частиц

$$E = \frac{m_1 v_1^2}{2} + \frac{m_2 v_2^2}{2} + U(r),$$

где  $U(r)$  — взаимная потенциальная энергия частиц как функция их относительного расстояния  $r$  (т. е. абсолютной величины вектора  $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ ). После простого приведения членов получим  $E = \frac{mv^2}{2} + U(r)$ , где  $m$  обозначает величину

$$m = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2},$$

называемую *приведенной массой* частиц.

Мы видим, что энергия относительного движения двух частиц такая же, как если бы одна частица с массой  $m$  двигалась со скоростью  $\mathbf{v} = \frac{d\mathbf{r}}{dt}$  в центральном внешнем поле с потенциальной энергией  $U(r)$ . Другими словами, задача о движении двух частиц сводится к задаче о движении одной «приведенной» частицы во внешнем поле.

Если эта последняя задача решена (т. е. найдена траектория  $\mathbf{r} = \mathbf{r}(t)$  «приведенной» частицы), то можно непосредственно найти и реальные траектории двух частиц  $m_1$  и  $m_2$  по формулам

$$\mathbf{r}_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} \mathbf{r}, \quad \mathbf{r}_2 = -\frac{m_1}{m_1 + m_2} \mathbf{r},$$

связывающим радиусы-векторы частиц  $\mathbf{r}_1$  и  $\mathbf{r}_2$  относительно их центра инерции с их взаимным расстоянием  $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$  (эти формулы вытекают из соотношения  $m_1 \mathbf{r}_1 + m_2 \mathbf{r}_2 = 0$  и соответствуют приведенным выше аналогичным формулам для скоростей  $\mathbf{v}_1 = \frac{d\mathbf{r}_1}{dt}$  и  $\mathbf{v}_2 = \frac{d\mathbf{r}_2}{dt}$ ). Отсюда видно, что обе частицы будут двигаться относительно центра инерции системы по геометрически подобным траекториям, отличающимся лишь своими размерами, обратно пропорциональными массам частиц:

$$\frac{r_1}{r_2} = \frac{m_2}{m_1}.$$

В течение движения частицы всегда находятся на концах некоторой прямой, проходящей через центр инерции.

## ПОЛЕ

## § 17. Электрическое взаимодействие

В предыдущей главе мы дали определение понятию силы и связали силу с потенциальной энергией. Теперь мы перейдем к конкретному разбору некоторых из тех взаимодействий, которые лежат в основе различных физических явлений.

Одним из наиболее важных видов взаимодействия в природе является *электрическое взаимодействие*. В частности, силы, действующие в атомах и молекулах, имеют в основном электрическое происхождение; поэтому главным образом это взаимодействие определяет внутреннюю структуру различных тел.

Силы электрического взаимодействия связаны с существованием особой физической характеристики частиц — *электрического заряда*. Тела, не несущие электрических зарядов, электрически между собой не взаимодействуют.

Если тела можно рассматривать как материальные точки, то сила электрического взаимодействия между ними пропорциональна произведению зарядов этих тел и обратно пропорциональна квадрату расстояния между ними. Это положение называется *законом Кулона*. Обозначив силу электрического взаимодействия через  $F$ , заряды тел через  $e_1$  и  $e_2$  и расстояние между ними через  $r$ , можно записать закон Кулона в виде

$$F = \text{const} \frac{e_1 e_2}{r^2}.$$

Сила  $F$  направлена по прямой, соединяющей заряды, и может, как показывает опыт, в одних случаях приводить к притяжению, а в других — к отталкиванию заряженных тел. Поэтому говорят о зарядах разных знаков: тела, заряженные зарядами одного знака, отталкиваются друг от



друга, а тела, заряженные зарядами разных знаков, притягиваются друг к другу. При этом положительный знак силы в законе Кулона означает отталкивание, а отрицательный — притяжение. Какие именно заряды считать положительными, а какие — отрицательными, собственно говоря, безразлично, и принятый в физике выбор знаков является условным, установившимся исторически. Безусловный смысл имеет лишь различие знаков зарядов. Если бы мы переименовали все отрицательные заряды в положительные и наоборот, то никакого изменения в физических законах от этого не произошло бы.

Так как с зарядами мы встретились впервые и не имеем еще единицы для их измерения, то мы можем выбрать коэффициент пропорциональности в законе Кулона равным единице:  $F = \frac{e_1 e_2}{r^2}$ . Тем самым мы устанавливаем определенную единицу заряда, а именно: заряд, который взаимодействует с другим таким же зарядом, находящимся на расстоянии одного сантиметра от первого заряда, с силой, равной одной дине. Эта единица называется *электростатической единицей заряда*. Систему единиц, основанную на таком выборе постоянного коэффициента в законе Кулона, называют *электростатической системой*, или системой СГСЭ. Размерность заряда в этой системе

$$[e] = ([F] [r]^2)^{1/2} = \left( \frac{\text{г} \cdot \text{см}}{\text{сек}^2} \text{см}^2 \right)^{1/2} = \text{г}^{1/2} \cdot \text{см}^{3/2} \cdot \text{сек}^{-1}.$$

В системе единиц СИ пользуются большей единицей заряда, называемой *кулоном* и равной

$$1 \text{ кулон} = 1 \text{ К} = 3 \cdot 10^9 \text{ СГСЭ единиц заряда}.$$

Имея выражение для силы электрического взаимодействия, можно найти взаимную потенциальную энергию двух электрических зарядов  $e_1$  и  $e_2$ . Если расстояние между этими зарядами увеличится на  $dr$ , то будет произведена работа  $dA = \frac{e_1 e_2}{r^2} dr$ . С другой стороны, эта работа равна убыли потенциальной энергии  $U$ . Поэтому

$$-dU = \frac{e_1 e_2}{r^2} dr = -e_1 e_2 d\left(\frac{1}{r}\right),$$

откуда

$$U = \frac{e_1 e_2}{r}.$$

Строго говоря, здесь можно написать еще постоянное слагаемое; мы положили его равным нулю с тем, чтобы потенциальная энергия обращалась в нуль при бесконечном удалении зарядов друг от друга. Таким образом, потенциальная энергия взаимодействия двух зарядов обратно пропорциональна расстоянию между ними.

## § 18. Напряженность электрического поля

Так как в закон Кулона входит произведение зарядов, то сила, действующая на некоторый заряд  $e$  со стороны другого заряда  $e_1$ , может быть записана в виде

$$F = eE,$$

где  $E$  — вектор, не зависящий от величины заряда  $e$ , а определяющийся только зарядом  $e_1$  и расстоянием  $r$  между зарядами  $e$  и  $e_1$ . Этот вектор называется *напряженностью электрического поля* или, как часто говорят, просто электрическим полем, создаваемым зарядом  $e_1$ . Он равен по величине

$$E = \frac{e_1}{r^2}$$

и направлен вдоль прямой линии, соединяющей точку, где находится заряд  $e_1$ , с точкой, где находится заряд  $e$ . Можно сказать, что сила, испытываемая зарядом  $e$  со стороны заряда  $e_1$ , равна произведению этого заряда на напряженность электрического поля, создаваемого зарядом  $e_1$  в месте нахождения заряда  $e$ .

Таким образом, мы приходим к другому способу описания электрического взаимодействия. Вместо того чтобы говорить, что частица 1 притягивает или отталкивает частицу 2, мы говорим, что первая частица, обладая электрическим зарядом  $e_1$ , создает в окружающем пространстве особое силовое поле — электрическое поле; частица же 2 не взаимодействует с частицей 1 непосредственно, а на нее действует созданное последней поле.

Такие два способа описания представляются здесь имеющими лишь формальное различие. В действительности,

однако, это не так, и понятие электрического поля имеет отнюдь не формальный характер. Изучение переменных во времени электрических (и магнитных) полей показывает, что они могут существовать в отсутствие электрических зарядов и являются самостоятельной физической реальностью в такой же степени, как и существующие в природе частицы; эти вопросы, однако, выходят за пределы тех основных сведений о взаимодействиях частиц, которые излагаются здесь в связи с изучением законов их движения.

Электрическое поле, создаваемое не одним, а многими электрическими зарядами, определяется следующим фундаментальным свойством электрических взаимодействий: электрическое взаимодействие между двумя зарядами не зависит от присутствия третьего заряда.

Отсюда можно заключить, что если имеется много заряженных тел, то создаваемое ими электрическое поле равно векторной сумме электрических полей, создаваемых каждым зарядом в отдельности. Иными словами, электрические поля, создаваемые различными зарядами, попросту накладываются без взаимодействия друг на друга. Это замечательное свойство электрического поля носит название свойства *суперпозиции*.

Не следует думать, что свойство суперпозиции электрического поля является непосредственным следствием, вытекающим из самого факта существования электрического взаимодействия. В действительности это глубокое свойство электрического поля представляет собой закон природы. Заметим, что оно присуще не одному только электрическому полю и играет в высшей степени важную роль в физике.

Применим свойство суперпозиции к определению электрического поля сложного тела на далеких расстояниях от него. Если заряды составляющих тело частиц равны  $e_1, e_2, \dots$ , то поля, создаваемые ими на расстоянии  $r$ , будут

$$E_1 = \frac{e_1}{r^2}, \quad E_2 = \frac{e_2}{r^2}, \dots$$

На больших расстояниях от тела можно считать все расстояния от отдельных частиц одинаковыми и направление от этих частиц к данной точке одним и тем же. Поэтому,

используя свойство суперпозиции для нахождения создаваемого телом суммарного поля  $E$ , мы можем просто алгебраически сложить поля  $E_1, E_2, \dots$ :

$$E = \frac{e_1 + e_2 + \dots}{r^2}.$$

Мы видим, что поле сложного тела не отличается от поля простой частицы, имеющей заряд

$$e = e_1 + e_2 + \dots$$

Иными словами, заряд сложного тела равен сумме зарядов составляющих его частиц и не зависит от их взаимного расположения и движения. Это утверждение называется *законом сохранения заряда*.

В общем случае электрическое поле, изменяясь от точки к точке как по величине, так и по направлению, имеет сложный характер. Для его графического изображения можно

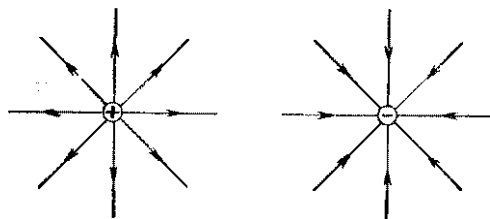


Рис. 1.

пользоваться *электрическими силовыми линиями*. Это — линии, имеющие в каждой точке пространства направление действующего в этой точке электрического поля.

Если поле создается одним зарядом, то силовые линии имеют вид прямых, выходящих из точки, где находится заряд, или сходящихся в эту точку, в зависимости от того, положителен или отрицателен заряд (рис. 1).

Из самого определения силовых линий ясно, что через каждую точку пространства (в которой нет электрического заряда) проходит только одна силовая линия — в направлении действующего в этой точке электрического поля.

Иными словами, силовые линии не пересекаются в точках пространства, не содержащих зарядов.

Электрические силовые линии в постоянном поле не могут быть замкнутыми. Действительно, при перемещении заряда вдоль силовой линии силами поля совершается положительная работа, так как сила направлена все время вдоль пути. Поэтому если бы существовали замкнутые силовые линии, то работа сил поля при перемещении заряда вдоль такой линии с возвращением в исходную точку была бы отлична от нуля, что противоречит закону сохранения энергии.

Таким образом, силовые линии должны обязательно где-то начинаться или кончаться, либо же уходить на бес-

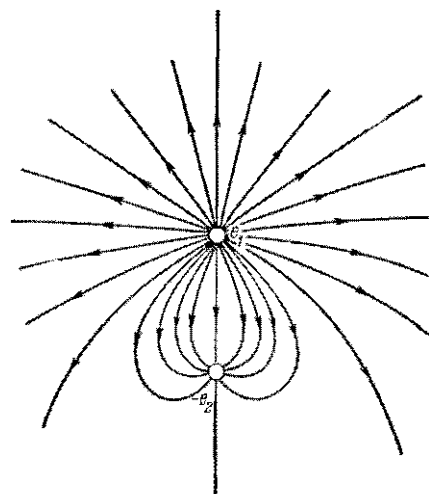


Рис. 2.

конечность. Точками начала или конца силовой линии являются создающие поле заряды. Что касается бесконечности, то силовая линия не может уходить туда обоими своими концами. В противном случае при переносе заряда вдоль такой линии из бесконечности в бесконечность силами поля производилась бы некоторая работа в противоречии с тем, что на обоих концах пути потенциальная энергия равна нулю.

Поэтому одним концом силовой линии должен быть обязательно

заряд, другой же ее конец может находиться либо на бесконечности, либо на заряде противоположного знака. Для иллюстрации на рис. 2 приведено поле двух зарядов противоположного знака  $+e_1$  и  $-e_2$ . Рисунок соответствует тому случаю, когда  $e_1$  больше  $e_2$ . При этом часть силовых линий, исходящих из  $+e_1$ , заканчивается на заряде  $-e_2$ , часть же уходит на бесконечность.

## § 19. Электростатический потенциал

Так же как и сила, потенциальная энергия  $U$  заряда  $e$ , находящегося в каком-либо электрическом поле, пропорциональна величине этого заряда, т. е.

$$U = e\varphi.$$

Входящая сюда величина  $\varphi$ , представляющая собой потенциальную энергию единичного заряда, называется *потенциалом электрического поля*.

Сопоставив это определение с определением напряженности поля ( $F = eE$ , где  $F$  — сила, действующая на заряд  $e$ ) и вспомнив общее соотношение между силой и потенциальной энергией  $F_s = -\frac{dU}{ds}$  (см. § 10), мы видим, что аналогичным соотношением связаны друг с другом напряженность и потенциал поля:

$$E_s = -\frac{d\varphi}{ds}.$$

Потенциальная энергия двух зарядов  $e_1$  и  $e_2$ , находящихся на расстоянии  $r$ , равна, как мы знаем,

$$U = \frac{e_1 e_2}{r}.$$

Поэтому потенциал поля, создаваемого зарядом  $e_1$  на расстоянии  $r$  от него, будет

$$\varphi = \frac{e_1}{r}.$$

При удалении от заряда этот потенциал убывает обратно пропорционально первой степени расстояния.

Если поле создается не одним, а многими зарядами  $e_1, e_2, \dots$ , то из принципа суперпозиции следует, что потенциал этого поля в какой-либо точке пространства определяется формулой

$$\varphi = \frac{e_1}{r_1} + \frac{e_2}{r_2} + \dots,$$

где  $r_i$  — расстояние от рассматриваемой точки до заряда  $e_i$ .

При перемещении заряда  $e$  из точки пространства, в которой потенциал имеет значение  $\varphi_1$ , в точку с потенциалом  $\varphi_2$  работа сил поля равна произведению заряда на

разность потенциалов между начальной и конечной точками пути:

$$A_{12} = e(\varphi_1 - \varphi_2).$$

Точки пространства, в которых потенциал имеет одно и то же значение, образуют некоторую поверхность. Такие поверхности называются *экипотенциальными*.

При перемещении заряда вдоль экипотенциальной поверхности работа, производимая силами поля, равна нулю. Но равенство работы нулю означает, что сила перпендикулярна перемещению. Поэтому можно утверждать, что напряженность электрического поля в каждой точке пространства перпендикулярна экипотенциальной поверхности, проходящей через эту точку. Иначе говоря, силовые линии перпендикулярны экипотенциальным поверхностям. Например, в случае точечного заряда силовыми линиями являются прямые, проходящие через заряд, а экипотенциальными поверхностями — поверхности концентрических сфер с центром в этом заряде.

Электрический потенциал имеет размерность

$$[\varphi] = \frac{[U]}{[e]} = \text{г}^{1/2} \cdot \text{см}^{1/2} \cdot \text{сек}^{-1}.$$

Величина  $1 \text{ г}^{1/2} \text{см}^{1/2} \text{сек}^{-1}$  представляет собой единицу потенциала в системе СГСЭ. В системе СИ пользуются другой единицей, в 300 раз меньшей. Эта единица называется *вольт*:

$$1 \text{ в} = \frac{1}{300} \text{ СГСЭ ед. потенциала.}$$

Если заряд, равный одному кулону, переходит из одной точки поля в другую, разность потенциалов между которыми равна одному вольту, то работа, производимая силами поля будет равна  $3 \cdot 10^9 \frac{1}{300} = 10^7$  эргов, т. е. одному джоулю:

$$1 \text{ к} \cdot \text{в} = 1 \text{ дж.}$$

## § 20. Теорема Гаусса

Введем теперь важное понятие *потока электрического поля*. Для того чтобы придать ему наглядный характер, представим себе, что занимаемое полем пространство заполнено некоторой воображаемой жидкостью, скорость

которой в каждой точке пространства совпадает по величине с напряженностью электрического поля. Объем этой жидкости, проходящей через какую-либо поверхность в единицу времени, и представляет собой поток электрического поля через эту поверхность.

Определим поток электрического поля, создаваемого точечным зарядом  $e$ , через сферическую поверхность радиуса  $r$  с центром в этом заряде. Напряженность поля по закону Кулона равна в этом случае  $E = e/r^2$ . Поэтому скорость воображаемой жидкости также будет равна  $e/r^2$ , поток же жидкости равен произведению ее скорости на величину  $4\pi r^2$  поверхности сферы. Таким образом, поток поля равен

$$E \cdot 4\pi r^2 = 4\pi e.$$

Мы видим, что этот поток не зависит от радиуса сферы, а определяется только зарядом. Можно показать, что если заменить сферу любой другой замкнутой поверхностью, окружающей заряд, то поток электрического поля через нее не изменится и также будет равняться  $4\pi e$ . Подчеркием, что это важное обстоятельство является специфическим следствием того факта, что в законе Кулона фигурирует обратная пропорциональность именно квадрату расстояния.

Рассмотрим теперь поток электрического поля, создаваемого не одним, а рядом зарядов. Этот поток можно определить, используя свойство суперпозиции электрического поля. Очевидно, поток поля через произвольную замкнутую поверхность будет равен сумме потоков, происходящих от отдельных зарядов, находящихся внутри этой поверхности. Так как каждый такой поток равен заряду, умноженному на  $4\pi$ , то общий поток электрического поля через замкнутую поверхность равен алгебраической сумме зарядов, находящихся внутри поверхности, умноженной на  $4\pi$ . Это положение носит название *теоремы Гаусса*.

Если внутри поверхности нет зарядов, или если сумма зарядов равна нулю, то поток электрического поля через эту поверхность равен нулю.

Рассмотрим узкий пучок силовых линий, ограниченный поверхностью, которая также образована силовыми линиями (рис. 3). Пересечем такой пучок или, как мы будем говорить, силовую трубку двумя эквипотенциальными



поверхностями 1 и 2 и определим поток поля через замкнутую поверхность, образованную боковой поверхностью силовой трубки и эквипотенциальными поверхностями 1 и 2. Если внутри этой замкнутой поверхности нет зарядов, то общий поток через нее будет равен нулю. С другой стороны по-

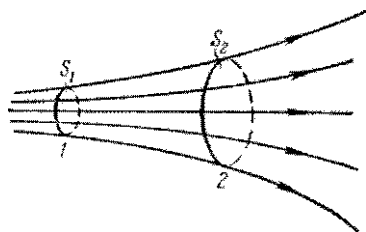


Рис. 3.

ток через боковую поверхность трубки также, очевидно, равен нулю; поэтому потоки через поверхности 1 и 2 должны быть одинаковыми. Для наглядности наш пучок силовых линий можно уподобить струе жидкости.

Обозначим напряженность поля в сечениях 1 и 2 через  $E_1$  и  $E_2$  и площади самих сечений через  $S_1$  и  $S_2$ . В силу предположения об узости силовой трубки поля  $E_1$  и  $E_2$  можно считать постоянными вдоль каждого из сечений 1 и 2. Поэтому мы можем записать равенство потоков через поверхности 1 и 2 в виде

$$S_1 E_1 = S_2 E_2$$

(так как поле перпендикулярно эквипотенциальной поверхности, то поток равен просто произведению напряженности поля на площадь поверхности). Так как число силовых линий  $N_1$ , проходящих через сечение  $S_1$ , равно числу силовых линий  $N_2$ , проходящих через сечение  $S_2$ , то можно написать

$$\frac{N_1}{S_1 E_1} = \frac{N_2}{S_2 E_2}.$$

Величины  $n_1 = N_1/S_1$  и  $n_2 = N_2/S_2$  представляют собой числа силовых линий, приходящихся на единицы площади поверхностей 1 и 2, ортогональных силовым линиям. Мы видим, таким образом, что плотность или густота силовых линий пропорциональна напряженности поля:

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{E_1}{E_2}.$$

Таким образом, графическое изображение поля с помощью силовых линий не только показывает направление

поля, но и позволяет судить о его величине. Там, где силовые линии лежат гуще, напряженность электрического поля больше; где силовые линии разрежены, там поле слабее.

## § 21. Электрические поля в простейших случаях

Теорема Гаусса дает возможность в ряде случаев находить поле, создаваемое сложными заряженными телами, если заряды в них расположены достаточно симметрично.

В качестве первого примера определим поле симметрично заряженного шара. Поле такого шара направлено по его радиусам и зависит только от расстояния до центра шара. Отсюда легко вычислить поле вне шара. Определим для этого поток поля через сферическую поверхность радиуса  $r$ , центр которой совпадает с центром заряженного шара. Этот поток равен, очевидно,  $4\pi r^2 E$ . С другой стороны, по теореме Гаусса он равен  $4\pi e$ , где  $e$  — заряд шара. Поэтому  $4\pi r^2 E = 4\pi e$ , откуда

$$E = \frac{e}{r^2}.$$

Таким образом, поле вне шара совпадает с полем точечного заряда, равного заряду шара и расположенного в центре шара. Соответственно этому и потенциал этого поля совпадает с потенциалом поля точечного заряда

$$\varphi = \frac{e}{r}.$$

Поле внутри шара зависит от того, как расположены заряды в шаре. Если заряды расположены только на поверхности шара, то поле внутри шара будет равно нулю.

Если заряд распределен равномерно по объему шара с плотностью  $\rho$  ( $\rho$  представляет собой заряд единицы объема шара), то поле внутри шара может быть найдено с помощью теоремы Гаусса, примененной к сферической поверхности радиуса  $r$ , лежащей внутри шара:

$$E 4\pi r^2 = 4\pi e_r,$$

где  $e_r$  — заряд, находящийся внутри сферической поверхности. Этот заряд равен произведению плотности заряда на объем сферы радиуса  $r$ , т. е.  $e_r = \frac{4\pi}{3} r^3 \rho$ . Таким образом,

$$4\pi r^2 E = 4\pi \frac{4\pi}{3} r^3 \rho,$$

откуда

$$E = \frac{4\pi}{3} \rho r.$$

Мы видим, что поле внутри шара, равномерно заряженного по объему, пропорционально расстоянию от его центра, а вне шара — обратно пропорционально квадрату этого расстояния. На рис. 4 изображена зависимость поля такого шара от расстояния до центра ( $a$  обозначает радиус шара).

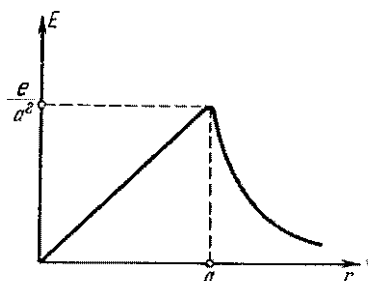


Рис. 4.

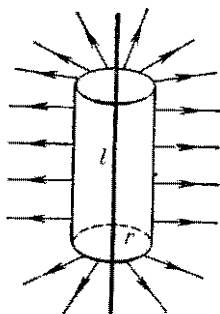


Рис. 5.

В качестве второго примера определим поле заряженной прямолинейной нити, вдоль которой заряды распределены равномерно. Предполагая длину нити достаточно большой, мы можем пренебречь влиянием ее концов, т. е. считать ее как бы бесконечно длинной. Из соображений симметрии ясно, что создаваемое такой нитью поле не может иметь составляющих в ту или другую сторону вдоль нити (поскольку обе эти стороны совершенно эквивалентны), т. е. должно быть направлено в каждой точке перпендикулярно нити. Пользуясь этим, легко определить поле нити. Рассмотрим для этого поток поля через поверхность цилиндра радиуса  $r$  и длины  $l$  с осью вдоль нити (рис. 5). Так как поле перпендикулярно оси, то поток через основания цилиндра будет равен нулю. Поэтому полный поток поля через рассматриваемую замкнутую поверхность сводится к потоку через боковую поверхность цилиндра. Он равен, очевидно,  $E \cdot 2\pi r l$ . С другой стороны, по теореме Гаусса он равен  $4\pi e$ , где  $e$  — заряд, находящийся на длине  $l$  нити; если обозначить через  $q$  заряд, приходящийся на единицу длины

нити, то  $e=ql$ . Таким образом, имеем

$$2\pi r l E = 4\pi e = 4\pi ql,$$

откуда

$$E = \frac{2q}{r}.$$

Мы видим, что поле, создаваемое равномерно заряженной нитью, обратно пропорционально расстоянию  $r$  от нее.

Определим потенциал этого поля. Поскольку поле  $E$  направлено в каждой точке вдоль радиуса, то его радиальная проекция  $E_r$  совпадает с полной величиной  $E$ . В силу общего соотношения между напряженностью и потенциалом имеем поэтому

$$-\frac{d\varphi}{dr} = E = \frac{2q}{r},$$

откуда

$$\varphi = -2q \ln r + \text{const.}$$

Мы видим, что в данном случае потенциал зависит от расстояния до нити логарифмически. Для определения константы в этой формуле нельзя пользоваться условием обращения потенциала в нуль на бесконечности, так как написанное выражение обращается в бесконечность при  $r \rightarrow \infty$ . Это обстоятельство связано с предположением о бесконечной длине нити и означает, что полученной формулой можно пользоваться лишь для расстояний  $r$ , малых по сравнению с фактической длиной нити.

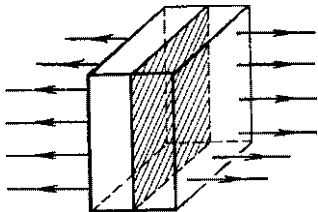


Рис. 6.

Найдем еще поле равномерно заряженной неограниченной плоскости. Из соображений симметрии очевидно, что поле будет направлено перпендикулярно плоскости и будет иметь одинаковые значения (но противоположные направления) на одинаковых расстояниях по обе стороны от нее.

Рассмотрим поток поля через замкнутую поверхность прямоугольного параллелепипеда (рис. 6), две грани которого параллельны заряженной плоскости, делящей

параллелепипед пополам (на рисунке заштрихована часть этой плоскости, лежащая внутри параллелепипеда). Поток будет отличен от нуля только через эти грани. Поэтому согласно теореме Гаусса

$$2SE = 4\pi e = 4\pi\sigma S,$$

где  $S$  — площадь грани, а  $\sigma$  — заряд, приходящийся на единицу площади плоскости (поверхностная плотность заряда). Таким образом,

$$E = 2\pi\sigma.$$

Мы видим, что поле бесконечной плоскости оказывается не зависящим от расстояния до этой плоскости. Другими словами, заряженная плоскость создает с каждой стороны от себя однородное электрическое поле. Потенциал равномерно заряженной плоскости является линейной функцией расстояния  $x$  от нее,

$$\varphi = -2\pi\sigma x + \text{const.}$$

## § 22. Гравитационное поле

Наряду с электрическим взаимодействием чрезвычайно важную роль в природе играет *гравитационное взаимодействие*. Это взаимодействие присуще всем телам, независимо от того, являются они электрически заряженными или нейтральными, и определяется только массами тел. Гравитационное взаимодействие заключается в том, что все тела притягиваются друг к другу, причем сила этого взаимодействия пропорциональна произведению масс тел.

Если тела можно рассматривать как материальные точки, то сила гравитационного взаимодействия оказывается обратно пропорциональной квадрату расстояния между ними и пропорциональной произведению их масс. Обозначая массы тел через  $m_1$  и  $m_2$  и расстояние между ними через  $r$ , можно записать гравитационную силу, действующую между ними, в виде

$$F = -G \frac{m_1 m_2}{r^2},$$

где  $G$  — универсальный коэффициент пропорциональности, не зависящий от природы взаимодействующих тел; знак минус указывает на то, что сила  $F$  является всегда силой

притяжения. Эта формула выражает закон тяготения Ньютона.

Величина  $G$  называется *гравитационной постоянной*. Очевидно,  $G$  представляет собой силу, с которой притягиваются друг к другу две материальные точки с массами в один грамм, находящиеся на расстоянии в один сантиметр. Гравитационная постоянная имеет размерность

$$[G] = \frac{[F][r]^2}{[m]^2} = \frac{(г \cdot см \cdot сек^{-2}) см^2}{г^2} = \frac{см^3}{г \cdot сек^2}$$

и равна

$$G = 6,67 \cdot 10^{-8} \frac{см^3}{г \cdot сек^2}.$$

Чрезвычайно малая величина  $G$  показывает, что сила гравитационного взаимодействия может быть значительной только в случае очень больших масс. По этой причине гравитационное взаимодействие не играет никакой роли в механике атомов и молекул. С ростом массы роль гравитационного взаимодействия возрастает, и движение таких тел, как Луна, планеты, а также спутники, полностью определяется гравитационными силами.

Математическая формулировка закона тяготения Ньютона для материальных точек аналогична формулировке закона Кулона для точечных зарядов. Обе силы, как гравитационная, так и электрическая, обратно пропорциональны квадрату расстояния между материальными точками, причем роль массы в гравитационном взаимодействии играет заряд во взаимодействии электрическом. Однако в отличие от электрических сил, которые могут быть как силами притяжения, так и силами отталкивания, силы гравитационные всегда являются силами притяжения.

Коэффициент пропорциональности в законе Кулона мы положили равным единице и этим определили выбор единицы заряда. Очевидно, можно было бы поступить аналогичным образом и с законом тяготения Ньютона. Именно, если положить равной единице гравитационную постоянную, то тем самым мы установили бы некоторую единицу для массы. Эта единица будет, очевидно, производной по отношению к единицам  $см$  и  $сек$ , и ее размерность по отношению к ним будет  $\frac{см^3}{сек^2}$ . Новая единица массы представляет

собой такую массу, которая сообщает равной ей массе, находящейся от нее на расстоянии 1 см, ускорение в 1 см/сек<sup>2</sup>. Обозначая эту единицу массы через  $\mu$ , мы можем написать

$$G = 6,67 \cdot 10^{-8} \frac{\text{см}^3}{\text{г} \cdot \text{сек}^2} = 1 \frac{\text{см}^3}{\mu \cdot \text{сек}^2},$$

откуда  $\mu = 1,5 \cdot 10^7 \text{ г} = 15 \text{ тонн}$ . Ясно, что эта новая единица неудобна и поэтому ею не пользуются. Однако мы видим, что, в принципе, можно построить систему единиц, в которой единственными произвольными единицами будут только единицы длины и времени, для всех же остальных величин, включая и массу, могут быть построены производные единицы. Такая система единиц на практике не применяется, но возможность ее построения лишней раз указывает на условность системы СГС.

Имея выражение для силы гравитационного взаимодействия между двумя материальными частицами, легко найти их потенциальную энергию  $U$ . Действительно, и написав общее соотношение

$$-\frac{dU}{dr} = F = -G \frac{m_1 m_2}{r^2},$$

связывающее  $U$  и  $F$ , найдем

$$U = -G \frac{m_1 m_2}{r},$$

причем мы положили произвольную постоянную в  $U$  равной нулю, чтобы потенциальная энергия обращалась в нуль при бесконечно большом расстоянии между частицами. Эта формула аналогична формуле

$$U = \frac{e_1 e_2}{r}$$

для потенциальной энергии электрического взаимодействия.

Мы написали формулы для силы и потенциальной энергии гравитационного взаимодействия двух материальных точек. Но эти же формулы справедливы для сил тяготения между любыми двумя телами, если только расстояние между ними велико по сравнению с размерами тел. Для тел же сферической формы формулы справедливы при любых расстояниях между телами (в этом случае  $r$  обозначает расстояние между центрами сфер).

Пропорциональность действующей на частицу силы тяготения массе этой частицы дает возможность ввести понятие о *напряженности гравитационного поля* (или *поля тяготения*) подобно тому, как это было сделано для электрического поля. Именно, действующую на частицу с массой  $m$  силу  $F$  представим в виде

$$F = mg,$$

где напряженность поля  $g$  есть величина, зависящая только от масс и расположения тел, создающих поле.

Так как гравитационное поле подчиняется закону Ньютона, математически аналогичному закону Кулона для поля электрического, то для гравитационного поля также справедлива теорема Гаусса. Разница будет заключаться только в том, что вместо заряда в теореме Гаусса будет фигурировать теперь произведение массы на гравитационную постоянную. Таким образом, поток гравитационного поля через замкнутую поверхность равен  $-4\pi mG$ , где  $m$  — сумма всех масс, находящихся внутри этой поверхности; знак минус связан с притягивательным характером сил тяготения.

Пользуясь этой теоремой, можно, например, определить напряженность гравитационного поля внутри однородного шара. Эта задача в точности соответствует рассмотренной в § 21 задаче об однородно заряженном шаре. Воспользовавшись полученным там результатом, мы можем сразу написать

$$g = -\frac{4\pi}{3}G\rho r,$$

где теперь  $\rho$  — плотность массы шара.

Силу тяготения, действующую на тело вблизи земной поверхности, называют весом тела  $P$ . Расстояние от тела до центра Земли есть  $R+z$ , где  $R$  — радиус Земли, а  $z$  — высота тела над ее поверхностью. Если высота  $z$  очень мала по сравнению с  $R$ , то ею можно пренебречь, и тогда вес тела

$$P = G\frac{mM}{R^2},$$

где  $M$  — масса Земли.

Если представить эту формулу в виде

$$P = mg,$$



то

$$g = \frac{GM}{R^2}.$$

Постоянную величину  $g$  называют в этом случае *ускорением силы тяжести*. Это есть ускорение свободного падения тела в поле тяготения Земли.

На высотах  $z$ , на которых силу тяжести можно считать постоянной, потенциальная энергия тела выражается следующей формулой:

$$U = Pz = mgz.$$

Это видно из полученной в § 10 общей формулы для потенциальной энергии в однородном поле, если учесть также, что в данном случае сила направлена вниз, т. е. в сторону уменьшения  $z$ .

Ускорение силы тяжести  $g$  в действительности неодинаково в разных точках земной поверхности, так как последняя не имеет точно сферической формы. Кроме того, следует иметь в виду, что благодаря вращению Земли вокруг своей оси возникает центробежная сила, которая действует в сторону, противоположную силе притяжения. Поэтому следует ввести эффективное ускорение силы тяжести, которое меньше ускорения силы тяжести на гипотетической покоящейся Земле. Это ускорение равно на земных полюсах  $g = 983,2 \frac{\text{см}}{\text{сек}^2}$ , а на экваторе  $g = 978,0 \frac{\text{см}}{\text{сек}^2}$ .

Иногда значение  $g$  фигурирует в определении единиц измерения физических величин (например, силы и работы). Для этих целей условно пользуются стандартным значением

$$g = 980,665 \frac{\text{см}}{\text{сек}^2},$$

очень близким к ускорению силы тяжести на широте  $45^\circ$ .

## § 23. Принцип эквивалентности

Пропорциональность силы тяготения массе частицы, на которую она действует ( $F = mg$ ), имеет очень глубокое физическое содержание.

Так как приобретаемое частицей ускорение равно действующей на нее силе, деленной на массу, то ускорение  $w$ ,

испытываемое частицей в гравитационном поле, совпадает с напряженностью этого поля:

$$\varpi = g,$$

т. е. не зависит от массы частицы. Другими словами, гравитационное поле обладает замечательным свойством: все тела, независимо от их массы, приобретают в нем одинаковые ускорения (это свойство было впервые открыто Галилеем в его опытах над падением тел в поле тяжести Земли).

Аналогичное поведение тел мы обнаружили бы в пространстве, в котором на тела не действуют никакие внешние силы, если наблюдать их движение с точки зрения неинерциальной системы отсчета. Представим себе, например, ракету, совершающую свободное движение в межзвездном пространстве, где можно пренебречь воздействием на нее сил тяготения. Предметы внутри такой ракеты будут «парить», оставаясь неподвижными по отношению к ней. Если же ракета получит некоторое ускорение  $\varpi$ , то все предметы в ней будут «падать» на пол с ускорением —  $\varpi$ . Таким же образом вели бы себя тела в ракете, движущейся без ускорения, если бы в ней действовало однородное гравитационное поле с напряженностью —  $\varpi$ , направленной к полу ракеты. Никаким экспериментом нельзя было бы отличить, находимся мы в ускоренно движущейся ракете или же в однородном поле тяготения.

Эта аналогия между поведением тел в гравитационном поле и в неинерциальной системе отсчета представляет собой содержание так называемого *принципа эквивалентности* (фундаментальный смысл этой аналогии выясняется полностью в теории тяготения, основанной на теории относительности).

В изложенном рассуждении мы говорили о ракете, движущейся в пространстве, свободном от поля тяготения. Эти рассуждения можно и «обратить», рассмотрев ракету, движущуюся в гравитационном поле, скажем в поле тяготения Земли. «Свободно» (т. е. без двигателей) движущаяся в таком поле ракета приобретает ускорение, равное напряженности поля  $g$ . Ракета представляет собой при этом неинерциальную систему отсчета, причем влияние неинерциальности на движение относительно ракеты находящихся в ней тел как раз компенсирует влияние поля тяготения

В результате возникает состояние «невесомости», т. е. предметы в ракете ведут себя так, как если бы они находились в инерциальной системе отсчета в отсутствие какого-либо поля тяготения. Таким образом, рассматривая движение по отношению к надлежащим образом выбранной неинерциальной системе отсчета (в данном случае по отношению к ускоренно движущейся ракете), можно как бы «исключить» гравитационное поле. Это обстоятельство является, разумеется, другим аспектом того же принципа эквивалентности.

Поле тяготения, которое как бы появляется в ускоренно движущейся ракете, однородно по всему объему ракеты — его напряженность везде равна одной и той же величине —  $w$ . Между тем истинные гравитационные поля всегда неоднородны. Поэтому и «исключение» истинного гравитационного поля путем перехода к неинерциальной системе отсчета возможно лишь в небольших участках пространства, на протяжении которых поле меняется настолько мало, что его можно с достаточной точностью считать однородным. В этом смысле можно сказать, что эквивалентность гравитационного поля и неинерциальной системы отсчета имеет «локальный» характер.

## § 24. Кеплерово движение

Рассмотрим движение двух тел, притягивающихся друг к другу по закону тяготения Ньютона. Предположим сперва, что масса одного из тел  $M$  значительно больше массы другого тела  $m$ . Если расстояние  $r$  между телами велико по сравнению с размерами тел, то мы имеем дело с задачей о движении материальной точки  $m$  в центральном гравитационном поле, создаваемом телом  $M$ , которое можно считать неподвижным.

Простейшим движением в таком поле является равномерное движение по окружности с центром в центре поля (т. е. в центре тела  $M$ ). Ускорение при этом направлено к центру окружности и равно, как мы знаем,  $v^2/r$ , где  $v$  — скорость точки  $m$ . Умноженное на массу  $m$ , оно должно быть равно силе, действующей на частицу со стороны тела  $M$ :

$$\frac{mv^2}{r} = G \frac{mM}{r^2},$$

откуда

$$v = \sqrt{\frac{GM}{r}}.$$

Пользуясь этой формулой, можно, в частности, определить скорость земного спутника, движущегося в непосредственной близости от земной поверхности. Заменяя в этом случае  $r$  на радиус Земли  $R$  и вспоминая, что  $\frac{GM}{R^2}$  представляет собой ускорение силы тяжести  $g$ , получим следующее выражение для скорости спутника или так называемой *первой космической скорости*:

$$v_1 = \sqrt{\frac{GM}{R}} = \sqrt{gR}.$$

Подставляя сюда  $g \approx 980 \frac{\text{см}}{\text{сек}^2}$ ,  $R = 6500 \text{ км}$ , найдем

$$v_1 = 8 \frac{\text{км}}{\text{сек}}.$$

Полученная формула для  $v$  позволяет установить соотношение между радиусом орбиты  $r$  и периодом обращения по ней  $T$ . Полагая

$$v = \frac{2\pi r}{T},$$

найдем

$$T^2 = \frac{4\pi^2}{GM} r^3.$$

Мы видим, что квадраты периодов обращения пропорциональны кубам радиусов орбит. Это соотношение называется *третьим законом Кеплера*, по имени астронома И. Кеплера, открывшего эмпирически в начале XVII столетия по наблюдениям движения планет основные законы движения двух тел под влиянием гравитационного взаимодействия (такое движение называют *кеплеровым*). Эти законы (второй закон, устанавливающий постоянство секториальной скорости при движении в центральном поле, был рассмотрен в § 16) сыграли важную роль в открытии Ньютоном закона всемирного тяготения.

Определим теперь энергию частицы  $m$ . Ее потенциальная энергия равна, как мы знаем,

$$U = -\frac{GmM}{r}.$$

Прибавив к  $U$  кинетическую энергию  $\frac{mv^2}{2}$ , найдем полную энергию частицы

$$E = \frac{mv^2}{2} - \frac{GmM}{r},$$

не меняющуюся с течением времени.

При движении по окружности

$$mv^2 = \frac{GmM}{r},$$

и поэтому

$$E = -\frac{mv^2}{2} = -\frac{GmM}{2r}.$$

Мы видим, что при движении по окружности полная энергия частицы отрицательна. Это находится в соответствии с результатами § 13, согласно которым, если потенциальная энергия на бесконечности обращается в нуль, то движение будет финитным при  $E < 0$  и инфинитным при  $E \geq 0$ .

Мы рассмотрели простейшее круговое движение, происходящее под действием силы притяжения

$$F = -\frac{GmM}{r^2}.$$

Однако в таком поле движение частицы может совершаться не только по окружностям, но также по эллипсам, гиперболам и параболам. Для всех этих конических сечений один из фокусов (для параболы — единственный) находится в центре сил (в этом заключается *первый закон Кеплера*). Эллиптическим орбитам соответствуют, очевидно, отрицательные значения полной энергии частицы  $E < 0$  (так как движение финитно). Гиперболическим орбитам с уходящими в бесконечность ветвями соответствуют положительные значения полной энергии  $E > 0$  и, наконец, при движении по параболе  $E = 0$ . Это значит, что при движении по параболе скорость частицы на бесконечности равна нулю.

Используя формулу для полной энергии частицы, легко найти ту минимальную скорость, которую нужно сообщить спутнику, чтобы он двигался по параболической орбите, т. е. ушел из сферы земного притяжения. Полагая  $r = R$  в формуле

$$E = \frac{mv^2}{2} - \frac{GmM}{r}$$

и приравнявая  $E$  нулю, найдем эту скорость, которая называется *второй космической скоростью*,

$$v_2 = \sqrt{2\frac{GM}{R}} = \sqrt{2gR}.$$

Сравнение с формулой для первой космической скорости показывает, что

$$v_2 = \sqrt{2} v_1 = 11,2 \frac{\text{км}}{\text{сек}}.$$

Разъясним теперь, чем определяются параметры эллиптических орбит. Радиус круговой орбиты можно выразить через энергию частицы:

$$r = \frac{\alpha}{2|E|},$$

где введено обозначение  $\alpha = GmM$ . При движении частицы

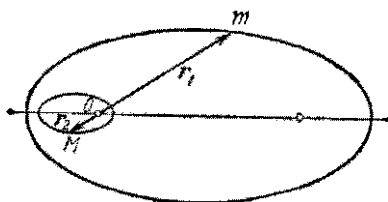


Рис. 7.

по эллипсу такой же формулой определяется большая полуось эллипса  $a$ ,

$$a = \frac{\alpha}{2|E|}.$$

Малая же полуось эллипса  $b$  зависит не только от энергии, но и от момента  $L$ ,

$$b = \frac{L}{\sqrt{2m|E|}}.$$

Чем меньше момент  $L$ , тем больше (при заданной энергии) вытянут эллипс.

Период обращения по эллипсу зависит только от энергии и выражается через большую полуось эллипса:

$$T^2 = \frac{4\pi^2 m}{\alpha} a^3.$$

До сих пор мы рассматривали случай, когда масса одного из тел  $M$  значительно больше массы другого тела  $m$ , и считали поэтому тело  $M$  неподвижным. В действительности, конечно, движутся оба тела, причем в системе центра инерции оба они описывают геометрически подобные траектории — конические сечения с общим фокусом в центре инерции. На рис. 7 изображены такие геометрически подобные эллипсы, размеры которых обратно пропорциональны массам тел. Написанные выше выражения для полуосей  $a$  и  $b$  относятся при этом к траектории «приведенной» частицы, следует лишь заменить в них  $m$  на

$$\mu = \frac{mM}{m+M},$$

сохранив прежнее значение  $\alpha = GmM$ .

## ДВИЖЕНИЕ ТВЕРДОГО ТЕЛА

### § 25. Виды движения твердого тела

До сих пор мы изучали движения тел, которые можно было рассматривать в данных условиях как материальные точки. Теперь перейдем к изучению таких движений, при которых существенна конечная протяженность тел. При этом мы будем считать тела *твердыми*. Под твердым понимается в механике такое тело, взаимное расположение частей которого остается неизменным во время движения. Такое тело выступает при движении как единое целое.

Простейшим движением твердого тела является движение, при котором тело перемещается параллельно самому себе. Такое движение называется *поступательным*. Если, например, плавно двигать компас в горизонтальной плоскости, то его стрелка, сохраняя постоянное направление с юга на север, будет совершать при этом поступательное движение.

При поступательном движении твердого тела все его точки имеют одинаковую скорость и описывают траектории одинаковой формы, только смещенные по отношению друг к другу.

Другим простейшим видом движения твердого тела является *вращение* тела вокруг оси. При вращении различные точки тела описывают окружности, лежащие в плоскостях, перпендикулярных оси вращения.

Если за время  $dt$  тело поворачивается на угол  $d\varphi$ , то путь  $ds$ , проходимый за это время какой-либо точкой  $P$  тела, будет равен, очевидно,  $ds = r d\varphi$ , где  $r$  — расстояние от точки  $P$  до оси вращения. Разделив  $ds$  на  $dt$ , найдем скорость точки  $P$ :

$$v = r \frac{d\varphi}{dt}.$$



Величина  $\frac{d\varphi}{dt}$  одинакова для всех точек тела и представляет собой угловое перемещение тела за единицу времени. Эта величина называется *угловой скоростью* тела; мы будем обозначать ее буквой  $\Omega$ .

Таким образом, скорости различных точек вращающегося вокруг некоторой оси твердого тела определяются формулой

$$v = r\Omega,$$

где  $r$  — расстояние точки до оси вращения; скорость пропорциональна этому расстоянию.

Величина  $\Omega$ , вообще говоря, меняется с течением времени. Если вращение происходит равномерно, т. е. с постоянной угловой скоростью, то  $\Omega$  можно определить, зная период вращения  $T$

$$\Omega = \frac{2\pi}{T}.$$

Вращение характеризуется направлением оси вращения и величиной угловой скорости. Их можно объединить вместе, введя вектор угловой скорости  $\Omega$ , имеющий направление оси вращения и равный по величине угловой скорости. Из двух направлений оси вращения вектору угловой скорости принято приписывать то, которое связано с направлением вращения так называемым правилом винта, т. е. то направление, в котором ввинчивается винт (с правой резьбой), вращающийся одинаково с твердым телом.

Рассмотренные простейшие виды движения твердого тела — поступательное движение и вращение — особенно важны потому, что любое движение твердого тела сводится к ним.

Разъясним это на примере тела, движущегося параллельно некоторой плоскости. Рассмотрим два последовательных положения тела  $A_1$  и  $A_2$  (рис. 1). Из положения  $A_1$  в положение  $A_2$  тело можно перевести, очевидно, следующим образом. Переведем сперва тело из положения  $A_1$  параллельным переносом в положение  $A'$  так, чтобы в результате переноса какая-либо точка  $O$  тела попала в свое конечное положение. Если затем повернуть тело вокруг точки  $O$  на определенный угол  $\varphi$ , то оно перейдет в конечное положение  $A_2$ .

Мы видим, что общее перемещение тела складывается из поступательного движения, переводящего тело из положения  $A_1$  в положение  $A'$ , и вращения вокруг точки  $O$ , окончательно переводящего тело в положение  $A_2$ . Очевидно, точка  $O$  является при этом совершенно произвольной: можно с равным успехом произвести параллельный перенос тела из положения  $A_1$  в положение  $A''$ , при котором какая-либо другая точка  $O'$ , а не точка  $O$ , попадает в свое конечное положение, а затем сделать поворот вокруг точки  $O'$ , переводящий окончательно тело в положение  $A_2$ . Существовавши, что при этом угол поворота будет в точности таким же, как и при повороте вокруг точки  $O$ ; длина же пути поступательного перемещения точек  $O$  и  $O'$ , вообще говоря, различна.

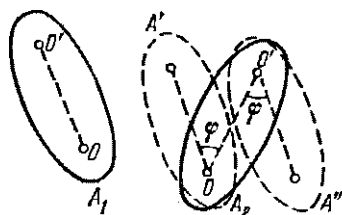


Рис. 1.

Рассмотренный пример показывает — и это является в действительности общим правилом, — что произвольное движение твердого тела можно представить в виде совокупности поступательного движения всего тела со скоростью какой-либо его точки  $O$  и вращения вокруг оси, проходящей через эту точку. При этом поступательная скорость (которую мы обозначим через  $V$ ) зависит от того, какая именно точка тела выбрана в качестве основной. Угловая же скорость  $\Omega$  от этого выбора не зависит: при любом выборе точки  $O$  проходящая через нее ось вращения будет иметь одинаковое направление и будет одинаковой величины угловой скорости  $\Omega$ . В этом смысле можно сказать, что угловая скорость  $\Omega$  имеет «абсолютный» характер, — можно говорить об угловой скорости вращения твердого тела, не указывая при этом, через какую именно его точку проходит ось вращения. Поступательная же скорость такого «абсолютного» характера не имеет.

Обычно в качестве «основной» точки  $O$  выбирают центр инерции тела. Поступательная скорость  $V$  есть при этом скорость перемещения центра инерции. Преимущества такого выбора выяснятся в следующем параграфе.

Каждый из векторов  $V$  и  $\Omega$  задается значениями своих трех компонент (относительно некоторой системы координат). Поэтому всего нужно задать шесть независимых величин для того, чтобы знать скорость любой точки твердого тела. На этом основании говорят, что твердое тело представляет собой механическую систему с шестью *степенями свободы*.

## § 26. Энергия движущегося твердого тела

Кинетическая энергия поступательно движущегося твердого тела определяется очень просто. Так как все точки тела при таком движении имеют одинаковую скорость, то кинетическая энергия равна просто

$$E_{\text{кин}} = \frac{1}{2} M V^2,$$

где  $V$  — скорость тела, а  $M$  — его полная масса. Это выражение — такое же, как если бы со скоростью  $V$  двигалась одна материальная точка массы  $M$ . Ясно, что поступательное движение твердого тела вообще ничем существенным не отличается от движения материальной точки.

Определим теперь кинетическую энергию вращающегося тела. Для этого разделим его мысленно на отдельные элементарные части, настолько малые, чтобы их можно было считать движущимися как материальные точки. Если  $m_i$  есть масса  $i$ -го элемента, а  $r_i$  — его расстояние до оси вращения, то его скорость равна  $v_i = r_i \Omega$ , где  $\Omega$  — угловая скорость вращения тела. Кинетическая энергия этого элемента равна  $\frac{1}{2} m_i v_i^2$  и, просуммировав эти энергии, получим полную кинетическую энергию тела

$$E_{\text{кин}} = \frac{1}{2} m_1 v_1^2 + \frac{1}{2} m_2 v_2^2 + \dots = \frac{1}{2} \Omega^2 (m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 + \dots).$$

Стоящая здесь в скобках сумма зависит от того, с каким именно твердым телом мы имеем дело (от его формы, размеров и распределения масс в нем), а также от того, как расположена в нем ось вращения. Эта величина, характеризующая твердое тело и выбранную ось вращения, называется *моментом инерции* тела относительно данной оси.

Обозначим его буквой  $I$ :

$$I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 + \dots$$

Если твердое тело — сплошное, то его нужно разделить на бесконечно большое количество бесконечно малых частей; суммирование в написанной формуле заменяется тогда интегрированием. Укажем для примера, что момент инерции сплошного шара (с массой  $M$  и радиусом  $R$ ) относительно оси, проходящей через его центр, равен  $I = \frac{2}{5} MR^2$ ; момент инерции тонкого стержня (длины  $l$ ) относительно перпендикулярной ему оси, проходящей через его середину, равен  $I = \frac{1}{12} Ml^2$ .

Таким образом, кинетическая энергия вращающегося тела может быть написана в виде

$$E_{\text{кин}} = \frac{I\Omega^2}{2}.$$

Это выражение формально похоже на выражение для энергии поступательного движения, отличаясь от него тем, что вместо скорости  $V$  стоит угловая скорость  $\Omega$ , а вместо массы — момент инерции. Здесь мы имеем первый пример того, что при вращении момент инерции играет роль, аналогичную массе при поступательном движении.

Кинетическую энергию произвольно движущегося твердого тела можно представить в виде суммы поступательной и вращательной энергий, если в описанном в предыдущем параграфе способе разделения двух движений выбрать основную точку  $O$  в центре инерции тела. Тогда вращательное движение будет представлять собой движение точек тела относительно его центра инерции, и мы имеем полную аналогию с рассмотренным в § 12 разделением движения системы частиц на движение системы как целого и «внутреннее» движение частиц относительно центра инерции. Мы видели там, что на соответствующие две части разбивается и энергия системы. Роль «внутреннего» движения играет теперь вращение тела вокруг центра инерции. Поэтому для кинетической энергии произвольного движущегося тела имеем

$$E_{\text{кин}} = \frac{MV^2}{2} + \frac{I_0\Omega^2}{2}.$$

Индекс «0» у момента инерции означает, что он берется относительно оси, проходящей через центр инерции.

[Следует отметить, однако, что в таком виде эта формула имеет реальный практический смысл лишь, если в процессе движения ось вращения сохраняет постоянное направление в теле. В противном случае момент инерции должен браться в разные моменты времени относительно различных осей, т. е. перестает быть постоянной величиной].

Рассмотрим твердое тело, вращающееся вокруг некоторой оси  $Z$ , не проходящей через центр инерции. Кинетическая энергия этого движения есть  $E_{\text{кин}} = \frac{1}{2} I \Omega^2$ , где  $I$  — момент инерции относительно оси  $Z$ . С другой стороны, можно рассматривать это же движение как совокупность поступательного движения со скоростью  $V$  центра инерции и вращения (с той же угловой скоростью  $\Omega$ ) вокруг оси, проходящей через центр инерции параллельно оси  $Z$ . Если  $a$  есть расстояние центра инерции от оси  $Z$ , то его скорость  $V = a\Omega$ . Поэтому кинетическую энергию тела можно представить также и в виде

$$E_{\text{кин}} = \frac{MV^2}{2} + \frac{I_0 \Omega^2}{2} = \frac{1}{2} (Ma^2 + I_0) \Omega^2.$$

Сравнивая оба выражения, найдем

$$I = I_0 + Ma^2.$$

Эта формула связывает момент инерции тела относительно какой-либо оси с моментом инерции относительно другой оси, параллельной первой и проходящей через центр инерции. Очевидно, что  $I$  всегда больше, чем  $I_0$ . Другими словами, при заданном направлении оси минимальное значение момента инерции достигается для оси, проходящей через центр инерции.

Если твердое тело движется в поле тяжести, то его полная энергия  $E$  равна сумме кинетической и потенциальной энергий. Рассмотрим в качестве примера движение шара по наклонной плоскости (рис. 2). Потенциальная энергия шара равна  $Mgz$ , где  $M$  — масса шара, а  $z$  — высота его центра. Поэтому закон сохранения энергии имеет вид

$$E = \frac{1}{2} MV^2 + \frac{1}{2} I_0 \Omega^2 + Mgz = \text{const.}$$

Будем предполагать, что шар скатывается без скольжения. Тогда скорость  $v$  точки его соприкосновения с наклонной плоскостью будет равна нулю. С другой стороны, эта скорость складывается из скорости  $V$  поступательного перемещения вниз по плоскости вместе с шаром в целом и направленной в обратную сторону (вверх по плоскости) скорости точки в ее вращении вокруг центра шара. Последняя скорость равна  $\Omega R$ , где  $R$  — радиус шара. Из равенства  $v = V - \Omega R = 0$  имеем

$$\Omega = \frac{V}{R}.$$

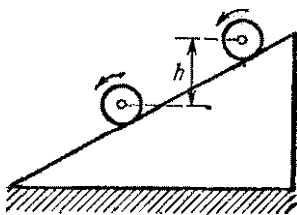


Рис. 2.

Подставив это выражение в закон сохранения энергии и считая, что в начальный момент времени скорость шара равна нулю, найдем скорость центра инерции шара в момент, когда он спустился на расстояние  $h$ :

$$V = \sqrt{\frac{2gh}{1 + \frac{I_0}{MR^2}}}.$$

Эта скорость, как и следовало ожидать, меньше скорости свободного падения материальной точки или не вращающегося тела (с той же высоты  $h$ ), так как уменьшение потенциальной энергии  $Mgh$  идет не только на увеличение кинетической энергии поступательного движения, но и на увеличение кинетической энергии вращения шара.

## § 27. Вращательный момент

При вращательном движении тела момент его импульса играет роль, аналогичную роли импульса при движении материальной точки. В простейшем случае тела, вращающегося вокруг закрепленной оси, такую роль играет составляющая момента вдоль этой оси (назовем ее осью  $Z$ ).

Для вычисления этой величины разобьем тело, как и при вычислении кинетической энергии, на отдельные элементарные части. Момент импульса отдельного ( $i$ -го) элемента

есть  $m_i[R_i v_i]$ , где  $R_i$  — радиус-вектор этого элемента, отсчитываемый от некоторой точки  $O$  на оси  $Z$ , по отношению к которой определяется момент (рис. 3). Поскольку каждая точка тела движется вокруг оси вращения по окружности, то скорость  $v_i$  касательна к этой окружности.

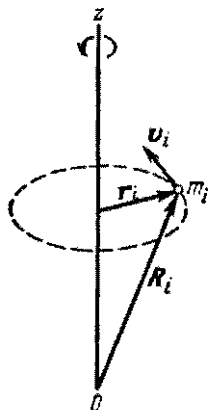


Рис. 3.

Разложим вектор  $R_i$  на два вектора, из которых один направлен вдоль оси, а другой ( $r_i$ ) — перпендикулярен ей. Тогда произведение  $m_i[r_i v_i]$  даст как раз ту часть момента импульса, которая направлена параллельно оси  $Z$  (напомним, что векторное произведение двух векторов перпендикулярно плоскости, проходящей через эти векторы). Так как векторы  $r_i$  и  $v_i$  взаимно перпендикулярны (радиус окружности и касательная к ней), то величина произведения  $[r_i v_i]$  есть просто  $r_i v_i$ , где  $r_i$  — расстояние элемента  $m_i$  от оси вращения. Наконец, поскольку  $v_i = \Omega r_i$ , то мы приходим к выводу, что составляющая момента импульса элемента  $m_i$  вдоль оси вращения равна  $m_i r_i^2 \Omega$ . Образовав сумму

$$m_1 r_1^2 \Omega + m_2 r_2^2 \Omega + \dots,$$

мы и получим искомую проекцию  $L_Z$  полного момента импульса тела на ось  $Z$ . Эту величину называют также *моментом импульса* (или *вращательным моментом*) *тела относительно данной оси*.

Вынеся в написанной сумме общий множитель  $\Omega$  за скобку, мы получим в скобках сумму, как раз совпадающую с выражением для момента инерции  $I$ . Таким образом, получим окончательно

$$L_Z = I\Omega,$$

т. е. вращательный момент тела равен произведению угловой скорости на момент инерции тела относительно оси вращения. Обратим внимание на аналогию между этим выражением и выражением  $m\mathbf{v}$  для импульса частицы: вместо скорости  $\mathbf{v}$  стоит угловая скорость, а роль массы снова играет момент инерции.

Если на тело не действуют внешние силы, вращательный момент тела остается постоянным: тело вращается «по инерции» с постоянной угловой скоростью  $\Omega$ . Постоянство  $\Omega$  следует при этом из постоянства  $L_z$  в силу подразумеваемой нами неизменности самого тела при вращении, т. е. неизменности его момента инерции. Если же взаимное расположение частей тела (а тем самым и его момент инерции) меняется, то при свободном вращении будет меняться и угловая скорость так, чтобы произведение  $I\Omega$  оставалось постоянным. Если, например, на вращающейся с малым трением скамейке находится человек с гирями в руках, то, раздвигая руки, он тем самым увеличит свой момент инерции; сохранение произведения  $I\Omega$  приведет при этом к уменьшению угловой скорости его вращения.

## § 28. Уравнение движения вращающегося тела

Уравнение движения материальной точки связывает, как мы знаем, скорость изменения ее импульса с действующей на нее силой (§ 7). Поступательное движение твердого тела мало чем отличается от движения материальной точки и уравнение этого движения заключается в такой же связи между полным импульсом тела  $P=MV$  и полной действующей на него силой  $F$ :

$$\frac{dP}{dt} = M \frac{dV}{dt} = F.$$

Для вращательного движения аналогичную роль играет уравнение, связывающее скорость изменения момента импульса тела с моментом действующих на него сил. Выясним, как выглядит эта связь, причем снова ограничимся простейшим случаем вращения тела вокруг определенной закрепленной оси (ось  $Z$ ).

Момент импульса тела относительно оси вращения мы уже определили. Обратимся теперь к действующим на тело силам. Ясно, что силы, направленные параллельно оси вращения, могут только сдвинуть тело вдоль этой оси, но не могут произвести вращения тела. Мы можем поэтому не принимать во внимание таких сил и рассматривать только силы, лежащие в плоскости, перпендикулярной оси вращения.



Момент  $K_Z$  такой силы  $F$  относительно оси  $Z$  дается величиной векторного произведения  $[rF]$ , где  $r$  — вектор расстояния точки приложения силы от оси. По определению векторного произведения имеем

$$K_Z = Fr \sin \theta,$$

где  $\theta$  — угол между  $F$  и  $r$  (на рис. 4 ось  $Z$  перпендикулярна плоскости чертежа и проходит через точку  $O$ ;  $A$  есть точка приложения силы). Иначе можно записать

$$K_Z = h_F F,$$

где  $h_F = r \sin \theta$  — плечо силы относительно оси (расстояние от оси до направления действия силы).

Согласно установленной в § 15 связи между скоростью изменения момента импульса и моментом действующих сил мы

можем написать теперь равенство

$$\frac{dL_Z}{dt} = K_Z \quad \text{или} \quad I \frac{d\Omega}{dt} = K_Z.$$

Это и есть *уравнение движения вращающегося тела*. Производную  $\frac{d\Omega}{dt}$  можно назвать *угловым ускорением*. Мы видим, что оно определяется моментом действующей на тело силы, подобно тому как ускорение поступательного движения определяется самой силой.

Если на тело действует несколько сил, то под  $K_Z$  в написанном уравнении следует, конечно, понимать сумму их моментов. При этом надо помнить о векторном происхождении величины  $K_Z$  и приписывать разные знаки моментам сил, стремящимся повернуть тело в противоположных направлениях вокруг оси. Положительный знак имеют моменты сил, под действием которых тело поворачивается в направлении, отвечающем условленному направлению отсчета угла  $\varphi$  поворота тела вокруг оси ( $\varphi$  есть тот угол, производная которого по времени есть угловая скорость вращения тела:  $\Omega = \frac{d\varphi}{dt}$ ).

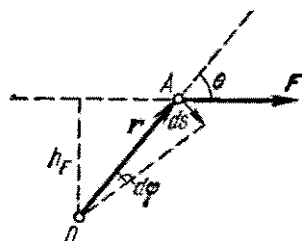


Рис. 4.

Отметим также, что в твердом теле можно, не изменяя свойств движения, любым образом смещать точку приложения силы вдоль направления ее действия. Очевидно, что такой перенос не изменит плеча силы, а потому не изменится и ее момент.

Условие равновесия тела, могущего вращаться вокруг некоторой оси, заключается, очевидно, в равенстве нулю суммы моментов действующих на него сил. Это — так называемый *закон моментов*. Его частным случаем является известное правило рычага, устанавливающее условие равновесия стержня, могущего вращаться вокруг одной из своих точек.

Существует простая связь между моментом действующей на тело силы и работой, производимой ею при вращении тела. Работа, производимая силой  $F$  при повороте тела вокруг оси на бесконечно малый угол  $d\varphi$  (рис. 4), равна произведению перемещения  $ds = r d\varphi$  точки  $A$  приложения силы на составляющую  $F_s = F \sin \theta$  силы вдоль направления движения:

$$F_s ds = Fr \sin \theta d\varphi = K_z d\varphi.$$

Мы видим, что момент силы относительно оси совпадает с производимой ею работой, отнесенной к единичному угловому перемещению. С другой стороны, произведенная над телом работа равна убыли его потенциальной энергии. Поэтому можно написать, что  $K_z d\varphi = -dU$ , откуда

$$K_z = -\frac{dU}{d\varphi}.$$

Таким образом, момент силы равен взятой с обратным знаком производной от потенциальной энергии по углу поворота тела вокруг данной оси. Обратим внимание на аналогию между этим соотношением и формулой  $F = -\frac{dU}{dx}$ , связывающей саму силу с изменением потенциальной энергии при движении материальной точки или при поступательном перемещении тела.

Легко убедиться в том, что уравнение движения вращающегося тела находится, как и должно было быть, в согласии с законом сохранения энергии. Полная энергия тела есть

$$E = \frac{I\Omega^2}{2} + U,$$

а ее сохранение выражается равенством

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{I\Omega^2}{2} + U \right) = 0.$$

По правилу дифференцирования функции от функции имеем

$$\frac{dU}{dt} = \frac{dU}{d\varphi} \frac{d\varphi}{dt} = -K_Z \Omega.$$

Производная же  $\frac{d}{dt} \Omega^2 = 2\Omega \frac{d\Omega}{dt}$ . Подставив эти выражения и сократив общий множитель  $\Omega$ , мы снова получим известное уже нам уравнение  $I \frac{d\Omega}{dt} = K_Z$ .

В конце § 15 было указано, что существует связь между законом сохранения момента импульса замкнутой системы и изотропией пространства. Установление этой связи сводится к доказательству того, что обращение в нуль суммы моментов всех действующих в системе сил является следствием неизменности свойств замкнутой системы при любом повороте ее как целого (т. е. как если бы она представляла собой твердое тело). Если применить соотношение  $\frac{dU}{d\varphi} = -K_Z$  к внутренней потенциальной энергии системы, понимая при этом под  $K_Z$  суммарный момент действующих на все ее частицы сил, то мы увидим, что условие неизменности потенциальной энергии при повороте замкнутой системы вокруг любой оси действительно означает равенство нулю суммарного момента сил.

## § 29. Равнодействующая сил

Если на твердое тело действует много сил, то движение тела зависит только от суммы всех этих сил и от суммы их моментов. Это обстоятельство позволяет иногда заменить совокупность всех действующих на тело сил одной силой, которую называют в таком случае *равнодействующей*. Очевидно, что по величине и направлению равнодействующая сила равна сумме всех сил, а ее точка приложения должна быть выбрана таким образом, чтобы ее момент был равен суммарному моменту всех сил.

Наиболее важный случай такого рода — сложение параллельных сил. Сюда относится, в частности, сложение

сил тяжести, действующих на отдельные части твердого тела.

Рассмотрим какое-либо тело и определим полный момент сил тяжести относительно произвольно выбранной горизонтальной оси (ось  $Z$  на рис. 5). Сила тяжести, действующая на элемент  $m_i$  тела, равна  $m_i g$ , а ее плечо есть координата  $x_i$  этого элемента. Поэтому суммарный момент всех сил равен

$$K_Z = m_1 g x_1 + m_2 g x_2 + \dots$$

Равнодействующая сила по величине равна полному весу тела ( $m_1 + m_2 + \dots$ ) $g$ , и если обо-

значить координату ее точки приложения через  $X$ , то тот же момент  $K_Z$  запишется в виде

$$K_Z = (m_1 + m_2 + \dots) g X.$$

Приравняв оба выражения, найдем

$$X = \frac{m_1 x_1 + m_2 x_2 + \dots}{m_1 + m_2 + \dots}.$$

Но это есть не что иное, как  $x$ -координата центра инерции тела.

Таким образом, мы видим, что всю совокупность действующих на тело сил тяжести можно заменить одной силой, равной полному весу тела и приложенной к его центру инерции. В связи с этим центр инерции тела часто называют также его *центром тяжести*.

Сведение системы параллельных сил к одной равнодействующей силе, однако, невозможно, если сумма сил равна нулю. Действие такой совокупности сил может быть сведено к действию, как говорят, *пары сил*: двух сил, равных по величине и противоположных по направлению. Легко сообразить, что сумма  $K_Z$  моментов таких двух сил относительно любой оси  $Z$ , перпендикулярной плоскости их действия, одинакова и равна произведению величины  $F$  на

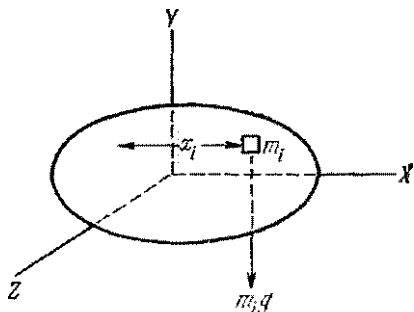


Рис. 5.

расстояние  $h$  между направлениями действия обеих сил (плечо пары):

$$K_z = Fh.$$

Действие пары сил, оказываемое ею на движение тела, зависит только от этого, как говорят, *момента пары*.

### § 30. Гироскоп

В § 27 мы нашли проекцию  $L_z$  момента импульса тела на ось вращения. Для тела, вращающегося вокруг закрепленной оси, существенна только эта проекция вектора  $L$ . Простая зависимость ее от угловой скорости вращения ( $L_z = I\Omega$ ) приводит к тому, что и все движение имеет простой характер.

Если же ось вращения не закреплена, то необходимо рассматривать весь вектор  $L$  в его зависимости от вектора угловой скорости  $\Omega$ . Эта зависимость, однако, имеет более сложный характер: компоненты вектора  $L$  являются линейными функциями компонент  $\Omega$ , но направления этих векторов, вообще говоря, различны. Это обстоятельство существенно усложняет в общем случае характер движения тела.

Мы рассмотрим здесь лишь один пример движения тела со свободно ориентирующейся осью вращения — так называемый *гироскоп*, т. е. осесимметричное тело, быстро вращающееся вокруг своей геометрической оси.

При таком вращении вектор момента  $L$  тоже (как и вектор угловой скорости  $\Omega$ ) будет направлен вдоль оси тела. Это очевидно уже без вычисления, просто из соображений симметрии: в силу осесимметричности движения нет никакого другого избранного направления, куда мог бы быть направлен вектор  $L$ .

До тех пор, пока на гироскоп не действуют никакие внешние силы, его ось будет сохранять свое направление в пространстве: в силу закона сохранения момента направление (как и величина) вектора  $L$  остается неизменной. Если же приложить к гироскопу внешние силы, его ось начнет отклоняться. Именно это движение оси гироскопа нас и будет интересоваться; его называют *прецессией*.

Изменение направления оси гироскопа представляет собой его вращение относительно некоторой другой оси, так

что вектор суммарной угловой скорости уже не будет направлен вдоль геометрической оси тела. Вместе с ним не будет уже совпадать с той же осью (а также и с направлением  $\Omega$ ) и вектор момента  $L$ . Однако, если основное вращение гироскопа достаточно быстро, а внешние силы не слишком велики, скорость поворачивания оси гироскопа будет относительно мала и вектор  $\Omega$ , а с ним и  $L$  будут все время близки по направлению к оси гироскопа. Поэтому, зная, как изменяется вектор  $L$ , мы тем самым будем знать, как приблизительно двинется ось гироскопа. Изменение же момента определяется уравнением

$$\frac{dL}{dt} = K,$$

где  $K$  — момент приложенных к телу сил.

Пусть, например, к концам оси гироскопа (ось  $z$  на рис. 6) прикладывается пара сил  $F$ , действующих в плоскости  $yz$ . Тогда момент  $K$  пары направлен вдоль оси  $x$  и в эту же сторону будет направлена производная  $dL/dt$ . Другими словами, момент  $L$ , а с ним и ось гироскопа отклонятся в сторону оси  $x$ .

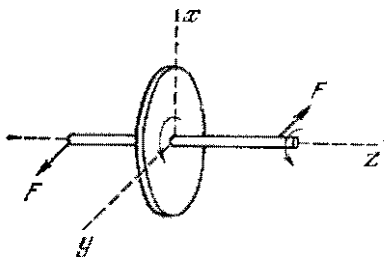


Рис. 6.

Таким образом, приложение к гироскопу некоторой силы вызывает поворачивание его оси в направлении, перпендикулярном направлению силы.

Пример гироскопа представляет собой волчок, опертый в одной своей нижней точке. [Трением волчка об опору в следующих ниже рассуждениях мы пренебрегаем]. Волчок находится под действием силы тяжести, имеющей постоянное направление — вертикально вниз. Эта сила равна весу волчка  $P = Mg$  ( $M$  — масса тела) и приложена к его центру тяжести (точка  $C$  на рис. 7). Ее момент относительно точки опоры  $O$  по величине равен  $K = Pl \sin \theta$  ( $l$  — расстояние  $OC$ ;  $\theta$  — угол между осью волчка и вертикалью) и направлен всегда перпендикулярно плоскости, проходящей через ось волчка и вертикальное направление. Под действием этого момента вектор  $L$  (а тем самым и ось волчка) будет

поворачиваться, оставаясь постоянным по величине и сохраняя постоянный угол  $\theta$  с вертикалью, т. е. описывая конус вокруг этого направления.

Легко определить угловую скорость прецессии волчка. Обозначим ее через  $\omega$  в отличие от угловой скорости собственного вращения волчка вокруг своей оси, которую обозначим через  $\Omega_0$ .

За бесконечно малый промежуток времени  $dt$  вектор  $L$  получает перпендикулярное себе приращение  $dL = K dt$ , лежащее в горизонтальной плоскости. Разделив его на величину проекции вектора  $L$  на эту плоскость, мы получим угол  $d\varphi$ , на который эта проекция повернется за время  $dt$ :

$$d\varphi = \frac{K}{L \sin \theta} dt.$$

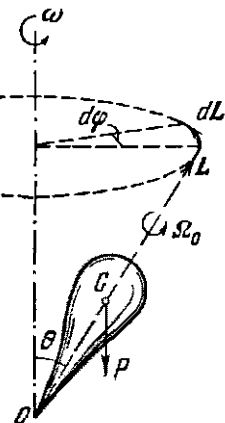


Рис. 7.

Производная  $d\varphi/dt$  есть, очевидно, искомая угловая скорость прецессии. Таким образом,

$$\omega = \frac{K}{L \sin \theta}.$$

Подставив сюда  $K = Mgl \sin \theta$  и  $L = I\Omega_0$  (где  $I$  — момент инерции волчка относительно его оси), получим окончательно

$$\omega = \frac{Mgl}{I\Omega_0}.$$

Напомним, что вращение волчка предполагается достаточно быстрым. Мы можем теперь уточнить это условие: должно быть  $\Omega_0 \gg \omega$ . Поскольку

$$\frac{\omega}{\Omega_0} = \frac{Mgl}{I\Omega_0^2},$$

то мы видим, что указанное условие означает, что потенциальная энергия волчка в поле тяжести ( $Mgl \cos \theta$ ) должна быть мала по сравнению с его кинетической энергией ( $\frac{1}{2} I\Omega_0^2$ ).

## § 31. Силы инерции

До сих пор мы рассматривали движение тел по отношению к инерциальным системам отсчета. Лишь в § 23 речь шла о системе отсчета, совершающей ускоренное поступательное движение (ускоренно движущаяся ракета). Мы видели, что с точки зрения наблюдателя, движущегося вместе с ракетой, неинерциальность системы отсчета воспринимается как появление силового поля, эквивалентного однородному полю тяжести.

Добавочные силы, возникающие в неинерциальных системах отсчета, называют вообще *силами инерции*. Их характерной общей особенностью является пропорциональность массе тела, на которое они действуют. Именно это свойство делает их аналогичными силам тяготения.

Рассмотрим теперь вопрос о том, как происходит движение по отношению к вращающейся системе отсчета и каковы появляющиеся здесь силы инерции. Такой системой отсчета является, например, сама Земля; в силу суточного вращения Земли связанная с ней система отсчета, строго говоря, неинерциальна, хотя благодаря медленности вращения возникающие силы инерции сравнительно малы.

Для простоты представим себе, что системой отсчета является равномерно вращающийся (с угловой скоростью  $\Omega$ ) диск, и рассмотрим простейшее движение на нем — равномерно движущуюся вдоль края диска частицу. Обозначим скорость этой частицы относительно диска через  $v_n$  (индекс «н» служит для указания на то, что система отсчета неинерциальна). Скорость этой же частицы относительно неподвижного наблюдателя (инерциальная система отсчета)  $v_n$  будет равна, очевидно, сумме  $v_n$  и скорости точек края самого диска. Последняя равна  $\Omega r$ , где  $r$  — радиус диска. Поэтому

$$v_n = v_n + \Omega r.$$

Легко определить ускорение  $w_n$  частицы по отношению к инерциальной системе отсчета. Так как частица равномерно движется по окружности радиуса  $r$  со скоростью  $v_n$ , то

$$w_n = \frac{v_n^2}{r} = \frac{v_n^2}{r} + 2\Omega v_n + \Omega^2 r.$$



Умножив это ускорение на массу частицы  $m$ , мы найдем силу  $F$ , действующую на частицу в инерциальной системе отсчета,

$$F = m\omega_n.$$

Посмотрим теперь, как будет рассматривать это движение наблюдатель, находящийся на диске и считающий его неподвижным. Для него частица также равномерно движется по окружности радиуса  $r$ , но ее скорость равна  $v_n$ . Поэтому ускорение частицы относительно диска будет равно

$$\omega_n = \frac{v_n^2}{r}$$

и направлено к центру диска. Считая диск неподвижным, наблюдатель умножит  $\omega_n$  на массу частицы и скажет, что это произведение представляет собой силу  $F_n$ , действующую на частицу,

$$F_n = m\omega_n.$$

Замечая, что

$$\omega_n = \omega_n - 2\Omega v_n - \Omega^2 r,$$

и учитывая, что  $m\omega_n = F$ , получим

$$F_n = F - 2m\Omega v_n - m\Omega^2 r.$$

Мы видим, таким образом, что по отношению к вращающейся системе отсчета на частицу, помимо «истинной» силы  $F$ , будут действовать две добавочные силы:  $-m\Omega^2 r$  и  $-2m\Omega v_n$ . Первая из этих сил инерции называется *центробежной*, а вторая — *силой Кориолиса*. Знаки минус показывают, что в данном случае обе эти силы направлены от оси вращения диска.

Центробежная сила не зависит от скорости  $v_n$ . Другими словами, она существует и в том случае, когда частица неподвижна относительно диска. Для частицы, находящейся на расстоянии  $r$  от оси вращения системы отсчета, эта сила всегда равна  $m\Omega^2 r$  и направлена по радиусу от оси вращения.

Введя понятие о центробежной силе, мы можем ввести и понятие о *центробежной энергии* как о потенциальной энергии частицы в поле центробежных сил. Согласно общей формуле, связывающей силу с потенциальной энергией,

имеем

$$-\frac{dU_{\text{центроб}}}{dr} = m\Omega^2 r,$$

откуда

$$U_{\text{центроб}} = -\frac{m\Omega^2 r^2}{2} + \text{const.}$$

Произвольную постоянную естественно выбрать равной нулю, т. е. отсчитывать потенциальную энергию от значения на оси вращения ( $r=0$ ), где центробежная сила равна нулю.

Центробежная сила может достигать огромных значений в специально построенных центрифугах. На Земле же она очень незначительна. Она наиболее велика на экваторе, где равна для частицы с массой в 1 г

$$m\Omega^2 R = 1 \cdot \left( \frac{2\pi}{24 \cdot 60 \cdot 60} \right)^2 \cdot 6,3 \cdot 10^8 \text{ дин} = 3,3 \text{ дин}$$

( $R=6,3 \cdot 10^8$  см — радиус Земли). Эта сила уменьшает вес тела на 3,3 дины на каждый грамм, т. е. примерно на 0,3% веса тела.

Вторая сила инерции, сила Кориолиса, по своему характеру резко отличается от всех сил, с которыми мы имели дело до сих пор. Она действует только на движущуюся (относительно данной системы отсчета) частицу и зависит от скорости этого движения. В то же время эта сила оказывается не зависящей от положения частицы относительно системы отсчета. В рассмотренном выше примере она равна по величине  $2m\Omega v_n$  и направлена от оси вращения диска. Можно показать, что в общем случае кориолисова сила инерции, действующая на частицу, движущуюся с произвольной скоростью  $\mathbf{v}_n$  относительно вращающейся (с угловой скоростью  $\Omega$ ) системы отсчета, равна

$$2m[\mathbf{v}_n \Omega].$$

Другими словами, она перпендикулярна оси вращения и скорости частицы, а по величине равна  $2mv_n \Omega \sin \theta$ , где  $\theta$  — угол между  $\mathbf{v}_n$  и  $\Omega$ . При изменении направления скорости  $\mathbf{v}_n$  на обратное меняется на обратное также и направление силы Кориолиса.

Поскольку кориолисова сила всегда перпендикулярна направлению движения частицы, она не производит над

ней никакой работы. Другими словами, она лишь отклоняет направление движения частицы, но не меняет величины ее скорости.

Хотя действующая на Земле сила Кориолиса обычно и очень мала, но она приводит к некоторым специфическим эффектам. Благодаря этой силе свободно падающее тело должно двигаться не точно по вертикали, а несколько отклоняться на восток. Это отклонение, однако, очень незначительно. Расчет показывает, например, что отклонение при падении с высоты 100 м (на широте  $60^\circ$ ) составляет всего около 1 см.

С силой Кориолиса связано поведение маятника Фуко, явившееся в свое время одним из доказательств вращения Земли. Если бы силы Кориолиса не было, то плоскость колебаний качающегося вблизи поверхности Земли маятника оставалась бы неизменной (относительно Земли). Действие этой силы приводит к вращению плоскости колебаний вокруг вертикального направления с угловой скоростью, равной  $\Omega \sin \varphi$ , где  $\Omega$  — угловая скорость вращения Земли, а  $\varphi$  — широта места подвеса маятника.

Большую роль играет сила Кориолиса в метеорологических явлениях. Например, пассаты — ветры, дующие от тропиков к экватору, — без вращения Земли должны были идти непосредственно с севера на юг (в северном полушарии) или с юга на север (в южном полушарии). Под влиянием кориолисовой силы они отклоняются к западу.

## КОЛЕБАНИЯ

## § 32. Гармонические колебания

Мы видели в § 13, что одномерное движение, совершаемое частицей в потенциальной яме, является периодическим, т. е. повторяется через равные промежутки времени. Такой промежуток времени, по истечении которого движение повторяется, называется *периодом* движения. Если  $T$  — период движения, то в моменты времени  $t$  и  $t+T$  частица имеет одно и то же положение и одну и ту же скорость.

Величина, обратная периоду, называется *частотой*. Частота, которую мы будем обозначать через  $\nu$ ,

$$\nu = \frac{1}{T},$$

определяет, сколько раз в секунду повторяется движение. Эта величина имеет, очевидно, размерность  $1/\text{сек}$ . Единица измерения частоты, соответствующая периоду, равному  $1 \text{ сек}$ , называется *герцем* ( $\text{гц}$ ):  $1 \text{ гц} = 1 \text{ сек}^{-1}$ .

Существует, очевидно, бесчисленное множество различных видов периодического движения. Простейшими периодическими функциями являются тригонометрические функции синус и косинус. Поэтому простейшим периодическим движением будет такое движение, при котором координаты материальной точки изменяются по закону

$$x = A \cos(\omega t + \alpha),$$

где  $A$ ,  $\omega$ ,  $\alpha$  — некоторые постоянные величины. Такое периодическое движение называется *гармоническим колебательным движением*.

Величины  $A$  и  $\omega$  имеют простой физический смысл. Так как период косинуса равен  $2\pi$ , то период движения  $T$

связан с  $\omega$  соотношением

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

Отсюда видно, что  $\omega$  отличается множителем  $2\pi$  от частоты  $\nu$ :

$$\omega = 2\pi\nu.$$

Величину  $\omega$  называют *циклической* (круговой) *частотой*; в физике пользуются обычно для характеристики колебаний именно этой величиной и часто говорят о ней просто как о частоте.

Так как максимальное значение косинуса равно единице, то максимальное значение координаты  $x$  равно  $A$ . Это максимальное значение называется *амплитудой* колебания. Величина  $x$  изменяется в пределах от  $-A$  до  $A$ .

Аргумент косинуса  $\omega t + \alpha$  носит название *фазы* колебания;  $\alpha$  есть *начальная фаза* (в момент  $t=0$ ).

Скорость частицы равна

$$v = \frac{dx}{dt} = -A\omega \sin(\omega t + \alpha).$$

Мы видим, что скорость тоже изменяется по гармоническому закону, но только вместо косинуса сюда входит синус. Написав это выражение в виде

$$v = A\omega \cos\left(\omega t + \alpha + \frac{\pi}{2}\right),$$

мы можем сказать, что изменение скорости «опережает по фазе» изменение координаты на величину  $\frac{\pi}{2}$ . Амплитуда же скорости равна произведению амплитуды смещения на частоту  $\omega$ .

Выясним теперь, какова должна быть сила, действующая на частицу, для того, чтобы она совершала гармонические колебания. Найдем для этого ускорение частицы при таком движении:

$$w = \frac{dv}{dt} = -A\omega^2 \cos(\omega t + \alpha).$$

Эта величина изменяется по такому же закону, что и координата частицы, но отличается от нее по фазе на  $\pi$ . Умножив  $w$  на массу частицы  $m$  и замечая, что  $A \cos(\omega t + \alpha) = x$ ,

получим следующее выражение для силы:

$$F = -m\omega^2 x.$$

Таким образом, для того чтобы частица совершала гармонические колебания, действующая на нее сила должна быть пропорциональна величине смещения частицы и направлена в сторону, противоположную этому смещению. Простой пример: сила, действующая на тело со стороны растянутой (или сжатой) пружины, пропорциональна ее удлинению (или укорочению) и всегда направлена так, что пружина стремится принять свою нормальную длину. Такому силу называют *восстанавливающей*.

Зависимость силы от положения частицы, имеющая описанный характер, встречается в физических задачах очень часто. Если какое-либо тело находится в положении устойчивого равновесия (пусть это будет точка  $x=0$ ) и мы немного сместим его из этого положения в ту или другую сторону, то возникнет сила  $F$ , стремящаяся вернуть тело в положение равновесия. Как функция положения тела  $x$  сила  $F=F(x)$  изобразится некоторой кривой, пересекающей начало координат: в точке  $x=0$  сила  $F=0$ , а по обе стороны от этой точки она имеет противоположные знаки. В небольшом интервале значений  $x$  эта кривая может быть приближенно представлена в виде отрезка прямой линии, так что сила оказывается пропорциональной величине отклонения  $x$ . Таким образом, если тело испытало небольшое отклонение от положения равновесия, после чего предоставлено самому себе, то при его возвращении в положение равновесия возникнут гармонические колебания.

Движения, при которых тело мало смещается относительно положения равновесия, называются *малыми колебаниями*. Мы видим, что малые колебания являются гармоническими. Частота этих колебаний определяется жесткостью закрепления тела, характеризующей связь между силой и смещением. Если сила связана со смещением соотношением

$$F = -kx,$$

где  $k$  — некоторый коэффициент, называемый *жесткостью*, то из сравнения этого выражения с выражением для силы при гармоническом колебательном движении  $F = -m\omega^2 x$

следует, что частота колебаний равна

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}.$$

Подчеркнем то обстоятельство, что частота оказывается зависящей только от свойств колеблющейся системы (жесткости закрепления тела и от его массы), но не от амплитуды колебаний. Одно и то же тело, производя колебания с разным размахом, совершает их с одинаковой частотой. Это — очень важное свойство малых колебаний. Напротив, амплитуда колебаний определяется не свойствами самой системы, а начальными условиями ее движения, т. е. начальным «толчком», выводящим систему из состояния покоя. Колебания системы, возникающие в результате начального толчка, после которого система предоставляется самой себе, называют *собственными колебаниями*.

Потенциальную энергию колеблющейся частицы легко найти, заметив, что

$$\frac{dU}{dx} = -F = kx.$$

Отсюда

$$U = \frac{kx^2}{2} + \text{const.}$$

Выбрав постоянную так, чтобы потенциальная энергия была равна нулю в положении равновесия ( $x=0$ ), получим окончательно

$$U = \frac{kx^2}{2},$$

т. е. потенциальная энергия пропорциональна квадрату смещения частицы.

Складывая потенциальную энергию с кинетической, найдем полную энергию колеблющейся частицы

$$E = \frac{mv^2}{2} + \frac{kx^2}{2} = \frac{mA^2\omega^2}{2} \sin^2(\omega t + \alpha) + \frac{mA^2\omega^2}{2} \cos^2(\omega t + \alpha),$$

или

$$E = \frac{mA^2\omega^2}{2}.$$

Таким образом, полная энергия пропорциональна квадрату амплитуды колебаний. Обратим внимание на то, что

кинетическая и потенциальная энергии изменяются как  $\sin^2(\omega t + \alpha)$  и  $\cos^2(\omega t + \alpha)$ , так что когда одна из них увеличивается, другая — уменьшается. Другими словами, процесс колебаний связан с периодическим переходом энергии из потенциальной в кинетическую и обратно. Средние (за период колебания) значения потенциальной и кинетической энергии одинаковы и каждое из них равно  $E/2$ .

### § 33. Маятник

В качестве примера малых колебаний рассмотрим колебания *математического маятника* — материальной точки, подвешенной на нити в поле тяжести Земли.

Отклоним маятник из положения равновесия на некоторый угол  $\varphi$  и определим действующую при этом на маятник силу. Общая сила, действующая на маятник, равна  $mg$ , где  $m$  — масса маятника и  $g$  — ускорение силы тяжести. Эту силу мы разложим на две составляющие (рис. 1): одну вдоль нити и другую — перпендикулярную нити. Первая составляющая компенсируется натяжением нити, а вторая вызывает движение маятника. Эта составляющая равна, очевидно,

$$F = -mg \sin \varphi.$$

В случае малых колебаний угол  $\varphi$  мал.

При этом  $\sin \varphi$  приблизительно равен самому углу  $\varphi$ , так что  $F \approx -mg\varphi$ .

Замечая, что  $l\varphi$  (где  $l$  — длина маятника) представляет собой путь  $x$ , пройденный материальной точкой, запишем  $F$  в виде

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

Отсюда видно, что коэффициент жесткости в случае малых колебаний маятника  $k = mg/l$ . Поэтому частота колебаний маятника будет

$$\omega = \sqrt{\frac{g}{l}}.$$

Период колебаний маятника равен

$$T = \frac{2\pi}{\omega} = 2\pi \sqrt{\frac{l}{g}}.$$

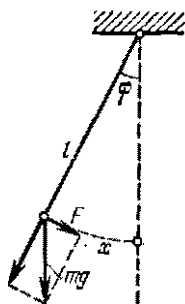


Рис. 1.



Отметим, что длина маятника с периодом  $T=1$  сек (для стандартного значения ускорения силы тяжести, см. стр. 70) равна  $l=24,8$  см.

Зависимость периода маятника от его длины и ускорения силы тяжести может быть просто определена и из соображений размерности. В нашем распоряжении имеются характеризующие данную механическую систему величины  $m$ ,  $l$ ,  $g$  с размерностями

$$[m]=g, [l]=cm, [g]=cm/сек^2.$$

Только от этих величин и может зависеть период  $T$ . Поскольку из всех этих величин размерность  $g$  содержит только  $m$ , а размерность искомой величины  $[T]=сек$  не содержит  $g$ , то ясно, что  $T$  вообще не может зависеть от  $m$ . Из двух оставшихся величин  $l$  и  $g$  можно исключить размерность  $cm$  (не содержащуюся в  $T$ ), образовав отношение  $l/g$ . Наконец, извлекая корень  $\sqrt{l/g}$ , мы получим величину размерности  $сек$ , причем из изложенных рассуждений ясно, что это есть единственный способ образовать такую величину. Поэтому мы можем утверждать, что период  $T$  должен быть пропорционален  $\sqrt{l/g}$ ; численный же коэффициент пропорциональности этим способом определить, конечно, нельзя.

Мы до сих пор говорили о малых колебаниях, как о колебаниях одной материальной точки. Но полученные нами результаты относятся в действительности и к колебаниям более сложных систем.

В качестве примера рассмотрим колебания твердого тела, могущего вращаться вокруг горизонтальной оси под влиянием силы тяжести. Такое тело называют *физическим маятником*.

Мы видели в § 28, что законы движения вращающегося тела формально не отличаются от законов движения материальной точки, причем роль координаты  $x$  играет угол поворота тела  $\varphi$ , роль массы — момент инерции тела  $I$  (относительно оси вращения), а вместо силы  $F$  надо говорить о моменте силы  $K_z$ .

В данном случае момент сил тяжести относительно оси вращения равен  $K_z = -mga \sin \varphi$ , где  $m$  — масса тела,  $a$  — расстояние его центра тяжести  $C$  от оси вращения (она проходит через точку  $O$  перпендикулярно плоскости рис. 2),  $\varphi$  — угол отклонения линии  $OC$  от вертикали; знак минус

выражает тот факт, что момент  $K_Z$  стремится уменьшить угол  $\varphi$ . При малых колебаниях угол  $\varphi$  мал, так что  $K_Z \approx -mga \varphi$ . Сравнивая это выражение с выражением для восстанавливающей силы  $F = -kx$  при колебаниях материальной точки, мы видим, что роль коэффициента жесткости  $k$  играет теперь величина  $mga$ . Таким образом, по аналогии с формулой  $\omega = \sqrt{k/m}$  можно написать следующее выражение для частоты колебаний физического маятника:

$$\omega = \sqrt{\frac{mga}{I}}.$$

Сравнив это выражение с формулой для частоты колебаний математического маятника ( $\omega = \sqrt{g/l}$ ), мы видим, что свойства движения физического маятника совпадают со свойствами движения математического маятника с длиной

$$l = \frac{I}{ma}.$$

Ее называют *приведенной длиной* физического маятника.

Написав  $I = I_0 + ma^2$  (где  $I_0$  — момент инерции маятника относительно горизонтальной оси, проходящей через центр тяжести), представим приведенную длину в виде

$$l = a + \frac{I_0}{ma}.$$

Из этого выражения можно сделать следующее интересное заключение. Отложим на прямой  $OC$  (рис. 2) отрезок  $OO' = l$ . Представим себе теперь, что маятник подвешивается за ось, проходящую через точку  $O'$ . Приведенная длина полученного таким образом нового маятника будет равна

$$l' = a' + \frac{I_0}{ma'}.$$

Но  $a' = l - a = I_0/ma$ , поэтому  $l' = l$ . Таким образом, приведенные длины, а потому и периоды колебаний маятников, подвешенных на осях, находящихся на расстоянии  $l$  друг от друга, одинаковы.

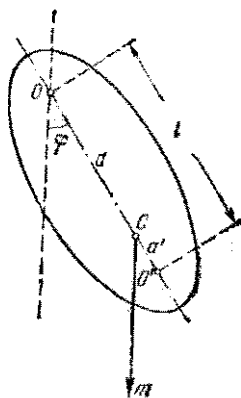


Рис. 2.

Рассмотрим, наконец, *крутильные колебания* диска, подвешенного на упругой нити (рис. 3). Момент сил упругости, возникающих при закручивании нити и стремящихся вернуть диск в исходное положение, пропорционален углу  $\varphi$  поворота диска:  $K_{\varphi} = -k\varphi$ , где  $k$  — постоянный коэффициент, зависящий от свойств нити. Если момент инерции диска (относительно его центра) равен  $I_0$ , то частота колебаний

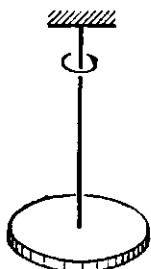


Рис. 3.

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{I_0}}.$$

### § 34. Затухающие колебания

До сих пор мы рассматривали движение тел (в том числе колебания) так, как если бы оно происходило совершенно беспрепятственно. Однако если движение происходит в какой-либо внешней среде, то эта среда оказывает сопротивление движению, стремящееся замедлить его. Взаимодействие тела со средой представляет собой сложный процесс, приводящий, в конце концов, к переходу энергии движущегося тела в тепло, — как говорят в физике, к *рассеянию* или *диссипации энергии*. Этот процесс не является уже чисто механическим и его детальное изучение требует привлечения также и других разделов физики. С чисто механической точки зрения он может быть описан путем введения определенной дополнительной силы, появляющейся в результате самого движения и направленной противоположно ему. Эту силу называют *силой трения*. При достаточно малых скоростях движения она пропорциональна скорости тела

$$F_{\text{тр}} = -bv,$$

где  $b$  — некоторая положительная константа, характеризующая взаимодействие тела со средой, а знак минус указывает, что сила направлена в сторону, обратную скорости.

Выясним, как влияет наличие такого трения на колебательное движение. Будем считать при этом, что сила трения настолько мала, что вызываемая ею потеря энергии тела (за время одного периода колебания) относительно мала.

Потеря энергии телом определяется как работа, произведенная силой трения. За время  $dt$  эта работа, а с ней и потеря энергии  $dE$ , равна произведению силы  $F_{\text{тр}}$  на смещение тела  $dx = v dt$ :

$$dE = F_{\text{тр}} dx = -bv^2 dt,$$

откуда

$$\frac{dE}{dt} = -bv^2 = -\frac{2b}{m} \frac{mv^2}{2}.$$

При сделанном нами предположении о малости силы трения мы можем применить эту формулу к средней потере энергии за время одного периода, заменив при этом также и кинетическую энергию  $\frac{1}{2} mv^2$  ее средним значением. Но мы видели в § 32, что среднее значение кинетической энергии колеблющегося тела равно половине его полной энергии  $E$ . Таким образом, можно написать

$$\frac{dE}{dt} = -2\gamma E,$$

где  $\gamma = b/2m$ . Мы видим, что скорость уменьшения энергии пропорциональна самой энергии.

Переписав это соотношение в виде

$$\frac{dE}{E} = d(\ln E) = -2\gamma dt,$$

находим  $\ln E = -2\gamma t + \text{const}$ , откуда окончательно

$$E = E_0 e^{-2\gamma t},$$

где  $E_0$  — значение энергии в начальный момент времени ( $t=0$ ).

Таким образом, энергия колебаний убывает из-за трения по экспоненциальному закону. Вместе с энергией убывает также и амплитуда колебаний  $A$ . Поскольку энергия пропорциональна квадрату амплитуды, то

$$A = A_0 e^{-\gamma t}.$$

Степень убывания амплитуды определяется величиной  $\gamma$ , которую называют *коэффициентом затухания*. За время  $\tau = 1/\gamma$  амплитуда уменьшается в  $e$  раз; это время называют *временем жизни* колебаний. Сделанное нами выше

предположение о малости силы трения означает, что  $\tau$  предполагается большим по сравнению с периодом  $T=2\pi/\omega$  колебаний, т. е. что за время жизни происходит большое число  $n=\tau/T$  колебаний. Величину, обратную  $n$ , называют *логарифмическим декрементом затухания*.

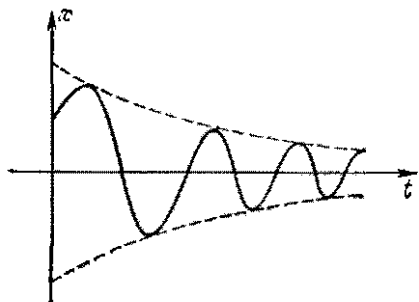


Рис. 4.

На рис. 4 изображен график зависимости смещения от времени при затухающих колебаниях

$$x = A \cos(\omega t + \alpha) = A_0 e^{-\gamma t} \cos(\omega t + \alpha).$$

Пунктирная линия изображает ход убывания амплитуды.

Трение влияет также и на частоту колебаний. Замедляя движение, оно увеличивает период, т. е. уменьшает частоту колебаний. Однако при малом трении это изменение очень мало (и потому выше мы не принимали его в расчет); можно показать, что относительное изменение частоты пропорционально квадрату малого отношения  $\gamma/\omega$ . Напротив, при достаточно большом трении замедление может оказаться настолько значительным, что затухание движения произойдет без колебаний, как говорят, *апериодически*.

## § 35. Вынужденные колебания

Во всякой реальной колебательной системе всегда происходят те или иные процессы трения. Поэтому свободные колебания, возникающие в системе под влиянием начального толчка, с течением времени затухают.

Для того чтобы возбудить в системе незатухающие колебания, необходимо компенсировать потери энергии, обусловленные трением. Такая компенсация может производиться внешними (по отношению к колебательной системе) источниками энергии. Простейшим случаем является воздействие на систему переменной внешней силы  $F_{\text{вн}}$ , изменяющейся со временем по гармоническому закону

$$F_{\text{вн}} = F_0 \cos \omega t$$

с некоторой частотой  $\omega$  (в отличие от этой частоты мы будем обозначать теперь частоту собственных, свободных колебаний системы через  $\omega_0$ ). Под влиянием этой силы в системе возникнут колебания, происходящие в такт с изменением силы; эти колебания называются *вынужденными*. Движение системы будет при этом представлять собой, вообще говоря, наложение обоих колебаний — собственных с частотой  $\omega_0$  и вынужденных с частотой  $\omega$ .

Свободные колебания мы уже изучили. Рассмотрим теперь вынужденные колебания и определим их амплитуду. Запишем эти колебания в виде

$$x = B \cos (\omega t - \beta),$$

где  $B$  — амплитуда, а  $\beta$  — некоторый, пока неизвестный сдвиг фаз между внешней (или, как говорят, вынуждающей) силой и вызываемыми ею колебаниями. Мы написали  $\beta$  со знаком минус, т. е. как запаздывание по фазе, в соответствии с тем, что, как мы увидим ниже, фактически имеет место.

Ускорение  $\omega$  тела, совершающего вынужденные колебания, определяется одновременным действием трех сил: восстанавливающей силы  $-kx$ , внешней силы  $F_{\text{вн}}$  и силы трения  $F_{\text{тр}} = -bv$ . Поэтому

$$m\omega = -kx - bv + F_{\text{вн}}.$$

Разделив это равенство на массу  $m$ , вспомнив, что  $k/m = \omega_0^2$ , и снова обозначив  $b/m = 2\gamma$ , перепишем его в виде

$$\omega = -\omega_0^2 x - 2\gamma v + \frac{1}{m} F_{\text{вн}}.$$

Воспользуемся теперь удобным графическим методом изображения колебаний, основанным на том, что величину  $x = B \cos \varphi$  (где  $\varphi$  — фаза колебания) можно рассматривать геометрически (на некотором вспомогательном чертеже — *векторной диаграмме*) как проекцию на горизонтальную ось радиуса-вектора, имеющего длину  $B$  и образующего с осью угол  $\varphi$ . [Во избежание недоразумений подчеркнем, что эти «векторы» не имеют отношения к понятию вектора как физической величины.]

Каждый член в написанном только что равенстве представляет собой периодически меняющуюся величину

с одинаковой для всех членов частотой  $\omega$ , но с различными для разных членов сдвигами фаз. Рассмотрим, например, момент времени  $t=0$ , когда фаза внешней силы  $F_{\text{вн}} = F_0 \cos \omega t$  равна нулю, так что величина  $F_{\text{вн}}/m$  изобразится горизонтальным вектором длины  $F_0/m$  (рис. 5). Величина  $\omega_0^2 x = \omega_0^2 B \cos(\omega t - \beta)$  колеблется с опозданием по фазе на  $\beta$ ;

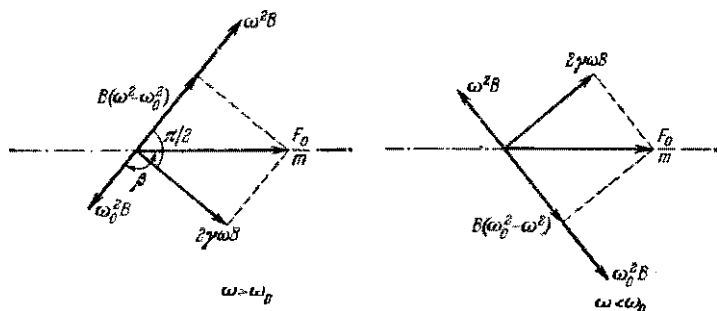


Рис. 5.

она изобразится вектором длины  $\omega_0^2 B$ , повернутым на угол  $\beta$  (против часовой стрелки) по отношению к вектору силы. Далее, ускорение  $\omega$  имеет (как мы видели в § 32) амплитуду  $\omega^2 B$  и знак, противоположный знаку координаты  $x$ ; оно изобразится поэтому на графике вектором, противоположным  $x$ . Наконец, скорость  $v$  имеет амплитуду  $\omega B$  и опережает  $x$  по фазе на угол  $\pi/2$ ; величина  $2\gamma v$  изобразится вектором длины  $2\gamma \omega B$ , перпендикулярным вектору  $x$ .

Согласно равенству

$$\frac{F_{\text{вн}}}{m} = \omega + \omega_0^2 x + 2\gamma v$$

колебание величины  $F_{\text{вн}}/m$  должно совпадать с суммой колебаний трех членов в правой стороне равенства. На нашем графике это означает, что сумма горизонтальных проекций трех последних векторов должна совпадать с  $F_0/m$ . Для этого, очевидно, векторная сумма этих векторов должна быть равна вектору  $F_{\text{вн}}/m$ . Из рисунка (на котором изображены отдельно случаи  $\omega > \omega_0$  и  $\omega < \omega_0$ ) видно, что такое равенство выполняется, если

$$(2\gamma \omega B)^2 + B^2 (\omega^2 - \omega_0^2)^2 = \left( \frac{F_0}{m} \right)^2.$$

Отсюда находим искомую амплитуду колебаний

$$B = \frac{F_0/m}{\sqrt{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + 4\gamma^2\omega^2}}.$$

Из тех же графиков можно определить и фазовый сдвиг  $\beta$ ; мы не будем выписывать здесь соответствующее выражение, отметив лишь, что угол запаздывания колебаний  $x$  относительно вынуждающей силы острый или тупой соответственно при  $\omega < \omega_0$  или  $\omega > \omega_0$ .

Мы видим, что амплитуда вынужденных колебаний пропорциональна амплитуде вынуждающей силы  $F_0$  и существенно зависит от соотношения между частотой этой силы  $\omega$  и собственной частотой системы  $\omega_0$ . Если затухание  $\gamma$  мало, то наибольшего значения амплитуда колебаний достигает приблизительно при совпадении частот  $\omega$  и  $\omega_0$  или, как говорят, при *резонансе*; это максимальное значение

$$B_{\text{макс}} = \frac{F_0}{2m\omega_0\gamma}.$$

Оно обратно пропорционально коэффициенту затухания  $\gamma$ . По этой причине в явлении резонанса нельзя пренебрегать трением в системе, даже если оно мало.

Интересно сравнить значение  $B_{\text{макс}}$  с тем смещением, которое испытало бы тело под действием постоянной (статической) силы, равной  $F_0$ . Это смещение (обозначим его  $B_{\text{стат}}$ ) можно получить из общей формулы для  $B$ , положив в ней  $\omega = 0$ :  $B_{\text{стат}} = F_0/m\omega_0^2$ . Отношение резонансного смещения к статическому

$$\frac{B_{\text{макс}}}{B_{\text{стат}}} = \frac{\omega_0}{2\gamma}.$$

Мы видим, что относительное увеличение амплитуды колебаний при резонансе (по сравнению со статическим отклонением) определяется отношением частоты собственных колебаний к коэффициенту затухания. Для систем с малым затуханием это отношение может быть очень большим. Это обстоятельство разъясняет огромное значение явления резонанса в физике и технике. Им широко пользуются, если хотят усилить колебания, и всячески избегают, если резонанс может привести к нежелательному росту колебаний.

Происхождение резонансного усиления колебаний можно уяснить себе, обратив внимание на соотношение между



фазами вынуждающей силы  $F_{\text{вн}}$  и скорости  $v$ . При  $\omega \neq \omega_0$  между ними существует определенный сдвиг фаз. Поэтому в течение некоторой доли каждого периода сила  $F_{\text{вн}}$  направлена противоположно скорости, т. е. как бы стремится замедлить движение, вместо того чтобы ускорить его. При

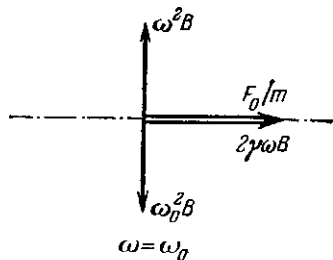


Рис. 6.

резонансе же фазы силы и скорости совпадают (см. векторную диаграмму на рис. 6), так что сила всегда действует в направлении движения, постоянно «подталкивая» его.

Вблизи резонанса (т. е. когда разность  $|\omega - \omega_0|$  мала по сравнению с самой резонансной частотой  $\omega_0$ ) формулу для амплитуды вынужденных колебаний можно предста-

вить в более простом виде. Написав в ее знаменателе  $\omega^2 - \omega_0^2 = (\omega + \omega_0)(\omega - \omega_0)$ , мы можем приближенно заменить сумму  $\omega + \omega_0$  на  $2\omega_0$ , а также заменить  $\omega$  на  $\omega_0$  в члене  $4\gamma^2\omega^2$ . В результате получим

$$B = \frac{F_0}{2m\omega_0 \sqrt{(\omega - \omega_0)^2 + \gamma^2}}.$$

Эту формулу можно переписать также в виде

$$B = \frac{B_{\text{макс}} \gamma}{\sqrt{(\omega - \omega_0)^2 + \gamma^2}},$$

где  $B_{\text{макс}} = \frac{F_0}{2m\omega_0 \gamma}$  — максимальное значение амплитуды при резонансе.

На рис. 7 изображены отвечающие этой формуле резонансные кривые — зависимость амплитуды колебаний от частоты при различных значениях коэффициента затухания  $\gamma$  (на оси ординат отложено отношение  $B/B_{\text{макс}}$ ). До тех пор, пока абсолютная величина разности  $\omega - \omega_0$  мала по сравнению с  $\gamma$ , амплитуда  $B$  мало отличается от своего максимального значения. Существенное уменьшение амплитуды наступает при  $|\omega - \omega_0| \sim \gamma$ . На этом основании говорят, что «ширина» резонансной кривой порядка величины  $\gamma$ . Высота же максимума (при заданном  $F_0$ ) обратно про-

порциональна  $\gamma$ . Поэтому чем меньше затухание, тем острее резонансный максимум — тем выше и уже резонансная кривая.

Выше мы говорили, что движение колебательной системы, находящейся под воздействием периодической внешней силы, представляет собой наложение вынужденных и собственных колебаний. Если отвлечься от малого затухания собственных колебаний, то будет происходить сложение двух гармонических колебаний — с частотами  $\omega$  и  $\omega_0$  и некоторыми амплитудами  $A$  и  $B$ . Если мы находимся вблизи резонанса, то частоты  $\omega$  и  $\omega_0$  близки друг к другу, т. е. разность  $\Omega = |\omega - \omega_0|$  мала по сравнению с  $\omega$  и  $\omega_0$ . Выяс-

ним характер возникающего при этом результирующего движения.

Для этого воспользуемся векторной диаграммой, на

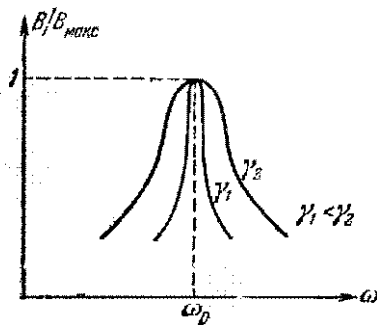


Рис. 7.

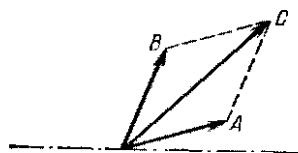


Рис. 8.

которой каждое из колебаний изображается своим вектором —  $A$  и  $B$  на рис. 8. С течением времени, по мере изменения фаз колебаний, эти векторы равномерно вращаются с угловыми скоростями  $\omega_0$  и  $\omega$  (за время одного периода  $T$  вектор производит полный оборот, т. е. поворачивается на угол  $2\pi$ ; его угловая скорость есть  $2\pi/T$ , т. е. совпадает с циклической частотой колебания). Суммарное же колебание изображается геометрической суммой обоих векторов — вектором  $C$ . Длина этого вектора в отличие от длин  $A$  и  $B$  не будет постоянной, а будет меняться со временем, так как благодаря разнице в угловых скоростях  $\omega_0$  и  $\omega$  угол между векторами  $A$  и  $B$  меняется. Очевидно, что изменение длины  $C$  будет происходить в пределах от  $C_{\text{макс}} = A + B$ , когда направления векторов  $A$  и  $B$  совпадают, до  $C_{\text{мин}} = |A - B|$ , когда их направления противоположны. Это изменение

происходит периодически с частотой  $\Omega$  (этой величине равна угловая скорость вращения векторов  $A$  и  $B$  друг относительно друга).

В рассматриваемом случае близких частот  $\omega_0$  и  $\omega$  векторы  $A$  и  $B$  быстро вращаются, одновременно медленно поворачиваясь по отношению друг к другу. Изменение результирующего вектора  $C$  можно при этом рассматривать как

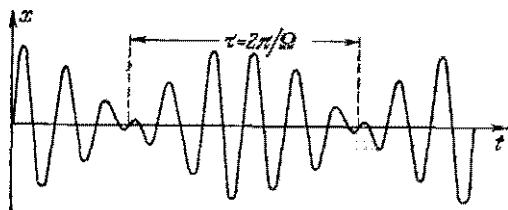


Рис. 9.

равномерное вращение с той же частотой  $\omega_0 \approx \omega$  (пренебрегая разницей между  $\omega_0$  и  $\omega$ ), с одновременным медленным (с частотой  $\Omega$ ) изменением его длины. Другими словами, результирующее движение представляет собой колебание с медленно меняющейся амплитудой.

Явление периодического изменения результирующей амплитуды при наложении колебаний с близкими частотами называют *биениями*, а величину  $\Omega$  — частотой биений. На рис. 9 изображены биения при  $A=B$ .

### § 36. Параметрический резонанс

Незатухающие колебания могут возбуждаться не только под действием внешней периодической силы, но также и при периодическом изменении параметров колебательной системы. Такое возбуждение колебаний называют *параметрическим резонансом*. В качестве примера можно привести раскачивание качелей человеком, регулярно приседающим и поднимающимся и тем самым периодически перемещающим положение центра тяжести системы.

Для выяснения механизма этого способа возбуждения колебаний обратимся к простому примеру — маятнику, длину подвеса которого можно менять, подтягивая и отпус-

кая нить, переброшенную через блок (рис. 10). Представим себе, что в момент каждого прохождения через равновесное (вертикальное) положение маятник подтягивается внешней силой  $F$  на некоторую небольшую высоту  $a$  (малую по сравнению с длиной  $l$  маятника), а в каждом крайнем положении нить отпускается на ту же длину  $a$ . В течение каждого периода, следовательно, маятник будет дважды удлиннен и дважды укорочен; другими словами, частота периодического изменения параметра (длины маятника) будет вдвое больше частоты его собственных колебаний.

Поскольку удлинение нити происходит при наклонном положении маятника, то в эти моменты он опускается на высоту  $a \cos \varphi_0$  ( $\varphi_0$ —угловая амплитуда колебаний маятника), меньшую высоты  $a$  его подъема в моменты подтягивания нити. Поэтому за каждое подтягивание и отпускание нити действующая на нить внешняя сила производит против силы тяжести работу, равную

$$mga(1 - \cos \varphi_0) \approx \frac{1}{2} mga \varphi_0^2$$

(так как угол  $\varphi_0$  предполагается малым, то  $\cos \varphi_0 \approx 1 - \frac{\varphi_0^2}{2}$ ).

Кроме того, внешняя сила  $F$  производит работу против центробежной силы (растягивающей нить), равной  $\frac{mv_0^2}{l}$  ( $v_0$  — максимальная скорость маятника) в нижнем положении маятника и равной нулю в его крайних положениях (в этих положениях равна нулю скорость маятника). Таким образом, суммарная работа внешней силы за период колебаний маятника равна

$$A = 2 \left( \frac{1}{2} mga \varphi_0^2 + \frac{mv_0^2}{l} a \right).$$

Но  $v_0 = l \varphi_0 \omega$ , где  $\omega = \sqrt{\frac{g}{l}}$  — частота колебаний маятника; поэтому

$$A = 6 \frac{a}{l} \frac{mv_0^2}{2}.$$

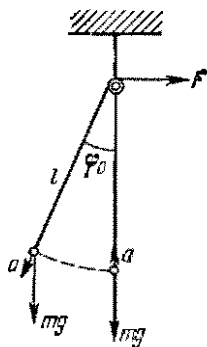


Рис. 10.

Мы видим, что работа, производимая внешней силой над маятником, положительна и пропорциональна его энергии. Поэтому энергия маятника будет систематически возрастать, получая за каждый период небольшое приращение, пропорциональное самой этой энергии и величине  $\frac{a}{l}$ .

В этом и заключается механизм параметрического резонанса. Периодическое изменение параметров колебательной системы (с частотой, удвоенной по сравнению с собственной частотой системы) приводит к систематическому возрастанию ее средней энергии  $E$ , причем скорость этого возрастания пропорциональна  $E$ :

$$\frac{dE}{dt} = 2\kappa E,$$

где  $\kappa$  — некоторая (малая) постоянная. Это соотношение такого же вида, как и при затухающих колебаниях, с тем, однако, отличием, что производная  $\frac{dE}{dt}$  положительна, а не отрицательна. Это значит, что энергия (а с нею и амплитуда) колебаний экспоненциально возрастает со временем.

В действительности, конечно, всегда имеется некоторое трение, вызывающее затухание колебаний. Поэтому для того, чтобы действительно происходило параметрическое возбуждение колебаний, коэффициент усиления  $\kappa$  должен превосходить некоторое минимальное значение, равное коэффициенту затухания, обусловленного трением.

Мы рассмотрели возбуждение колебаний в системе при периодических воздействиях на нее извне. Существуют, однако, колебательные системы, в которых колебания возбуждаются не за счет периодически действующей силы, а за счет постоянно действующего источника энергии. Этот источник постоянно компенсирует потери энергии в системе, приводящие к затуханию колебаний. Примером таких систем являются механические часы, в которых источником энергии служит сжатая пружина или поднятые гири.

## СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

## § 37. Атомы

Здесь мы не имеем в виду давать подробное изложение вопросов атомной физики. Мы изложим пока некоторые самые основные сведения о строении вещества, необходимые для дальнейшего.

Как известно, все тела состоят из некоторого, не очень большого числа простых веществ — *химических элементов*. Наименьшей частицей каждого элемента является его *атом*.

Массы атомов чрезвычайно малы. Поэтому их удобнее измерять не в граммах, а в специальных единицах. Такой единицей было бы естественно выбрать массу наиболее легкого атома — атома водорода. В качестве точного эталона атомных весов принято, однако, пользоваться атомом не водорода, а более удобного для химических целей кислорода. Атом кислорода примерно в 16 раз тяжелее атома водорода, и в качестве единицы атомного веса принята  $\frac{1}{16}$  часть массы этого атома (это определение будет еще несколько уточнено в § 38). Масса атома какого-либо элемента, выраженная в таких единицах, называется *атомным весом* элемента и обозначается обычно буквой  $A$ . Атомный вес водорода равен 1,008.

Масса атома, выраженная в граммах, пропорциональна его атомному весу. Ясно поэтому, что если взять число граммов какого-либо элемента, равное его атомному весу (или, как говорят, *грамм-атом* элемента), то содержащееся в этом количестве вещества число атомов будет одинаковым для всех элементов. Это число называется *числом Авогадро* и равно

$$N_0 = 6,02 \cdot 10^{23}.$$

Очевидно, что масса атома с атомным весом  $A$  равна

$$m_A = \frac{A}{N_0} = 1,66 \cdot 10^{-24} A \text{ г.}$$

Хотя атом представляет собой наименьшую частицу элемента, сам по себе он имеет сложную структуру. Атом состоит из сравнительно тяжелого положительно заряженного *атомного ядра* и движущихся вокруг него значительно более легких отрицательно заряженных частиц — *электронов*, составляющих, как говорят, *электронную оболочку* атома. Ядра различных атомов отличаются друг от друга, электроны же все абсолютно одинаковы.

Масса электрона настолько меньше массы ядра, что практически вся масса атома сконцентрирована именно в его ядре. Наиболее легкое из ядер — ядро атома водорода, называемое *протоном*, примерно в 2000 раз (точнее в 1837 раз) тяжелее электрона. В абсолютном выражении масса электрона составляет

$$m = 9,11 \cdot 10^{-28} \text{ г.}$$

В то же время ядро занимает лишь ничтожную часть объема атома. Радиусы атомов, т. е. радиусы области вокруг ядра, в которой движутся электроны, порядка  $10^{-8}$  см. Радиусы же ядер в десятки тысяч раз меньше, между  $10^{-13}$  и  $10^{-12}$  см.

Заряд электрона по своей абсолютной величине равен

$$e = 4,80 \cdot 10^{-10} \text{ СГСЭ ед. заряда} = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ к.}$$

Во многих случаях приходится встречаться с зарядом электрона, умноженным на число Авогадро, т. е. с зарядом одного «грамм-электрона». Это произведение называется *постоянной Фарадея* и равно

$$F = eN_0 = 9,65 \cdot 10^4 \text{ к.}$$

Атом в целом электрически нейтрален, его полный заряд равен нулю. Другими словами, положительный заряд ядра в точности компенсируется отрицательным зарядом окружающих электронов. Это значит, что заряд ядра всегда составляет целое кратное заряда электрона. Можно сказать, что величина заряда электрона представляет собой *элементарный заряд*; заряды всех вообще существующих в природе частиц кратны ему. Это — одно из наиболее глубоких физических свойств материи.

Заряд ядра, выраженный в единицах заряда электрона, называется *атомным номером* элемента и обозначается обыч-

но буквой  $Z$ . Поскольку заряд ядра как раз компенсируется зарядом электронов, то число  $Z$  есть в то же время и число электронов в электронной оболочке атома. Все свойства атомов, проявляющиеся в обычных условиях, всецело определяются их электронными оболочками. Сюда относятся, например, химические и оптические свойства вещества. Ясно поэтому, что атомный номер представляет собой основную характеристику атома, в значительной степени определяющую его свойства. Расположение элементов в периодической системе Менделеева есть как раз расположение в порядке возрастания их атомных номеров; атомный номер совпадает с порядковым номером положения элемента в этой таблице.

Силы взаимодействия, определяющие структуру атома, являются в основном силами электрического взаимодействия электронов с ядром и между собой: электроны притягиваются к ядру и отталкиваются друг от друга. Другие силы (магнитные) играют в атоме сравнительно второстепенную роль. Заряд ядра, а тем самым и электрическое поле, в котором движутся электроны, определяется атомным номером, — в этом снова выявляется фундаментальная роль этого числа для свойств атома.

Совершенно никакой роли не играет в атоме гравитационное взаимодействие. Действительно, энергия электрического взаимодействия, например, между двумя электронами на расстоянии  $r$  друг от друга есть  $e^2/r$ , а энергия гравитационного взаимодействия равна  $Gm^2/r$ ; отношение этих двух величин

$$\frac{Gm^2}{e^2} = 2,3 \cdot 10^{-43}.$$

Это число столь мало, что говорить о гравитационном взаимодействии в атоме не имеет никакого смысла.

Свойства атомов ни в какой степени не могут быть описаны с помощью классической механики — эта механика не в состоянии объяснить не только структуру атома, но и самый факт его существования как устойчивого образования. Классическая механика оказывается совершенно неприменимой к движению частиц столь малой массы, как электроны, происходящему в таких малых областях пространства, как размеры атома. Атомные явления могут быть



поняты лишь на основании законов совершенно иной механики, так называемой квантовой механики.

Под влиянием тех или иных внешних воздействий атом может потерять из своей электронной оболочки один или более электронов. Тогда мы получим уже не электрически нейтральную, а заряженную атомную частицу — положительно заряженный *ион*. Энергию, которую необходимо затратить для удаления из атома первого наружного электрона, называют *ионизационным потенциалом* атома.

Для измерения энергий в атомных явлениях пользуются обычно особой единицей, так как эрг являлся бы для этой цели слишком большой величиной. Эта единица представляет собой энергию, приобретаемую электроном при прохождении им в электрическом поле разности потенциалов в один вольт; она называется *электрон-вольт* (эв). Поскольку производимая электрическим полем работа равна произведению величины заряда на разность потенциалов, а 1 вольт составляет  $\frac{1}{300}$  часть СГСЭ единицы потенциала, то электрон-вольт составляет

$$1 \text{ эв} = 4,80 \cdot 10^{-10} \frac{1}{300} \text{ эрг} = 1,60 \cdot 10^{-12} \text{ эрг}.$$

В электрон-вольтах измеряются и ионизационные потенциалы атома. Они колеблются в пределах от наименьшего 3,89 эв для атома цезия до наибольшего 24,6 эв для атома гелия. Ионизационный потенциал атома водорода равен 13,6 эв.

Если рассматривать ионизационный потенциал атома как функцию его атомного номера, то оказывается, что эта функция имеет очень своеобразный периодический характер. Она более или менее монотонно возрастает в каждом периоде таблицы Менделеева, достигая наибольшего значения в атоме благородного газа, и затем резко падает к началу следующего периода. Это является одним из главных проявлений периодических свойств атомов, которые дали таблице атомов название периодической системы.

Величина ионизационного потенциала характеризует собой энергию связи внешних электронов в атоме. Электроны же внутренние, движущиеся в глубине оболочки атома, обладают значительно большими энергиями связи. Энергия, которую надо было бы затратить для удаления из

электронной оболочки наиболее глубоких электронов, достигает в тяжелых атомах  $10^4$ — $10^5$  эв.

Наряду с положительно заряженными ионами могут существовать также отрицательные атомные ионы, т. е. ионы, в которых атом присоединяет к себе лишний электрон. Однако далеко не всякий изолированный атом способен образовать устойчивую систему при присоединении электрона; не все атомы обладают, как говорят, *сродством* к лишнему электрону. Могут образовывать отрицательные ионы лишь атомы элементов группы галогенов (F, Cl, Br, I), включая водород, и элементов группы кислорода (O, S, Se, Te). Сродство к электрону у этих элементов различно — наибольшее у галогенов и наименьшее у водорода, где энергия связи в отрицательном ионе составляет всего около 0,1 эв.

Ионы принято обозначать символом химического элемента с индексами  $+$  или  $-$ , повторенными в числе, равном заряду иона:  $H^+$ ,  $Cl^-$  и т. п. (вместо индексов  $+$  и  $-$  иногда пишут точки и штрихи:  $H'$ ,  $Cl'$ ).

## § 38. Изотопы

Атомные ядра представляют собой сложные образования, состоящие, вообще говоря, из многих частиц. Этими составными частями ядра являются протоны — ядра атома водорода и так называемые *нейтроны* — частицы с массой, почти совпадающей с массой протона, но отличающиеся от протона отсутствием электрического заряда. Общее число протонов и нейтронов в ядре называется *массовым числом*. Поскольку заряд ядра определяется содержащимися в нем протонами, то, будучи выражен в элементарных зарядах  $e$ , он равен числу протонов; другими словами, число протонов в ядре совпадает с атомным номером  $Z$ . Остальную долю частиц в ядре составляют нейтроны.

Частицы в ядре удерживаются вместе специфическими силами неэлектрической природы. Это взаимодействие чрезвычайно сильно, и энергии связи частиц в ядре измеряются десятками миллионов электрон-вольт, т. е. огромны по сравнению с энергиями связи электронов в атоме. По этой причине во всех явлениях, не имеющих специально ядерного происхождения, атомные ядра не подвергаются

никаким внутренним изменениям и проявляют себя просто как частицы с определенными массами и зарядами.

Мы уже указывали, что свойства атома определяются в основном зарядом ядра. Масса же ядра играет сравнительно второстепенную роль. Это обстоятельство ярко проявляется в атомах, имеющих одинаковый атомный номер, но различные массы ядер.

Оказывается, что атомы каждого химического элемента не все одинаковы; обладая одинаковым числом электронов, они могут иметь различные ядра, отличающиеся своей массой при одинаковом заряде. Такие разновидности одного и того же элемента называются *изотопами*. Все изотопы данного элемента химически тождественны, а также очень близки по своим физическим свойствам. Число изотопов, существующих в естественном виде у различных элементов, различно; оно меняется от одного (у Be, F, Na, Al и др.) до десяти у олова \*).

Те элементы, с которыми мы имеем дело на Земле, представляют собой смеси различных изотопов в определенных отношениях. Обычно фигурирующие в таблице химических элементов атомные веса являются средними весами атомов этих смесей (о них часто говорят как о химических атомных весах), а не точными весами какого-либо определенного изотопа. Атомные веса изотопов очень близки к целым числам — массовым номерам, отличаясь от них на сотые или даже тысячные доли единицы. Средние же (химические) атомные веса могут, конечно, любым образом отличаться от целых чисел.

В связи с этим надо уточнить данное в предыдущем параграфе определение единицы атомного веса как  $\frac{1}{16}$  части атомного веса кислорода. Кислород имеет три изотопа:  $O^{16}$ ,  $O^{17}$  и  $O^{18}$  (атомный вес — точнее, массовое число — изотопа принято указывать в виде верхнего индекса у химического символа элемента). Наиболее распространенным из этих изотопов является  $O^{16}$ , изотопы же  $O^{17}$  и  $O^{18}$  присутствуют в естественной смеси всего в количествах соответственно 0,04 и 0,2%. Хотя эти количества сравнительно

\*) Подчеркнем, во избежание недоразумений, что мы говорим здесь лишь о тех именно изотопах, которые существуют в естественном виде. Искусственными способами могут быть получены также и другие изотопы, ядра которых неустойчивы и самопроизвольно распадаются.

незначительны, но они существенны при точном определении атомных весов.

Средние атомные веса естественных смесей изотопов принято определять по отношению к атомному весу естественного кислорода, принимаемому равным точно 16 (такую шкалу атомных весов иногда называют химической). Для определения же точных атомных весов отдельных изотопов в ядерной физике естественно исходить из атомного веса какого-либо определенного изотопа: принимают равным 16 атомный вес изотопа  $O^{16}$ ; единица этой шкалы (которую называют физической) на 0,027% меньше химической.

Использование двух шкал атомных весов связано с определенными неудобствами. В связи с этим в настоящее время рекомендовано перейти на новую единую шкалу, в которой атомные веса определялись бы по отношению к атомному весу изотопа углерода  $C^{12}$ , принимаемому равным 12. Переход к этой шкале связан лишь с очень незначительным изменением (увеличением на 0,0043%) обычных, химических, атомных весов.

Первый элемент периодической системы — водород — имеет два естественных изотопа: наряду с основным изотопом с атомным весом 1 существует еще изотоп с весом 2. В естественном водороде имеется всего по одному атому  $H^1$  на примерно 6000 атомов  $H^2$ . «Тяжелый» изотоп водорода обычно обозначают особым химическим символом  $D$  и называют *дейтерием*; ядро атома этого изотопа называют *дейтроном*. Поскольку отношение масс двух изотопов водорода равно 2, т. е. сравнительно велико, то разница между их физическими свойствами более значительна, чем у изотопов других элементов, где относительная разница в массах атомов значительно меньше. Так, «тяжелая вода»  $D_2O$ , в состав которой входит тяжелый изотоп водорода, замерзает при  $3,8^\circ C$  вместо  $0^\circ C$ , а кипит при  $101,4^\circ C$  вместо  $100^\circ C$ .

Укажем также, что следующий элемент — гелий — тоже имеет два изотопа:  $He^3$  и  $He^4$ . Из них обычным, наиболее распространенным, является изотоп  $He^4$ . Атомы же  $He^3$  встречаются в естественном гелии лишь в количестве примерно 1 на  $10^6$  атомов  $He^4$ . Изотоп  $He^3$  может быть, однако, получен в больших количествах искусственно с помощью методов ядерной физики.

## § 39. Молекулы

Атомы различных элементов могут соединяться друг с другом, образуя *молекулы*. Силы взаимодействия между атомами, приводящие к образованию молекул (это взаимодействие называют химическим), как и силы, действующие в самом атоме, имеют в основном электрическое происхождение. Но образование молекул, как и структура атомов,

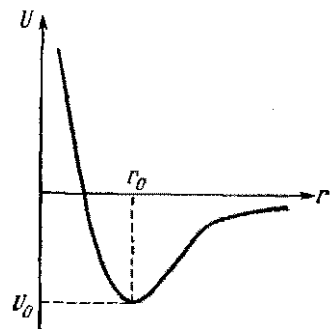


Рис. 1.

относится к категории квантовых явлений, которые не могут быть объяснены в рамках классической механики. Здесь мы опишем лишь некоторые основные свойства этого взаимодействия, не вникая в его природу. Простейшей молекулой является двухатомная молекула, состоящая из двух атомов — одинаковых или различных. Взаимодействие атомов, приводящее к образованию такой молекулы, характеризуется потенциальной энергией, график которой изображен на рис. 1. На этом графике отложена потенциальная энергия  $U$  взаимодействия двух атомов как функция от расстояния  $r$  между ними (точнее, расстояния между ядрами атомов). Эта функция имеет довольно глубокий и резкий минимум при некотором значении  $r = r_0$ . На меньших расстояниях кривая очень круто поднимается вверх; эта область соответствует сильному отталкиванию атомов, обусловленному в основном кулоновским отталкиванием сближающихся ядер. На больших же расстояниях атомы притягиваются.

Расстояние  $r_0$  отвечает устойчивому равновесному взаимному положению ядер в молекуле. В действительности ядра не занимают строго эти положения, а совершают около них колебания; амплитуда этих колебаний, однако, обычно мала. Глубина  $U_0$  потенциальной ямы характеризует прочность связи атомов в молекуле (строго говоря, точное значение *энергии связи*, которую надо было бы

затратить для разъединения атомов, несколько отличается от  $U_0$  из-за энергии колебаний ядер).

В таблице приведены для иллюстрации значения  $r_0$  (в ангстремах,  $1\text{\AA}=10^{-8}\text{ см}$ ) и  $U_0$  (в электрон-вольтах) нескольких двухатомных молекул.

Молекула	$\text{H}_2$	$\text{O}_2$	$\text{Cl}_2$	$\text{N}_2$
$r_0$	0,75	1,2	2,0	1,1
$U_0$	4,5	5,1	2,5	7,4

Двухатомную молекулу можно представлять себе как гантель длины  $r_0$ . Многоатомные молекулы имеют более сложную форму.

На рис. 2 изображены положения ядер атомов в некоторых трехатомных молекулах (расстояния между ними указаны в ангстремах). Одни из этих молекул имеют вид треугольников (молекулы воды  $\text{H}_2\text{O}$ , озона  $\text{O}_3$ ), в других атомы

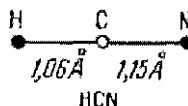
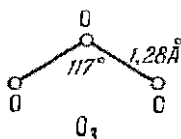
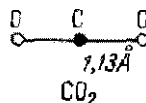
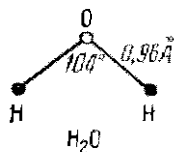


Рис. 43.

расположены вдоль одной прямой (молекулы окиси углерода  $\text{CO}_2$ , синильной кислоты  $\text{HCN}$ ). В § 40 мы приведем еще несколько примеров более сложных молекул.

Мы видим, что расстояние между ядрами в молекулах порядка  $10^{-8}\text{ см}$ , т. е. порядка величины размеров самих атомов. Другими словами, атомы в молекуле сближены «вплотную». Поэтому, строго говоря, в молекуле нельзя

разграничить электронные оболочки различных атомов. Хотя внутренние области электронных оболочек при соединении атомов в молекулу меняются мало, но движение внешних электронов может измениться существенным образом, причем эти электроны как бы «коллективизируются» атомами.

В некоторых молекулах внешние части электронных оболочек перестраиваются так, что вокруг одних ядер в среднем находится меньше, а вокруг других ядер — больше электронов, чем это положено в нейтральных атомах; такие молекулы как бы состоят из ионов (например, молекула  $\text{KCl}$  — из положительного иона  $\text{K}^+$  и отрицательного иона  $\text{Cl}^-$ ). В других случаях (например,  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{HCl}$ ) атомы в молекуле остаются в среднем электрически нейтральными. Это различие, однако, имеет лишь количественный характер, и между двумя указанными крайними ситуациями возможны различные промежуточные случаи.

Характерным свойством химического взаимодействия атомов является его *насыщаемость*. Это значит, что атомы, вступающие благодаря этому взаимодействию в соединение друг с другом, теряют способность взаимодействовать таким же образом с другими атомами.

Различные молекулы тоже взаимодействуют друг с другом; это взаимодействие называют *ван-дер-ваальсовым* в отличие от химического взаимодействия атомов, приводящего к образованию молекул.

Взаимодействие двух молекул нельзя, вообще говоря, изобразить просто в виде кривой  $U=U(r)$ , как это было сделано выше для атомов, поскольку взаимное расположение молекул характеризуется большим числом параметров: наряду с расстоянием  $r$  между молекулами существенна также и их взаимная ориентация. Но если представить себе взаимодействие молекул как бы усредненным по всем возможным их ориентациям, то оно тоже сможет быть изображено в виде такой кривой.

Эта кривая похожа на кривую взаимодействия атомов в молекуле в том отношении, что на больших расстояниях молекулы притягиваются друг к другу, а на малых расстояниях — отталкиваются. Силы притяжения между молекулами быстро убывают с увеличением расстояния между ними. Еще быстрее происходит увеличение сил отталкива-

ния при сближении молекул, так что молекулы ведут себя при сближении, как твердые, взаимно не проникающие, тела. Глубина же минимума на кривой ван-дер-ваальсова взаимодействия очень мала — она измеряется несколькими десятками или даже сотыми долями электрон-вольта (см. § 68), в то время как глубина потенциальной ямы на кривой химического взаимодействия составляет несколько электрон-вольт.

Другое существенное отличие между обоими видами взаимодействия состоит в том, что ван-дер-ваальсовы силы, в отличие от химических, не обладают свойством насыщаемости. Ван-дер-ваальсово взаимодействие существует между всеми молекулами, так что если две молекулы сближаются друг с другом благодаря этому взаимодействию, то они продолжают притягивать и другие молекулы. Поэтому силы молекулярного притяжения не приводят к образованию «сверхмолекул», а только содействуют общему стремлению всех молекул сблизиться друг с другом. Это стремление осуществляется при переходе вещества в конденсированное состояние — жидкое или твердое.



## УЧЕНИЕ О СИММЕТРИИ

## § 40. Симметрия молекул

Понятие симметрии играет в физике фундаментальную роль. Симметрия представляет собой одну из важнейших качественных характеристик того или иного физического объекта и во многих случаях оказывает решающее влияние на характер происходящих с этим объектом явлений.

Мы начнем с изучения симметрии, которой могут обладать отдельные молекулы. Свойства симметрии складываются из различных *элементов симметрии*, которые мы прежде всего определим.

Говорят, что молекула обладает *осью симметрии  $n$ -го порядка*, если она совмещается сама с собой при повороте вокруг этой оси на угол  $2\pi/n$ , где  $n$  — какое-либо целое число:  $n=2, 3, 4, \dots$  (такую ось принято обозначать символически буквой  $C_n$ ). Так, наличие у молекулы оси симметрии 2-го порядка ( $C_2$ ) означает, что молекула совмещается сама с собой при повороте на  $180^\circ$ ; другими словами, наряду с каждым атомом  $A, B, \dots$  в молекуле существуют другие такие же атомы  $A', B', \dots$ , расположенные по отношению к атомам  $A, B, \dots$  и оси так, как это показано на рис. 1. Если молекула обладает осью симметрии 3-го порядка, то она совмещается сама с собой при поворотах на углы  $120$  и  $240^\circ$ ; наряду с каждым атомом  $A$  в молекуле существуют еще два таких же атома  $A'$  и  $A''$ , расположенных так, как это показано на рис. 2.

Молекула обладает *плоскостью симметрии*, если она совмещается сама с собой при зеркальном отражении в этой плоскости (этот элемент симметрии обозначают символом  $\sigma$ ). Это значит, что каждому атому  $A$  в молекуле соответствует другой такой же атом  $A'$ , расположенный на про-

должении опущенного из точки  $A$  на плоскость перпендикуляра на таком же расстоянии от плоскости (рис. 3).

Наряду с зеркальным отражением в плоскости можно ввести понятие об «отражении в точке», которое приводит

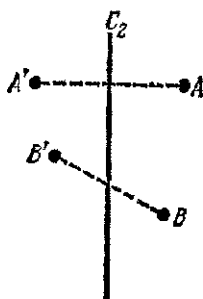


Рис. 1.

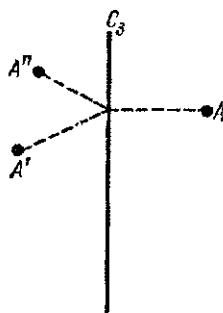


Рис. 2.

к новому элементу симметрии — *центру симметрии* (или *центру инверсии*); этот элемент обозначают символом  $i$ . Если молекула обладает центром симметрии в некоторой точке  $i$  (рис. 4), то каждому атому  $A$  соответствует другой

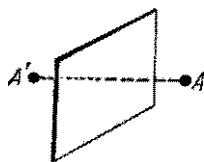


Рис. 3.

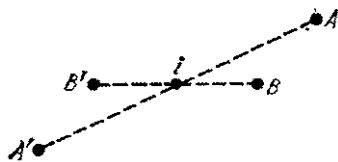


Рис. 4.

такой же атом  $A'$ , находящийся на продолжении проведенной из точки  $A$  в точку  $i$  прямой, причем расстояние  $A'i$  равно расстоянию  $Ai$ .

Наконец, последний тип элементов симметрии — *зеркально-поворотная ось  $n$ -го порядка* (ее обозначают символом  $S_n$ ). Молекула обладает этой симметрией, если она совмещается сама с собой при повороте вокруг некоторой оси на угол  $2\pi/n$  и последующем отражении в плоскости, перпендикулярной этой оси. Порядок  $n$  зеркально-поворотной оси может быть только четным числом (если  $n$  — нечетное число, например  $n=3$ , то, повторив зеркальный поворот

6 раз, легко убедиться, что ось  $S_3$  в действительности свелась бы к совокупности двух независимых элементов симметрии: оси симметрии  $C_3$  и перпендикулярной ей плоскости симметрии  $\sigma$ ). Так, если молекула обладает зеркально-поворотной осью 4-го порядка, то наряду с каждым атомом  $A$  в ней существуют еще три таких же атома  $A'$ ,  $A''$ ,  $A'''$ , расположенных так, как это показано на рис. 5. Очевидно, что наличие такой оси автоматически означает наличие также и простой оси симметрии вдвое более низкого порядка — в данном случае оси  $C_2$ .

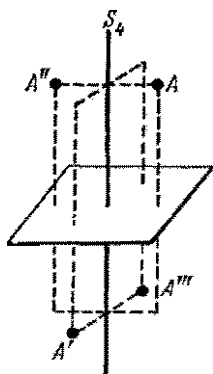


Рис. 5.

[Отметим, что зеркально-поворотная ось 2-го порядка эквивалентна центру симметрии, расположенному в точке пересечения оси с плоскостью, в которой производится отражение. Поэтому  $S_2$  не является новым элементом симметрии.]

Таковы те элементы, из которых может складываться симметрия молекулы. Приведем несколько примеров, демонстрирующих, каким образом возникают различные комбинации этих элементов, определяющие симметрию молекулы.

Молекула воды  $H_2O$  имеет форму равнобедренного треугольника (рис. 6). Ее симметрия складывается из оси 2-го

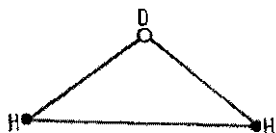


Рис. 6.

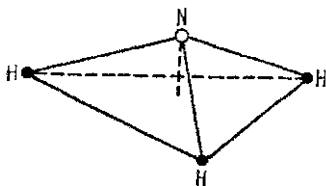


Рис. 7.

порядка (высота треугольника) и двух проходящих через эту ось взаимно перпендикулярных плоскостей симметрии.

Молекула аммиака  $NH_3$  имеет форму правильной трехгранной пирамиды с атомом  $N$  в вершине и атомами  $H$  в углах основания (пирамида, кстати сказать, довольно плоская — ее высота примерно в 4 раза меньше длины реб-

ра основания). Ее симметрия складывается из вертикальной оси 3-го порядка (рис. 7) и трех проходящих через нее плоскостей симметрии, образующих друг с другом углы в  $60^\circ$ ; каждая плоскость проходит через высоту и один из атомов Н.

Еще большим числом элементов симметрии обладает молекула бензола  $C_6H_6$ , атомы которой лежат в одной плоскости, образуя правильный шестиугольник (рис. 8). Плоскость расположения атомов является, очевидно, плоскостью симметрии молекулы. Кроме того, молекула имеет ось

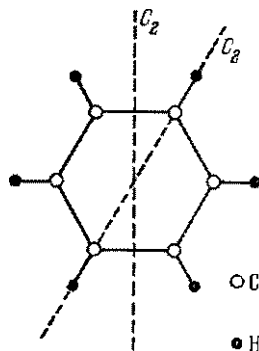


Рис. 8.

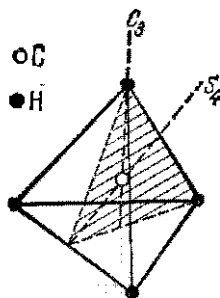


Рис. 9.

симметрии 6-го порядка, проходящую через центр шестиугольника перпендикулярно его плоскости. Центр шестиугольника является центром симметрии. Далее имеется шесть осей 2-го порядка, три из которых соединяют диаметрально противоположные атомы, а три другие делят пополам противоположные стороны шестиугольника (на рис. 8 показано по одной из этих осей). Наконец, шесть плоскостей, проведенных через эти оси  $C_2$  перпендикулярно плоскости рисунка, дают еще шесть плоскостей симметрии.

Рассмотрим еще молекулу метана  $CH_4$ , которая представляет собой правильный тетраэдр (фигура с четырьмя одинаковыми гранями, представляющими собой равносторонние треугольники); атомы Н находятся в четырех вершинах тетраэдра, а атом С — в его центре (рис. 9). Эта молекула имеет четыре оси симметрии 3-го порядка, каждая

из которых проходит через одну из вершин и центр тетраэдра. Три зеркально-поворотные оси симметрии 4-го порядка проходят через середины противоположных ребер тетраэдра. Наконец, имеется шесть плоскостей симметрии, каждая из которых проходит через одно из ребер и середину противоположного ребра (на рис. 9 показано по одному из перечисленных видов элементов симметрии).

## § 41. Зеркальная изомерия

Своеобразное явление связано с наличием или отсутствием у молекулы достаточной симметрии. Если отразить достаточно асимметричную молекулу в зеркале, то полу-

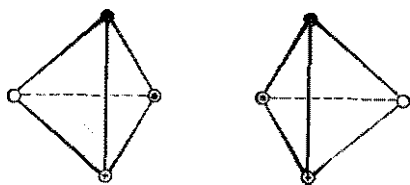


Рис. 10.

чится молекула, подобная исходной, но все же с ней не совпадающая. Такова, например, молекула  $\text{CHClBrI}$ , получающаяся заменой трех атомов H в молекуле метана  $\text{CH}_4$  тремя различными атомами Cl, Br и I.

На рис. 10 изображены две такие молекулы, получающиеся друг из друга зеркальным отражением в вертикальной плоскости (атомы C на рисунке не показаны). Очевидно, что эти молекулы не могут быть совмещены друг с другом никаким поворотом в пространстве, и в этом смысле они не идентичны.

Такие две подобные друг другу, но неидентичные молекулы, получающиеся друг из друга зеркальным отражением, называются *зеркальными изомерами* (или *стереоизомерами*). Один из изомеров называется при этом правым, другой — левым.

Далеко не все молекулы могут обладать стереоизомерами. Наличие или отсутствие их связано с симметрией молекулы. Так, если молекула обладает хотя бы одной плоскостью симметрии, то ее зеркальное изображение будет идентично с ней самой: они будут отличаться лишь поворотом в пространстве вокруг некоторой оси. Поэтому, например, не имеет стереоизомеров не только сама очень симметричная молекула  $\text{CH}_4$ , но и значительно менее симметрич-

ная молекула  $\text{CH}_3\text{Cl}$  и даже молекула  $\text{CH}_2\text{ClBr}$ , имеющая все же плоскость симметрии.

Точно так же не имеют стереоизомеров молекулы, имеющие центр симметрии или вообще какую-либо зеркально-поворотную ось.

Почти по всем своим физическим свойствам стереоизомеры оказываются совершенно одинаковыми. Отличие между ними проявляется, в частности, в определенных явлениях, возникающих при прохождении света через растворы этих веществ (по этой причине стереоизомеры называют также *оптическими изомерами*).

Различие между стереоизомерами существенно проявляется при их реагировании с другими, тоже асимметричными молекулами. Реакция между правыми изомерами обоих веществ протекает так же, как реакция между их левыми изомерами: оба эти процесса отличаются друг от друга лишь зеркальным отражением и потому не могут различаться по своим физическим свойствам. Аналогично этому, реакции правого изомера с левым и левого с правым протекают также одинаково. Однако ход реакции в первых двух случаях существенно отличается от хода реакции в двух вторых случаях. В этом заключается главное отличие стереоизомеров друг от друга.

Если при химической реакции между двумя симметричными (не обладающими стереоизомерами) веществами образуются асимметричные молекулы, то, поскольку зеркальное отражение не изменяет исходных веществ, оно не может изменить и продукта реакции. Это значит, что в результате реакции получится смесь равных количеств обоих изомеров.

## § 42. Кристаллическая решетка

Основным свойством кристаллов является регулярность расположения в них атомов. Эту симметрию внутреннего расположения атомов в кристаллах, а не симметрию их внешней формы мы и будем изучать.

О совокупности точек, в которых расположены атомы (точнее, атомные ядра), говорят как о *кристаллической решетке*, а сами точки называют *узлами* решетки. При изучении симметрии решетки можно представлять ее себе как

бы неограниченной в пространстве, отвлекаясь от наличия у кристалла границ, не имеющих отношения к строению решетки как таковой.

Основной характеристикой кристаллической решетки является пространственная периодичность ее структуры: кристалл как бы состоит из повторяющихся частей. Мы можем тремя семействами параллельных плоскостей разбить кристаллическую решетку на совершенно одинаковые параллелепипеды, содержащие одинаковые количества одинаково расположенных атомов. Кристалл представляет собой совокупность таких параллелепипедов, параллельно сдвинутых друг по отношению к другу. Это значит, что если сместить кристаллическую решетку как целое параллельно самой себе вдоль направления какого-либо из ребер параллелепипедов на расстояние, равное целому кратному длины этого ребра, то решетка совместится сама с собой. Эти смещения называют *трансляциями*, а о симметрии решетки по отношению к этим смещениям говорят как о *трансляционной симметрии*.

Наименьший по объему параллелепипед, повторением которого можно составить всю кристаллическую решетку, называют *элементарной ячейкой* кристалла. Этой ячейкой — ее размерами, формой и расположением атомов в ней — полностью определяется структура кристалла. Величины и направления трех ребер элементарной ячейки задают три вектора, которые называют *основными периодами* решетки; это — наименьшие расстояния, на которые можно сместить решетку так, чтобы она совместилась сама с собой.

Если в вершине какой-либо элементарной ячейки находится атом, то такие же атомы должны, очевидно, находиться и во всех остальных вершинах этой и всех других ячеек. Совокупность этих одинаковых и одинаково расположенных атомов называется *решеткой Браве* данного кристалла (рис. 11). Она представляет собой как бы скелет кристаллической решетки, олицетворяющий собой всю ее трансляционную симметрию, т. е. всю ее периодичность. Все ее атомы могут быть совмещены друг с другом путем той или иной трансляции решетки.

Не следует думать, что атомы решетки Браве должны исчерпывать собой все вообще атомы в кристалле. Более того, они не обязательно исчерпывают собой даже атомы

одинакового сорта. Разъясним это важное обстоятельство на примере, причем для большей наглядности рассмотрим не пространственную решетку (каковой в действительности

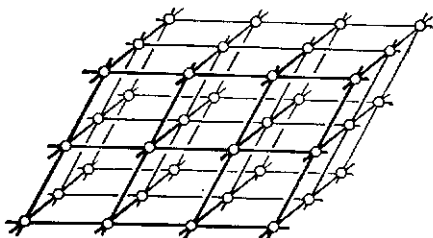


Рис. 11.

является решетка кристалла), а плоскую решетку, которую легче изобразить на чертеже.

Пусть решетка состоит только из одинаковых атомов, которые на рис. 12, а обозначены точками. Легко видеть, что, хотя все эти атомы одинакового рода, они отнюдь не

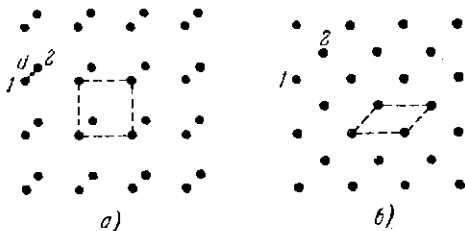


Рис. 12.

являются в кристаллографическом отношении вполне равноценными (или, как говорят в этой связи, не являются *эквивалентными*). Действительно, одинаковость расположения всех атомов в решетке Браве означает, что если какой-либо ее атом имеет на некотором расстоянии в определенном направлении соседа, то и все атомы решетки Браве будут иметь таких же соседей в тех же направлениях и на таких же расстояниях. В этом смысле ясно, что точки типа 1 на рис. 12, а расположены не так, как точки типа 2. Точка 1 имеет соседа 2 на расстоянии  $d$ , но точка 2 на таком же расстоянии и в таком же направлении соседа не имеет. Поэтому



точки 1 и 2 не эквивалентны друг другу и не образуют вместе решетки Браве. Точки же каждого из этих двух типов в отдельности образуют решетки Браве, сдвинутые друг относительно друга на расстояние  $d$ .

Если же атомы 2 передвинуть в центры квадратов, построенных на точках 1 (рис. 12, б), то все атомы станут эквивалентными: атом 2 будет иметь соседа 1 на таком же расстоянии (и в таком же направлении), на каком атом 1 имеет соседа 2. В такой структуре все атомы вместе образуют единую решетку Браве.

Из сказанного ясно, что в общем случае кристалл представляет собой несколько решеток Браве, вдвинутых одна в другую. Каждая из них соответствует определенному сорту и расположению атомов, причем все эти решетки, рассматриваемые просто как системы точек, совершенно тождественны.

Если все атомы в кристалле образуют одну решетку Браве, то каждая элементарная ячейка содержит всего по одному атому. Так, на рис. 12, б каждая ячейка (в плоской решетке это — параллелограмм) содержит по одному атому 1 или 2. [В этой связи заметим, что при подсчете приходящегося на одну

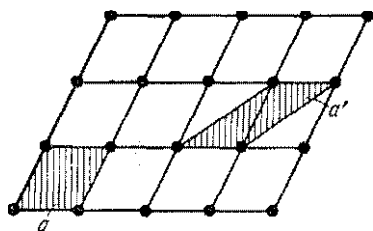


Рис. 13.

ячейку числа атомов к каждой ячейке надо относить лишь одну из ее вершин, а другие вершины — к соседним ячейкам.]

Если же кристаллическая решетка складывается из нескольких решеток

Браве, то элементарная ячейка содержит несколько атомов — по одному атому от каждой решетки Браве. Так, в изображенной на рис. 12, а решетке элементарная ячейка содержит два атома: один атом 1 и один атом 2.

Разделение кристалла на основные параллелепипеды — элементарные ячейки — не является однозначным. Элементарную ячейку можно, в принципе, выбрать бесконечным числом способов. Для уяснения этого обратимся снова к рисунку, изображающему плоскую решетку (рис. 13). Ясно, что мы можем с одинаковым правом считать элемен-

тарной ячейкой как параллелограмм  $a$ , так и параллелограмм  $a'$ .

Существенно, однако, что, несмотря на такую неоднозначность, элементарная ячейка, как бы мы ее ни выбрали, будет содержать одинаковое число атомов и будет иметь одинаковый объем (в плоской решетке — одинаковую площадь: площади параллелограммов  $a$  и  $a'$ , имеющих одинаковые длины основания и высоты, одинаковы). В самом деле, рассмотрим атомы какого-либо одного рода и расположения. Из предыдущего ясно, что в каждой ячейке находится по одному такому атому; поэтому число ячеек в некотором объеме  $V$  кристалла всегда равно числу  $N$  этих атомов; следовательно, объем одной ячейки равен  $v=V/N$ , вне зависимости от способа ее выбора.

## § 43. Кристаллические системы

Решетка Браве является очень важной характеристикой кристалла, и классификация различных типов симметрии кристаллов основывается прежде всего на классификации различных типов решеток Браве.

Все решетки Браве обладают трансляционной симметрией. Но, помимо этой симметрии, они могут обладать также и теми элементами симметрии, о которых шла речь в § 40, — различными осями и плоскостями симметрии. Именно об этой симметрии и идет речь в излагаемой ниже классификации.

Так, каждый узел решетки Браве является центром симметрии. Действительно, каждому атому в решетке соответствует другой атом, расположенный на одной прямой с рассматриваемым узлом и первым атомом таким образом, что расстояния обоих атомов от узла одинаковы. Поэтому центром симметрии обладает любая решетка Браве. Но решетки Браве могут обладать и большей симметрией.

Тело конечных размеров — молекула — может обладать, в принципе, осью симметрии любого порядка. В противоположность этому периодическая структура — кристаллическая решетка — может иметь оси симметрии лишь очень немногих порядков: 2-го, 3-го, 4-го и 6-го. В самом деле, наличие в решетке, например, оси симметрии 5-го порядка означало бы возможность найти в решетке

плоскость, усеянную узлами, образующими правильные пятиугольники. Но это заведомо невозможно, так как плоскость можно заполнить без просветов только правильными треугольниками, квадратами и шестиугольниками. Для того чтобы доказать это, рассмотрим какую-либо точку на плоскости, в которой сходятся ребра заполняющих эту плоскость многоугольников. Так как это заполнение происходит без просветов, то угол многоугольника (угол между двумя его соседними ребрами) должен быть равен целой части от  $2\pi$ , т. е. должен быть равен  $2\pi/p$ , где  $p$  — какое-либо целое число. С другой стороны, известно, что угол в правильном  $n$ -угольнике равен  $\pi(n-2)/n$ . Поэтому мы получаем равенство

$$\frac{\pi(n-2)}{n} = \frac{2\pi}{p},$$

откуда видно, что величина

$$\frac{2n}{n-2}$$

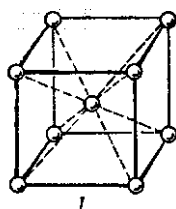
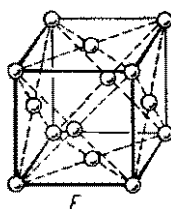
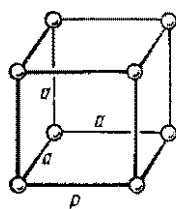
должна быть целым числом. Но это имеет место лишь при  $n=3, 4, 6$ .

Таким образом, мы видим, что в решетках возможны далеко не все виды симметрии. Это приводит к тому, что существует лишь сравнительно небольшое число типов симметрии решеток Браве. Эти типы называются *кристаллическими системами*. Перечислим их здесь.

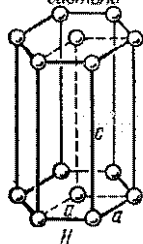
**1. Кубическая система.** Наиболее симметричной решеткой Браве является решетка, имеющая симметрию куба (вместо того чтобы перечислять оси и плоскости симметрии решетки, мы просто указываем геометрическую фигуру — в данном случае куб, — обладающую такой же симметрией).

Мы получим такую решетку, расположив атомы в вершинах кубических ячеек. Но это не единственный способ построения решетки Браве с симметрией куба. Очевидно, что мы не нарушим кубической симметрии, если поместим по атому также и в центрах всех кубических ячеек; в то же время все атомы — в вершинах и в центрах кубических ячеек — будут иметь одинаковое взаимное расположение (имеют одинаковых соседей), т. е. относятся все к одной решетке Браве. Можно также построить кубическую решетку Браве, добавив к атомам в вершинах кубических ячеек еще по атому в центрах всех их граней.

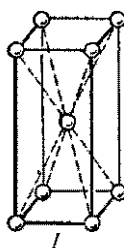
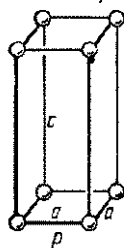
## Кубическая система



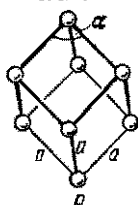
## Гексагональная система



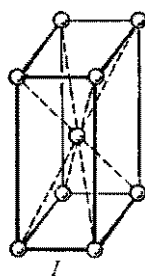
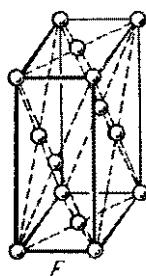
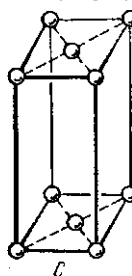
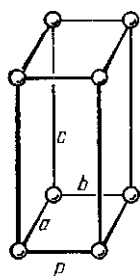
## Тетрагональная система



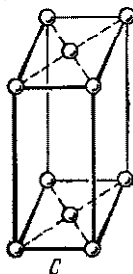
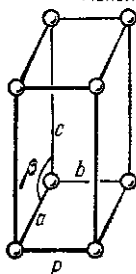
## Ромбоэдрическая система



## Ромбическая система



## Моноклинная система



## Триклинная система

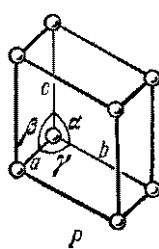


Рис. 14.

Таким образом, существуют три различных решетки Браве, относящихся к кубической системе. Их называют *простой*, *объемноцентрированной* и *гранецентрированной* решетками (и обозначают соответственно символами  $P$ ,  $I$  и  $F$ ). На рис. 14 показано расположение атомов в ячейках этих решеток.

Кубическая ячейка простой решетки Браве является в то же время и элементарной ячейкой. Ячейки же решеток  $I$  и  $F$  отнюдь не являются элементарными; это видно уже из того, что в этих ячейках находится более чем по одному атому. На рис. 15 показаны (жирными линиями) элементарные ячейки всех трех типов кубических решеток. В кубической объемноцентрированной ячейке находятся два атома (например, атомы  $I$  и  $I'$  на рис. 15), а в гранецентрированной ячейке — четыре атома (атомы  $I$ ,  $I'$ ,  $I''$ ,  $I'''$  на

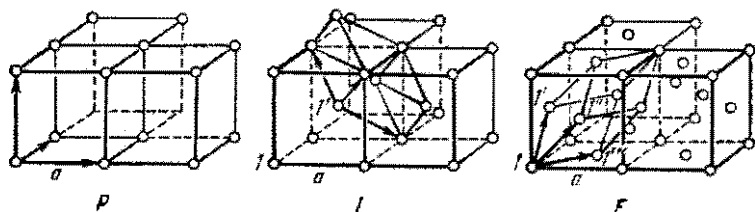


Рис. 15.

рисунке); остальные атомы надо считать относящимися к следующим ячейкам. Отсюда следует, что объемы элементарных ячеек в объемноцентрированной и гранецентрированной решетках равны соответственно  $a^3/2$  и  $a^3/4$ , где  $a$  — длина ребра основного куба.

Длина  $a$  называется *постоянной решетки*. Это есть единственный численный параметр, которым должна характеризоваться кубическая решетка.

Элементарные ячейки в объемно- и гранецентрированных решетках сами по себе имеют форму, не обладающую симметрией куба, свойственной решетке. В этом смысле изображение структуры кристалла с помощью таких ячеек не столь наглядно выявляет его симметрию, как изображение с помощью кубических, неэлементарных ячеек. Поэтому обычно характеризуют расположение атомов в кристалле именно по отношению к этим последним ячейкам. При этом

пользуются прямоугольной системой координат с осями  $X, Y, Z$  вдоль трех ребер кубической ячейки, а в качестве единицы измерения координат выбирается постоянная  $a$ . Так, атом, находящийся в центре кубика, характеризуется тремя координатами  $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ ; координаты  $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$  относятся к атому, находящемуся в центре грани, совпадающей с плоскостью  $XY$ , и т. п.

**2. Тетрагональная (или квадратная) система.** Если вытянуть куб вдоль направления одного из ребер, получится менее симметричная геометрическая фигура — прямая квадратная призма. Ее симметрия отвечает симметрии решеток Браве тетрагональной системы.

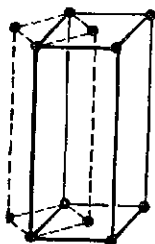


Рис. 16.

Таких решеток существует два вида: простая и объемноцентрированная (их ячейки тоже изображены на рис. 14). На первый взгляд кажется, что можно было бы построить решетку с той же симметрией, добавив к ячейке простой решетки еще по одному атому в центрах оснований призмы (рис. 16). Но легко видеть, что такая решетка свелась бы снова к простой тетрагональной решетке Браве просто путем другого выбора основной квадратной призматической ячейки, т. е. мы не получаем ничего нового. Действительно, соединив атомы в центрах оснований двух соседних ячеек с атомами в их вершинах (как это показано на рис. 16), мы получим новую призму, не отличающуюся по своей симметрии от исходной, но содержащую атомы лишь в своих вершинах. По аналогичной же причине не существует гранецентрированной тетрагональной решетки Браве — она сводится к объемноцентрированной.

Тетрагональная решетка характеризуется двумя постоянными: длиной стороны основания  $a$  и высотой  $c$  призматической ячейки.

**3. Ромбическая (или ортогональная) система.** Если растянуть куб вдоль двух его ребер, причем неодинаковым образом, то мы получим прямоугольный параллелепипед с тремя различными длинами ребер. Симметрия этой фигуры и соответствует симметрии решеток ромбической системы.

Ромбические решетки Браве существуют четырех типов: простая, объемноцентрированная, гранецентрированная и

с центрированными основаниями (последняя обозначается символом  $C$ ). На рис. 14, как и для других систем, изображены основные параллелепипеды ромбических решеток, имеющие форму, соответствующую всей симметрии данной системы; и здесь они совпадают с элементарной ячейкой лишь в случае простой решетки Браве.

Ромбическая решетка характеризуется тремя параметрами: длинами  $a$ ,  $b$ ,  $c$  ребер призматической ячейки. Эти величины выбираются в качестве единиц длины вдоль осей прямоугольной системы координат, направленных вдоль соответствующих ребер ячейки.

**4. Моноклинная система** имеет еще более низкую симметрию. Она соответствует симметрии фигуры, которая получится из прямоугольного параллелепипеда, если его «сжать» в направлении одного из ребер; это есть прямой параллелепипед с произвольным основанием. К этой системе относятся две решетки Браве ( $P$  и  $C$  на рис. 14).

Моноклинная решетка характеризуется четырьмя параметрами — длинами  $a$ ,  $b$ ,  $c$  трех ребер ячейки и углом  $\beta$  между двумя из них (остальные углы — прямые). И здесь для описания положения атомов применяется система координат с осями вдоль трех ребер ячейки; эта система, однако, будет уже теперь не прямоугольной, а косоугольной.

**5. Триклинная система** соответствует симметрии произвольного косого параллелепипеда. Это есть наиболее низкая симметрия (содержащая в себе лишь центр симметрии). Сюда относится всего один тип решеток Браве  $P$ , характеризующийся длинами  $a$ ,  $b$ ,  $c$  трех ребер своей ячейки и углами  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  между ними.

Несколько особняком стоят еще две кристаллические системы.

**6. Гексагональная система.** Решетки этой системы обладают очень высокой симметрией, соответствующей симметрии правильной шестигранной прямой призмы. Решетка Браве этой системы (обозначенная символом  $H$ ) может быть осуществлена только одним способом: ее узлы расположены в вершинах шестигранных призм и в центрах их шестигугольных оснований.

Гексагональная решетка определяется двумя параметрами: длиной стороны основания  $a$  и высотой  $c$  призматической ячейки. Элементарной же ячейкой в этой решетке

является параллелепипед (с основанием в виде ромба), указанный на рис. 14 пунктирными линиями. Ребра этой элементарной ячейки (высота  $c$  и две стороны  $a$  основания с углом  $120^\circ$  между ними) выбираются в качестве осей координат для описания положения атомов в решетке.

7. Ромбоэдрическая система соответствует симметрии ромбоэдра — фигуры, получающейся путем растяжения (или сжатия) куба по направлению одной из его пространственных диагоналей (без изменения длин его ребер); все его грани представляют собой одинаковые ромбы. В единственной возможной в этой системе решетке Браве (символ  $R$ ) узлы расположены в вершинах ромбоэдров. Эта решетка характеризуется двумя параметрами: длиной  $a$  ребер ячейки и углом  $\alpha$  между ними (при  $\alpha = 90^\circ$  ромбоэдр превращается в куб).

На этом заканчивается перечисление различных решеток Браве. Мы видим, что всего имеется семь типов симметрии решеток Браве — семь кристаллических систем. Этим системам соответствуют 14 различных типов решеток Браве.

Кристаллические системы являются основой классификации кристаллов и в первую очередь указываются при характеристике свойств кристалла. Часто применяемые для краткости слова «гексагональный кристалл», «кубический кристалл» и т. п. надо понимать именно как указание на его кристаллическую систему (а не, например, на внешнюю форму того или иного образца).

Укажем также, что кристаллы ромбоэдрической, гексагональной и тетрагональной систем (решетки которых характеризуются двумя параметрами) называют *одноосными*, а кристаллы триклинной, моноклинной и ромбической систем — *двухосными*.

## § 44. Пространственные группы

Рассмотренные нами решетки Браве представляют собой совокупности эквивалентных, т. е. одинаковых и одинаково расположенных атомов. Мы уже подчеркивали, что решетка Браве, вообще говоря, не включает в себя всех атомов в кристалле, и реальная кристаллическая решетка может быть представлена как совокупность нескольких решеток Браве, вдвинутых одна в другую. Хотя все эти



решетки сами по себе совершенно идентичны, но симметрия их совокупности, т. е. симметрия реального кристалла, может значительно отличаться от симметрии одной решетки Браве.

Проиллюстрируем это важное обстоятельство на примере, снова прибегнув для большей наглядности к изображению плоской решетки. На рис. 17 светлыми кружками изображены узлы плоской «гексагональной» решетки Браве.

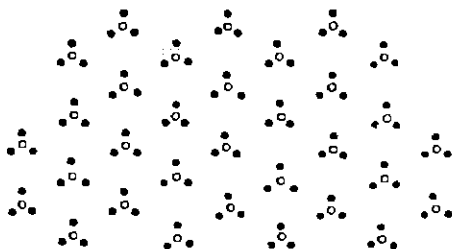


Рис. 17.

Через каждый узел этой решетки проходит (перпендикулярно плоскости чертежа) ось симметрии 6-го порядка. Пусть теперь на эту решетку накладываются еще три такие же решетки, узлы которых обозначены на рис. 17 черными точками. Очевидно, что в получающейся в результате реальной решетке указанные выше оси симметрии будут уже лишь 3-го, а не 6-го порядка.

Мы видим, что усложнение реальной решетки приводит к понижению ее симметрии по сравнению с симметрией ее решетки Браве.

В реальных кристаллических решетках надо также учитывать возможность появления особого рода элементов симметрии, представляющих собой комбинации поворотов или отражений с параллельными переносами. Такими новыми элементами являются *винтовые оси* и *плоскости зеркального скольжения*.

Решетка обладает винтовой осью  $n$ -го порядка, если она совмещается сама с собой при повороте вокруг оси на угол  $2\pi/n$  и одновременном смещении на определенное расстояние вдоль этой оси. Для иллюстрации такой симметрии на рис. 18 изображена линейная цепочка атомов (которую

надо представлять себе неограниченно протяженной в обе стороны), обладающая винтовой осью 3-го порядка. Эта структура периодична с периодом  $a$ ; она совмещается сама с собой при повороте вокруг оси на  $120^\circ$  и одновременном смещении вдоль оси на расстояние  $a/3$ .

Если решетка совмещается сама с собой при отражении в некоторой плоскости и одновременном смещении на определенное расстояние в направлении, лежащем в этой же плоскости, то говорят, что решетка обладает плоскостью зеркального скольжения.

Таким образом, реальный кристалл обладает определенной трансляционной симметрией (которая характеризуется типом его решетки Браве), а также может обладать простыми и винтовыми осями симметрии, зеркально-поворотными осями и плоскостями симметрии — простыми и зеркального скольжения. Все эти элементы могут объединяться друг с другом в различных комбинациях.

Совокупность всех элементов симметрии реальной кристаллической решетки называется ее *пространственной группой*. Ею наиболее полным образом определяется симметрия расположения атомов в кристалле, т. е. симметрия его внутренней структуры.

Оказывается, что существует всего 230 различных пространственных групп (они были найдены Е. С. Федоровым). Эти группы принято распределять по кристаллическим системам в зависимости от того, с какой решеткой Браве они осуществляются. Мы не будем, разумеется, перечислять здесь всех пространственных групп и укажем лишь, каким образом распределяется их число по различным системам:

Триклинная . . . . .	2	Тетрагональная . . . . .	68
Моноклиная . . . . .	13	Гексагональная . . . . .	45
Ромбическая . . . . .	59	Кубическая . . . . .	36
Ромбоэдрическая . . . . .	7		

В § 41 было описано явление зеркальной изомерии у молекул. Оно возможно также и у кристаллов (где его называют *энантиоморфизмом*). Именно, существуют кристаллы,

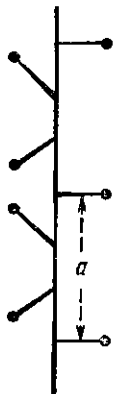


Рис. 18.

решетки которых являются зеркальным изображением одна другой и которые в то же время не могут быть совмещены друг с другом никаким перемещением в пространстве. Как и у молекул, энантиоморфизм кристаллов возможен только в тех случаях, когда кристаллическая решетка не обладает никакими элементами симметрии, содержащими отражение в какой-либо плоскости. Примером такой структуры являются кристаллы обычного кварца, относящиеся к ромбоэдрической системе (это — та из модификаций кварца, которая существует при обычных температурах).

## § 45. Кристаллические классы

Существует много таких физических явлений, в которых атомная структура вещества не проявляется непосредственным образом. При изучении этих явлений вещество можно рассматривать как сплошную среду, отвлекаясь от его внутренней структуры. Таковы, например, тепловое расширение тел, их деформирование под влиянием внешних сил и т. п. Свойства вещества как сплошной среды называют *макроскопическими свойствами*.

Макроскопические свойства кристалла различны по разным направлениям в нем. Например, особенности прохождения света через кристалл зависят от направления луча; тепловое расширение кристалла происходит, вообще говоря, различно по разным направлениям; деформация кристалла зависит от ориентации внешних сил и т. п. Происхождение этой зависимости свойств от направления связано, разумеется, со структурой кристалла. Ясно, например, что растяжение кубического кристалла вдоль направления, параллельного ребрам кубических ячеек его решетки, будет происходить не так, как при растяжении вдоль диагонали этих ячеек.

Зависимость физических свойств тела от направления называется *анизотропией*. Можно сказать, что кристалл представляет собой анизотропную среду. В этом отношении кристаллы принципиально отличаются от *изотропных* сред — жидкостей и газов, — свойства которых одинаковы по всем направлениям.

Хотя свойства кристалла по разным направлениям, вообще говоря, различны, но в некоторых направлениях они

могут оказаться одинаковыми; эти направления будут эквивалентными. Так, если кристалл обладает центром симметрии, то каждому направлению в нем эквивалентно прямо противоположное направление; при наличии у кристалла плоскости симметрии каждому направлению эквивалентно другое направление, получающееся из первого путем зеркального отражения в плоскости (рис. 19), и т. п.



Рис. 19.

Очевидно, что «симметрия направлений» в кристалле — а тем самым и симметрия его макроскопических свойств — определяется его осями и плоскостями симметрии. Трансляционная симметрия в этом отношении несущественна, поскольку параллельный перенос решетки вообще не меняет направлений в ней; поэтому для макроскопических свойств кристалла несущественно, какую именно он имеет решетку Браве (из числа возможных в данной системе). С этой же точки зрения безразлично, имеется в кристалле простая или винтовая ось симметрии данного порядка; точно так же несущественно, является ли плоскость симметрии простой или зеркального скольжения.

Существует ограниченное число, а именно 32, возможных комбинаций плоскостей и осей симметрии, которые могут описывать симметрию направлений в кристалле. Эти комбинации — типы макроскопической симметрии кристалла как анизотропной среды — называются *кристаллическими классами*.

Из сказанного ясна связь между пространственной группой кристалла и его классом. Последний получается из пространственной группы, если игнорировать в ней все трансляции и не различать простые и винтовые оси и простые и «скользящие» плоскости симметрии.

Кристаллические классы, как и пространственные группы, распределяются по системам в зависимости от того, с какой решеткой Браве они реально могут осуществляться в кристаллах. При этом оказывается, что триклинной системе принадлежат 2 класса, моноклинной — 3 класса, ромбической — 3, тетрагональной — 7, кубической — 5, ромбоэдрической — 5 и гексагональной — 7 (надо, однако, отметить, что все классы ромбоэдрической системы могут

осуществляться как с ромбоэдрической, так и с гексагональной решеткой Браве).

Среди классов, относящихся к данной системе, есть класс, обладающий полной симметрией системы. Остальные же классы имеют более низкую симметрию, т. е. имеют меньше элементов симметрии, чем соответствующая им система.

В качестве примера связи макроскопических свойств с симметрией кристалла рассмотрим его тепловое расширение.

Изотропное тело — жидкость или газ — расширяется при нагревании одинаково во все стороны; оно характеризуется поэтому всего одним коэффициентом теплового расширения. Легко видеть, что то же самое относится и к кубическим кристаллам. В самом деле, кристалл кубической системы, расширяясь, должен оставаться кристаллом этой же системы, т. е. его решетка — подобной самой себе; отсюда и следует, что такой кристалл должен расширяться во все стороны одинаково, т. е. как изотропное тело.

Кристалл же тетрагональный, хотя и остается при расширении тетрагональным, но отношение высоты  $c$  к ширине  $a$  его ячеек не обязано оставаться при этом неизменным. Поэтому кристалл расширяется по-разному в направлении высоты ячеек и в направлениях, лежащих в плоскости, перпендикулярной этой высоте. Другими словами, тепловое расширение тетрагонального кристалла (и то же самое относится ко всем вообще одноосным кристаллам) характеризуется двумя коэффициентами. Тепловое же расширение двуосных кристаллов характеризуется тремя коэффициентами, определяющими расширение по трем осям.

## § 46. Решетки химических элементов

Переходя к описанию структуры некоторых реальных кристаллов, напомним, что хотя мы говорили для краткости о расположении атомов в узлах решетки, но правильнее было бы говорить о расположении атомных ядер. Сами же атомы в кристаллической решетке отнюдь нельзя рассматривать как точки; они в значительной степени заполняют объем решетки, так что соседние атомы как бы соприкасаются друг с другом. При этом, как и в молекулах, внешние

области их электронных оболочек существенно искажаются и «коллективизируются» по сравнению с оболочками изолированных атомов. Поэтому наиболее точный и полный способ описания структуры кристалла состоит в определении распределения «электронной плотности» по всему объему решетки.

Начнем с кристаллической структуры химических элементов. Известно около 40 различных видов решеток, образуемых элементами, в их числе имеются и очень сложные. Так, одна из модификаций марганца кристаллизуется с кубической объемноцентрированной решеткой Браве, содержащей 58 атомов в одной кубической ячейке (29 атомов в элементарной ячейке); одна из модификаций серы имеет ромбическую гранецентрированную решетку Браве со 128 атомами в ячейке (32 атома в элементарной ячейке). Подавляющее большинство элементов, однако, кристаллизуется со сравнительно простыми решетками.

Около двадцати элементов образуют кубические кристаллы, в которых все атомы составляют одну гранецентрированную решетку Браве; сюда относятся многие металлы (Ag, Au, Cu, Al и др.), а также кристаллы благородных газов. В кристаллах около пятнадцати элементов (металлов) атомы составляют одну объемноцентрированную кубическую решетку Браве; таковы, в частности, кристаллы щелочных металлов (Li, Na, K). В то же время ни один из элементов не образует простой кубической решетки.

Для того чтобы уяснить себе причину такого предпочтения объемно- и гранецентрированных структур, рассмотрим задачу, хотя и не имеющую непосредственного физического смысла, но близкую по своей постановке, — задачу об упаковке одинаковых шаров.

Рассмотрим сперва упаковку шаров в виде простой кубической решетки. В такой решетке соприкасаются друг с другом шары, находящиеся в соседних вершинах кубических ячеек. Поэтому ребро куба  $a$  равно диаметру шаров  $d$ . Поскольку на каждую кубическую ячейку в этой решетке приходится всего по одному шару, то мы можем сказать, что на один шар приходится объем, равный  $a^3 = d^3$ . Объем же самого шара равен  $\frac{4\pi d^3}{3} \cdot \frac{1}{8} = 0,52 d^3$ , т. е. составляет всего 52% объема ячейки.

Более выгодной в смысле плотности упаковки оказывается объемноцентрированная кубическая решетка. В этом случае ближайшими соседями, которые должны касаться друг друга, являются атомы в вершине и в центре ячейки. Так как пространственная диагональ куба равна  $a\sqrt{3}$ , то должно выполняться равенство  $d = a\sqrt{3}/2$ , откуда объем кубической ячейки  $a^3 = 8d^3/3\sqrt{3}$ . Но на объемноцентрированную кубическую ячейку приходится по два шара. Объем же элементарной ячейки, содержащей один шар, составит  $4d^3/3\sqrt{3}$ ; легко подсчитать, что шар заполняет собой 68% этого объема.

Наконец, наиболее выгодным способом упаковки оказывается гранецентрированная кубическая решетка (по этой

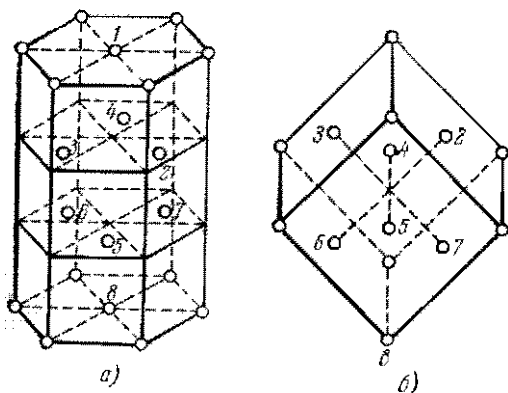


Рис. 20.

причине ее называют *кубической плотной упаковкой*). В этом случае шар, центр которого находится в центре грани, должен касаться шаров, центры которых находятся в вершинах куба. Поэтому длина ребра куба  $a = d\sqrt{2}$ . Объем элементарной ячейки в 4 раза меньше объема куба и равен  $\frac{a^3}{4} = \frac{d^3}{\sqrt{2}}$ , шар заполняет уже 73% этого объема.

Если смотреть на эту решетку в направлении диагонали куба, то окажется, что она может быть описана как состоящая из последовательных слоев, в каждом из которых узлы

(центры шаров) образуют сетку правильных треугольников (рис. 20, а). В каждом следующем слое узлы расположены над центрами треугольников предыдущего слоя, причем существуют три вида последовательно чередующихся слоев (на рис. 20, а и б цифрами показано соответствие между узлами этих слоев и узлами кубической ячейки).

Но столь же плотную упаковку можно, очевидно, осуществить, чередуя всего два вида слоев (рис. 21). При этом получится гексагональная решетка с двумя атомами в элементарной ячейке. Такую решетку называют *гексагональной плотной упаковкой*. В модели с шарами отношение высоты призматической ячейки с этой решеткой (расстояние между ближайшими одинаковыми слоями) к длине  $a$  ребра ее основания должно быть равно, как можно подсчитать,  $c/a=1,63$ .

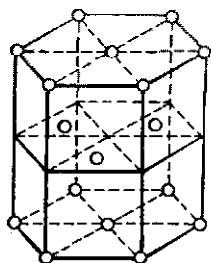


Рис. 21.

Решетку типа гексагональной плотной упаковки имеют около пятнадцати элементов (металлов): Mg, Cd, Zn, Ni и др. В большинстве случаев отношение осей в этих кристаллах очень близко к идеальному значению 1,63. Но существуют и исключения: у Cd и Zn отношение  $c/a$  составляет около 1,9, т. е. решетка в большей степени вытянута вдоль высоты призм, чем это было бы при плотной упаковке шаров; это обстоятельство приводит к более резко выраженной анизотропии этих кристаллов.

Описанные три типа решеток являются наиболее распространенными среди элементов. Наряду с ними существуют и специфические решетки, в каждой из которых кристаллизуются очень немногие элементы. Упомянем в общих чертах некоторые из них.

Наиболее распространенная модификация углерода — графит — имеет гексагональную решетку, в которой, кроме графита, не кристаллизуется ни один другой элемент. Эта решетка имеет слоистый характер: она состоит из плоских параллельных слоев, в которых атомы расположены по вершинам правильных шестиугольников (рис. 22). Расстояние между соседними слоями в 2,3 раза больше, чем расстояние между атомами внутри слоя. Этим объясняется легкость расслоения графита.



Другая модификация углерода — алмаз — имеет кубическую решетку, которую можно представить себе образованной двумя гранецентрированными решетками Браве, смещенными друг относительно друга на четверть диагонали куба. В результате каждый атом углерода оказывается окруженным четырьмя находящимися на одинаковых

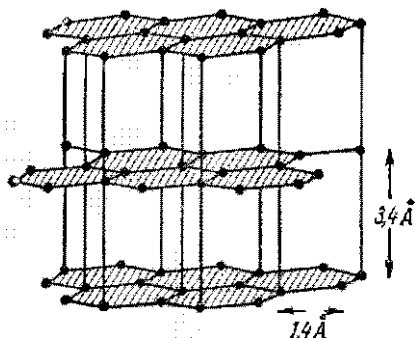


Рис. 22.

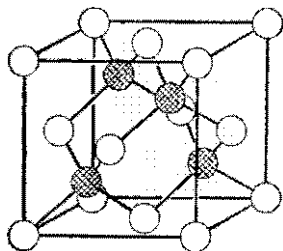


Рис. 23.

расстояниях от него соседними атомами, расположенными по вершинам тетраэдров. Эта решетка изображена на рис. 23 (как темные, так и белые кружки представляют собой атомы углерода, но образующие разные решетки Браве). Решетку типа алмаза имеют также и гомологи углерода — кремний и германий.

Интересный характер имеет решетка висмута. Она относится к ромбоэдрической системе, но замечательна тем, что очень близка к кубической. Решетку висмута можно представить как слегка деформированную простую кубическую решетку: куб несколько сплюснут в направлении своей диагонали (так что превращается в ромбоэдр) и, кроме того, происходит еще очень небольшое дополнительное смещение атомов.

Все описанные решетки элементов имеют, как говорят, *атомный* характер: в них нельзя выделить отдельные молекулы. Некоторые же элементы кристаллизуются в *молекулярных решетках*. Так, водород, азот, кислород и галоиды (F, Cl, Br, I) образуют решетки, построенные как бы из двухатомных молекул — пар атомов, расположенных друг к другу значительно ближе, чем к другим парам.

## § 47. Решетки соединений

Кристаллические решетки химических соединений проявляют почти такое же разнообразие, как и сами эти соединения. Мы опишем здесь лишь несколько самых простых примеров.

Одной из наиболее распространенных структур является решетка типа каменной соли NaCl. Это — кубическая решетка, в которой половина узлов занята атомами Na, а половина — атомами Cl (рис. 24). Каждый атом Na симметрично окружен шестью атомами Cl, и наоборот. Решетка Браве NaCl представляет собой гранецентрированную кубическую решетку. В каждой элементарной ячейке находятся два атома — один атом Na и один Cl.

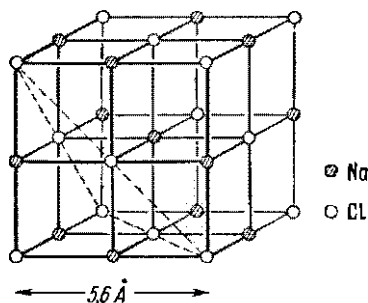


Рис. 24.

Расположение атомов в кристаллической решетке принято описывать путем указания их координат, причем система координат выбирается указанным в § 43 образом. При этом достаточно указать положения лишь минимального числа атомов, из которых положения всех остальных атомов могут быть получены путем прибавления того или иного периода решетки. Так, структура NaCl описывается следующими координатами двух атомов относительно осей кубической ячейки: Na  $(0, 0, 0)$ , Cl  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ . Координаты всех остальных атомов получаются из этих путем прибавления (или вычитания) некоторого числа основных периодов, в качестве которых можно, например, выбрать расстояния от начала координат до центров трех граней куба (точки с координатами  $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ ,  $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ ,  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ ).

Очень распространена также решетка типа хлористого цезия, CsCl (рис. 25). Она имеет простую кубическую решетку Браве. В вершинах кубических ячеек находятся атомы одного рода, а в их центрах — атомы другого рода.

Упомянем также решетку типа цинковой обманки  $\text{ZnS}$ . Она получается из описанной в § 46 решетки алмаза, если заполнить в ней узлы двух вдвинутых друг в друга гранецентрированных решеток Браве (темные и белые кружки на рис. 23) различными атомами —  $\text{Zn}$  и  $\text{S}$ . Каждый атом  $\text{Zn}$  окружен по вершинам тетраэдра четырьмя атомами  $\text{S}$ ,

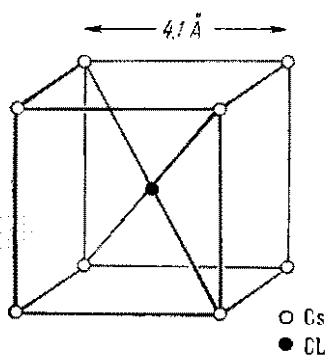


Рис. 25.

и наоборот. Положения атомов в кубической ячейке задаются следующими координатами:  $\text{Zn}$   $(0, 0, 0)$ ,  $\text{S}$   $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ .

Характерной особенностью описанных решеток является невозможность выделить в них отдельные группы атомов — молекулы соединений. Весь такой кристалл представляет собой как бы одну гигантскую молекулу.

Распределение электронов в этих решетках таково, что вокруг одних ядер находится в среднем больше, а вокруг других — меньше электронов, чем это должно было бы быть в свободном нейтральном атоме. Такие решетки можно довольно адекватно описать как состоящие из ионов; поэтому их называют *ионными*. Так, решетка  $\text{NaCl}$  состоит из положительных ионов  $\text{Na}^+$  и отрицательных ионов  $\text{Cl}^-$ .

Существуют и такие решетки соединений, в которых можно различить отдельные молекулы как особо близко расположенные группы атомов (сюда относятся, в частности, многие органические кристаллы). Но разделение кристаллов на атомные и молекулярные имеет в значительной степени условный характер, и между ними возможны различные промежуточные случаи.

В качестве характерного в этом смысле примера можно привести решетку  $\text{CdI}_2$ . Она имеет как бы слоистую структуру. К каждому слою атомов  $\text{Cd}$  примыкают с обеих сторон близко расположенные к нему слои атомов  $\text{I}$ ; различные же такие «тройные» слои удалены друг от друга на большие расстояния. Хотя последнее обстоятельство напоминает о молекулярном составе этого вещества, но выделить отдельные молекулы внутри каждого слоя невозможно.

## § 48. Кристаллические плоскости

При изучении кристаллов часто приходится рассматривать различные пересекающие их плоскости. Это может быть плоскость, представляющая собой естественную огранку кристалла. Это могут быть плоскости, обладающие определенными физическими свойствами; например, если раскалывать кристалл ножом, то обычно раскалывание происходит по определенным, выделенным по своим свойствам, плоскостям в кристалле. Наконец, рассмотрение различных плоскостей в решетке необходимо в связи с методами структурного анализа, осуществляемого с помощью рентгеновских лучей.

Ясно, что каким-либо физическим смыслом могут обладать лишь плоскости, проходящие через атомы кристалла (т. е. через узлы его решетки). Именно такие плоскости мы и будем рассматривать; их называют *кристаллическими плоскостями*.

В § 43 уже было указано, что при изучении кристаллов пользуются системой координат (в общем случае косоугольной), оси которой определенным образом связаны с ребрами ячейки решетки Браве, причем координаты измеряются в единицах длин  $a$ ,  $b$ ,  $c$  этих ребер (в общем случае различных).

Обозначим эти координаты буквами  $x$ ,  $y$ ,  $z$ . Координаты узлов решетки Браве изображаются целыми числами (или целыми числами с половинками, но это обстоятельство ничего не изменит в дальнейших рассуждениях).

Общее уравнение плоскости имеет вид

$$lx + my + nz = k$$

(так оно выглядит как в прямоугольных, так и в косоугольных координатах). Если  $l$ ,  $m$ ,  $n$ ,  $k$  — целые числа, то это равенство, рассматриваемое как одно уравнение для трех неизвестных величин  $x$ ,  $y$ ,  $z$ , имеет бесчисленное множество целочисленных решений. Другими словами, в плоскости содержится бесчисленное множество узлов решетки, т. е. мы имеем кристаллическую плоскость.

Легко выяснить смысл чисел  $l$ ,  $m$ ,  $n$ . Положив в уравнении  $y = z = 0$ , мы получим  $x = k/l$ ; это есть координата точки, в которой плоскость пересекает ось  $x$ . Аналогичным

образом найдем, что отрезки, отсекаемые плоскостью на осях  $y$  и  $z$ , равны  $k/m$  и  $k/n$ . Отсюда заключаем, что длины отрезков, отсекаемых плоскостью на всех трех осях, относятся друг к другу, как

$$\frac{1}{l} : \frac{1}{m} : \frac{1}{n},$$

т. е. они обратно пропорциональны числам  $l, m, n$ . Напомним, что речь идет о длинах, измеряемых в единицах  $a, b, c$ ; в обычных единицах эти длины находятся в отношении

$$\frac{a}{l} : \frac{b}{m} : \frac{c}{n}.$$

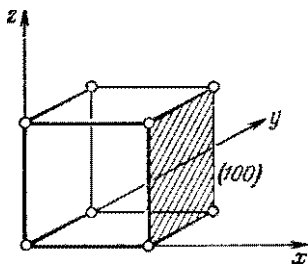


Рис. 26.

Таким образом, мы видим, что числами  $l, m, n$  определяется направление плоскости, ее ориентация относительно осей решетки; число же  $k$  зависит не от направления плоскости, а от ее расстояния до начала координат. Придавая чис-

лу  $k$  различные целые значения, мы получим (при заданных значениях чисел  $l, m, n$ ) целое семейство параллельных кристаллических плоскостей. В кристаллической плоскости нас интересует именно ее направление, а не абсолютное положение в решетке. В этом смысле плоскость полностью задается тройкой чисел  $l, m, n$ . При этом еще можно сократить эти числа на их общий наибольший делитель; очевидно, что это не изменит направления плоскости. Определенные таким образом числа  $l, m, n$  называются *индексами* кристаллической плоскости и записываются в круглых скобках в виде  $(lmn)$ .

Рассмотрим в качестве примера некоторые плоскости в кубической решетке.

Плоскость, перпендикулярная оси  $x$  (рис. 26), отсекает на осях отрезки  $1, \infty, \infty$ ; обратные значения этих величин равны  $1, 0, 0$ , так что индексы плоскости:  $(100)$ . Аналогично индексы плоскостей, перпендикулярных осям  $y$  и  $z$ , будут  $(010)$  и  $(001)$ . Совокупность таких плоскостей ограничивает собой тело кубической формы; поэтому их часто называют *плоскостями куба*.

Диагональная плоскость, параллельная оси  $z$ , отсекает одинаковые отрезки по осям  $x$  и  $y$  (рис. 27, а). Поэтому она имеет индексы  $(110)$ . Такие диагональные плоскости называют плоскостями *ромбического додекаэдра* — по названию двенадцатигранника, ограниченного плоскостями такого рода (рис. 27, б).

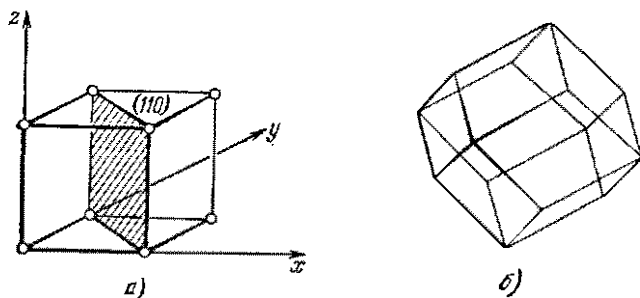


Рис. 27.

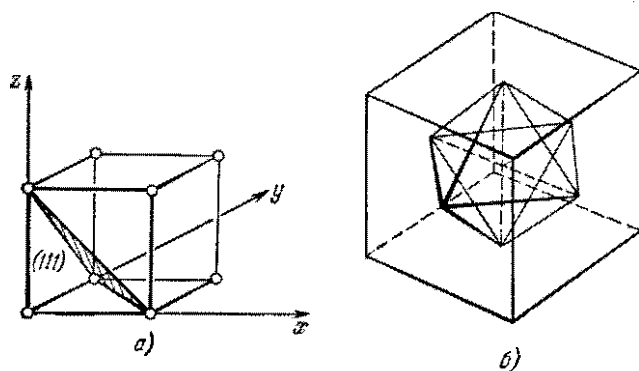


Рис. 28.

Диагональная плоскость куба (рис. 28, а) отсекает одинаковые отрезки на всех трех осях, так что она имеет индексы  $(111)$ . Такого рода плоскости называют плоскостями *октаэдра* — по названию образуемого ими правильного восьмигранника с треугольными гранями (октаэдр, изображенный на рис. 28, б, получается соединениями между собой центров шести граней куба).

## § 49. Естественная огранка кристалла

Плоскости, ограничивающие естественный кристалл, всегда проходят через атомы его решетки. Поэтому они являются кристаллическими плоскостями. Направления различных граней кристалла и образуемые ими друг с другом углы связаны со структурой его решетки и потому являются характерными свойствами каждого данного вещества.

Рассмотрим какие-либо две грани кристалла, имеющие индексы  $(lmn)$  и  $(l'm'n')$ . Обозначим посредством  $A, B, C$  и  $A', B', C'$  длины отрезков, отсекаемых этими плоскостями на осях координат. Согласно сказанному в § 48 отношения этих длин (измеренных в обычных единицах длины) равны

$$A:B:C = \frac{a}{l} : \frac{b}{m} : \frac{c}{n}, \quad A':B':C' = \frac{a}{l'} : \frac{b}{m'} : \frac{c}{n'}.$$

Разделив первое из этих соотношений на второе, получим

$$\frac{A}{A'} : \frac{B}{B'} : \frac{C}{C'} = \frac{l'}{l} : \frac{m'}{m} : \frac{n'}{n}.$$

Путем умножения на общее наименьшее кратное чисел  $l, m, n$  правая сторона этого соотношения приводится к отношению некоторых трех целых чисел.

Мы видим таким образом, что отношение между отрезками, отсекаемыми на осях какой-либо гранью кристалла, выраженными в отсекаемых другой гранью отрезках, как единицах длины, всегда является отношением трех целых чисел. Это правило называется *законом рациональности граней*.

Поверхности граней ионных кристаллов должны обязательно содержать ионы разных знаков. Кристаллические плоскости, содержащие ионы одного знака, не могут быть гранями кристалла. Это обстоятельство позволяет объяснить в ряде случаев некоторые особенности кристаллизации различных веществ.

Рассмотрим, например, кристалл  $\text{NaCl}$ , решетка которого была изображена на рис. 24. На рисунке видно расположение ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  в плоскостях  $(100)$  и  $(111)$  этой решетки. Мы видим, что плоскость  $(111)$  (диагональная плоскость, намеченная на рис. 24 пунктиром) проходит через ионы одного сорта; поэтому эта плоскость не может быть гранью кристалла и, следовательно, каменная соль не

может кристаллизоваться в виде октаэдров. Плоскость же (001) (грань куба на рис. 24) усеяна чередующимися в обоих направлениях ионами разных знаков; поэтому NaCl может кристаллизоваться в виде кубиков.

Напротив, в решетке CsCl (рис. 25) плоскости (100) содержат в себе ионы одного знака; поэтому это вещество не может кристаллизоваться в виде кубиков.

Характер внешней огранки кристаллов, как и всякое их макроскопическое свойство, связан с кристаллическим классом. Поэтому изучение формы естественных кристаллов дает, в принципе, возможность установления класса его симметрии. На практике это может затрудняться неправильностями формы, связанными с теми или иными случайными условиями, в которых происходило выращивание кристалла. Дополнительные указания в этом направлении может дать искусственное образование новых поверхностей путем травления — воздействия на грань кристалла каким-либо растворителем.



## ТЕПЛОТА

## § 50. Температура

Во всех существующих в природе телах происходит постоянное движение составляющих эти тела частиц. Это движение универсально: движутся молекулы, движутся атомы внутри молекулы. Его характерной чертой является беспорядочность, которой оно всегда обладает в той или иной степени.

Об этом движении говорят как о *тепловом движении*. В нем заключена природа теплоты и тепловых явлений.

Хотя обычно, говоря о тепловом движении, имеют в виду движение, происходящее в атомных (или, как говорят в этой связи, микроскопических) масштабах, но ему подвержены также и частицы больших, макроскопических, масштабов. Хорошо известным примером этого рода является так называемое *броуновское движение* — хаотическое движение взвешенных в жидкости мелких пылиннок, которое можно наблюдать через микроскоп.

Если привести в соприкосновение два тела, то атомы этих тел, сталкиваясь между собой, будут передавать друг другу энергию. Таким образом, при соприкосновении двух тел энергия переходит от одного тела к другому; тело, которое при этом теряет энергию, называют более нагретым, а тело, к которому энергия переходит, — менее нагретым. Такой переход энергии продолжается до тех пор, пока не установится некоторое определенное состояние — состояние *теплового равновесия*.

Для характеристики степени нагретости тел служит понятие *температуры*. Количественное определение этой величины можно было бы, в принципе, дать путем использования любого зависящего от степени нагретости свойства тел. Можно было бы, например, определить шкалу темпера-

туры просто объемом ртутного столбика, находящегося в тепловом равновесии с данным телом. Ясно, однако, что такая температурная шкала, будучи полностью произвольной, не может иметь никакого сколько-нибудь глубокого физического смысла; определенная таким образом температура была бы крайне неудобной при количественном описании любых других тепловых явлений. Необходимо, следовательно, прежде всего установить температурную шкалу, обладающую физическим смыслом, а не связанную со случайным характером того или иного вещества, скажем ртути и стекла, из которого сделан заключающий ртуть сосуд.

В физике в качестве температурной шкалы пользуются так называемой *термодинамической* или *абсолютной шкалой*, глубоко связанной с наиболее общими тепловыми свойствами всех тел. Ее точное определение не может быть дано здесь, так как оно требовало бы выходящего за рамки этой книги теоретического анализа тепловых явлений. Вместо этого мы охарактеризуем эту шкалу по некоторым ее «вторичным» свойствам.

Ясно, что физическое определение температуры должно основываться на такой физической величине, характеризующей состояние тела, которая была бы автоматически одинаковой у любых двух тел, находящихся в тепловом равновесии друг с другом. Оказывается, что этим замечательным свойством обладает средняя кинетическая энергия поступательного движения частиц (молекул или атомов) тела. Если эти средние значения энергии для частиц двух тел одинаковы, то хотя при соприкосновении этих тел отдельные их частицы и будут обмениваться в ту или другую сторону энергией, но никакого суммарного перехода энергии из одного тела в другое происходить не будет.

По этой причине средняя кинетическая энергия поступательного движения частиц внутри тела и может быть выбрана в качестве мерила температуры. Принято определять температуру  $T$  как  $\frac{2}{3}$  от этой энергии

$$T = \frac{2}{3} \frac{\overline{mv^2}}{2} = \frac{1}{3} \overline{mv^2}.$$

Здесь  $m$  — масса,  $v$  — скорость частицы, а черта над выражением означает, что должно быть взято его среднее

значение (среднее значение можно понимать как среднее по значениям энергии различных частиц тела в один и тот же момент времени либо как среднее по значениям энергии одной и той же частицы в различные моменты времени — оба эти определения совершенно эквивалентны).

Согласно данному определению температура имеет размерность энергии, а потому может измеряться в тех же единицах, что и энергия, например в эргах. Как единица измерения температуры, однако, эрг оказывается крайне неудобным прежде всего потому, что энергия теплового движения частиц фактически ничтожна по сравнению с эргом. Кроме того, разумеется, непосредственное измерение температуры как энергии частиц было бы практически вообще очень затруднительным.

По этим причинам в физике пользуются практически удобной условной единицей измерения температуры — *градусом*. Градус определяется как одна сотая часть разности между температурами кипения и замерзания чистой воды при атмосферном давлении.

Переводной коэффициент, определяющий, какая часть эрга содержится в одном градусе, называется *постоянной Больцмана* и обозначается обычно буквой  $k$ ; он равен

$$k = 1,38 \cdot 10^{-16} \frac{\text{эрг}}{\text{град}}.$$

Мы видим, что градус действительно очень мал по сравнению с эргом. Для характеристики величины градуса укажем еще, чему равна соответствующая одному градусу суммарная кинетическая энергия частиц в одной грамм-молекуле вещества; она получается умножением  $k$  на число Авогадро  $N_0$ :

$$kN_0 = 1,38 \cdot 10^{-16} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ эрг} = 8,31 \text{ дж}.$$

Укажем также, чему равен переводной коэффициент между градусом и электрон-вольт — единицей энергии, которой обычно пользуются в физике атомных явлений:

$$1 \text{ эв} = 1,60 \cdot 10^{-12} \text{ эрг} = \frac{1,60 \cdot 10^{-12}}{1,38 \cdot 10^{-16}} \text{ град} = 11\,600 \text{ град}.$$

В дальнейшем мы будем всегда обозначать буквой  $T$  температуру, измеренную в градусах. Измеренная же в эргах, температура будет тогда равна  $kT$ , так что

написанное выше ее определение надо переписать в виде

$$kT = \frac{1}{3} \overline{mv^2}.$$

Поскольку кинетическая энергия есть величина положительная, то положительна и температура  $T$ . Подчеркнем, однако, что положительность температуры не следует рассматривать как какой-то закон природы: это просто следствие самого определения температуры.

Как мы уже упоминали, определенная таким образом шкала температуры называется абсолютной. Нулем температуры в этой шкале является температура, при которой тепловое движение вовсе прекращается. Шкалу абсолютной температуры, отсчитываемую от этого, как говорят, *абсолютного нуля*, называют также *шкалой Кельвина*, а градусы этой шкалы обозначают  $^{\circ}\text{K}$ .

Наряду со шкалой Кельвина на практике широко пользуются также и другой шкалой, в которой температуру отсчитывают от точки замерзания воды, условно приписывая этой точке равную нулю температуру. Такую шкалу называют *шкалой Цельсия*, а градусы этой шкалы обозначают  $^{\circ}\text{C}$ .

Для перевода температуры из одной шкалы в другую необходимо знать, чему равна абсолютная температура точки замерзания воды. По современным измерениям эта температура равна  $273,15^{\circ}\text{K}$ . Другими словами, по шкале Цельсия абсолютный нуль лежит при температуре  $-273,15^{\circ}\text{C}$ .

В дальнейшем мы будем всегда обозначать буквой  $T$  абсолютную температуру, а температуру по шкале Цельсия, если она понадобится, буквой  $t$ . Очевидно, что  $T = t + 273,15^{\circ}$ .

Часто говорят, что тот или иной эксперимент произведен при комнатной температуре, подразумевая температуру  $20^{\circ}\text{C}$  (т. е.  $\approx 293^{\circ}\text{K}$ ). Полезно заметить, что эта температура, будучи измерена в электрон-вольтах, соответствует примерно  $1/40$  эв.

Для характеристики скорости теплового движения частиц можно воспользоваться квадратным корнем из входящей в определение температуры величины  $\overline{v^2}$ ; его обычно называют просто *тепловой скоростью* и обозначают через  $v_T$ :

$$v_T = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}.$$

Эта формула, в зависимости от того, какую в нее подставить массу, определяет тепловую скорость как атома или молекулы, так и броуновской частицы. При применении к молекулам удобно придать формуле несколько иной вид, умножив и разделив выражение под знаком корня на число Авогадро и заметив, что произведение  $mN_0$  есть молекулярный вес вещества  $\mu$ :

$$v_T = \sqrt{\frac{3N_0 kT}{\mu}} = 15,8 \cdot 10^3 \sqrt{\frac{T}{\mu}} \frac{\text{см}}{\text{сек}}.$$

Так, тепловая скорость молекул водорода ( $\text{H}_2$ ,  $\mu=2$ ) при комнатной температуре равна  $1,9 \cdot 10^5 \frac{\text{см}}{\text{сек}}$ , т. е. около  $2 \frac{\text{км}}{\text{сек}}$ .

Мы видим, что тепловая скорость пропорциональна квадратному корню из температуры и обратно пропорциональна корню из массы частицы. Последнее обстоятельство и является причиной того, что тепловое движение, очень интенсивное для молекул тела, еще заметно для микроскопически малых частиц, совершающих броуновское движение, и совершенно незаметно для массивных тел.

Вернемся снова к данному выше определению температуры. Необходимо подчеркнуть, что это определение основано на классической механике. Выражаемая им количественная связь между температурой и энергией теплового движения частиц справедлива лишь постольку, поскольку это движение может быть описано классической механикой. Оказывается, что по мере того, как с понижением температуры уменьшается энергия частиц, условия применимости классической механики рано или поздно нарушаются и классическая механика должна быть заменена квантовой. Это происходит тем раньше, чем меньше масса частицы и чем в большей степени ее движение ограничено действующими на нее силами. Так, свое поступательное движение молекулы газа совершают практически как свободные частицы, и это движение может всегда рассматриваться классически. Движение же атомов внутри молекул имеет характер малых колебаний в «потенциальной яме» вокруг определенных положений равновесия; неприменимость классической механики к этому движению наступает уже очень рано (мы вернемся еще к этому вопросу в §§ 57, 58).

Мы упомянули выше, что при температуре абсолютного нуля тепловое движение прекращается. Это утверждение,

однако, отнюдь не означает, что прекращается всякое вообще движение частиц внутри тела. Согласно квантовой механике движение частиц никогда не прекращается полностью. Даже при абсолютном нуле должно сохраниться некоторое колебательное движение атомов внутри молекул, или колебания атомов вокруг узлов кристаллической решетки твердого тела. Это движение — его называют *нулевыми колебаниями* — представляет собой квантовое явление. Энергия этого движения является характерной величиной для «квантовости» того или иного объекта. Сравнение энергии теплового движения частиц с энергией их «нулевого» движения может служить критерием применимости классической механики; последняя пригодна для описания теплового движения частиц, если его энергия достаточно велика по сравнению с «нулевой энергией».

Наиболее ярким примером «нулевого движения», полностью сохраняющегося и при абсолютном нуле, является движение наиболее легких частиц — электронов — в атомах. Внутриатомное движение электронов всегда имеет чисто квантовый характер. Благодаря его сравнительно большой энергии температура тела лишь в крайне незначительной степени влияет на него. Лишь при очень высоких температурах, достигающих многих тысяч градусов, тепловое движение атомов существенно сказывается на их электронных оболочках.

## § 51. Давление

Благодаря тепловому движению своих частиц газ (или жидкость) оказывает давление на стенки заключающего его сосуда. Молекулы газа, сталкиваясь со стенками сосуда, передают им некоторый импульс, изменение же импульса тела (за 1 сек) определяет действующую на него силу.

Если отнести силу, действующую со стороны газа (или жидкости), к единице поверхности стенки, то мы получим величину *давления*, оказываемого на стенку сосуда.

Мы будем обозначать давление буквой  $p$ . Размерность давления есть размерность силы, деленной на размерность площади. Ее можно представить в различных видах

$$[p] = \frac{\text{дин}}{\text{см}^2} = \frac{\text{эрг}}{\text{см}^3} = \frac{\text{г}}{\text{см} \cdot \text{сек}^2}.$$

Обратим, в частности, внимание на то, что размерность давления совпадает с размерностью энергии, отнесенной к единице объема.

Единица измерения давления в системе СГС есть  $1 \frac{\text{дин}}{\text{см}^2}$  — сила в 1 дин действует на площадь в  $1 \text{ см}^2$ . Эта единица, однако, очень мала; в  $10^6$  раз бóльшую единицу называют баром,

$$1 \text{ бар} = 10^6 \frac{\text{дин}}{\text{см}^2} = 10 \frac{\text{н}}{\text{м}^2}.$$

Давление, при котором на площадь в  $1 \text{ см}^2$  действует сила в 1 кг, называется технической атмосферой (*ат*):

$$1 \text{ ат} = 1 \frac{\text{кг}}{\text{см}^2} = 0,981 \text{ бар}.$$

В отличие от этого определения *нормальной атмосферой* (*атм*) называют давление столба ртути высотой 760 мм (при определенной плотности ртути и стандартном значении ускорения силы тяжести); эта единица равна

$$1 \text{ атм} = 1,013 \text{ бар} = 1,033 \text{ ат}.$$

Укажем также, что давление, соответствующее 1 мм ртутного столба, равно

$$1 \text{ мм рт. ст.} = 1,333 \cdot 10^{-3} \text{ бар}.$$

Свойства тел, рассматриваемых в целом, не вдаваясь в детали их молекулярной структуры (с которой эти свойства в действительности связаны), называют *макроскопическими* свойствами. Температура и давление являются важнейшими величинами, характеризующими макроскопическое состояние тела. К числу этих величин относится также и объем тела (мы будем обозначать его буквой  $V$ ). Однако эти три величины не являются независимыми. Если, например, некоторое количество газа заключено в сосуде определенного объема и газ имеет определенную температуру, то он будет автоматически находиться под определенным давлением; изменив объем или температуру, мы тем самым изменим и давление газа.

Таким образом, из трех величин  $p$ ,  $V$ ,  $T$  лишь две могут быть заданы произвольно, а третья определится как функция первых двух. Можно сказать, что тепловые свойства

тела полностью определяются заданием каких-либо двух из этих величин.

Функциональная зависимость, связывающая друг с другом давление, объем и температуру тела, называется *уравнением состояния* данного тела и является одним из важнейших соотношений, характеризующих его тепловые свойства.

Установить теоретически вид этой функциональной зависимости можно лишь в случае самых простых тел (см. § 53). Поэтому на практике приходится прибегать к экспериментальным измерениям, результаты которых можно изобразить графически. Поскольку речь идет о взаимной зависимости трех величин, то наиболее полно она изобразилась бы некоторой поверхностью в трехмерной системе координат, на осях которой откладывались бы величины  $p$ ,  $V$ ,  $T$ . Поскольку, однако, пространственное построение на практике неудобно, ограничиваются обычно построением плоских графиков, изображая на них семейства кривых, представляющих собой сечения поверхности рядом плоскостей, параллельных той или иной координатной плоскости. Так, пересекая поверхность плоскостями, параллельными координатной плоскости  $p$ ,  $V$  (т. е. перпендикулярными оси  $T$ ), мы получим семейство кривых, изображающих зависимость давления от объема тела при различных заданных значениях температуры; такие кривые называются *изотермами*. Аналогичным образом можно построить семейство *изобар* — кривых, изображающих зависимость  $V$  от  $T$  при заданных значениях  $p$ , и семейство *изохор* — кривых зависимости  $p$  от  $T$  при заданных значениях  $V$ .

Мы уже упоминали в § 50, что обмен энергией между соприкасающимися телами продолжается до установления теплового равновесия, при котором температуры обоих тел становятся одинаковыми. Вообще состоянием *теплового равновесия* системы тел называют такое состояние, при котором в системе не происходит никаких самопроизвольных тепловых процессов и все части системы покоятся друг относительно друга, не совершая никакого, как говорят, макроскопического движения (в отличие от микроскопического теплового движения частиц внутри тел). Мы можем теперь прибавить, что в состоянии равновесия должны быть одинаковыми не только температуры всех соприкасающихся



тел, но и их давления, — в противном случае на тела действовали бы отличные от нуля полные силы и они пришли бы в движение.

В обычных условиях давление тел положительно, т. е. направлено так, как если бы тело стремилось расшириться. Это, однако, не обязательно, и тело может находиться также и в состояниях с отрицательными давлениями: в таких состояниях тело как бы «растянуто» и потому стремится сжаться. «Растянутые» состояния жидкости можно осуществить, запаивая тщательно очищенную нагретую жидкость в толстостенном капилляре. При остывании капилляра, стенки которого сжимаются медленнее жидкости, последняя должна была бы занять лишь часть объема капилляра. Прилипая к стенкам, жидкость оказывается, однако, «растянутой» по всему объему капилляра. В другом методе жидкость помещается в открытый с обеих сторон стеклянный капилляр, который подвергается быстрому вращению вокруг своей середины. Растягиваемая центробежными силами жидкость при достижении определенной скорости вращения, в конце концов, «разрывается» и выбрасывается из капилляра. Этими методами удается достигнуть значительных отрицательных давлений: у воды (при комнатной температуре) до 280 *атм*, у спирта — до 40 *атм*, у бензола — до 160 *атм* и т. д. Можно сказать, что эти значения характеризуют «прочность» жидкости на разрыв.

## § 52. Агрегатные состояния вещества

Для наиболее общей характеристики тепловых свойств тел пользуются понятием *агрегатных состояний* — газообразного, жидкого и твердого.

Благодаря большой разреженности вещества в газообразном состоянии его молекулы находятся сравнительно далеко друг от друга: на расстояниях, больших по сравнению с их собственными размерами. Поэтому взаимодействие между молекулами газа играет второстепенную роль; большую часть времени молекулы движутся как свободные, лишь сравнительно редко испытывая столкновения друг с другом. В жидкостях же молекулы сближены на расстояния, сравнимые с их собственными размерами, так что все они находятся в постоянном сильном взаимодействии и их теп-

ловое движение имеет весьма сложный, запутанный характер.

В обычных условиях жидкости и газы настолько отличаются друг от друга по своей плотности, что различить их не представляет никакой трудности. Тем не менее различие между этими двумя состояниями вещества в действительности не принципиальное, а лишь количественное — в количественной величине плотности и связанной с этим разницей в интенсивности взаимодействия молекул. Отсутствие принципиального отличия между ними в особенности ясно проявляется в том, что переход между состояниями, которые мы называем жидким и газообразным, может быть, в принципе, произведен вполне непрерывным образом, так что мы ни в какой момент не смогли бы указать, где кончилось одно состояние и началось другое (об этом будет подробнее идти речь в § 69).

Количественный характер имеет также и различие между жидкостями и так называемыми *аморфными* (не кристаллическими) *твердыми телами*; к последним относятся стекло, различные смолы (например, канифоль) и т. п. И здесь отсутствие принципиальной разницы ясно проявляется в возможности непрерывного перехода из одного состояния в другое. В этом случае такой переход осуществляется путем простого нагревания. Так, твердое стекло при нагревании постепенно размягчается, становясь, в конце концов, вполне жидким; этот процесс совершенно непрерывен и в нем не существует никакого определенного «момента перехода». По своей плотности аморфное тело отличается от получающейся из него жидкости лишь незначительно. Основным количественным различием между ними является разница в величине их вязкости, т. е. в их «текучести» (мы вернемся к этому вопросу в § 118).

Общим свойством газов, жидкостей и аморфных твердых тел является беспорядочность распределения молекул в них. Эта беспорядочность обуславливает собой изотропию этих тел — одинаковость их свойств по всем направлениям. Свойство изотропии принципиально отличает эти тела от анизотропных *кристаллических твердых тел*, в которых атомы расположены упорядоченным образом.

Тепловое движение атомов в твердых телах представляет собой малые колебания вокруг определенных положений

равновесия. В кристаллах этими положениями являются узлы кристаллической решетки (в этом смысле мы выражались в предыдущей главе не вполне точно, говоря об узлах просто как о точках нахождения атомных ядер, а не как о точках, вокруг которых они совершают колебания). Хотя тепловое движение в твердых телах и более «упорядоченно», чем в газах или жидкостях (атомы не уходят далеко от узлов), но и оно хаотично в том смысле, что амплитуды и фазы различных атомов различны и никак между собой не связаны.

Почти все твердые тела являются кристаллическими. Однако они лишь редко представляют собой отдельные, регулярные по всему своему объему, кристаллы, или, как их называют, *монокристаллы*; такие кристаллы образуются лишь в особых условиях их роста.

Обычно кристаллические твердые тела существуют в виде *поликристаллов*; таковы, например, все металлы. Эти тела представляют собой совокупность огромного числа отдельных мелких кристалликов — их называют *кристаллитами* или *зернами*, — часто микроскопических размеров; так, размеры кристаллитов в металлах обычно порядка величины  $10^{-5}$ — $10^{-3}$  см (и существенно зависят от способа получения и обработки металла).

Взаимное расположение и ориентация отдельных кристаллитов в поликристаллическом веществе обычно вполне беспорядочны. Ввиду этого такое вещество, рассматриваемое в масштабах, больших по сравнению с размерами кристаллитов, оказывается изотропным. Как ясно из сказанного, эта изотропия поликристаллических тел имеет лишь вторичный характер, в противоположность анизотропии их истинной, молекулярной природы, проявляющейся в анизотропии отдельных кристаллитов.

Под влиянием той или иной обработки или применяя специальные методы выращивания, можно получить поликристаллический материал, в котором кристаллиты имеют некоторую преимущественную кристаллографическую ориентацию. В таких случаях говорят о наличии *текстуры*. Так, в металлах текстура может возникнуть в результате их деформирования при различных способах холодной обработки. Свойства таких материалов обнаруживают, естественно, анизотропию.

## § 53. Идеальный газ

Наиболее простыми тепловыми свойствами обладает газ, который настолько разрежен, что взаимодействие между его молекулами практически не играет никакой роли. Такой газ, в котором можно пренебречь взаимодействием между молекулами, называется *идеальным газом*.

Не следует, однако, думать, что взаимодействие между молекулами идеального газа вовсе отсутствует. Напротив, его молекулы сталкиваются друг с другом и эти столкновения существенны для самого факта установления определенных тепловых свойств газа. Но столкновения происходят настолько редко, что большую часть времени молекулы газа движутся как свободные частицы.

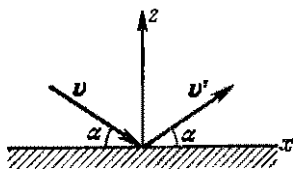


Рис. 1.

Выведем уравнение состояния идеального газа, т. е. зависимость между его давлением, объемом и температурой. Представим себе для этого, что газ заключен в сосуд, имеющий форму прямоугольного параллелепипеда, и будем считать, что его стенки являются «идеально отражающими»: они отражают сталкивающиеся с ними молекулы под теми же углами, под которыми молекулы падают на стенку, без изменения величины их скорости. (На рис. 1  $v$  и  $v'$  — скорости молекулы до и после столкновения; они имеют одинаковую величину и образуют одинаковый угол  $\alpha$  со стенкой.) Эти предположения делаются для простоты; ясно, что внутренние свойства газа как такового не могут в действительности зависеть ни от формы сосуда, ни от свойств его стенок.

Определим давление газа на одну из граней параллелепипеда. Для этого надо определить импульс, передаваемый этой грани за 1 секунду сталкивающимися с ней молекулами. Так как при столкновении меняется только перпендикулярная поверхности стенки составляющая скорости  $v_z$ , причем это изменение сводится только к изменению ее знака, то импульс, передаваемый при одном столкновении, равен  $mv_z - (-mv_z) = 2mv_z$ , где  $m$  — масса молекулы. Двигаясь как свободная, молекула проходит расстояние между

противоположными стенками (обозначим его  $h$ ) за время  $h/v_z$ , так что она вернется обратно к первой стенке по истечении времени  $2h/v_z$ . Всего, следовательно, за 1 сек каждая молекула сталкивается с данной стенкой  $v_z/2h$  раз и передает ей при этом импульс, равный  $2mv_z \frac{v_z}{2h} = mv_z^2/h$ . Полная сила  $F_z$ , действующая на стенку, есть импульс, получаемый ею в 1 сек от всех молекул газа,

$$F_z = \frac{1}{h} \sum mv_z^2,$$

где знак  $\Sigma$  означает суммирование по всем молекулам.

Если число молекул в сосуде равно  $N$ , то стоящую здесь сумму можно написать в виде произведения  $N$  на среднее значение  $\overline{mv_z^2}$ . Но так как все направления по отношению к самому газу совершенно равноценны, то  $\overline{mv_x^2} = \overline{mv_y^2} = \overline{mv_z^2}$  и, поскольку  $v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 = v^2$ , то

$$\overline{mv_z^2} = \frac{1}{3} \overline{mv^2}.$$

Таким образом,

$$F_z = \frac{1}{h} \frac{N}{3} \overline{mv^2}.$$

Заменяя здесь  $F_z$  на  $pS$ , где  $p$  — давление газа и  $S$  — площадь грани, и замечая, что  $hS$  представляет собой объем  $V$  параллелепипеда, получим

$$pV = \frac{1}{3} N \overline{mv^2} = \frac{2}{3} N \frac{\overline{mv^2}}{2}.$$

Но по определению температуры среднее значение кинетической энергии молекулы равно  $\frac{3}{2} kT$ ; поэтому окончательно получим следующее *уравнение состояния идеального газа*:

$$pV = NkT.$$

Это уравнение имеет универсальный характер — в него не входят никакие величины, которые зависели бы от природы газа. Это обстоятельство является естественным результатом пренебрежения взаимодействием между молекулами, лишаящего газ его «индивидуальности».

Если взять два различных идеальных газа, находящихся в одинаковых объемах при одинаковых давлении и темпера-

туре, то количества молекул в обоих газах будут одинаковыми. Это так называемый *закон Авогадро*. В частности, в кубическом сантиметре любого идеального газа при нормальных условиях, т. е. при температуре  $0^\circ \text{C}$  и давлении  $1 \text{ атм}$ , содержится

$$L = \frac{pV}{kT} = \frac{1,013 \cdot 10^6 \cdot 1}{1,38 \cdot 10^{-16} \cdot 273} = 2,7 \cdot 10^{19} \text{ молекул}$$

(это число иногда называют *числом Лошмидта*).

Число молекул  $N$  в газе можно записать как  $N = \nu N_0$ , где  $\nu$  — число грамм-молекул (молей) газа, а  $N_0$  — число Авогадро. Тогда уравнение состояния представится в виде

$$pV = \nu RT,$$

где  $R = kN_0$  — так называемая *газовая постоянная*. В частности, для одного моля газа имеем

$$pV = RT.$$

Перемножив значения  $k$  и  $N_0$ , найдем, что

$$R = 8,314 \cdot 10^7 \frac{\text{эрг}}{\text{град} \cdot \text{моль}} = 8,314 \frac{\text{дж}}{\text{град} \cdot \text{моль}}$$

(если в качестве единицы энергии используется калория, то  $R$  с большой точностью равно  $2 \frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot \text{град}}$ ); слово *моль* в символе размерности означает 1 грамм-молекулу.

Если давление газа измеряется в атмосферах, а объем — в литрах, то

$$R = 0,082 \frac{\text{л} \cdot \text{атм}}{\text{град} \cdot \text{моль}}.$$

Пользуясь этим значением, легко определить объем грамм-молекулы газа при давлении  $1 \text{ атм}$  и температуре  $0^\circ \text{C}$ :

$$V = \frac{RT}{p} = \frac{0,082 \cdot 273}{1} = 22,4 \text{ л.}$$

При постоянной температуре произведение объема и давления определенного количества газа является постоянной величиной

$$pV = \text{const} \quad \text{при} \quad T = \text{const.}$$

Это — известный *закон Бойля — Мариотта*.

Из уравнения состояния идеального газа следует также, что если некоторое количество газа находится при

постоянном давлении, то его объем пропорционален абсолютной температуре газа:

$$\frac{V}{V_0} = \frac{T}{T_0} \quad \text{при} \quad p = \text{const},$$

где  $V$  и  $V_0$  — значения объема газа при температурах  $T$  и  $T_0$ . Аналогичным образом

$$\frac{p}{p_0} = \frac{T}{T_0} \quad \text{при} \quad V = \text{const}.$$

Эти важные соотношения показывают, что абсолютная шкала температур может быть построена без измерения скоростей и энергий молекул, путем использования свойств идеальных газов.

Если  $T_0$  — температура замерзания воды и вместо абсолютной температуры газа  $T$  ввести температуру  $t$  по шкале Цельсия ( $T = 273 + t$ ), то написанное соотношение между объемом и температурой газа примет вид

$$V = V_0 \left( 1 + \frac{t}{273} \right) \quad \text{при} \quad p = \text{const}.$$

Это — известный закон Гей-Люссака, согласно которому при нагревании на  $1^\circ$  объем газа увеличивается на  $1/273$  часть своего объема при  $0^\circ \text{C}$ .

При выводе уравнения состояния идеального газа мы не пользовались тем, что все его молекулы одинаковы. Поэтому это уравнение годится и в том случае, когда газ представляет собой смесь различных идеальных газов, — снова естественный результат пренебрежения взаимодействием молекул. При этом нужно только под  $N$  понимать общее число молекул газа, т. е. сумму чисел молекул разных сортов:  $N = N_1 + N_2 + \dots$ , где  $N_i$  — число молекул  $i$ -го сорта. Переписав уравнение состояния газа в виде

$$pV = N_1 kT + N_2 kT + \dots$$

и замечая, что если бы весь объем занимали только молекулы  $i$ -го сорта, то давление  $p_i$  удовлетворяло бы соотношению  $p_i V = N_i kT$ , мы приходим к выводу, что

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

т. е. давление смеси газов равно сумме тех давлений, которые производили бы отдельные газы этой смеси, занимая весь объем (закон Дальтона). Давления  $p_1, p_2, \dots$  называются *парциальными давлениями* соответствующих газов.

## § 54. Идеальный газ во внешнем поле

Рассмотрим идеальный газ, находящийся в каком-либо силовом поле, например в поле тяжести. Так как на молекулы газа в этом случае действуют внешние силы, то давление газа не будет всюду одинаковым, а будет меняться от точки к точке.

Рассмотрим для простоты случай, когда силы поля имеют неизменное направление, которое мы выберем в качестве оси  $z$ . Возьмем две площадки величиной в  $1 \text{ см}^2$ , ориентированные перпендикулярно оси  $z$  и находящиеся друг от друга на расстоянии  $dz$ . Если давления газа на обеих площадках равны  $p$  и  $p+dp$ , то разность давлений должна, очевидно, равняться суммарной силе, действующей на частицы газа, заключенные в объеме параллелепипеда с основанием в  $1 \text{ см}^2$  и высотой  $dz$ . Эта сила равна  $Fndz$ , где  $n$  — плотность молекул (т. е. их число в единице объема), а  $F$  — сила, действующая на одну молекулу в точке с координатой  $z$ . Поэтому

$$dp = nF dz.$$

Сила  $F$  связана с потенциальной энергией молекулы  $U(z)$  соотношением  $F = -\frac{dU}{dz}$ , так что

$$dp = -n dz \frac{dU}{dz} = -n dU.$$

Так как газ предполагается идеальным, то  $pV = NkT$ . Замечая, что  $N/V = n$ , можно переписать это уравнение в виде  $p = nkT$ . Будем предполагать, что температура газа в различных точках одинакова. Тогда

$$dp = kT dn.$$

Приравняв это выражение полученному выше выражению  $dp = -n dU$ , найдем

$$\frac{dn}{n} = d(\ln n) = -\frac{dU}{kT}.$$

Отсюда

$$\ln n = -\frac{U}{kT} + \text{const},$$

и окончательно

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



Здесь  $n_0$  — постоянная, представляющая собой, очевидно, плотность молекул в точке, где  $U=0$ .

Полученная формула, связывающая изменение плотности газа с потенциальной энергией его молекул, называется *формулой Больцмана*. Давление отличается от плотности постоянным множителем  $kT$ , поэтому такое же уравнение справедливо и для давления

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

В случае поля тяжести вблизи земной поверхности потенциальная энергия молекулы на высоте  $z$  равна  $U = mgz$ , где  $m$  — масса молекулы. Поэтому, если считать температуру газа не зависящей от высоты, то давление  $p$  на высоте  $z$  будет связано с давлением  $p_0$  на поверхности Земли соотношением

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

Эту формулу называют *барометрической формулой*. Ее удобнее представить в виде

$$p = p_0 e^{-\mu gz/RT},$$

где  $\mu$  — молекулярный вес газа,  $R$  — газовая постоянная.

Эту формулу можно применять и в случае смеси газов. Поскольку молекулы идеальных газов практически не взаимодействуют друг с другом, каждый газ можно рассматривать отдельно, т. е. аналогичная формула применима к парциальному давлению каждого из них.

Чем больше молекулярный вес газа, тем быстрее его давление убывает с высотой. Поэтому атмосфера по мере увеличения высоты все более обогащается легкими газами; кислород, например, убывает в атмосфере быстрее, чем азот.

Следует, однако, иметь в виду, что применимость барометрической формулы к реальной атмосфере весьма ограничена, поскольку атмосфера в действительности не находится в тепловом равновесии и ее температура меняется с высотой.

Из формулы Больцмана можно сделать интересное заключение, если попытаться применить ее к атмосфере на любых расстояниях от Земли. На очень больших расстояниях от земной поверхности под  $U$  нужно понимать не  $mgz$ , а точное значение потенциальной энергии частицы

$$U = -G \frac{Mm}{r},$$

где  $G$  — гравитационная постоянная,  $M$  — масса Земли и  $r$  — расстояние от центра Земли (см. § 22). Подстановка этой энергии в формулу Больцмана дает следующее выражение для плотности газа:

$$n = n_{\infty} e^{GMm/kTr},$$

где мы обозначили теперь плотность газа в месте, где  $U=0$  (т. е. на бесконечном расстоянии от Земли) через  $n_{\infty}$ . Положив здесь  $r$  равным радиусу Земли  $R$ , найдем соотношение между плотностью атмосферы на поверхности Земли  $n_0$  и на бесконечности  $n_{\infty}$ :

$$n_{\infty} = n_0 e^{-GMm/RkT}.$$

Согласно этой формуле плотность атмосферы на бесконечно большом расстоянии от Земли должна была бы быть отлична от нуля. Такой вывод, однако, абсурден, так как атмосфера имеет земное происхождение, и конечное количество газа не может быть распределено по бесконечному объему с нигде не исчезающей плотностью. Мы пришли к этому выводу потому, что молчаливо предполагали атмосферу находящейся в состоянии теплового равновесия, что не соответствует действительности. Но этот результат показывает, что гравитационное поле вообще не может удерживать газ в состоянии равновесия, а потому атмосфера должна непрерывно рассеиваться в пространстве. В случае Земли это рассеяние чрезвычайно медленно, и за все время своего существования Земля не потеряла сколько-нибудь заметной доли своей атмосферы. Но, например, в случае Луны с ее гораздо более слабым полем тяготения потеря атмосферы происходила гораздо быстрее, и в результате Луна в настоящее время атмосферы уже не имеет.

## § 55. Распределение Максвелла

Тепловая скорость  $v_T$  представляет собой некоторую среднюю характеристику теплового движения частиц. В действительности различные молекулы движутся с различными скоростями и можно поставить вопрос о распределении молекул по скоростям: сколько (в среднем) из имеющихся в теле молекул обладает теми или иными скоростями?

Решим этот вопрос для идеального газа, находящегося в состоянии теплового равновесия. Для этого рассмотрим

столб газа, находящийся в однородном поле тяжести. Будем сначала интересоваться распределением молекул по значениям лишь одной (вертикальной) компоненты скорости,  $v_z$ . Обозначим посредством

$$nf(v_z) dv_z$$

число молекул в  $1 \text{ см}^3$  газа, у которых значение этой компоненты лежит в бесконечно малом интервале между некоторым  $v_z$  и  $v_z + dv_z$ . Здесь  $n$  — полное число молекул в данном объеме, так что функция  $f(v_z)$  определяет долю числа молекул с тем или иным значением  $v_z$ .

Рассмотрим молекулы со скоростями в интервале  $dv_z$ , находящиеся в бесконечно тонком (толщины  $dz$ ) слое газа на высоте  $z$ . Объем этого слоя совпадает с  $dz$  (если площадь сечения столба газа  $1 \text{ см}^2$ ), поэтому число рассматриваемых молекул равно

$$n(z) f(v_z) dv_z dz,$$

где  $n(z)$  — плотность газа на высоте  $z$ . Двигаясь как свободные (столкновениями в идеальном газе можно здесь пренебречь), эти молекулы с течением времени перейдут на некоторую другую высоту  $z'$ , заняв слой толщины  $dz'$  и приобретя скорости в интервале между некоторым  $v'_z$  и  $v'_z + dv'_z$ . Неизменность числа этих молекул выражается равенством

$$n(z) f(v_z) dv_z dz = n(z') f(v'_z) dv'_z dz'.$$

При движении в поле тяжести горизонтальные составляющие скорости ( $v_x, v_y$ ) не меняются, а изменение  $v_z$  определяется законом сохранения энергии, согласно которому

$$\frac{mv_z^2}{2} + mgz = \frac{mv_z'^2}{2} + mgz'.$$

Дифференцируя это равенство (при заданных постоянных значениях  $z$  и  $z'$ ), получим соотношение

$$v_z dv_z = v'_z dv'_z$$

между интервалами  $dv_z$  и  $dv'_z$ , в которых заключены вертикальные скорости рассматриваемых молекул на высотах  $z$  и  $z'$ . Толщины же слоев  $dz$  и  $dz'$  связаны друг с другом соотношением

$$\frac{dz}{v_z} = \frac{dz'}{v'_z};$$

оно выражает собой просто то обстоятельство, что за время  $dt = dz/v_z$ , в течение которого молекула пересекает слой  $dz$  на высоте  $z$ , на высоте  $z'$  она пройдет расстояние  $dz' = v'_z dt$ . Перемножив почленно оба соотношения, найдем

$$dv_z dz = dv'_z dz'.$$

Поэтому в написанном выше условии постоянства числа молекул дифференциалы в обеих сторонах равенства взаимно сокращаются, и мы получаем

$$n(z) f(v_z) = n(z') f(v'_z).$$

С помощью барометрической формулы находим отсюда:

$$\frac{f(v'_z)}{f(v_z)} = \frac{n(z)}{n(z')} = e^{-\frac{mg}{kT}(z-z')}.$$

Вспомнив теперь, что

$$mg(z-z') = \frac{mv_z'^2}{2} - \frac{mv_z^2}{2},$$

получим:

$$f(v_z) e^{\frac{mv_z^2}{2kT}} = f(v'_z) e^{\frac{mv_z'^2}{2kT}},$$

т. е. это произведение есть константа, не зависящая от  $v_z$ . Другими словами, функция  $f(v_z)$  имеет вид

$$f(v_z) = \text{const } e^{-\frac{mv_z^2}{2kT}}.$$

[Обратим внимание на то, что ускорение силы тяжести в эту формулу не вошло. Так и должно быть, поскольку механизм установления распределения молекул газа по скоростям заключается в столкновениях молекул друг с другом и не имеет отношения к внешнему полю; последнее играло в изложенном выводе лишь вспомогательную роль: введя это поле, мы связали распределение по скоростям с уже известной нам формулой Больцмана.]

Мы нашли равновесное распределение молекул по значениям одной отдельной компоненты их скорости. Доля же молекул, обладающих определенными значениями всех трех компонент скорости одновременно, получится, очевидно,

перемножением долей молекул, обладающих определенными значениями каждой из компонент в отдельности. Другими словами, полная функция распределения имеет вид

$$f(v_x, v_y, v_z) = \text{const } e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} e^{-\frac{mv_y^2}{2kT}} e^{-\frac{mv_z^2}{2kT}}.$$

Складывая показатели степеней и замечая, что сумма  $v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$  есть квадрат  $v^2$  абсолютной величины скорости, получаем окончательно

$$f = \text{const } e^{-\frac{mv^2}{2kT}}.$$

Таким образом, число  $dN$  молекул в газе, компоненты скорости которых лежат в интервалах между  $v_x, v_y, v_z$  и  $v_x + dv_x, v_y + dv_y, v_z + dv_z$ , есть

$$dN = \text{const } e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv_x dv_y dv_z$$

(постоянный коэффициент  $\text{const}$  определяется условием, чтобы полное число молекул со всеми возможными значениями скоростей было равно заданному числу  $N$  молекул в газе; мы не будем выписывать здесь значение этого коэффициента). Полученная формула называется формулой *распределения Максвелла*.

Обратим внимание на аналогию между этой формулой и формулой Больцмана для распределения плотности газа по пространству во внешнем поле: в обоих случаях мы имеем дело с экспоненциальным выражением вида

$$e^{-\frac{\epsilon}{kT}},$$

где  $\epsilon$  — энергия молекулы: кинетическая энергия  $\frac{mv^2}{2}$  в случае распределения по скоростям или потенциальная энергия  $U(x, y, z)$  во внешнем поле в случае распределения по пространству. Такое выражение часто называют *больцмановским множителем*.

Задание трех компонент  $v_x, v_y, v_z$  определяет как величину скорости молекулы, так и ее направление. Но распределение молекул по направлениям скорости просто равномерно — во всех направлениях летят в среднем одинаковые числа молекул. [Это следует из распределения Максвелла, в котором фигурирует только абсолютная величина

скорости  $v$ , но очевидно и заранее. Если бы распределение скоростей по направлениям было неравномерным, то в газе существовало бы некоторое преимущественное направление движения молекул; это означало бы, что газ не покоится, а движется в некотором направлении.]

Формулу Максвелла можно преобразовать так, чтобы она прямо отвечала на вопрос о распределении молекул

газа по абсолютным значениям скоростей, вне зависимости от их направления. Для этого надо просуммировать числа молекул, различающихся значениями компонент скорости  $v_x, v_y, v_z$  при одинаковой сумме  $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$ . Это легко сделать, воспользовавшись следующей геометрической

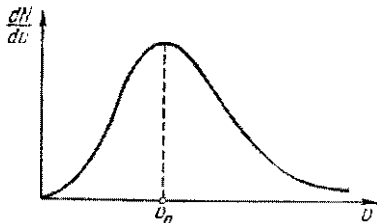


Рис. 2.

аналогией. Если ввести систему координат, на осях которой откладываются значения  $v_x, v_y, v_z$ , то произведение  $dv_x dv_y dv_z$  будет представлять собой объем бесконечно малого параллелепипеда с длинами сторон  $dv_x, dv_y, dv_z$ . Мы должны просуммировать все такие элементарные объемы, находящиеся на одинаковом расстоянии от начала координат (очевидно, что  $v$  представляет собой длину «радиуса-вектора» в этих координатах). Эти объемы заполняют шаровой слой между двумя бесконечно близкими сферами с радиусами  $v$  и  $v+dv$ . Его объем равен произведению площади сферической поверхности  $4\pi v^2$  на толщину слоя  $dv$ .

Таким образом, заменив в формуле распределения Максвелла произведение  $dv_x dv_y dv_z$  на  $4\pi v^2 dv$ , мы найдем число молекул со скоростями в интервале значений между  $v$  и  $v+dv$ :

$$dN = \text{const} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 dv.$$

Выражение, стоящее в этой формуле перед  $dv$ , представляет собой число молекул, отнесенное к единичному интервалу значений скорости. Как функция от  $v$  оно имеет вид, изображенный на рис. 2. Оно равно нулю при  $v=0$ , достигает максимума при некотором  $v=v_0$  и очень быстро стремится

к нулю с дальнейшим возрастанием скорости. Максимум кривой соответствует значению  $v_0 = \sqrt{2kT/m}$ , несколько меньшему, чем определенная в § 50 тепловая скорость  $v_T$ .

Поскольку разные молекулы имеют различные скорости, то при определении средних характеристик существенно, какая именно величина подвергается усреднению. Так, среднее значение первой степени скорости  $\bar{v}$  отнюдь не совпадает со скоростью  $v_T = \sqrt{\bar{v}^2}$  (которую часто называют также средней квадратичной с целью подчеркнуть ее происхождение). С помощью распределения Максвелла можно показать, что  $\bar{v} = 0,92 v_T$ .

Распределение Максвелла, выведенное нами здесь для одноатомного газа, может быть в действительности получено и из гораздо более общих теоретических соображений и имеет универсальный характер. Оно справедливо для теплового движения молекул и атомов в любых телах. Следует, однако, подчеркнуть, что распределение Максвелла основано на классической механике. Поэтому его справедливость в такой же мере

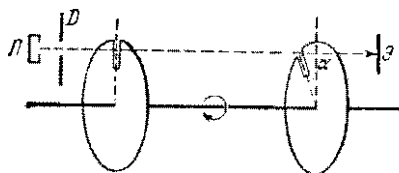


Рис. 3.

ограничена квантовыми явлениями, как и вообще применимость классической механики к тепловому движению.

Экспериментальное изучение распределения скоростей теплового движе-

ния осуществляется различными методами, использующими молекулярные пучки. Последние получают выпуском в откачанную камеру молекул, испаряющихся с нагреваемого в специальной печи вещества; камера откачивается до такого вакуума, чтобы молекулы летели в ней, практически не испытывая столкновений.

Один из таких методов основан на идее механического селектора скоростей, заключающейся в следующем. В откачанном пространстве вращаются насаженные на общую ось (на расстоянии  $l$ ) два круговых диска с радиальными прорезями, смещенными друг относительно друга на некоторый угол  $\alpha$  (рис. 3). На эти диски направляется из печи  $P$  через диафрагму  $D$  молекулярный пучок. Молекула, про-

ходящая через прорезь в первом диске со скоростью  $v$ , достигает второго диска через время  $t=l/v$ . За это время диск повернется на угол  $\Omega t = \Omega l/v$ , где  $\Omega$  — угловая скорость вращения. Поэтому пройдут через прорезь во втором диске (и оставят след на экране Э) лишь молекулы со скоростью, удовлетворяющей равенству  $\Omega l/v = \alpha$ . Меняя скорость вращения дисков и измеряя плотность налета на экране, мы тем самым определим отношение чисел частиц с различными скоростями.

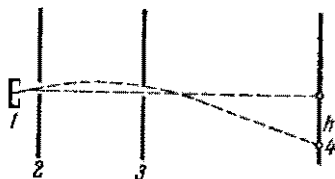


Рис. 4.

Экспериментальная проверка распределения Максвелла была осуществлена также путем наблюдения отклонения молекулярного пучка в поле тяжести. Атомы цезия, нагреваемого в печи 1 (рис. 4) и вылетающие из отверстия в ней, попадают в откачанную камеру. Узкий пучок, выделяемый диафрагмами 2 и 3, отклоняется вниз полем тяжести и улавливается детектором — горизонтальной горячей вольфрамовой тонкой проволокой 4, которую можно располагать на различных расстояниях  $h$  ниже оси прибора (атомы цезия, попадая на проволочку, покидают ее снова в виде положительных ионов, собираемых отрицательно заряженной пластинкой). Отклонение  $h$  атома зависит от его скорости  $v$  (оно составляло в опытах десятые доли миллиметра при длине пути пучка в 2 м). Измеряя интенсивность пучка на различных расстояниях  $h$ , мы тем самым узнаем распределение атомов в пучке по скоростям.

## § 56. Работа и количество тепла

При расширении тело перемещает окружающие его тела, т. е. производит над ними работу.

Рассмотрим, например, газ, находящийся под поршнем в цилиндрическом сосуде. Если газ, расширяясь, передвигает поршень на бесконечно малое расстояние  $dh$ , то он производит над ним работу  $dA$ , равную произведению  $Fdh$ , где  $F$  — сила, действующая на поршень со стороны газа. Но по определению давления  $F = pS$ , где  $p$  — давление газа, а  $S$  — площадь поршня. Поэтому  $dA = pSdh$ . Замечая,



что произведение  $Sdh$  есть увеличение объема газа  $dV$ , окончательно находим

$$dA = p dV.$$

Эта простая и важная формула определяет работу при элементарном процессе бесконечно малого изменения объема тела. Мы видим, что эта работа зависит только от давления тела и общего изменения его объема, но не зависит от его формы. [Во избежание недоразумений, сразу оговоримся, что это утверждение не относится к твердым телам, см. § 101.]

Работа  $dA$  положительна при расширении тела ( $dV > 0$ ), когда тело производит работу над окружающей средой. Напротив, при сжатии тела ( $dV < 0$ ) работа производится над телом со стороны окружающих тел; при нашем определении  $dA$  этому случаю соответствует отрицательная работа.

Произведенная при том или ином процессе работа допускает наглядную геометрическую интерпретацию, если изобразить процесс графически с помощью кривой в координатах  $p, V$ . Пусть, например, изменение давления газа

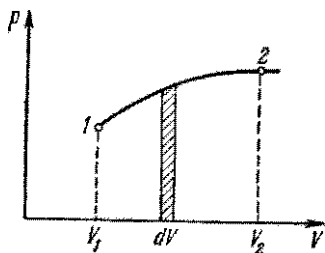


Рис. 5.

при его расширении изображается кривой 1—2 на рис. 5. При увеличении объема на  $dV$  совершаемая газом работа равна  $p dV$ , т. е. площади заштрихованного бесконечно узкого прямоугольника. Поэтому полная работа, совершаемая газом при расширении от объема  $V_1$  до объема  $V_2$ , складываясь из элементарных работ  $dA$ , изобразится площадью  $1 2 V_2 V_1$ , заключенной под кривой и ограниченной двумя крайними вертикальными линиями. Таким образом, площадь диаграммы сразу дает работу, совершаемую телом в рассматриваемом процессе.

Часто приходится иметь дело с *круговыми процессами*, в результате которых тело возвращается в исходное состояние. Пусть, например, с газом происходит процесс, изображающийся замкнутой кривой  $1a2b1$  на рис. 6. На участке  $1a2$  газ расширяется и производит работу, изображаемую

площадью под кривой  $1a2$ . На участке же  $2b1$  газ сжимается, так что совершаемая работа отрицательна, а по величине равна площади под кривой  $2b1$ . Суммарная произведенная газом работа равна, следовательно, разности этих двух площадей, т. е. изображается заштрихованной на рисунке площадью, заключенной внутри замкнутой кривой.

Полная работа  $A$ , производимая телом при расширении от некоторого объема  $V_1$  до объема  $V_2$ , выражается особенно просто для процесса, происходящего при постоянном давлении. Очевидно, в этом случае

$$A = p(V_2 - V_1).$$

Определим еще работу, совершаемую при изотермическом расширении идеального газа. Для одной грамм-молекулы газа давление  $p = RT/V$ ; поэтому

$$dA = pdV = \frac{RT}{V} dV = RT d \ln V,$$

а так как температура  $T$  остается постоянной, то можно написать  $dA = d(RT \ln V)$ . Отсюда следует, что работа  $A$  равна разности значений величины  $RT \ln V$  в конце и в начале процесса, т. е.

$$A = RT \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Если тело не получает извне никакой энергии, то работа при расширении производится за счет его внутренней энергии. Эта энергия, которую мы будем обозначать буквой  $E$ , включает в себя кинетическую энергию теплового движения атомов вещества и потенциальную энергию их взаимодействия друг с другом.

Однако изменение внутренней энергии тела при некотором процессе, вообще говоря, не совпадает с произведенной работой. Дело в том, что тело может получать (или отдавать) энергию также и путем ее непосредственного перехода от других тел, без совершения при этом механической работы. Получаемую таким образом энергию называют *количеством тепла*; мы будем считать эту величину положительной,

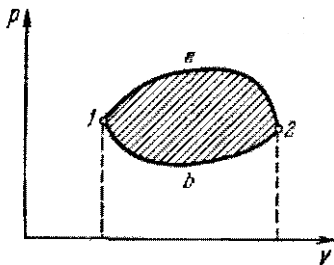


Рис. 6.

если тело получает тепло, и отрицательной, если оно отдает тепло.

Таким образом, бесконечно малое изменение внутренней энергии тела складывается из двух частей: она возрастает за счет полученного телом количества тепла (которое мы обозначим  $dQ$ ) и убывает за счет произведенной телом работы  $dA$ . Мы можем написать, следовательно,

$$dE = dQ - pdV.$$

Это важное соотношение выражает закон сохранения энергии при тепловых процессах (или, как его называют в этой связи, *первый закон термодинамики*).

Необходимо подчеркнуть, что работа и количество тепла зависят не только от начального и конечного состояний тела, но и от пути, по которому происходило изменение состояния тела. По этой причине никак нельзя говорить о «количестве тепла, заключенном в теле» и рассматривать тепловой эффект процесса как разность этих количеств в конечном и начальном состояниях. Бессмысленность такого понятия в особенности наглядно проявляется при круговом процессе, когда тело возвращается в исходное состояние, между тем как общее количество поглощенного (или выделенного) тепла отнюдь не равно нулю.

Лишь внутренняя энергия  $E$  является, как говорят, *функцией состояния*: в каждом определенном состоянии тело обладает определенной энергией. Поэтому и полное изменение энергии тела при процессе является величиной, зависящей лишь от конечного и начального состояний (разность  $E_2 - E_1$  энергий в этих состояниях). Разделение же этого изменения на количество тепла  $Q$  и работу  $A$  неоднозначно и зависит от пути перехода из начального в конечное состояние. В частности, при круговом процессе полное изменение энергии равно нулю, а поглощенное телом количество тепла  $Q$  и произведенная им работа  $A$  отличны от нуля и связаны друг с другом равенством  $Q = A$ .

В тепловых измерениях в качестве единицы количества тепла до недавнего времени использовалась особая единица энергии — *калория* (*кал*). Определение этой единицы как количества тепла, нужного для нагревания 1 г воды на 1°, недостаточно точно, так как теплоемкость воды сама зависит несколько от температуры. В связи с этим существовали

различные определения калории, несколько отличающиеся друг от друга по величине. Приблизительное соотношение между калорией и джоулем таково:

$$1 \text{ кал} = 4,18 \text{ дж.}$$

Если при поглощении количества тепла  $dQ$  температура тела повышается на  $dT$ , то отношение

$$C = \frac{dQ}{dT}$$

называют *теплоемкостью* тела. Такое определение, однако, само по себе еще недостаточно, так как требуемое для нагревания количество тепла зависит не только от изменения температуры, но и от других условий, в которых производится нагревание; необходимо еще указать, что происходит с другими, помимо температуры, свойствами тела. В связи с этой неоднозначностью возможны и различные определения теплоемкости.

Наиболее употребительны в физике так называемые *теплоемкость при постоянном объеме*  $C_V$  и *теплоемкость при постоянном давлении*  $C_p$ , определяющие количества тепла при нагревании тела в условиях, когда поддерживаются неизменными соответственно его объем или давление.

Если объем остается постоянным, то  $dV=0$  и  $dQ=dE$ , т. е. все тепло идет на увеличение внутренней энергии тела. Поэтому мы можем написать

$$C_V = \left( \frac{dE}{dT} \right)_V.$$

Индекс  $V$  у производной означает, что дифференцирование производится при постоянном значении  $V$ . Такое указание необходимо, так как энергия тела зависит, вообще говоря, не только от температуры, но и от других величин, характеризующих состояние тела, и результат дифференцирования зависит от того, какая именно из этих величин предполагается постоянной.

Если при нагревании остается постоянным давление тела, то тепло идет не только на увеличение внутренней энергии, но и на совершение работы. Количество тепла в этом случае можно написать в виде

$$dQ = dE + p dV = d(E + pV),$$

так как  $p = \text{const}$ . Мы видим, что количество тепла оказывается равным изменению величины

$$W = E + pV.$$

Эта величина называется *тепловой функцией* (употребляются также названия *теплосодержание* и *энтальпия*); наряду с энергией она является определенной функцией состояния тела. Таким образом, теплоемкость при постоянном давлении может быть вычислена как производная

$$C_p = \left( \frac{dW}{dT} \right)_p.$$

Теплоемкость  $C_p$  всегда больше теплоемкости  $C_v$ :

$$C_p > C_v.$$

На первый взгляд могло бы показаться, что это неравенство связано просто с работой, которую должно произвести тело, расширяясь при нагревании (при постоянном давлении). Это, однако, не так, и неравенство относится в равной степени как к телам, расширяющимся при нагревании, так и к тем (немногим) телам, объем которых при нагревании уменьшается. В действительности оно является следствием одного из очень общих положений учения о теплоте, заключающегося в следующем.

Внешнее воздействие, выводящее тело из состояния теплового равновесия, стимулирует в нем процессы, стремящиеся как бы ослабить результат этого воздействия. Так, нагревание тела стимулирует процессы, связанные с поглощением тепла; наоборот, охлаждение способствует процессам, при которых тепло выделяется. Это положение называется *принципом Ле Шателье*.

Представим себе, что телу, находящемуся в равновесии с внешней средой, сообщается некоторое количество тепла таким образом, что объем тела остается неизменным; при этом температура повышается на некоторую величину  $(\Delta T)_v$ . В результате такого нагревания изменится также и давление тела, так что нарушится условие равновесия, согласно которому давление тела должно быть равно давлению окружающей среды. Согласно принципу Ле Шателье восстановление равновесия, которое привело бы к восстановлению первоначального давления, должно сопровождаться

некоторым охлаждением. Другими словами, изменение температуры тела  $(\Delta T)_p$  при неизменном давлении окажется меньше ее изменения  $(\Delta T)_v$  при постоянном объеме (при одном и том же заданном количестве сообщенного телу тепла). Но это и значит, что для одинакового изменения температуры в случае постоянного давления требуется больше тепла, чем в случае постоянного объема.

В дальнейшем мы еще не раз воспользуемся принципом Ле Шателье, когда будем отвечать на вопросы о том, в каком направлении одна величина меняется при изменении другой.

## § 57. Теплоемкость газов

Поскольку молекулы идеального газа предполагаются не взаимодействующими друг с другом, то изменение их среднего взаимного расстояния при изменении объема газа не может сказаться на его внутренней энергии. Другими словами, внутренняя энергия идеального газа является функцией только от температуры, но не объема или давления. Отсюда следует, что и теплоемкость газа  $C_v = \frac{dE}{dT}$  тоже зависит только от температуры.

То же самое относится и к теплоемкости  $C_p = \frac{dW}{dT}$ , причем между обеими этими теплоемкостями у газа существует очень простая связь.

Будем рассматривать одну грамм-молекулу газа; соответствующую теплоемкость называют *молярной* (обозначим ее строчной буквой  $c$ ). В силу уравнения состояния  $pV = RT$  тепловая функция одного моля газа связана с его внутренней энергией соотношением

$$W = E + pV = E + RT.$$

Продифференцировав это равенство по температуре, получим

$$c_p = c_v + R,$$

т. е. разность молярных теплоемкостей газа  $c_p - c_v$  равна газовой постоянной

$$R = 8,3 \frac{\text{дж}}{\text{град} \cdot \text{моль}} = 2 \frac{\text{кал}}{\text{град} \cdot \text{моль}}.$$

Легко найти теплоемкость одноатомного газа (таковы благородные газы). В этом случае внутренняя энергия газа представляет собой просто сумму кинетических энергий поступательного движения его частиц. Поскольку по самому определению температуры средняя кинетическая энергия одной частицы равна  $\frac{3}{2} kT$ , то внутренняя энергия одного моля газа

$$E = \frac{3}{2} N_0 kT = \frac{3}{2} RT.$$

Поэтому теплоемкости

$$c_V = \frac{3}{2} R = 12,5 \frac{\text{дж}}{\text{град} \cdot \text{моль}}, \quad c_P = \frac{5}{2} R = 20,8 \frac{\text{дж}}{\text{град} \cdot \text{моль}}.$$

Отметим, что эти значения оказываются вообще не зависящими от температуры.

Мы увидим в дальнейшем, что во многих процессах роль важной характеристики газа играет отношение теплоемкостей  $c_P$  и  $c_V$ , обычно обозначаемое буквой  $\gamma$ :

$$\gamma = \frac{c_P}{c_V}.$$

Для одноатомных газов

$$\gamma = \frac{5}{3} = 1,67.$$

Более сложное происхождение, чем у одноатомных газов, имеет теплоемкость многоатомных газов. Их внутренняя энергия складывается из кинетических энергий поступательного движения и вращения молекул и из энергии колеблющихся внутри молекулы атомов. Тем самым каждый из этих трех видов движения вносит определенный вклад и в теплоемкость газа.

Вернемся в этой связи к данному в § 50 определению температуры. Поскольку молекула в своем поступательном движении обладает тремя степенями свободы, то можно сказать, что на каждую из них приходится средняя кинетическая энергия  $\frac{kT}{2}$ . Согласно классической механике такой результат получился бы для всех вообще степеней свободы молекулы, связанных как с поступательным движением, так и с ее вращением и с колебаниями атомов в ней. Мы

знаем также, что при колебательном движении среднее значение потенциальной энергии равно среднему значению кинетической энергии. Поэтому согласно классической механике была бы равна  $\frac{kT}{2}$  также и тепловая потенциальная энергия каждой колебательной степени свободы атомов внутри молекулы. В результате получилось бы, что всякий газ должен был бы обладать постоянной, не зависящей от температуры, теплоемкостью, всецело определяющейся числом степеней свободы молекулы (а тем самым числом атомов в ней).

В действительности, однако, колебательное движение атомов в молекуле отражается на теплоемкости газа лишь при достаточно высоких температурах. Дело в том, что это движение сохраняет характер «нулевых колебаний» не только при низких, но и при сравнительно высоких температурах; причина этого заключается в сравнительно большой величине энергии этих нулевых колебаний. «Нулевая» же энергия по самому своему существу от температуры не зависит и потому не сказывается на теплоемкости. Так, у молекул двухатомных газов (азот, кислород, водород и др.) внутримолекулярные колебания атомов полностью «включаются» в движение лишь при температурах порядка нескольких тысяч градусов. При меньших же температурах их вклад в теплоемкость быстро падает и уже при комнатной температуре практически отсутствует.

Нулевая энергия вращения молекул очень мала. Поэтому классическая механика становится применимой к этому движению очень рано: для двухатомных молекул уже при нескольких градусах Кельвина (за исключением самого легкого газа — водорода, где требуется температура около  $80^\circ \text{K}$ ).

В области комнатных температур теплоемкость двухатомных газов связана, таким образом, лишь с поступательным и вращательным движениями молекул и очень близка к своему теоретическому (основанному на классической механике) постоянному значению:

$$c_v = \frac{5}{2} R = 20,8 \frac{\text{дж}}{\text{град} \cdot \text{моль}}, \quad c_p = \frac{7}{2} R = 29,1 \frac{\text{дж}}{\text{град} \cdot \text{моль}}.$$

Отношение теплоемкостей  $\gamma = \frac{7}{5} = 1,4$ .



Отметим, что в «квантовой области» средние энергии теплового вращательного и колебательного движений (а с ними и теплоемкость газа) оказываются зависящими не только от температуры, но и от «индивидуальных» свойств молекулы — ее моментов инерции, частот колебаний. [Именно по этой причине эти энергии, в отличие от энергии поступательного движения, не могут служить для прямого определения температуры.]

Еще более сложный характер имеет теплоемкость многоатомных газов. Атомы в многоатомной молекуле могут совершать различные типы колебаний с различными «нулевыми» энергиями. По мере повышения температуры эти колебания одно за другим постепенно «включаются» в тепловое движение, соответственно чему возрастает теплоемкость газа. До полного включения всех колебаний дело может, однако, вообще не дойти, поскольку при высоких температурах может наступить распад молекул на части.

Напомним снова, что все сказанное относится к газу, рассматриваемому как идеальный. При сильных сжатиях, когда свойства газа становятся заметно отличными от свойств идеального газа, меняется также и его теплоемкость за счет вклада, вносимого во внутреннюю энергию газа взаимодействием молекул друг с другом.

## § 58. Конденсированные тела

Простота тепловых свойств идеального газа, допускающая построение общего для всех газов уравнения состояния, связана с малой ролью взаимодействия молекул в газе. В конденсированных же телах взаимодействие молекул друг с другом играет первостепенную роль, в связи с чем тепловые свойства этих тел имеют в большой степени индивидуальный характер и установление сколько-нибудь общего уравнения состояния оказывается невозможным.

Конденсированные тела, в противоположность газам, обладают малой сжимаемостью. Для характеристики сжимаемости вещества обычно пользуются *коэффициентом сжимаемости*, определяемым как

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left( \frac{dV}{dp} \right)_T ;$$

производная от объема по давлению берется при постоянной температуре, т. е. характеризует процесс изотермического сжатия (эта производная отрицательна — при увеличении давления объем уменьшается и знак минус стоит для того, чтобы получить положительную величину). Очевидно, что  $\kappa$  имеет размерность, обратную размерности давления.

Приведем для примера значения коэффициента сжимаемости (на 1 бар) некоторых жидкостей (при комнатной температуре и атмосферном давлении):

Ртуть . . . . .	$0,4 \cdot 10^{-5}$	бар <sup>-1</sup>
Вода . . . . .	$4,9 \cdot 10^{-5}$	»
Спирт . . . . .	$7,6 \cdot 10^{-5}$	»
Эфир . . . . .	$14,5 \cdot 10^{-5}$	»

Коэффициент сжимаемости большинства твердых тел еще меньше:

Алмаз . . .	$0,16 \cdot 10^{-6}$	бар <sup>-1</sup>	Алюминий . .	$1,4 \cdot 10^{-6}$	бар <sup>-1</sup>
Железо . .	$0,61 \cdot 10^{-6}$	»	Стекло . . .	$2,7 \cdot 10^{-6}$	»
Медь . . .	$0,76 \cdot 10^{-6}$	»	Цезий . . .	$62 \cdot 10^{-6}$	»

Для сравнения найдем, чему равна сжимаемость газа. При изотермическом сжатии объем газа убывает обратно пропорционально давлению согласно уравнению  $V=RT/p$ . Подставив это выражение в данное выше определение коэффициента  $\kappa$  и произведя дифференцирование, получим

$$\kappa = \frac{1}{p}.$$

При давлении в 1 бар сжимаемость газа  $\kappa=1$  бар<sup>-1</sup>.

Другой величиной, используемой для характеристики тепловых свойств конденсированных тел, является коэффициент теплового расширения, определяемый как

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

знак  $p$  у производной указывает, что нагревание тела происходит при постоянном давлении.

Большинство тел при нагревании расширяется (коэффициент  $\alpha$  положителен). Это вполне естественно:

усиливающееся тепловое движение как бы расталкивает молекулы. Тем не менее существуют и исключения из этого правила. Так, в интервале температур от 0 до 4° С вода при нагревании уменьшается в объеме. Сжимается при нагревании также и жидкий гелий при температурах ниже 2,19° К (так называемый гелий II, см. § 74).

Приведем для примера коэффициенты теплового расширения некоторых жидкостей (при комнатной температуре):

Ртуть . . . . .	$1,8 \cdot 10^{-4}$	<i>град</i> <sup>-1</sup>
Вода . . . . .	$2,1 \cdot 10^{-4}$	»
Спирт . . . . .	$10,8 \cdot 10^{-4}$	»
Эфир . . . . .	$16,3 \cdot 10^{-4}$	»

[Для сравнения напомним коэффициент теплового расширения газов: подставив  $V=RT/p$  в определение  $\alpha$ , получим  $\alpha=1/T$ ; при  $T=293^\circ\text{K}$  имеем  $\alpha=3,4 \cdot 10^{-3}$ .]

Коэффициент теплового расширения твердых тел еще меньше

Железо . . . . .	$3,5 \cdot 10^{-5}$	<i>град</i> <sup>-1</sup>
Медь . . . . .	$5,0 \cdot 10^{-5}$	»
Стекло . . . . .	$2,4-3,0 \cdot 10^{-5}$	»

Особенно малым коэффициентом теплового расширения обладает инвар — сплав 64% железа и 36% никеля ( $\alpha=3 \cdot 10^{-6}$ ) и плавленый кварц ( $\alpha=1,2 \cdot 10^{-6}$ ). Эти материалы широко применяются для изготовления частей приборов, у которых желательно избежать изменения размеров при колебаниях температуры.

В § 45 было указано, что тепловое расширение кристаллов (не кубических) происходит неодинаково по разным направлениям. Это различие может быть очень значительным. Так, при тепловом расширении кристалла цинка линейные размеры в направлении гексагональной оси увеличиваются в 4,5 раза быстрее, чем в перпендикулярных этой оси направлениях.

Теплоемкость конденсированных тел, как и теплоемкость газов, обычно увеличивается при повышении температуры.

Теплоемкость твердого тела связана с энергией атомов, совершающих тепловые малые колебания вокруг своих положений равновесия. При повышении температуры эта

теплоемкость стремится к определенному пределу, соответствующему ситуации, когда колебания атомов можно рассматривать с помощью классической механики. Поскольку все движение атомов имеет колебательный характер, то на каждую из его трех степеней свободы должна была бы приходиться средняя энергия  $kT$ : по  $\frac{kT}{2}$  от средней кинетической и от средней потенциальной энергий (как было объяснено в предыдущем параграфе). Всего средняя энергия, приходящаяся на один атом твердого тела, должна была бы быть равна  $3kT$ .

Этот предел, однако, для сколько-нибудь сложных соединений никогда не достигается, так как вещество уже раньше плавится или разлагается. При обычных температурах предельное значение теплоемкости достигается для многих элементов, так что теплоемкость одного грамм-атома твердого элемента примерно равна

$$c = 3R = 25 \frac{\text{дж}}{\text{град} \cdot \text{моль}} = 6 \frac{\text{кал}}{\text{град} \cdot \text{моль}}$$

(это утверждение называют *законом Дюлонга и Пти*).

Говоря о теплоемкости твердого тела, мы намеренно не делаем различия между теплоемкостями при постоянном давлении или объеме. Обычно измеряемые теплоемкости соответствуют постоянному давлению, но у твердых тел различие между  $c_p$  и  $c_v$  вообще очень мало (так, у железа  $\gamma = c_p/c_v = 1,02$ ). Это обстоятельство связано с малостью коэффициента теплового расширения твердых тел.

Дело в том, что существует общее соотношение, связывающее для любого тела разность теплоемкостей  $C_p - C_v$  с коэффициентом теплового расширения  $\alpha$  и сжимаемостью  $\kappa$ :

$$C_p - C_v = \frac{T\alpha^2}{\rho\kappa}$$

(здесь  $\rho$  — плотность вещества, а  $C_p$  и  $C_v$  — удельные теплоемкости, т. е. теплоемкости 1 г вещества); мы видим, что разность  $C_p - C_v$  пропорциональна квадрату коэффициента  $\alpha$ .

При понижении температуры теплоемкость твердого тела уменьшается и стремится к нулю при абсолютном нуле.

Это является следствием общего замечательного утверждения (называемого *теоремой Нернста*), согласно которому при достаточно низких температурах все характеризующие конденсированное тело величины перестают зависеть от температуры.

В частности, при приближении к абсолютному нулю перестают зависеть от температуры энергия и тепловая функция тела; поэтому стремятся к нулю теплоемкости  $C_p$  и  $C_v$ , являющиеся производными от этих величин по температуре.

Из теоремы Нернста следует также, что при  $T \rightarrow 0$  стремится к нулю и коэффициент теплового расширения, поскольку перестает зависеть от температуры объем тела.

## ТЕПЛОВЫЕ ПРОЦЕССЫ

## § 59. Адиабатический процесс

Займемся теперь изучением некоторых простейших тепловых процессов.

Очень простым процессом является расширение газа в пустоту: газ вначале находится в части сосуда, отделенной от другой части перегородкой, а после открывания отверстия в перегородке заполняет весь сосуд. Так как при таком расширении газ не совершает никакой работы, то его энергия остается постоянной: энергия газа  $E_1$  до расширения равна энергии  $E_2$  после расширения,

$$E_1 = E_2.$$

У идеального газа энергия зависит, как мы уже знаем, только от температуры; поэтому из постоянства энергии следует также и постоянство температуры идеального газа при его расширении в пустоту. Температура же газов, достаточно далеких от идеального, при расширении в пустоту изменяется.

Очень сильно отличается от расширения в пустоту другой процесс расширения газа, называемый *адиабатическим*. Этот тип процессов играет важную роль, и мы рассмотрим его здесь подробнее.

Для адиабатического процесса характерно, что газ все время остается под внешним давлением, равным упругости самого газа. Другое условие адиабатичности состоит в том, что в течение всего процесса газ остается теплоизолированным от внешней среды, т. е. никуда не отдает и ниоткуда не получает тепла.

Наиболее просто представить себе адиабатическое расширение (или сжатие) газа, находящегося в теплоизолированном цилиндрическом сосуде, снабженном поршнем. При

достаточно медленном выдвигании поршня газ будет расширяться, следуя за поршнем и имея в каждый момент времени давление, соответствующее занимаемому им в этот момент общему объему. Слова «достаточно медленное» означают здесь, следовательно, такую медленность процесса, при которой в газе будет успевать устанавливаться тепловое равновесие, соответствующее мгновенному положению поршня. Напротив, при слишком быстром выдвигании поршня газ не успевал бы следовать за ним и под поршнем возникала бы область пониженного давления, в которую бы и расширялся остальной газ (аналогично, при слишком быстром вдвигании поршня под ним возникала бы область повышенного давления); такой процесс не был бы адиабатическим.

С практической точки зрения это условие медленности в данном случае выполняется очень легко. Анализ показывает, что оно нарушилось бы лишь при скорости движения поршня, сравнимой со скоростью распространения звука в газе. Поэтому при практическом осуществлении адиабатического расширения на первый план выдвигается условие теплоизоляции, требующее «достаточной быстроты» процесса, — за время его протекания газ не должен успеть обменяться теплом с внешней средой. Ясно, что это условие вполне совместимо с поставленным выше условием «достаточной медленности»; оно зависит от тщательности теплоизоляции сосуда и, можно сказать, имеет второстепенный характер, не связанный с самой природой процесса. По этой причине в физике адиабатический процесс характеризуется именно как удовлетворяющий в первую очередь условию «достаточной медленности», имеющему принципиальный характер. Мы еще вернемся к роли этого условия в § 62.

При адиабатическом процессе уже нельзя утверждать, что остается постоянной внутренняя энергия самого газа, поскольку газ совершает при своем расширении работу (или, при сжатии, над ним совершается работа). Общее уравнение адиабатического процесса мы получим, если в соотношении  $dQ = dE + pdV$  положить количество тепла  $dQ$  равным нулю в соответствии с условием теплоизоляции. Таким образом, бесконечно малое изменение состояния тела при адиабатическом процессе характеризуется уравнением

$$dE + pdV = 0.$$

Применим это уравнение к адиабатическому расширению (или сжатию) идеального газа; для простоты будем относить все величины к одному молю газа.

Энергия идеального газа есть функция только его температуры, причем производная  $\frac{dE}{dT}$  есть теплоемкость  $c_V$ ; поэтому в уравнении адиабатического процесса можно заменить  $dE$  на  $c_V dT$ :

$$c_V dT + p dV = 0.$$

Подставив сюда  $p = RT/V$  и разделив все равенство на  $T$ , получим следующее соотношение:

$$c_V \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} = 0.$$

Предположим далее, что теплоемкость газа в интересующем нас интервале температур постоянна (напомним, что для одноатомных газов это предположение справедливо всегда, а для двухатомных оно выполняется в значительном интервале температур). Тогда полученное соотношение можно переписать в виде

$$d(c_V \ln T + R \ln V) = 0,$$

откуда

$$c_V \ln T + R \ln V = \text{const},$$

или, после потенцирования,

$$T^{c_V} V^R = \text{const}.$$

Наконец, вспоминая, что для идеального газа  $c_p - c_V = R$ , и возводя написанное равенство в степень  $1/c_V$ , перепишем его в следующем окончательном виде:

$$TV^{\gamma-1} = \text{const},$$

где  $\gamma = c_p/c_V$ .

Мы видим, что при адиабатическом процессе температура и объем идеального газа меняются таким образом, что произведение  $TV^{\gamma-1}$  остается постоянным. Поскольку  $\gamma$  всегда больше единицы, то  $\gamma - 1 > 0$  и, следовательно, адиабатическое расширение сопровождается охлаждением, а сжатие — нагреванием газа.

Комбинируя написанное уравнение с формулой  $pV = RT$ , можно получить аналогичное соотношение, связывающее



изменения температуры и давления при адиабатическом процессе,

$$Tp^{-\frac{\gamma-1}{\gamma}} = \text{const},$$

и соотношение

$$pV^{\gamma} = \text{const},$$

связывающее давление с объемом (последнее равенство называют уравнением *адиабаты Пуассона*).

При изотермическом расширении газа его давление убывает обратно пропорционально первой степени объема  $V$ ,

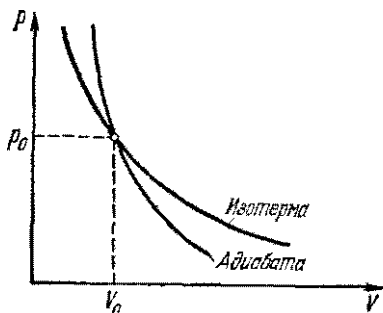


Рис. 1.

При адиабатическом же расширении, как мы видим, давление убывает обратно пропорционально  $V^{\gamma}$ , т. е. более быстро (поскольку всегда  $\gamma > 1$ ). Если изобразить эти процессы графически на диаграмме  $p, V$  в виде двух кривых — изотермы и адиабаты (пересекающихся в некоторой точке  $p_0, V_0$ , изображающей начальное состояние газа), то вторая

будет расположена более круто, чем первая (рис. 1).

Это свойство можно сформулировать и иначе, если рассматривать изменение объема как функцию давления (т. е. повернув рис. 1 на  $90^\circ$ ) и характеризовать эту зависимость коэффициентом сжимаемости  $\kappa = -\frac{1}{V} \frac{dV}{dp}$  (см. § 58, где мы имели в виду изотермический случай). Легко видеть тогда, что адиабатическая сжимаемость газа меньше его изотермической сжимаемости

$$\kappa_{\text{адиаб}} < \kappa_{\text{изот}}.$$

Это равенство, полученное нами здесь для газов, справедливо в действительности для всех тел; оно является следствием принципа Ле Шателье.

Напротив, другое свойство адиабатического процесса в газе — нагревание газа при сжатии — не является универсальным свойством адиабатического сжатия любых тел.

Это видно из того же принципа Ле Шателье. Если сжимать тело, не сообщая ему тепла (которое само влияло бы на температуру тела), то температура тела будет меняться таким образом, чтобы мешать сжатию. Для огромного большинства тел — тех, которые расширяются при нагревании, — это значит, что их температура при адиабатическом сжатии должна повышаться (и, наоборот, понижаться при расширении). Но из этого же рассуждения ясно, что если объем тела при нагревании уменьшается, то его адиабатическое сжатие будет сопровождаться охлаждением.

## § 60. Процесс Джоуля — Томсона

Значительный интерес представляют процессы, при которых газ или жидкость стационарно переходит от одного давления к другому давлению без теплового обмена с окружающей средой. *Стационарность* процесса означает при этом, что оба давления остаются неизменными в продолжение всего перехода.

Такой переход сопровождается, вообще говоря, течением газа (или жидкости) с некоторой отличной от нуля скоростью движения. Эту скорость, однако, можно искусственно сделать очень малой, если заставить газ переходить от одного давления к другому через препятствие, создающее большое трение (роль такого препятствия может играть, например, пористая перегородка или маленькое отверстие).

Стационарный переход теплоизолированного газа от одного давления к другому, происходящий в условиях, когда газ в процессе перехода не приобретает сколько-нибудь значительной скорости, называется *процессом Джоуля — Томсона*.

Схематически процесс Джоуля — Томсона можно представить как переход газа, находящегося в цилиндрическом сосуде, через пористую перегородку  $\Pi$  (рис. 2, а, б), причем постоянство давлений по обе стороны перегородки достигается двумя поршнями 1 и 2, с помощью которых поддерживаются нужные давления  $p_1$  и  $p_2$ .

Пусть сперва газ занимает объем  $V_1$  между поршнем 1 и перегородкой  $\Pi$  (рис. 2, а). Будем теперь вдвигать поршень 1 и выдвигать поршень 2, сохраняя все время действующие на поршни давления  $p_1$  и  $p_2$  неизменными. В результате

газ, просачиваясь с малой скоростью через пористую перегородку, займет объем  $V_2$  между перегородкой и поршнем 2 и будет находиться под давлением  $p_2$  (рис. 2, б).

Так как в этом процессе не происходит теплового обмена с окружающей средой, то работа, производимая поршнями, должна быть равна изменению внутренней энергии газа. Поскольку давления газа остаются в течение процесса постоянными, то работа, произведенная поршнем 1 при вытеснении газа из объема  $V_1$ , равна просто произведению

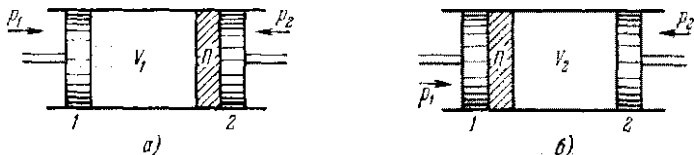


Рис. 2.

$p_1 V_1$ . Что же касается поршня 2, то газ, переходя через перегородку, производит над ним работу. Поэтому общая произведенная поршнями над газом работа равна  $p_1 V_1 - p_2 V_2$ . Эта работа, как уже сказано, должна равняться приращению внутренней энергии газа:

$$p_1 V_1 - p_2 V_2 = E_2 - E_1,$$

где  $E_1$  и  $E_2$  — внутренние энергии данного количества газа в исходном и конечном состояниях. Поэтому

$$E_1 + p_1 V_1 = E_2 + p_2 V_2,$$

или

$$W_1 = W_2,$$

где  $W = E + pV$  — тепловая функция.

Таким образом, в процессе Джоуля — Томсона сохраняется тепловая функция газа.

Для идеального газа как энергия, так и тепловая функция зависят только от температуры. Поэтому из равенства тепловых функций следует равенство температур. Иными словами, если процессу Джоуля — Томсона подвергается идеальный газ, то его температура не изменяется.

У реальных газов в процессе Джоуля — Томсона температура изменяется, причем это изменение может быть зна-

чительным. Например, воздух, расширяясь при комнатной температуре от давления 200 атм до давления 1 атм, охлаждается примерно на 40°.

При достаточно высоких температурах все газы при расширении в процессе Джоуля — Томсона нагреваются, а при более низких температурах (и не слишком больших давлениях) — охлаждаются, так что существует температура (*точка инверсии*), начиная с которой изменение температуры в процессе Джоуля — Томсона меняет свой знак. Положение точки инверсии зависит от давления и различно для разных газов. Например, воздух уже при комнатной температуре охлаждается в процессе Джоуля — Томсона; для достижения же такого эффекта у водорода его надо предварительно охладить не менее чем примерно до 200° К, а гелий — до 40° К.

Изменением температуры в процессе Джоуля — Томсона широко пользуются в технике для сжижения газов. При этом для снижения скорости газа пользуются обычным узким отверстием (так называемым дроссельным вентилем) и называют весь процесс *дросселированием*.

## § 61. Стационарный поток

В процессе Джоуля — Томсона газ стационарным образом переходит от одного давления к другому, причем скорость его течения искусственно с помощью трения уничтожается. Однако результаты, полученные при рассмотрении этого процесса, легко обобщить и на случай любого стационарного теплоизолированного потока газа (или жидкости), текущего с отличной от нуля скоростью.

Разница состоит лишь в том, что теперь уже нельзя пренебрегать кинетической энергией текущего газа. Производимая над газом работа идет на увеличение энергии газа, но теперь в эту энергию входит не только его внутренняя энергия, но и кинетическая энергия его движения как целого.

Иными словами, для стационарного потока газа или жидкости выполняется соотношение

$$\frac{Mv^2}{2} + E + pV = \text{const},$$

или

$$\frac{Mv^2}{2} + W = \text{const},$$

где  $W$  и  $M$  — тепловая функция и масса некоторого количества вещества, а  $v$  — его скорость в потоке. Написанное уравнение означает, что величина  $\frac{Mv^2}{2} + W$  для данного количества вещества одинакова, в каком бы месте потока это вещество ни находилось.

В случае, когда может оказаться необходимым учесть также и потенциальную энергию в поле тяжести (при течении жидкости; для газа вес не играет существенной роли), надо аналогичным образом писать

$$\frac{Mv^2}{2} + Mgz + E + pV = \text{const},$$

где  $z$  — высота, на которой находится данное место потока.

Предположим, что движение потока не сопровождается сколько-нибудь заметным трением как внутри самого текущего вещества, так и со стороны каких-либо внешних препятствий (этот случай в некотором смысле противоположен процессу Джоуля — Томсона, в котором трение играло существенную роль). В этих условиях можно считать, что теплоизолированным от внешней среды является не только поток в целом (как это было условлено в самом начале), но и движение каждого отдельного участка вещества; при наличии заметного трения это было бы не так, поскольку тепло от трения выделялось бы внутри потока. Другими словами, можно считать, что в процессе движения каждый участок вещества расширяется (или сжимается) адиабатически.

Рассмотрим, например, в этих условиях вытекание газа из сосуда, в котором он находится при давлении  $p$ , отличном от атмосферного давления  $p_0$ . Если вытекание происходит через достаточно маленькое отверстие, то скорость движения газа внутри сосуда можно считать равной нулю. Скорость же вытекающей струи  $v$  определится равенством

$$W_0 + \frac{v^2}{2} = W$$

(мы положили здесь массу  $M$  равной 1 г, так что  $W$  и  $W_0$  — тепловые функции 1 г газа внутри сосуда и в вытекающей струе). Если считать газ идеальным, а его теплоемкость — не зависящей от температуры, то из формулы  $C_p = \frac{dW}{dT}$  или

$dW = C_p dT$  (см. § 56) следует, что  $W - W_0 = C_p (T - T_0)$ , и тогда

$$v^2 = 2C_p (T - T_0).$$

Наконец, температуру  $T_0$  в вытекающей струе можно выразить через температуру  $T$  газа в сосуде с помощью полученного в § 59 уравнения адиабатического расширения газа, согласно которому произведение  $Tr^{-(\gamma-1)/\gamma}$  остается постоянным:

$$T_0 = T \left( \frac{\rho_0}{\rho} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}.$$

Таким образом, окончательно получаем следующую формулу, определяющую скорость истечения газа:

$$v^2 = 2C_p T \left[ 1 - \left( \frac{\rho_0}{\rho} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \right].$$

Течение жидкостей из-за их сравнительно малой сжимаемости обычно не сопровождается сколько-нибудь заметным изменением их объема. Другими словами, текущую жидкость можно рассматривать как несжимаемую, обладающую неизменной плотностью.

Уравнение стационарного течения (без трения) такой жидкости выглядит особенно просто. В этом случае общее уравнение адиабатического процесса ( $dE + p dV = 0$ ) сводится просто к  $dE = 0$ , так как  $dV = 0$  в силу несжимаемости жидкости. Другими словами, энергия  $E$  остается постоянной, а потому ее можно просто вычеркнуть из левой стороны уравнения

$$\frac{Mv^2}{2} + E + pV + Mgz = \text{const.}$$

Разделив это уравнение на массу  $M$  и замечая, что отношение  $M/V$  есть плотность жидкости  $\rho$ , найдем окончательно, что вдоль теплоизолированного стационарного потока несжимаемой жидкости, движущейся без трения, остается постоянной следующая величина:

$$\frac{v^2}{2} + \frac{p}{\rho} + gz = \text{const.}$$

Это — так называемое *уравнение Бернулли*.

В качестве примера рассмотрим движение жидкости по трубе переменного сечения, причем для простоты будем

считать, что труба расположена горизонтально. Тогда сила тяжести не оказывает влияния на движение и уравнение Бернулли дает

$$\frac{v^2}{2} + \frac{p}{\rho} = \frac{v_0^2}{2} + \frac{p_0}{\rho},$$

где  $v_0$  и  $v$  — скорости течения в каких-либо двух сечениях трубы, а  $p_0$  и  $p$  — соответствующие давления. Если площади этих сечений равны  $S_0$  и  $S$ , то объемы жидкости, проходящей через них в 1 сек, будут равны  $v_0 S_0$  и  $vS$ , а так как жидкость предполагается несжимаемой, то  $vS = v_0 S_0$ , откуда

$$v = v_0 \frac{S_0}{S},$$

т. е. скорость несжимаемой жидкости в каком-либо сечении обратно пропорциональна его площади. Подставляя это выражение для  $v$  в уравнение Бернулли, получим соотношение, связывающее давление с площадью сечения

$$p = p_0 + \frac{\rho}{2} (v_0^2 - v^2) = p_0 + \frac{\rho v_0^2}{2} \left(1 - \frac{S_0^2}{S^2}\right).$$

Мы видим, что в более широких местах трубы давление больше, чем в узких.

Применим теперь уравнение Бернулли к определению скорости струи жидкости, вытекающей из сосуда через маленькое отверстие. Так как площадь отверстия предполагается малой по сравнению с площадью поперечного сечения сосуда, то скоростью понижения уровня жидкости в сосуде можно пренебречь. Учитывая также, что давление на поверхности жидкости в сосуде и давление в струе одинаковы и равны атмосферному давлению, получим из уравнения Бернулли

$$\frac{v^2}{2} + gz_1 = gz_2,$$

где  $v$  — скорость вытекающей струи, а  $z_2$  и  $z_1$  — высоты поверхности жидкости в сосуде и места вытекания жидкости; отсюда

$$v = \sqrt{2gh},$$

где  $h = z_2 - z_1$ . Эта формула, называемая *формулой Торичелли*, показывает, что скорость вытекания жидкости из малого отверстия совпадает со скоростью падения тела с высоты  $h$ , равной высоте столба жидкости в сосуде над отверстием.

## § 62. Необратимость тепловых процессов

Механические движения материальных тел, совершающиеся согласно законам механики, отличаются следующим замечательным свойством. Каково бы ни было механическое движение тела, всегда возможно обратное движение, т. е. движение, при котором тело проходит те же точки пространства с теми же скоростями, что и в прямом движении, но только в обратном направлении. Пусть, например, тело брошено в поле тяжести под некоторым углом к горизонту; описав определенную траекторию, оно упадет на Землю в некотором месте. Если теперь бросить тело из этого места под тем же углом, под которым оно упало, и с той же скоростью, то тело опишет ту же траекторию, только в обратном направлении и упадет в первоначальном месте (при условии, что трением в воздухе можно пренебречь).

Эту *обратимость* механических движений можно иначе сформулировать как их симметричность по отношению к замене будущего прошедшим, т. е. по отношению к изменению знака времени. Симметричность механических движений непосредственно вытекает уже из самих уравнений движения. Действительно, при замене знака времени меняет знак и скорость частицы; входящее же в уравнение ускорение сохраняет свой знак.

Совершенно иная ситуация имеет место в области тепловых явлений. Если происходит какой-либо тепловой процесс, то обратный процесс, т. е. процесс, при котором проходятся те же тепловые состояния, но только в обратном порядке, как правило, невозможен. Другими словами, тепловые процессы являются, вообще говоря, процессами *необратимыми*.

Если, например, привести в соприкосновение два тела с различной температурой, то более нагретое тело будет отдавать тепло менее нагретому телу, но обратный процесс — самопроизвольный непосредственный переход тепла от менее нагретого к более нагретому телу — никогда не происходит.

Столь же необратимым является упомянутый в § 59 процесс расширения газа в пустоту. Газ распространяется через отверстие по обеим сторонам перегородки, но он



никогда без постороннего вмешательства не соберется самопроизвольно вновь в одной половине сосуда.

Вообще всякая предоставленная самой себе система тел стремится перейти в состояние теплового равновесия, в котором тела покоятся друг относительно друга, обладая одинаковыми температурами и давлениями. Достигнув этого состояния, система сама по себе из него уже не выходит. Другими словами, все тепловые явления, сопровождающиеся процессами приближения к тепловому равновесию, необратимы.

Так, необратимы все процессы, сопровождающиеся трением между движущимися телами. Трение вызывает постепенное замедление движения (причем кинетическая энергия переходит в тепло), т. е. приближение к состоянию равновесия, в котором движение отсутствует. По этой причине, в частности, необратим процесс Джоуля — Томсона, в котором газ проходит через препятствие с большим трением.

В той или иной степени необратимыми являются, вообще говоря, все происходящие в природе тепловые процессы. Однако в некоторых случаях степень необратимости может оказаться настолько незначительной, что процесс можно с достаточной точностью считать обратимым.

Из сказанного выше ясно, что для достижения обратимости следует по возможности исключить в системе всякие процессы, имеющие характер приближения к тепловому равновесию. Так, не должно происходить непосредственного перехода тепла от более нагретого к менее нагретому телу и не должно быть трения при движении тел.

Примером процесса в высокой степени обратимого (в идеале вполне обратимого) является рассмотренное в § 59 адиабатическое расширение или сжатие газа. Условие теплоизоляции исключает непосредственный обмен теплом с окружающей средой. «Достаточная же медленность» движения поршня обеспечивает отсутствие необратимых процессов расширения газа в пустоту, которая возникала бы за слишком быстро выдвигаемым поршнем; в этом и заключается смысл этого условия. Разумеется, на практике и в таком случае всегда останутся какие-то источники необратимости (несовершенство теплоизоляции сосуда с газом, трение при движении поршня).

«Медленность» является вообще характерной особенностью обратимых процессов: процесс должен быть настолько медленным, чтобы участвующие в нем тела как бы успевали в каждый момент времени оказаться в состоянии равновесия, соответствующем имеющимся в этот момент внешним условиям (в примере с расширением газа он должен успевать следовать за поршнем, оставаясь однородным по своему объему). Полная обратимость могла бы быть достигнута лишь в идеальном случае сколь угодно медленного процесса; уже поэтому всякий реальный процесс, происходящий с конечной скоростью, не может быть полностью обратимым.

Мы уже упоминали, что в системе тел, находящейся в тепловом равновесии, без внешнего вмешательства никаких процессов происходить не может. Это обстоятельство имеет и другой аспект: с помощью тел, находящихся в тепловом равновесии, невозможно произвести никакой работы, так как работа связана с механическим движением, т. е. с переходом энергии в кинетическую энергию тел.

Это чрезвычайно важное утверждение о невозможности получения работы за счет энергии тел, находящихся в тепловом равновесии, называется *вторым законом термодинамики*. Мы постоянно окружены значительными запасами тепловой энергии, находящейся в состоянии, близком к равновесию. Двигатель, работающий только за счет энергии находящихся в тепловом равновесии тел, был бы для практики своего рода «вечным двигателем». Второй закон термодинамики исключает возможность построения такого, как говорят, *вечного двигателя второго рода*, подобно тому как *первый закон термодинамики* (закон сохранения энергии) исключает возможность построения вечного двигателя первого рода, который бы совершал работу «из ничего», без внешнего источника энергии.

## § 63. Цикл Карно

Таким образом, работу можно произвести только с помощью системы тел, не находящихся в тепловом равновесии друг с другом.

Представим себе схематически такую систему, как совокупность двух тел с различной температурой. Если мы

просто приведем в соприкосновение оба тела, то тепло перейдет от горячего тела к холодному, но никакой работы при этом произведено не будет. Переход тепла от горячего тела к холодному является необратимым процессом, и этот пример демонстрирует общее правило: необратимые процессы препятствуют совершению работы.

Если мы хотим извлечь из имеющихся в нашем распоряжении тел наибольшую возможную работу, мы должны вести процесс по возможности обратимым образом: избегать всяких необратимых процессов и пользоваться лишь такими процессами, которые могут идти в равной степени в обоих направлениях.

Возвращаясь к нашей системе двух тел, обозначим их температуры  $T_1$  и  $T_2$  (пусть  $T_2 > T_1$ ); будем условно называть более нагретое тело нагревателем, а более холодное — охладителем. Поскольку непосредственный обмен теплом между этими телами недопустим, то прежде всего ясно,

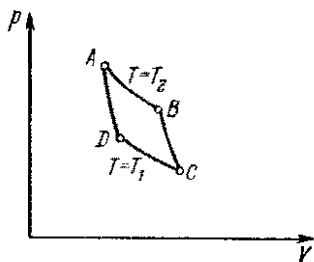


Рис. 3.

что для производства работы необходимо привлечь еще одно, вспомогательное тело; будем называть его рабочим телом. В качестве этого тела можно представить себе цилиндрический сосуд с газом под поршнем.

Будем изображать происходящий с рабочим телом процесс на диаграмме  $p, V$  (рис. 3).

Пусть газ первоначально находился при температуре  $T_2$  и его состояние изображалось на диаграмме точкой  $A$ . Приведем рабочее тело в соприкосновение с нагревателем и будем расширять газ; при этом газ получит от нагревателя некоторое количество тепла, оставаясь все время при температуре  $T_2$  нагревателя (запас тепла у нагревателя предполагается настолько большим, что, отдавая газу некоторое небольшое количество тепла, он не изменит своей температуры). Таким образом, процесс изотермического расширения газа производится обратимым образом, поскольку переход тепла происходит лишь между телами с одинаковой температурой. На рис. 3 этот процесс изображается изотермой  $AB$ .

Отсоединим теперь рабочее тело от нагревателя, теплоизолируем его и подвергнем дальнейшему расширению, на этот раз адиабатическому. При таком расширении газ охлаждается, и будем продолжать расширение до тех пор, пока температура газа не упадет до температуры охладителя  $T_1$ . Этот процесс изображается на диаграмме адиабатой  $BC$ , более крутой, чем изотерма  $AB$ , поскольку при адиабатическом расширении давление падает быстрее, чем при изотермическом расширении.

Далее приведем рабочее тело в соприкосновение с охладителем и подвергнем газ изотермическому (при температуре  $T_1$ ) сжатию, причем он отдает некоторое количество тепла охладителю.

Наконец, отсоединив рабочее тело от охладителя и подвергнув газ адиабатическому сжатию, возвратим его в исходное состояние (для этого надо должным образом подобрать точку  $D$ , т. е. объем, до которого доводится изотермическое сжатие  $CD$ ).

Таким образом, рабочее тело испытало круговой процесс, возвратившись в исходное состояние, но произведя при этом определенную работу, изображающуюся площадью криволинейного четырехугольника  $ABCD$ . Совершение этой работы произошло за счет того, что на верхней изотерме рабочее тело отняло у нагревателя большее количество тепла, чем оно отдало охладителю на нижней изотерме. Все этапы этого кругового процесса обратимы и потому произведенная работа — максимальная возможная (при заданной затрате тепла нагревателем).

Описанный процесс называют *циклом Карно*. Он показывает, что, в принципе, при наличии двух тел с различной температурой можно совершить работу обратимым образом. Будучи максимально возможной, эта работа не зависит от свойств вспомогательного рабочего тела.

Отношение произведенной работы к количеству энергии, взятой у горячего тела, называется *коэффициентом полезного действия* (к. п. д.) *тепловой машины* (обозначим его буквой  $\eta$ ).

Из сказанного выше ясно, что к. п. д. цикла Карно является наибольшим, вообще возможным, для любой тепловой машины, работающей при заданных значениях температур своих горячей и холодной частей. Можно

показать, что этот коэффициент равен

$$\eta_{\text{макс}} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}.$$

Таким образом, даже в идеальном пределе полностью обратимой работы тепловой машины к. п. д. меньше единицы; доля  $T_1/T_2$  энергии, отдаваемой нагревателем, бесполезно переходит в виде тепла к охладителю. Эта доля тем меньше, чем больше (при заданном  $T_1$ ) температура  $T_2$ . Температурой  $T_1$  является обычно температура окружающего воздуха, так что она не может быть понижена. Поэтому для уменьшения доли бесполезно затрачиваемой энергии в технике стремятся добиться работы двигателя по возможности при более высокой температуре  $T_2$ .

Коэффициент полезного действия реальной тепловой машины всегда меньше, чем  $\eta_{\text{макс}}$ , из-за неизбежно происходящих в ней необратимых процессов. Характеристикой степени совершенства двигателя, его близости к идеальному, может служить величина  $\eta/\eta_{\text{макс}}$  — отношение к. п. д. реального двигателя к к. п. д. идеальной машины с теми же температурами источника энергии и холодного тела. Это есть, другими словами, отношение совершаемой тепловой машиной работы к максимальной работе, которая вообще могла бы быть получена в данных условиях, если бы двигатель работал обратимым образом.

## § 64. Природа необратимости

Все тепловые явления в конечном итоге сводятся к механическому движению атомов и молекул тела. Поэтому необратимость тепловых процессов на первый взгляд находится в противоречии с обратимостью всех механических движений. На самом деле это противоречие только кажущееся.

Пусть какое-нибудь тело скользит по другому телу. Благодаря трению это движение будет постепенно замедляться и, в конце концов, система придет в состояние теплового равновесия, причем движение прекратится. Кинетическая энергия двигавшегося тела при этом перейдет в тепло, т. е. в кинетическую энергию беспорядочного движения молекул обоих тел. Очевидно, что этот переход энергии в тепло может осуществиться бесчисленным множеством способов:

кинетическая энергия движения тела как целого может распределиться между колоссальным числом молекул колоссальным числом способов. Другими словами, состояние равновесия, в котором макроскопическое движение отсутствует, может осуществиться неизмеримо большим числом способов, чем состояние, в котором значительная энергия сконцентрирована в виде кинетической энергии упорядоченного движения — движения тела как целого.

Таким образом, переход из неравновесного состояния в равновесное представляет собой переход из состояния, которое может осуществиться меньшим числом способов, в состояние, которое может осуществиться несравненно большим числом способов. Ясно, что наиболее вероятным будет то состояние тела (или системы тел), которое может осуществиться наибольшим числом способов, — это и будет состояние теплового равновесия. Поэтому, если предоставленная самой себе (т. е. замкнутая) система в некоторый момент времени не находится в состоянии равновесия, то в последующее время подавляюще вероятным будет переход ее в состояние, которое может осуществиться несравненно большим числом способов, т. е. приближение к равновесию.

Наоборот, после того как замкнутая система пришла в состояние равновесия, подавляюще маловероятным был бы самопроизвольный выход системы из этого состояния.

Таким образом, необратимость тепловых процессов имеет *вероятностный характер*. Самопроизвольный переход тела из равновесного состояния в неравновесное, строго говоря, не невозможен, а лишь подавляюще менее вероятен, чем переход из неравновесного состояния в равновесное. В конечном итоге необратимость тепловых процессов обусловливается колоссальностью числа частиц — молекул, из которых состоят тела.

Можно получить представление о том, сколь маловероятно самопроизвольное отклонение тела из состояния равновесия, хотя бы на примере расширения газа в пустоту. Пусть газ находится первоначально в одной из половин сосуда, разделенного перегородкой на две равные части. При открытии отверстия в перегородке газ распространится равномерно по обеим частям сосуда. Обратный же переход газа в одну из половин сосуда без постороннего вмешательства никогда не произойдет. Причину этого легко выяснить простым

подсчетом. Каждая молекула газа при своем движении в среднем проводит одинаковое время в обеих частях сосуда; можно сказать, что вероятность ее нахождения в каждой из половин сосуда равна  $\frac{1}{2}$ . Если газ можно считать идеальным, то его молекулы движутся независимо друг от друга. Поэтому вероятность найти две данные молекулы одновременно в одной половине сосуда составляет  $\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} = \frac{1}{2^2}$ ;

вероятность же найти все  $N$  молекул газа в одной части сосуда равна  $2^{-N}$ . Так, для сравнительно небольшого количества газа, содержащего, скажем,  $10^{20}$  молекул, эта вероятность изобразится чудовищно малым числом  $2^{-10^{20}} \approx \approx 10^{-3 \cdot 10^{19}}$ . Другими словами, такое явление можно было бы наблюдать примерно один раз в течение времени, изображающегося числом  $10^{3 \cdot 10^{19}}$  — безразлично секунд или лет, так как и секунда, и год, и даже продолжительность существования Земли одинаково малы по сравнению с этим промежутком времени.

Такого же рода чудовищно малым числом ( $10^{-3 \cdot 10^{19}}$ ) изображается, как показывает расчет, вероятность самопроизвольного перехода всего 1 эрга тепла от тела с температурой  $0^\circ \text{C}$  к другому телу, температура которого на  $1^\circ$  больше.

Из этих примеров ясно видно, что возможность заметного самопроизвольного обращения теплового процесса имеет, по существу, чисто абстрактный характер; его вероятность столь мала, что необратимость тепловых процессов фактически можно считать принципиальной.

Однако вероятностная природа необратимости проявляется в том, что в природе все же происходят самопроизвольные отклонения от равновесия, хотя и весьма ничтожные и кратковременные. Такие отклонения носят название *флуктуаций*. Благодаря флуктуациям, например, плотность и температура в различных небольших участках находящегося в равновесии тела не остаются точно постоянными, а испытывают некоторые, хотя и весьма ничтожные колебания. Так, температура 1 миллиграмма воды, находящегося в равновесии при комнатной температуре, будет испытывать колебания порядка  $10^{-8}$  градуса. Существуют, однако, и такие явления, в которых флуктуации играют существенную роль.

## § 65. Энтропия

Количественной характеристикой теплового состояния тела, описывающей его стремление переходить в другие состояния, является число микроскопических способов, которым это состояние может быть осуществлено. Это число называют *статистическим весом* состояния; обозначим его буквой  $\Gamma$ . Тело, предоставленное самому себе, стремится перейти в состояние с большим статистическим весом.

Принято, однако, пользоваться не самим числом  $\Gamma$ , а его логарифмом, который еще умножают на постоянную Больцмана  $k$ . Определенную таким образом величину

$$S = k \ln \Gamma$$

называют *энтропией* тела.

Число способов  $\Gamma$ , которыми может осуществиться состояние системы, состоящей, например, из двух тел, равно, очевидно, произведению чисел способов  $\Gamma_1$  и  $\Gamma_2$ , которыми могут быть осуществлены состояния каждого из этих тел в отдельности:  $\Gamma = \Gamma_1 \Gamma_2$ . Поэтому

$$S = k \ln \Gamma = k \ln \Gamma_1 + k \ln \Gamma_2 = S_1 + S_2.$$

Мы видим, что энтропия сложной системы равна сумме энтропий ее частей (именно для достижения этого свойства и служит логарифм в определении энтропии).

Закон, определяющий направление тепловых процессов, можно сформулировать как *закон возрастания энтропии*: при всех происходящих в замкнутой системе тепловых процессах энтропия системы возрастает; максимальное возможное значение энтропии замкнутой системы достигается в тепловом равновесии. Это утверждение является более точной количественной формулировкой *второго закона термодинамики*. Этот закон был открыт Клаузиусом, а его молекулярно-кинетическое истолкование было дано Больцманом.

Обратно, можно сказать, что всякий процесс, при котором энтропия замкнутой системы тел возрастает, является необратимым; чем больше возрастание энтропии, тем больше степень необратимости. Идеальному случаю полностью обратимого процесса соответствует случай, когда энтропия замкнутой системы оставалась бы неизменной.

Точное определение того, что именно подразумевается под «числом микроскопических способов осуществления»



теплового состояния тела, дается в *статистической физике*. Только после этого появляется возможность фактического вычисления энтропии различных тел и установления ее связи с другими тепловыми величинами.

Более глубокий теоретический анализ позволяет установить соотношение, являющееся основой для термодинамических применений понятия энтропии. Это соотношение связывает изменение  $dS$  энтропии тела при бесконечно малом обратимом изменении его состояния с количеством получаемого им в этом процессе тепла  $dQ$  (речь идет при этом, конечно, о незамкнутом теле, так что обратимость процесса не требует постоянства его энтропии!). Оно имеет вид  $dS = \frac{dQ}{T}$ , где  $T$  — температура тела.

Самый факт существования связи между  $dS$  и  $dQ$  вполне естествен. Сообщение телу тепла приводит к усилению теплового движения его атомов, т. е. к увеличению хаотичности их распределения по различным состояниям микроскопического движения, а тем самым к увеличению статистического веса. Естественно также, что влияние заданного количества тепла на изменение теплового состояния тела характеризуется относительной величиной этого количества по сравнению с полной внутренней энергией тела и потому убывает с увеличением его температуры.

Соотношение  $dQ = TdS$  приводит, в частности, к указанному уже в § 63 выражению для к. п. д. цикла Карно. Мы видели, что в этом процессе участвуют три тела: нагреватель, охладитель и рабочее тело. Последнее в результате цикла возвращается в исходное состояние, так что и его энтропия возвращается к исходному значению. Условие обратимости процесса — требование неизменности полной энтропии системы — сводится поэтому к постоянству суммы энтропий  $S_1$  охладителя и  $S_2$  нагревателя. Пусть при цикле охладитель получает некоторое малое количество тепла  $\Delta Q_1$ , а нагреватель отдает тепло  $\Delta Q_2$ . Тогда

$$\Delta S_1 + \Delta S_2 = \frac{\Delta Q_1}{T_1} - \frac{\Delta Q_2}{T_2} = 0, \text{ откуда } \Delta Q_1 = \frac{T_1}{T_2} \Delta Q_2.$$

Работа в одном цикле:  $A = \Delta Q_2 - \Delta Q_1$ , а потому

$$\eta = \frac{A}{\Delta Q_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2}.$$

## ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

## § 66. Фазы вещества

Испарение жидкости или плавление твердого тела относятся к категории процессов, которые называются в физике *фазовыми переходами*. Характерной особенностью этих процессов является их скачкообразность. Так, при нагревании льда его тепловое состояние меняется постепенным образом до момента, когда, по достижении температуры  $0^{\circ}\text{C}$ , лед внезапно начинает превращаться в жидкую воду, обладающую совершенно другими свойствами.

Состояния вещества, между которыми происходит фазовый переход, называются его *фазами*. В этом смысле различными фазами являются агрегатные состояния вещества: газообразное, жидкое и твердое. Так, лед, жидкая вода и пар — фазы воды. Понятие фаз, однако, является более широким, чем понятие об агрегатных состояниях; мы увидим, что могут существовать различные фазы и в пределах одного и того же агрегатного состояния.

Необходимо подчеркнуть, что, говоря о твердом состоянии как об особой фазе вещества (отличной от жидкой фазы), мы имеем в виду лишь твердое кристаллическое состояние. Аморфное твердое тело превращается при нагревании в жидкость путем постепенного размягчения, без всякого скачка (об этом уже говорилось в § 52); поэтому аморфное твердое состояние не представляет собой особой фазы вещества. Так, не являются различными фазами твердое и жидкое стекло.

Переход из одной фазы в другую происходит (при заданном давлении) всегда при строго определенной температуре. Так (при атмосферном давлении), лед начинает плавиться при  $0^{\circ}\text{C}$  и при дальнейшем нагревании температура остается неизменной вплоть до момента, когда весь лед превратится

в воду. В течение этого процесса лед и вода существуют одновременно, соприкасаясь друг с другом.

Здесь проявляется другой аспект температуры фазового перехода: это есть та температура, при которой имеет место тепловое равновесие между двумя фазами. В отсутствие внешних воздействий (в том числе подвода внешнего тепла) две фазы при этой температуре сосуществуют неограниченно долго. Напротив, при температурах выше или ниже точки перехода может существовать лишь одна — та или другая — из фаз. Так, при температуре ниже  $0^\circ\text{C}$  может существовать (при атмосферном давлении) только лед, а выше  $0^\circ\text{C}$  — только жидкая вода.

При изменении давления меняется и температура фазового перехода. Другими словами, фазовый переход имеет место при строго определенной зависимости между давлением и температурой вещества. Эту зависимость можно изобразить графически в виде кривой на

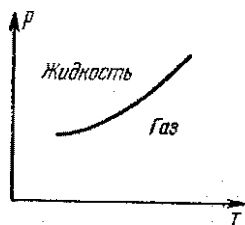


Рис. 1.

так называемой *фазовой диаграмме* (или *диаграмме состояний*), на осях координат которой откладываются давление  $p$  и температура  $T$ .

Будем, например, говорить для определенности о фазовом переходе между жидкостью и ее паром. Кривая фазового перехода (или, как говорят в этом случае, *кривая испарения*) определяет условия, в которых жидкость и пар могут сосуществовать в равновесии друг с другом. Кривая разделяет плоскость на две части, из которых одна соответствует состояниям одной, а другая — состояниям другой фазы (рис. 1). Так как в данном случае при заданном давлении более высоким температурам соответствует пар, а более низким температурам — жидкость, то область справа от кривой соответствует газообразной, а область слева — жидкой фазе. Точки же самой кривой отвечают, как уже указывалось, состояниям, в которых существуют одновременно обе фазы.

Фазовую диаграмму можно изобразить не только в плоскости  $p, T$ , но и в других координатах —  $p, V$  или  $T, V$ , где  $V$  — объем, отнесенный к какому-либо определенному количеству вещества. Будем, например, понимать под  $V$

удельный объем, т. е. объем одного грамма вещества (при этом  $1/V$  есть плотность вещества).

Рассмотрим фазовую диаграмму в плоскости  $V, T$ . Пусть мы имеем газ с удельным объемом и температурой, соответствующими некоторой точке  $a$  на рис. 2. Если сжимать газ при неизменной температуре, то точка, изображающая его состояние, будет передвигаться влево по прямой, параллельной оси  $V$ . При некотором определенном давлении, которому соответствует удельный объем  $V_r$  (точка  $A$ ), начнется конденсация газа в жидкость. С дальнейшим сжатием системы количество жидкости будет возрастать, а количество газа — уменьшаться и, наконец, при достижении определенной точки  $B$  все вещество станет жидким с удельным объемом  $V_{ж}$ .

Удельные объемы получающихся друг из друга газа ( $V_r$ ) и жидкости ( $V_{ж}$ ) являются функциями от температуры, при которой происходит переход. Изобразив эти две функции соответствующими кривыми, мы получим фазовую диаграмму изображенного на рис. 2 вида. Области диаграммы справа и слева от заштрихованной части соответствуют газообразной и жидкой фазам. Заштрихованная же область между обеими кривыми есть область расслоения на две фазы. Горизонтальная штриховка этой части диаграммы имеет определенный смысл: точки  $A$  и  $B$  пересечения горизонтальной прямой, проведенной через некоторую точку  $C$  этой области, определяют удельные объемы сосуществующих в этой точке жидкости и пара.

Различные точки отрезка  $AB$  соответствуют, очевидно, равновесию одних и тех же жидкости и пара, но в различных относительных количествах. Обозначим относительные количества пара и жидкости в некоторой точке  $C$  через  $x$  и  $1-x$ . Тогда общий объем системы (отнесенный к 1 г) будет равен

$$V = xV_r + (1-x)V_{ж},$$

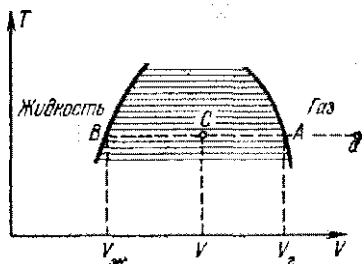


Рис. 2.

откуда

$$x = \frac{V - V_{ж}}{V_r - V_{ж}}, \quad 1 - x = \frac{V_r - V}{V_r - V_{ж}}.$$

Отношение этих величин

$$\frac{x}{1-x} = \frac{V - V_{ж}}{V_r - V} = \frac{BC}{AC}.$$

Мы видим, что количества пара и жидкости обратно пропорциональны длинам отрезков от точки  $C$  до точек  $A$  и  $B$ , соответствующих чистым пару и жидкости (это соотношение называют *правилом рычага*).

Совершенно аналогичным образом выглядит фазовая диаграмма, в которой на оси ординат откладывается давление, а не температура. Мы видим, что эти диаграммы не похожи по своему виду на диаграммы в плоскости  $p, T$ . Область расслоения на две фазы, сжатая на диаграмме  $p, T$  в одну линию, на диаграммах  $V, T$  или  $V, p$  превращается в целую область. Происхождение этого отличия связано с тем, что находящиеся в равновесии фазы непременно имеют одинаковые температуры и давления, согласно общим условиям всякого теплового равновесия; удельные же объемы этих фаз различны.

Приведем здесь небольшую таблицу температур плавления и кипения некоторых веществ (при атмосферном давлении).

	Точка плавления, °C	Точка кипения, °C
Гелий (изотоп $He^3$ ) . . . . .	—	—270,0 ( 3,2° K)
Гелий (изотоп $He^4$ ) . . . . .	—	—268,9 ( 4,2° K)
Водород . . . . .	—259,2 (14° K)	—252,8 (20,4° K)
Кислород . . . . .	—219	—183
Спирт (этиловый) . . . . .	—117	78,5
Эфир этиловый . . . . .	—116	34,5
Ртуть . . . . .	—38,9	356,6
Свинец . . . . .	327	1750
Алюминий . . . . .	660	2330
NaCl . . . . .	804	1413
Серебро . . . . .	961	2193
Медь . . . . .	1083	2582
Железо . . . . .	1535	2800
Кварц . . . . .	1728	2230
Платина . . . . .	1769	4000
Вольфрам . . . . .	3380	6000

Из всех существующих в природе веществ гелий превращается в жидкость при наиболее низкой температуре (о затвердевании гелия будет идти речь в § 72). Из всех химических элементов вольфрам имеет наиболее высокие точки плавления и кипения.

## § 67. Формула Клапейрона — Клаузиуса

Переход вещества из одной фазы в другую всегда связан с выделением или поглощением некоторого количества тепла — так называемой скрытой теплоты, или просто *теплоты перехода*. В случае перехода жидкости в газ говорят о теплоте парообразования, в случае перехода твердого тела в жидкость — о теплоте плавления.

Так как фазовый переход происходит при постоянном давлении, то теплота перехода  $q_{12}$  из фазы 1 в фазу 2 равна разности тепловых функций  $W_1$  и  $W_2$  вещества в этих фазах (см. § 56):

$$q_{12} = W_2 - W_1.$$

Ясно, что  $q_{12} = -q_{21}$ , т. е. если при некотором фазовом переходе теплота поглощается, то обратный переход сопровождается выделением тепла.

При плавлении и при испарении тепло поглощается. Это — частные случаи общего правила, согласно которому фазовый переход, происходящий при нагревании, всегда сопровождается поглощением тепла. В свою очередь это правило является следствием принципа Ле Шателье: нагревание стимулирует процессы, сопровождающиеся поглощением тепла и тем самым как бы противодействующие внешнему воздействию.

С помощью того же принципа можно связать направление кривой фазового равновесия в плоскости  $p, T$  с изменением объема при фазовом переходе.

Рассмотрим, например, равновесную систему из жидкости и пара и представим себе, что она подвергается сжатию, так что давление в ней повышается. Тогда в системе должны произойти процессы, уменьшающие объем вещества и тем самым ослабляющие влияние сжатия. Для этого должна произойти конденсация пара, поскольку переход пара в жидкость всегда сопровождается уменьшением объема. Это

значит, что при смещении вверх с кривой равновесия (рис. 3) мы должны попасть в область жидкой фазы. С другой стороны, жидкость является в данном случае «низкотемпературной» фазой (т. е. фазой, существующей при более низких температурах). Учитывая все это, мы приходим к выводу, что кривая равновесия жидкости и газа должна быть расположена так, как это показано на рис. 3, а, но не так, как

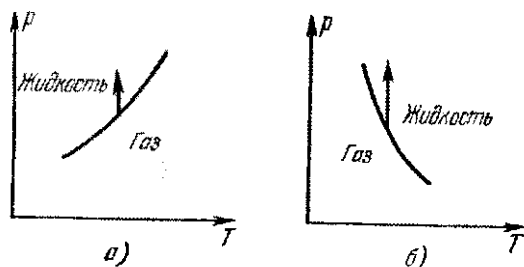


Рис. 3.

на 3, б: температура перехода должна возрастать с увеличением давления.

Очевидно, что такой же характер зависимости температуры перехода от давления будет иметь место всегда, когда переход в «высокотемпературную» фазу сопровождается увеличением объема. Так, поскольку в огромном большинстве случаев объем вещества при плавлении возрастает, то с увеличением давления точка плавления обычно повышается. У некоторых веществ, однако, плавление сопровождается уменьшением объема (таковы лед, чугун, висмут). В этих случаях точка плавления понижается при увеличении давления.

Все эти качественные результаты находят свое количественное выражение в формуле, связывающей наклон кривой фазового равновесия с теплотой перехода и изменением объема при переходе.

Для вывода этой формулы представим себе, что с некоторым количеством вещества производится очень «узкий» цикл Карно, в котором изотермическими процессами являются переход этого вещества из фазы 2 в фазу 1 при некотором давлении  $p$  и обратный переход из фазы 1 в фазу 2 при дав-

лении  $p+dp$ . Эти переходы изображаются на фазовой диаграмме  $p, V$  (рис. 4) отрезками  $ab$  и  $cd$ . Что касается «боковых» сторон  $bc$  и  $da$ , то вместо них надо, строго говоря, взять отрезки аднабат; однако в пределе бесконечно узкого цикла это различие несущественно — оно не сказывается на интересующей нас площади цикла (т. е. на произведенной в этом круговом процессе работе), равной, очевидно, просто  $(V_2 - V_1)dp$ . С другой стороны, эта же работа должна быть равна произведению затраченного (на изотерме  $cd$ ) количества

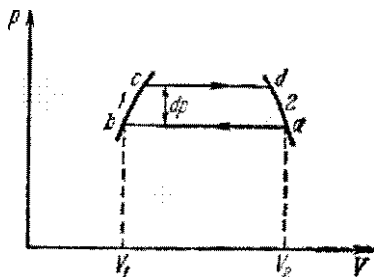


Рис. 4.

тепла  $q_{12}$  на к. п. д. цикла Карно. Величина  $q_{12}$  есть не что иное, как теплота перехода из фазы 1 в фазу 2, а к. п. д. равен отношению  $\frac{dT}{T}$ , где  $dT$  — разность температур на обеих изотермах. Таким образом,

$$(V_2 - V_1) dp = q_{12} \frac{dT}{T},$$

откуда

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q_{12}}{T(V_2 - V_1)}.$$

Эта формула, определяющая наклон кривой фазового равновесия  $p=p(T)$ , называется *формулой Клапейрона — Клаузиуса*. Ее можно записать также и в виде

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T(V_2 - V_1)}{q_{12}},$$

где температура перехода предполагается заданной как функция от давления. В этих формулах объемы  $V_1, V_2$  обеих фаз и теплота  $q_{12}$  относятся к одному и тому же количеству вещества (например, к 1 г или к одной грамм-молекуле).

Обратим внимание на то, что производная  $dp/dT$  обратно пропорциональна разности объемов  $(V_2 - V_1)$ . Поскольку изменение объема при испарении велико, а при плавлении мало, то кривые плавления идут гораздо круче кривых



испарения. Так, для понижения точки кипения воды на  $1^\circ$  достаточно уменьшить давление на 27 мм рт. ст., между тем как такое же изменение точки плавления льда требовало бы увеличения давления на 130 атм.

## § 68. Испарение

Пар, находящийся в равновесии со своей жидкостью, называется *насыщенным*, а о его давлении говорят как об *упругости насыщенного пара*. Кривую равновесия жидкость — пар (рис. 1) можно рассматривать и как кривую зависимости этой упругости от температуры.

Упругость насыщенного пара всегда возрастает с увеличением температуры. Мы видели выше, что такой характер этой зависимости связан с возрастанием объема вещества при испарении. Это возрастание обычно очень значительно. Так, объем водяного пара при  $100^\circ\text{C}$  в 1600 раз больше объема воды; кипение жидкого кислорода при температуре  $-183^\circ\text{C}$  сопровождается увеличением объема примерно в 300 раз.

При достаточно низких температурах плотность насыщенного пара понижается настолько, что он приобретает свойства идеального газа. В этих условиях можно получить простую формулу для температурной зависимости упругости пара.

Для этого воспользуемся формулой Клапейрона — Клаузиуса

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q}{T(V_g - V_{ж})},$$

понимая в ней под  $q$  молярную теплоту испарения, а под  $V_g$  и  $V_{ж}$  — молярные объемы пара и жидкости. Поскольку объем  $V_g$  очень велик по сравнению с объемом  $V_{ж}$ , последним можно пренебречь вовсе. Объем же одной грамм-молекулы газа равен  $V_g = RT/p$ . Поэтому получаем

$$\frac{dp}{dT} = \frac{pq}{RT^2} \quad \text{или} \quad \frac{1}{p} \frac{dp}{dT} = \frac{d \ln p}{dT} = \frac{q}{RT^2}.$$

Хотя теплота испарения сама зависит от температуры, но часто ее можно в значительных температурных интервалах считать практически постоянной (так, теплота испарения

воды в интервале от  $0^\circ$  до  $100^\circ$  С уменьшается всего на 10%). В таком случае полученную формулу можно переписать в виде

$$\frac{d \ln p}{dT} = -\frac{d}{dT} \left( \frac{q}{RT} \right),$$

откуда

$$\ln p = \text{const} - \frac{q}{RT}$$

и окончательно

$$p = ce^{-\frac{q}{RT}},$$

где  $c$  — постоянный коэффициент. Согласно этой формуле упругость насыщенного пара растет с температурой очень быстро — по экспоненциальному закону.

Происхождение этой экспоненциальной зависимости можно понять наглядно следующим образом. Молекулы в жидкости связаны силами сцепления; для преодоления этих сил и перевода какой-либо молекулы из жидкости в пар надо затратить определенную работу. Можно сказать, что потенциальная энергия молекулы в жидкости меньше ее потенциальной энергии в паре на величину, равную теплоте испарения, отнесенной к одной молекуле. Если  $q$  — молярная теплота испарения, то эта разность потенциальных энергий равна  $q/N_0$ , где  $N_0$  — число Авогадро.

Мы можем теперь воспользоваться формулой Больцмана (§ 54) и на ее основании сказать, что увеличение потенциальной энергии молекулы на  $q/N_0$  приводит к уменьшению плотности газа по сравнению с плотностью жидкости в отношении

$$e^{-q/N_0 kT} = e^{-q/RT}.$$

Этому же выражению будет пропорционально и давление пара.

Приведем значения теплоты испарения и теплоты плавления для некоторых веществ при атмосферном давлении (в джоулях на моль):

	$q_{\text{исп}}$	$q_{\text{пл}}$
Гелий . . . . .	80	—
Вода . . . . .	40500	5980
Кислород . . . . .	6800	442
Спирт этиловый . . . . .	39000	4800
Эфир этиловый . . . . .	59000	7500
Ртуть . . . . .	28000	2350

[Отметим, что по теплоте испарения (вдали от критической точки, см. § 69) можно оценить величину ван-дер-ваальсовых сил, действующих между молекулами. Как было указано в § 39, именно эти силы приводят к конденсации вещества. Поэтому, разделив  $q_{\text{исп}}$  на число Авогадро, т. е. отнеся теплоту испарения к одной молекуле, мы получим величину, являющуюся мерой глубины минимума на кривой ван-дер-ваальсова взаимодействия. Таким способом получим для гелия около одной сотой электрон-вольта, а для других перечисленных жидкостей — от одной до нескольких десятых электрон-вольта.]

В обычных условиях над поверхностью жидкости находится, помимо ее собственного пара, также и посторонний газ — воздух. Это обстоятельство мало сказывается на самом фазовом равновесии: испарение продолжается до тех пор, пока парциальное давление пара не сделается равным упругости насыщенного пара при температуре жидкости.

Наличие атмосферы, однако, существенно влияет на ход процесса испарения. Картина этого процесса выглядит совершенно различным образом, в зависимости от того, будет ли упругость насыщенного пара при данной температуре меньше или больше общего давления, под которым находится жидкость.

В первом случае происходит сравнительно медленное испарение жидкости с ее поверхности. Правда, непосредственно над поверхностью парциальное давление пара почти сразу делается равным упругости насыщенного пара. Однако этот насыщенный пар лишь медленно (путем диффузии) распространяется в окружающее пространство, и только по мере его перемешивания с воздухом испаряются новые порции жидкости. Естественно, что искусственное сдувание пара с поверхности жидкости увеличивает скорость испарения.

Характер процесса меняется, когда упругость насыщенного пара достигает (или начинает несколько превосходить) давления окружающей атмосферы — возникает бурное *кипение* жидкости. Оно характеризуется бурным образованием у поверхности сосуда газовых пузырьков, растущих путем испарения жидкости внутрь этих пузырьков и затем отрывающихся и поднимающихся через жидкость, перемешивая ее. При этом от свободной поверхности жидкости распространяется в окружающую атмосферу струя пара.

По причинам, которые будут объяснены позднее (см. § 99), превращение жидкости в пар не может, вообще говоря, происходить просто путем «самозарождения» пузырьков пара в толще чистой жидкости. Центрами образования газовой фазы являются мельчайшие пузырьки посторонних газов, заранее существующие на стенках сосуда или образующиеся на них (или на взвешенных в жидкости пылинках) из изгоняемых при нагревании из жидкости растворенных в ней газов. До достижения точки кипения (когда упругость насыщенного пара становится равной внешнему давлению) давление окружающей жидкости препятствует росту этих пузырьков.

Путем тщательной предварительной очистки и обезгаживания жидкости и стенок сосуда можно добиться практического отсутствия в ней *центров парообразования* (эти центры могут также исчерпаться и в процессе самого кипения). Это приводит к *перегреву* жидкости, остающейся жидкой при температурах выше точки кипения. Напротив, чтобы избежать перегрева и облегчить наступление кипения, вводят в сосуд с жидкостью искусственные источники центров парообразования — пористые тела, обрезки стеклянных капилляров и т. п.

Перегретая жидкость (т. е. жидкость, существующая при температурах, когда веществу полагалось бы уже быть — при данном давлении — газообразным) представляет собой пример так называемых *метастабильных* состояний. Это — состояния с ограниченной устойчивостью. Хотя они и могут существовать (при соблюдении должных мер предосторожности) в течение более или менее длительного времени, но сравнительно легко равновесие нарушается, и тогда вещество переходит в другое, устойчивое состояние. Так, перегретая жидкость мгновенно закипает при внесении в нее центров парообразования.

Аналогичные явления имеют место и при обратном процессе — конденсации пара. И здесь осуществление фазового перехода (в отсутствие соприкасающейся с паром жидкости) требует наличия в паре *центров конденсации*, роль которых играют обычно мельчайшие посторонние включения (об этом будет более подробно идти речь в § 99). В связи с этим возможно *переохлаждение* (или, как говорят, *пересыщение*) пара — доведение его до состояний с давлением,

превышающим упругость насыщенного пара (при данной температуре). Такие состояния могут быть достигнуты, например, при охлаждении тщательно очищенного насыщенного пара путем его адиабатического расширения.

## § 69. Критическая точка

По мере повышения температуры упругость насыщенного пара быстро возрастает; вместе с ней возрастает и плотность пара, приближаясь к плотности жидкости. При некоторой температуре плотность пара становится равной плотности жидкости и пар становится неотличимым от жидкости. Другими словами, кривая равновесия жидкости и газа на фазовой диаграмме  $p, T$  в некоторой точке заканчивается (точка  $K$  на рис. 5). Эта точка называется *критической*; ее координаты определяют *критическую температуру*  $T_k$  и *критическое давление*  $p_k$  вещества.

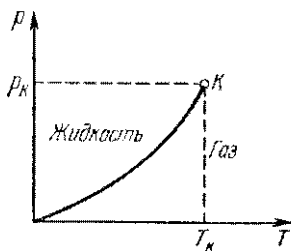


Рис. 5.

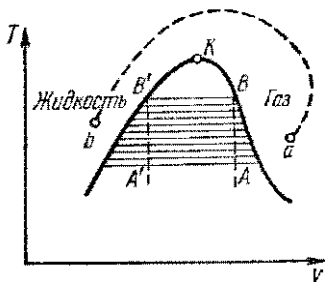


Рис. 6.

На диаграмме  $V, T$  (и аналогично на диаграмме  $V, p$ ) приближение к критической точке проявляется в сближении удельных объемов жидкости и пара при повышении температуры, т. е. в сближении обеих кривых, ограничивающих на рис. 2 заштрихованную область. При  $T = T_k$  обе кривые соединяются, так что мы имеем, по существу, всего одну плавную кривую, обладающую в некоторой точке  $K$  максимумом (рис. 6). Эта точка и является критической; ее координаты — критическая температура  $T_k$  и критический удельный объем  $V_k$ .

По мере сближения свойств жидкости и газа уменьшается и теплота перехода  $q$  между ними. В самой критической точке эта теплота обращается в нуль.

Наличие критической точки очень ясно демонстрирует отсутствие принципиального различия между жидким и газообразным состояниями вещества. Действительно, рассматривая какие-либо два состояния ( $a$  и  $b$  на рис. 6), сильно отличающиеся по своей плотности, мы назовем более плотное ( $b$ ) жидким, а менее плотное ( $a$ ) газообразным. Сжимая газ  $a$  при постоянной температуре, мы можем превратить его в жидкость  $b$ , пройдя при этом стадию расслоения вещества на две фазы. Но переход между теми же состояниями  $a$  и  $b$  можно произвести и другим способом, если одновременно с уменьшением объема сначала увеличивать, а затем уменьшать температуру, передвигаясь вдоль какого-либо пути в плоскости  $V, T$ , огибающего критическую точку сверху (как это показано пунктиром на рис. 6). При этом нигде не будет происходить скачкообразное изменение состояния, вещество все время будет оставаться однородным, и мы никак не смогли бы сказать, где вещество перестало быть газом и стало жидкостью.

Из диаграммы в плоскости  $V, T$  легко найти, что произойдет при нагревании замкнутого сосуда (например, запаянной трубки), содержащего некоторое количество жидкости и находящийся над поверхностью этой жидкости ее пар. Поскольку полный объем вещества постоянен, то мы будем передвигаться вверх вдоль вертикальной прямой в плоскости  $V, T$ . Если объем трубки превышает критический объем (соответствующий данному количеству вещества), эта прямая будет расположена справа от критической точки ( $AB$  на рис. 6), и по мере нагревания количество жидкости будет уменьшаться, пока все вещество не обратится в пар (в точке  $B$ ); при этом исчезновение границы (мениска) между жидкостью и паром произойдет у нижнего конца трубки. Если, напротив, объем трубки меньше критического объема (точка  $A'$ ), то при нагревании пар будет конденсироваться, пока все вещество не станет (в точке  $B'$ ) жидким; при этом мениск исчезнет у верхнего края трубки. Наконец, если объем трубки совпадает с критическим объемом, то мениск исчезнет где-то внутри трубки, причем это исчезновение произойдет как раз при критической температуре  $T_k$ .

Приведем значения абсолютных критических температур  $T_k$ , давлений  $p_k$  и плотностей  $\rho_k$  ряда веществ.

Вещество	$T_k$ , °K	$p_k$ , атм	$\rho_k$ , $\frac{г}{см^3}$
Вода . . . . .	647,2	218,5	0,324
Спирт . . . . .	516,6	63,1	0,28
Эфир . . . . .	467,0	35,5	0,26
Углекислый газ, $CO_2$ . . .	304,2	73,0	0,46
Кислород . . . . .	154,4	49,7	0,43
Водород . . . . .	33,2	12,8	0,031
Гелий (изотоп $He^4$ ) . . . .	5,25	2,26	0,069
Гелий (изотоп $He^3$ ) . . . .	3,33	1,15	0,041

Мы уже указывали в § 52, что твердые (кристаллические) тела принципиально отличаются от жидкостей и газов своей анизотропией. Поэтому переход между жидкостью и кристаллом не может быть осуществлен непрерывным образом, как это возможно для перехода между жидкостью и газом. Мы всегда можем указать, к которой из двух фаз — кристаллической или жидкой — относится тело, в зависимости от того, обладает или не обладает тело качественным свойством анизотропии. Поэтому существование критической точки для процесса плавления невозможно.

## § 70. Уравнение Ван-дер-Ваальса

По мере увеличения плотности газа его свойства все более отклоняются от свойств идеального газа и, в конце концов, наступает его конденсация в жидкость. Эти явления связаны со сложными молекулярными взаимодействиями, и нет способа, которым можно было бы учесть эти взаимодействия количественным образом, с тем чтобы теоретически построить точное уравнение состояния вещества. Можно, однако, построить уравнение состояния, учитывающее основные качественные особенности молекулярного взаимодействия.

Мы описали уже характер взаимодействия молекул в § 39. Быстро возрастающие на малых расстояниях силы отталкивания означают, грубо говоря, что молекулы как

бы занимают некоторый определенный объем, дальше которого газ не может быть сжат. Другое основное свойство взаимодействия заключается в притяжении на больших расстояниях; это притяжение очень существенно, поскольку именно оно приводит к конденсации газа в жидкость.

Начнем с того, что учтем в уравнении состояния (которое мы будем писать для одного моля вещества) ограниченную сжимаемость газа. Для этого надо в уравнении идеального газа  $p = RT/V$  заменить объем  $V$  разностью  $V - b$ , где  $b$  — некоторая положительная постоянная, учитывающая размеры молекул. Уравнение

$$p = \frac{RT}{V - b}$$

показывает, что объем не может быть сделан меньшим, чем  $b$ , поскольку при  $V = b$  давление обращается в бесконечность,

Учтем теперь притяжение молекул. Это притяжение должно приводить к уменьшению давления газа, поскольку на каждую молекулу, находящуюся вблизи стенки сосуда, будет действовать со стороны остальных молекул сила, направленная внутрь сосуда. В грубом приближении эта сила будет пропорциональна числу молекул в единице объема, т. е. плотности газа. С другой стороны, давление само пропорционально этому же числу. Поэтому общее уменьшение давления, связанное с взаимным притяжением молекул, будет пропорционально квадрату плотности газа, т. е. обратно пропорционально квадрату его объема. В соответствии с этим вычтем из написанного выше выражения для давления член вида  $a/V^2$ , где  $a$  — некоторая новая постоянная, характеризующая силы молекулярного притяжения. Таким образом, получим уравнение

$$p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2},$$

или, иначе,

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

Это — так называемое *уравнение Ван-дер-Ваальса*. При большом разрежении газа (большие объемы  $V$ ) величинами  $a$  и  $b$  можно пренебречь, и мы возвращаемся к уравнению состояния идеального газа. Мы увидим ниже, что это же уравнение правильно описывает характер явлений и в обратном предельном случае больших сжатий.



Для исследования поведения газа, описываемого уравнением Ван-дер-Ваальса, рассмотрим определяемые этим уравнением изотермы — кривые зависимости  $p$  от  $V$  при заданных значениях  $T$ . С этой целью перепишем уравнение в виде

$$V^3 - \left(b + \frac{RT}{p}\right) V^2 + \frac{a}{p} V - \frac{ab}{p} = 0.$$

При заданных значениях  $p$  и  $T$  это — уравнение третьей степени относительно неизвестного  $V$ .

Как известно, уравнение третьей степени имеет три корня, из которых вещественными могут быть либо все три,

либо один (в последнем случае уравнение имеет также два комплексно-сопряженных корня). Физическим смыслом объема могут обладать, разумеется, лишь вещественные (причем положительные) корни. В данном случае уравнение вообще не может иметь (при положительных давлениях  $p$ ) отрицательных корней — при отрицательном  $V$  все члены уравнения имели бы одинаковый (отрицательный) знак и давали бы в сумме нуль. Поэтому заданным значениям температуры и давления по

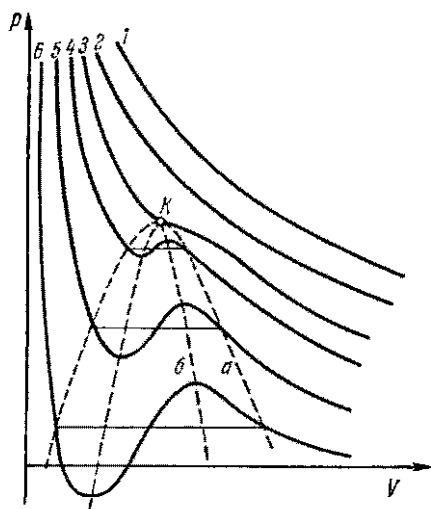


Рис. 7.

уравнению Ван-дер-Ваальса соответствуют либо три различных, либо одно значение объема.

Второй случай всегда имеет место при достаточно высоких температурах. Соответствующие изотермы отличаются от изотерм идеального газа лишь некоторым искажением их формы, но остаются монотонно спадающими кривыми (кривые 1, 2 на рис. 7; увеличение номера кривых соответствует убыванию температуры). При более же низких температурах изотермы имеют максимум и минимум (кривые

4, 5, 6), так что для каждой из них существуют такие интервалы давлений, в которых кривая определяет три различных значения  $V$  (три точки пересечения изотермы с горизонтальной прямой).

На рис. 8 изображена одна из таких изотерм; выясним, какой смысл имеют различные ее участки. На участках  $ge$

и  $sa$  зависимость давления от объема имеет нормальный характер — давление возрастает при уменьшении объема. Участок же  $ec$  соответствовал бы неестественному положению, когда сжатие вещества приводило бы к уменьшению давления. Легко видеть, что такие состояния вообще не могут осуществляться в природе. Действительно, представим себе вещество

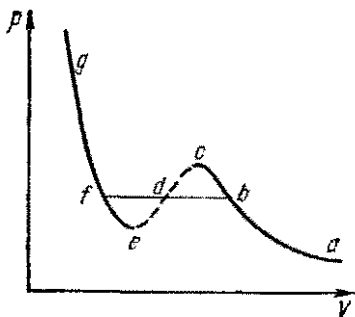


Рис. 8.

с такими свойствами и предположим, что какой-либо маленький участок его случайно сжался, хотя бы в результате тех флуктуаций, о которых шла речь в § 64. Тогда его давление тоже уменьшится, т. е. станет меньше давления окружающей среды, что в свою очередь вызовет дальнейшее сжатие и т. д., т. е. данный маленький участок будет продолжать сжиматься с возрастающей скоростью. Это значит, что рассматриваемые состояния вещества были бы совершенно неустойчивыми и потому не могут быть осуществлены в действительности.

Наличие заведомо неосуществимого участка  $ec$  изотермы означает, что при постепенном изменении объема вещество не может оставаться все время в виде однородной среды; в некоторый момент должно наступить скачкообразное изменение состояния и распадение вещества на две фазы. Другими словами, истинная изотерма будет иметь вид ломаной линии  $abfg$ . Часть ее  $ab$  отвечает газообразному состоянию вещества, а часть  $fg$  — жидкому состоянию. Горизонтальный же прямолинейный отрезок  $bf$  соответствует двухфазным состояниям — переходу газа в жидкость, происходящему (при заданной температуре) при определенном

постоянном давлении. [Можно показать, что отрезок  $bf$  должен быть расположен так, чтобы были одинаковы площади  $bcd$  и  $def$ .]

Что касается участков изотермы  $bc$  и  $ef$ , то они отвечают метастабильным состояниям — переохлажденному пару и перегретой жидкости (§ 68). Мы видим теперь, что существуют определенные границы (изображаемые точками  $c$  и  $e$ ), дальше которых переохлаждение пара или перегрев жидкости вообще невозможны. При повышении температуры прямолинейный участок изотермы уменьшается и при критической температуре стягивается в одну точку (точка  $K$  на рис. 7). Проходящая через эту точку изотерма 3 разделяет изотермы обоих типов: монотонные изотермы 1, 2 и изотермы 4, 5, 6 с минимумами и максимумами, на которых неизбежно распадение вещества на две фазы.

Если соединить между собой точки начала и конца прямолинейных отрезков изотерм (кривая  $a$  на рис. 7), то получающаяся кривая представит собой кривую фазового равновесия жидкости и пара на диаграмме  $p, V$ . Максимум  $K$  этой кривой есть критическая точка. Соединяя же между собой точки, подобные точкам  $c$  и  $e$  на рис. 8, мы получим кривую (кривая  $b$  на рис. 7), ограничивающую область, в которой неразделенное на фазы вещество не может существовать даже в метастабильном состоянии.

В критической точке сливаются в одну три точки, в которых прямолинейный участок пересекает изотерму Ван-дер-Ваальса. Отсюда следует, что касательная к изотерме в критической точке имеет горизонтальное направление, т. е. обращается в нуль производная от давления по объему (при постоянной температуре)

$$\left(\frac{dp}{dV}\right)_T = 0.$$

Величина, обратная этой производной, есть сжимаемость вещества; таким образом, в критической точке сжимаемость вещества обращается в бесконечность.

Участок изотермы, соответствующий перегретой жидкости, может оказаться частично расположенным под осью абсцисс (как на изотерме 6 рис. 7). Этот участок отвечает метастабильным состояниям «растянутой» жидкости, о которых уже была речь в конце § 51.

## § 71. Закон соответственных состояний

Критические значения объема, температуры и давления можно связать с параметрами  $a$  и  $b$ , входящими в уравнение Ван-дер-Ваальса.

Заметим с этой целью, что при  $T=T_k$  и  $p=p_k$  все три корня уравнения Ван-дер-Ваальса

$$V^3 - \left(b + \frac{RT_k}{p_k}\right) V^2 + \frac{a}{p_k} V - \frac{ab}{p_k} = 0$$

одинаковы и равны критическому объему  $V_k$ . Поэтому написанное уравнение должно быть тождественным уравнению

$$(V - V_k)^3 = V^3 - 3V^2V_k + 3VV_k^2 - V_k^3 = 0.$$

Сравнение коэффициентов при одинаковых степенях  $V$  в обоих уравнениях приводит к трем равенствам:

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

Эти равенства, рассматриваемые как уравнения для неизвестных  $V_k, p_k, T_k$ , решаются элементарно и дают

$$V_k = 3b, \quad p_k = \frac{a}{27b^2}, \quad T_k = \frac{8a}{27bR}.$$

С помощью этих соотношений можно произвести следующее интересное преобразование уравнения Ван-дер-Ваальса. Введем в это уравнение вместо самих переменных  $p, T, V$  отношения этих величин к их критическим значениям

$$p^* = \frac{p}{p_k}, \quad T^* = \frac{T}{T_k}, \quad V^* = \frac{V}{V_k}$$

(эти отношения называют *приведенными* давлением, температурой и объемом). С помощью простых преобразований легко убедиться в том, что в результате уравнение Ван-дер-Ваальса примет следующий вид:

$$\left(p^* + \frac{3}{V^{*2}}\right)(3V^* - 1) = 8T^*.$$

Сам по себе точный вид этого уравнения особого интереса не представляет. Замечательно то, что в него не входят постоянные  $a$  и  $b$ , зависящие от природы газа. Другими

словами, если в качестве единиц для измерения объема, давления и температуры газа пользоваться их критическими значениями, то уравнение состояния становится одинаковым для всех веществ. Это положение называется *законом соответственных состояний*.

Если принять этот закон для уравнения состояния, то он будет относиться и ко всем вообще явлениям, так или иначе связанным с уравнением состояния, в том числе к фазовому переходу между газом и жидкостью. Так, зависимость упругости насыщенного пара от температуры, выраженная в виде уравнения

$$\frac{p}{p_k} = f\left(\frac{T}{T_k}\right),$$

связывающего соответствующие приведенные величины, должна иметь универсальный характер.

Аналогичное заключение можно сделать для теплоты испарения  $q$ . При этом надо рассматривать безразмерное отношение теплоты к какой-либо величине той же размерности (энергия/моль); в качестве таковой можно взять  $RT_k$ . Согласно закону соответственных состояний отношение  $q/RT_k$  должно быть одинаковой для всех веществ функцией приведенной температуры:

$$\frac{q}{RT_k} = F\left(\frac{T}{T_k}\right).$$

Укажем, что при температурах, низких по сравнению с критической, эта функция стремится к постоянному пределу, примерно равному 10 (согласно экспериментальным данным).

Следует подчеркнуть, что закон соответственных состояний имеет лишь приближенный характер; однако с его помощью можно получать вполне пригодные для ориентировочных оценок результаты.

Хотя мы получили закон соответственных состояний из уравнения Ван-дер-Ваальса, но сам по себе он несколько точнее этого уравнения, так как, по существу, не связан с конкретным видом уравнения состояния, а является следствием лишь того обстоятельства, что в это уравнение входят всего две постоянные  $a$  и  $b$ . Другое уравнение состояния с двумя параметрами тоже привело бы к закону соответственных состояний.

## § 72. Тройная точка

Как мы уже знаем, равновесие двух фаз возможно лишь при вполне определенном соотношении между температурой и давлением; эта зависимость выражается определенной кривой в плоскости  $p, T$ . Очевидно, что три фазы одного и того же вещества уже не могут находиться одновременно в равновесии друг с другом вдоль целой линии; такое равновесие возможно лишь в одной определенной точке на диаграмме  $p, T$ , т. е. при вполне определенных как давлении, так и температуре. Это — та точка, в которой сходятся вместе кривые равновесия каждой двух из данных трех фаз. Точки равновесия трех фаз называются *тройными точками*. Так для воды одновременное существование льда, пара и жидкой воды возможно только при давлении 4,62 мм рт. ст. и температуре  $+0,01^\circ \text{C}$ .

Поскольку уже три фазы находятся в равновесии только в одной точке, то четыре или более фаз вообще не могут находиться одновременно в равновесии друг с другом.

Тот факт, что тройным точкам соответствуют вполне определенные значения температуры, делают их в особенности пригодными для выбора в качестве стандартных точек температурной шкалы. Их воспроизведение свободно от трудностей, связанных с необходимостью поддержания вполне определенного давления, как это требуется, например, при выборе в качестве стандартной точки температуры плавления льда при атмосферном давлении (вообще любой точки равновесия двух фаз).

Принятое в настоящее время точное определение абсолютного градуса основано именно на таком выборе: температура тройной точки воды принимается равной точно  $273,16^\circ \text{K}$ . Следует сказать, однако, что при современной точности измерений температуры и давления это определение неотличимо от определения по точке плавления льда, принимаемой равной  $273,15^\circ \text{K}$ .

На рис. 9 изображен схематический вид фазовой диаграммы для вещества, имеющего всего три фазы: твердую, жидкую и газообразную. Этим трем фазам соответствуют на диаграмме области, отмеченные буквами:  $Tв$ ,  $Ж$  и  $Г$ , а разделяющие их линии — кривые равновесия соответствующих

двух фаз. Наклон кривой плавления изображен так, как это соответствует обычно имеющему место случаю расширения тел при плавлении (см. § 67). Для тех немногих случаев, когда плавление сопровождается сжатием вещества, кривая наклонена в обратную сторону.

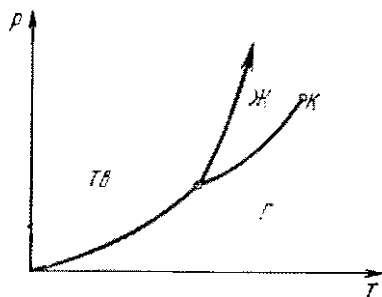


Рис. 9.

Из фазовой диаграммы видно, что вещество при нагревании не обязательно должно проходить через стадию жидкого состояния для того, чтобы превратиться в газ. При давлениях ниже тройной точки нагревание твердого тела превращает его непосредственно в пар; такой фазовый переход называется *сублимацией* (или *возгонкой*). Так, твердая углекислота при атмосферном давлении сублимируется, поскольку ее тройной точке соответствует давление 5,1 атм (и температура  $-56,6^{\circ}\text{C}$ ).

Кривая равновесия жидкости и газа заканчивается в критической точке (точка К на рис. 9). Для переходов же между жидкой и твердой фазами существование критической точки невозможно (как это было отмечено в § 69). Поэтому кривая плавления не может просто окончиться и должна продолжаться неограниченно.

Кривая же равновесия твердого тела с газом уходит в начало координат, т. е. при абсолютном нуле температуры вещество при любом давлении находится в твердом состоянии. Это обстоятельство является неременным следствием обычного, основанного на классической механике, представления о температуре. Согласно этому представлению при абсолютном нуле кинетическая энергия атомов обращается в нуль, т. е. все атомы неподвижны. Равновесным состоянием тела будет при этом то, в котором расположение атомов соответствует минимальной энергии взаимодействия атомов друг с другом. Такое расположение, отличаясь по своим свойствам от всех других расположений, должно быть как-то упорядоченным, т. е. представляет собой некоторую

пространственную решетку. Это и означает, что при абсолютном нуле вещество должно быть кристаллическим.

В природе существует, однако, одно исключение из этого правила: гелий после своего сжижения остается жидким при всех температурах вплоть до абсолютного нуля. Фазовая диаграмма гелия (изотопа  $\text{He}^4$ ) изображена на рис. 10 (о смысле пунктирной линии на этой диаграмме будет сказано в § 74). Мы видим, что кривые испарения и плавления нигде не пересекаются, т. е. отсутствует тройная точка. Кривая плавления пересекает ось ординат при  $p=25 \text{ атм}$ ; это значит, что для отвердевания необходимо не только понижать температуру гелия, но одновременно и повышать давление не менее чем до  $25 \text{ атм}$ .

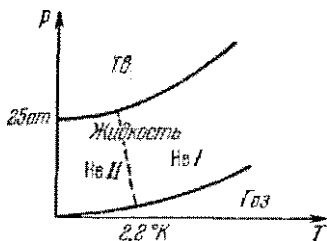


Рис. 10.

Из сказанного выше ясно, что такое поведение гелия необъяснимо с точки зрения классических представлений. Оно связано в действительности с квантовыми явлениями. Как уже было указано в § 50, согласно квантовой механике движение атомов не прекращается полностью и при абсолютном нуле. В связи с этим теряет свою справедливость та же и сделанное выше заключение о неизбежности затвердевания вещества при этой температуре. Квантовые свойства вещества проявляются в большей степени при низких температурах, когда они не заслоняются тепловым движением атомов. Все вещества, за исключением гелия, затвердевают прежде, чем эти свойства проявятся в достаточной степени. Лишь гелий успевает стать «квантовой жидкостью», которая уже не обязана затвердеть. О других необычных свойствах этой жидкости будет еще идти речь в § 124.

## § 73. Кристаллические модификации

Область твердого состояния не является обычно вся одной и той же фазой. При различных давлениях и температурах вещество может находиться в различных кристаллических состояниях, каждое из которых характеризуется



своей определенной структурой. Эти различные состояния тоже представляют собой различные фазы вещества; их называют *кристаллическими модификациями*, а о свойстве вещества обладать несколькими такими модификациями говорят как о *полиморфизме*.

Полиморфизм очень распространен. Почти все вещества, как элементы, так и соединения, обладают несколькими модификациями (в случае элементов эти модификации называют также *аллотропными*). Известными примерами являются модификации углерода (графит и алмаз), серы (образующие ромбические и моноклинные кристаллы), кремнезема (различные минералы — кварц, тридимит, кристобалит) и т. д.

Как и всякие фазы, различные модификации могут находиться в равновесии друг с другом лишь вдоль определенных линий на диаграмме  $p, T$ , переход же одной модификации в другую (или, как говорят, полиморфное превращение) сопровождается поглощением или выделением тепла. Так, превращение так называемого  $\alpha$ -железа (с объемно-центрированной кубической решеткой) в  $\gamma$ -железо (кубическая гранецентрированная решетка) происходит при атмосферном давлении при  $910^\circ\text{C}$  и сопровождается поглощением тепла около  $1600 \text{ дж/моль}$ .

На рис. 11 схематически изображена для примера фазовая диаграмма серы. Буквами  $P$  и  $M$  указаны области устойчивого существования двух твердых фаз — ромбической (обычная желтая сера) и моноклинной. Мы видим, что здесь имеются три тройные точки.

На рис. 12 представлена диаграмма состояний воды. Пять кристаллических модификаций льда обозначены на диаграмме цифрами  $I, II, III, V, VI$ . Обычному льду соответствует область  $I$ ; остальные модификации получаются лишь при давлениях в тысячи атмосфер. Область пара соответствует столь малым давлениям, что ее трудно изобразить на том же рисунке.

Для фазовых переходов между различными кристаллическими модификациями характерна легкость возникновения метастабильных состояний. Переохлаждение или перегрев пара или жидкости возможны лишь при соблюдении должных предосторожностей; напротив, задержка фазовых переходов в твердом состоянии и существование кристалли-

ческих модификаций в «недозволенных» для них условиях являются почти правилом. Это вполне понятно: тесное расположение атомов в кристалле и ограничение их теплового движения малыми колебаниями очень затрудняют перестройку решетки из одной модификации в другую. Повышение температуры, усиливая тепловое движение, ускоряет процесс такой перестройки.

Упомянем в этой связи, что в известном смысле метастабильной является также и вообще поликристаллическая

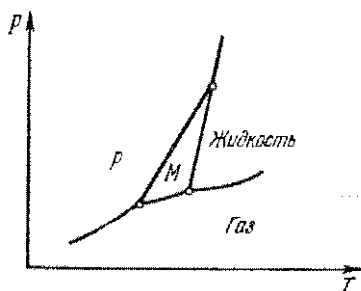


Рис. 11.

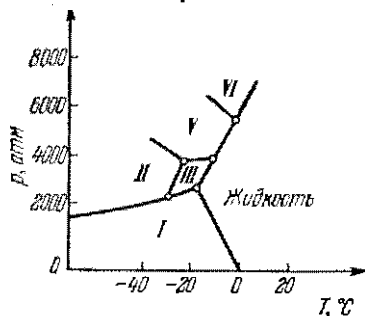


Рис. 12.

структура твердого тела (по сравнению с монокристаллической). Поэтому при нагревании мелкокристаллическое тело часто становится более крупнокристаллическим путем роста одних кристаллов за счет других (это явление называется *рекристаллизацией*). Метастабильным может являться также и аморфное состояние тела; самопроизвольной кристаллизацией объясняется, например, помутнение очень старых стекол.

Полиморфное превращение облегчается предварительным наличием в старой фазе вкраплений новой фазы, играющих роль «зародышей» новой фазы. Демонстрирующим это известным примером является превращение обычного белого олова (с тетрагональной структурой) в порошкообразное серое олово (модификация с кубической решеткой). При атмосферном давлении эти модификации находятся в равновесии при  $18^\circ \text{C}$ , причем выше этой температуры устойчиво белое, а ниже — серое олово. Фактически, однако, белое олово может существовать и на морозе, но при попадании

в него крупинки серой модификации рассыпается в серый порошок.

Затрудненность перестройки решетки при низких температурах может привести и к существованию таких модификаций, которые вообще ни при каких условиях не являются устойчивыми фазами; такие модификации вообще не фигурируют на фазовой диаграмме, изображающей устойчивые состояния вещества. Это наблюдается, например, в процессе закалки стали. Твердый раствор углерода в  $\gamma$ -железе (так называемый аустенит) устойчив лишь при температурах  $700\text{--}900^\circ\text{C}$  (в зависимости от содержания углерода), а при более низких температурах должен распасться. Однако при очень быстром охлаждении (закалке) аустенита вместо этого в металле происходит образование игольчатых кристаллов новой фазы —

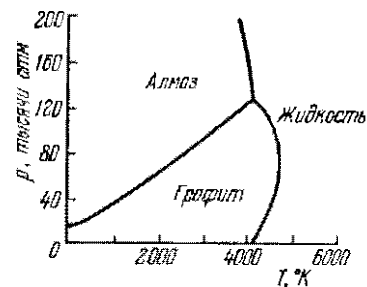


Рис. 13.

тв. твердого раствора с тетрагональной решеткой (так называемый мартенсит), обладающего особо большой твердостью. Эта «промежуточная» фаза всегда метастабильна и распадается при медленном нагревании до  $250\text{--}300^\circ\text{C}$  (отпуске стали).

На рис. 13 изображена фазовая диаграмма углерода (область газообразного состояния лежит при малых давлениях, незаметных в принятом на рисунке масштабе). Из нее видно, что при обычных давлениях и температурах устойчивой модификацией является графит. Между тем графит и алмаз в обычных условиях существуют оба как практически совершенно устойчивые кристаллы. Это связано с большим различием в структурах этих кристаллов, требующих очень существенной перестройки для превращения одной в другую (характерно, что плотность алмаза в 1,5 раза превышает плотность графита). При нагревании до высоких температур, однако, алмаз превращается в графит: при температурах выше  $1700^\circ\text{K}$  алмаз быстро рассыпается в графитовый порошок (нагревание должно производиться в вакууме во избежание сгорания). Из диаграммы видно, что

обратный процесс превращения графита в алмаз может происходить только при очень высоких давлениях. Область устойчивости алмаза лежит выше примерно 10 000 атм. В то же время необходима высокая температура для того, чтобы процесс шел с достаточной скоростью. Фактически процесс осуществляется в области давлений 50 000—100 000 атм и температур 1500—3000° К, причем для его протекания необходимо также присутствие металлического катализатора. Самопроизвольное превращение графита в алмаз удавалось наблюдать при давлении около 130 000 атм и температурах выше 3300° К; при этом, по-видимому, мы попадаем уже в область, лежащую за границей не только устойчивости, но и метастабильности графита, т. е. в область его полной неустойчивости.

## § 74. Фазовые переходы второго рода

Мы уже указывали, что переход между фазами с различной симметрией не может совершаться непрерывным образом, подобно тому, как это возможно для жидкости и газа. В каждом состоянии тело обладает либо одной, либо другой симметрией, и потому всегда можно указать, к которой из фаз оно относится.

Переход между различными кристаллическими модификациями совершается обычно путем фазового перехода, при котором происходит скачкообразная перестройка кристаллической решетки и состояние тела испытывает скачок. Однако наряду с такими скачкообразными переходами возможен и другой тип переходов, связанных с изменением симметрии.

Реальные примеры таких переходов сравнительно сложны в отношении деталей кристаллической структуры тел. Поэтому для иллюстрации природы этих переходов мы обратимся к некоторому воображаемому примеру.

Представим себе тело, которое при низких температурах кристаллизуется в тетрагональной системе, т. е. имеет решетку, состоящую из ячеек в виде прямоугольных параллелепипедов с квадратным основанием и с высотой  $c$ , отличной от ребра основания  $a$ . Предположим, что разница между длинами  $a$  и  $c$  незначительна, т. е. кристалл, хотя и является тетрагональным, но его решетка близка к

кубической. Представим себе далее, что в процессе теплового расширения ребра  $a$  удлиняются быстрее высоты  $c$ . Тогда с повышением температуры длины всех сторон элементарного параллелепипеда становятся все ближе друг к другу и при некоторой температуре становятся одинаковыми; при дальнейшем нагревании тела все три ребра удлиняются с одинаковой скоростью, оставаясь одинаковыми по величине. Ясно, что как только достигнется равенство  $a=c$ , симметрия решетки сразу меняется, превращаясь из тетрагональной в кубическую; мы получаем по существу другую модификацию вещества.

Этот пример характерен тем, что никакого скачка в изменении состояния тела не происходит. Расположение атомов в кристалле меняется непрерывным образом. Однако уже сколь угодно малое смещение атомов от их симметричного расположения в решетке кубической модификации (при обратном понижении температуры) достаточно для того, чтобы симметрия решетки сразу изменилась. До тех пор, пока все три ребра ячейки одинаковы, решетка является кубической, но появление уже сколь угодно малого различия между длинами  $a$  и  $c$  делает решетку тетрагональной.

Осуществляемый таким образом переход одной кристаллической модификации в другую называется *фазовым переходом второго рода*, в противоположность обычным фазовым переходам, называемым в этой связи *переходами первого рода* \*).

Таким образом, фазовый переход второго рода является непрерывным в том смысле, что состояние тела меняется непрерывным образом. Подчеркнем, однако, что симметрия в точке перехода меняется, разумеется, скачком, так что всегда можно указать, к которой из двух фаз относится тело. Но в то время как в точке фазового перехода первого рода находятся в равновесии тела в двух различных состояниях, в

---

\*) Описанный выше пример не является вполне воображаемым. Похожее изменение происходит с решеткой титаната бария ( $\text{BaTiO}_3$ ). При комнатной температуре эта решетка тетрагональна, со значениями  $a$  и  $c$ , отличающимися на 1%. При повышении температуры длина  $a$  возрастает, а  $c$  уменьшается. При  $120^\circ\text{C}$  происходит переход в кубическую модификацию, но в этом реальном случае значения  $a$  и  $c$  в точке перехода испытывают все же небольшой скачок, так что переход относится к первому роду.

точке перехода второго рода состояния обеих фаз совпадают.

Отсутствие скачка состояния при фазовом переходе второго рода приводит к отсутствию какого-либо скачка в величинах, характеризующих тепловое состояние тела: его объеме, внутренней энергии, тепловой функции и т. п. Поэтому, в частности, такой переход не сопровождается выделением или поглощением тепла.

В то же время в точке перехода происходит скачкообразное изменение характера температурной зависимости этих величин. Так, в рассмотренном выше примере очевидно, что тепловое расширение кристалла будет происходить различно, если имеет место лишь общее изменение объема решетки (при кубической симметрии кристалла) или если нагревание сопровождается также деформацией формы ячеек, — неодинаковым изменением их высот и длин сторон оснований, как это будет при тетрагональной симметрии. Очевидно также, что и количество тепла, нужное для одинакового нагревания в этих условиях, будет различным.

Это значит, что в точке перехода второго рода имеет место скачок производных от тепловых характеристик тела по температуре: испытывает скачок производная  $\left(\frac{dV}{dT}\right)_p$ , т. е. коэффициент теплового расширения тела, испытывает скачок производная  $\left(\frac{dW}{dT}\right)_p$ , т. е. теплоемкость  $C_p$  тела, и т. п.

Именно наличие этих скачков и является основным характерным свойством переходов второго рода, проявляющимся при тепловых измерениях. На рис. 14 изображен типичный характер изменения теплоемкости с температурой вблизи точки такого перехода: постепенное возрастание прерывается скачкообразным падением, после чего теплоемкость снова начинает возрастать.

Испытывают скачок при переходе второго рода также и производные тепловых величин по давлению. Так, имеет

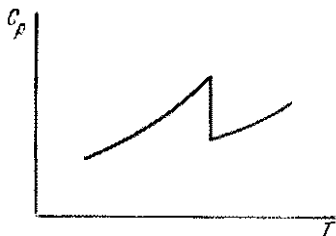


Рис. 14.

место скачок производной  $\left(\frac{dV}{dp}\right)_T$ , т. е. скачок сжимаемости тела.

Вернемся снова к рассмотренному выше воображаемому примеру перехода и отметим следующее свойство изменения симметрии при этом переходе: решетка кубической модификации обладает всеми элементами симметрии тетрагональной модификации и, сверх того, еще и рядом других элементов. В этом смысле можно сказать, что переход совершается между двумя фазами, из которых одна обладает симметрией более высокой, чем другая. Это свойство имеет в действительности общий характер и относится ко всем фазовым переходам второго рода.

Уже это обстоятельство является ограничением (в действительности не единственным) для возможности существования фазового перехода второго рода. Так, не может быть такого перехода между кристаллами кубической и гексагональной систем: об этих симметриях нельзя сказать, что одна из них выше другой (так, в первую входят оси 4-го порядка, отсутствующие во второй, но зато отсутствует ось 6-го порядка).

Можно также показать, что невозможен переход второго рода между кристаллом и жидкостью.

Направление скачка теплоемкости в точке перехода второго рода связано с направлением изменения симметрии: теплоемкость падает при переходе от менее к более симметричной фазе. В большинстве случаев более симметричной является высокотемпературная фаза, и тогда скачок теплоемкости расположен именно так, как это изображено на рис. 14. Такая температурная последовательность фаз, однако, не является обязательной. Так, сегнетова соль ( $\text{NaK}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) имеет две точки перехода второго рода (при  $-18^\circ\text{C}$  и при  $23^\circ\text{C}$ ), между которыми ее кристаллы относятся к моноклинной системе; при температурах же вне этого интервала сегнетова соль образует ромбические кристаллы. Ясно, что переход (при повышении температуры) через верхнюю из этих точек связан с повышением симметрии, но переход через нижнюю точку — с таким же понижением симметрии.

Мы уже говорили о том, что обычные фазовые переходы часто сопровождаются явлениями перегрева или переохлаж-

дения, когда та или иная фаза продолжает существовать (как метастабильная) в условиях, где устойчивой является уже другая фаза. Природа этих явлений связана с необходимостью наличия «центров», на которых растет новая фаза. Очевидно, что в случае переходов второго рода такие явления исключаются, поскольку одна фаза переходит в другую непрерывным образом, сразу целиком. Это очень ясно видно и в рассмотренном примере, где переход сводился, по существу, лишь к изменению характера перемещения атомов в процессе теплового расширения.

Фазовые переходы второго рода не исчерпываются переходами между различными кристаллическими модификациями. Но всегда они связаны с появлением у тела какого-либо нового качественного свойства при непрерывном изменении состояния. Это может быть какое-то другое свойство симметрии (связанное с магнитными свойствами вещества), это может быть появление так называемой сверхпроводимости — исчезновения электрического сопротивления.

Наконец, очень своеобразный фазовый переход второго рода происходит при температуре около  $2,2^\circ \text{K}$  в жидком гелии. При этом переходе жидкость остается жидкостью, но она приобретает принципиально новые свойства (см. § 124). Пунктирная линия на диаграмме состояний гелия (рис. 10) как раз и разделяет области существования этих двух фаз, получивших название гелия I и гелия II.

## § 75. Упорядоченность кристаллов

Все рассмотренные в § 47 кристаллические структуры обладают тем общим свойством, что атомы каждого рода находятся в них на вполне определенных местах и, наоборот, в каждом узле решетки должен находиться атом определенного рода. Можно сказать, что число атомов каждого рода равно числу мест, имеющих для них в кристаллической решетке.

Существуют, однако, и не обладающие этим свойством структуры. Такова, например, структура натриевой селитры ( $\text{NaNO}_3$ ). Не останавливаясь на ее деталях, достаточно указать, что группы  $\text{NO}_3$  в этом кристалле образуют слои, в которых атомы N расположены по вершинам правильных треугольников, а атомы O — вокруг атомов N, занимая



положения *a* или *b* (рис. 15). Возможность этих двух ориентаций групп  $\text{NO}_3$  означает, что число мест, на которых могут находиться атомы O, вдвое превышает число этих атомов.

При достаточно низких температурах атомы кислорода выбирают для себя вполне определенные места (фактически дело обстоит так, что в каждом слое все группы  $\text{NO}_3$  имеют одинаковую ориентацию, причем слои с ориентацией *a* чередуются со слоями типа *b*). Такой кристалл называют *вполне упорядоченным*.

При повышении температуры, однако, упорядоченное расположение атомов нарушается: наряду с группами  $\text{NO}_3$ ,

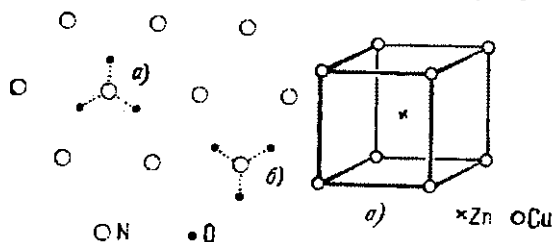


Рис. 15.

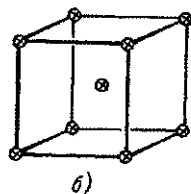


Рис. 16.

занимающими правильное («свое») положение, появляются группы с неправильной («чужой») ориентацией.

По мере понижения «степени упорядоченности», т. е. по мере увеличения доли «неправильно» ориентированных  $\text{NO}_3$ , наступает, в конце концов, момент (при температуре  $275^\circ \text{C}$ ), когда «свои» и «чужие» ориентации полностью перемешиваются: каждая из групп  $\text{NO}_3$  может с равной вероятностью оказаться в том или другом положении. В таком состоянии кристалл называют *неупорядоченным*. Все слои  $\text{NO}_3$  становятся при этом кристаллографически эквивалентными, т. е. происходит изменение (повышение) симметрии кристалла.

Явления упорядоченности кристаллов очень распространены в сплавах. Так, кристаллы латуни (сплав  $\text{CuZn}$ ) имеют при низких температурах кубическую решетку с атомами  $\text{Cu}$  в вершинах и атомами  $\text{Zn}$  в центрах кубических ячеек (рис. 16, *a*). Такая структура соответствует вполне упорядоченному кристаллу. Однако атомы  $\text{Cu}$  и  $\text{Zn}$  могут меняться местами; в этом смысле можно сказать, что и в этом крис-

талле число мест, допустимых для каждого рода атомов, превышает число этих атомов. По мере повышения температуры число «неправильно» расположенных атомов возрастает, и при  $450^{\circ}\text{C}$  наступает полный беспорядок — в каждом узле решетки можно с равной вероятностью найти атом Си или атом Zn, так что все узлы становятся эквивалентными (рис. 16, б). В этот момент, очевидно, симметрия кристалла меняется: его решетка Браве из простой кубической становится объемноцентрированной.

В обоих описанных примерах переход в неупорядоченное состояние происходит путем фазового перехода второго рода. Степень упорядоченности убывает непрерывно, пока при определенной температуре не исчезает вовсе, — это и есть точка перехода.

Такой способ перехода в неупорядоченное состояние, однако, не является общим правилом; он может осуществляться и как обычный, скачкообразный, фазовый переход. В таких случаях упорядоченное расположение атомов в кристалле при повышении температуры нарушается сначала лишь в сравнительно небольшой степени, а при определенной температуре кристалл скачком переходит в неупорядоченное состояние, с полностью перемешанными атомами. Таков, например, переход при  $390^{\circ}\text{C}$  в сплаве  $\text{Cu}_3\text{Au}$ . В его неупорядоченной фазе атомы Си и Au перемешаны по всем узлам гранецентрированной кубической решетки; в упорядоченном же кристалле атомы Au занимают положения в вершинах, а атомы Си — в центрах граней кубических ячеек.

## § 76. Жидкие кристаллы

Кроме анизотропного кристаллического и изотропного жидкого состояний, вещество может находиться еще в одном своеобразном состоянии, которое называют *жидкокристаллическим*. По своим механическим свойствам вещества в этом состоянии похожи на обычную жидкость: они текучи, причем среди жидких кристаллов встречаются как вещества легко подвижные (маловязкие), так и менее подвижные (с большой вязкостью). В то же время эти жидкости отличаются от обычных своей анизотропией, которая наиболее заметным образом проявляется в оптических свойствах.

Жидкокристаллическое состояние наблюдается у многих сложных органических веществ с большими молекулами, обычно имеющими удлинённую форму. Оно встречается не так уж редко; грубо говоря, каждое двухсотое сложное органическое вещество образует жидкие кристаллы.

Физическая природа жидкокристаллического состояния заключается, по-видимому, в следующем. В обычной жидкости взаимное расположение и взаимная ориентация молекул совершенно хаотичны; другими словами, в своём тепловом движении молекулы жидкости совершают как хаотические поступательные перемещения, так и хаотическое вращение. В жидком же кристалле молекулы хотя и расположены как целое в пространстве беспорядочным образом, но их взаимная ориентация упорядочена. Другими словами, хаотично лишь тепловое поступательное перемещение молекул, но не их вращение. Наиболее простой пример такой структуры можно представить себе как жидкость из молекул палочкообразной формы, которые могут произвольным образом перемещаться друг относительно друга, оставаясь, однако, параллельными друг другу. Возможность незатруднённого поступательного смещения молекул обуславливает жидкостные свойства вещества — его текучесть. Упорядоченная же ориентация молекул приводит к анизотропии вещества. Так, например, ясно, что свойства вещества в направлении ориентации палочкообразных молекул будут совершенно отличны от его свойств в других направлениях.

Обычно вещество в жидкокристаллическом состоянии не является «монокристаллом», а представляет собой «поликристаллический» агрегат, состоящий из большого числа капелькообразных жидких кристалликов, различным образом ориентированных друг относительно друга. По этой причине жидкокристаллическое вещество выглядит обычно как мутная жидкость: это происходит от беспорядочного рассеяния света на границах между различными капельками. С помощью сильного электрического или магнитного поля в некоторых случаях можно добиться того, что все капельки приобретут одинаковую ориентацию. При этом получается почти прозрачный жидкий «монокристалл».

Если поместить жидкий кристалл в какую-либо жидкость, с которой он не смешивается, то отдельные жидко-

кристаллические капли принимают иногда сферическую, иногда овальную форму, а в некоторых случаях можно наблюдать даже подобие причудливых многогранников с сильно сглаженными ребрами и углами.

Вещества, существующие в жидкокристаллическом состоянии, имеют также и обычные твердокристаллическую и изотропную жидкую фазы. При этом последовательность образования этих фаз такова: при низких температурах вещество представляет собой твердый кристалл, при повышении температуры оно переходит в жидкокристаллическое состояние, а при дальнейшем повышении температуры — в обычную жидкость. Многие вещества образуют даже не одну, а две или более различных жидкокристаллических модификаций. Как и все фазовые переходы, превращения жидкокристаллических фаз друг в друга или в другие фазы происходят при вполне определенных температурах и сопровождаются выделением или поглощением тепла.

## РАСТВОРЫ

## § 77. Растворимость

Под *растворами* подразумевают смеси двух или нескольких веществ, в которых эти вещества перемешаны молекулярно. При этом относительные количества различных веществ в смеси могут меняться в более или менее широких пределах. Если одно из веществ в смеси преобладает по количеству над другими, то его называют растворителем, а остальные — растворенными веществами.

Состав раствора характеризуется его *концентрацией*, которая дает соотношение между количествами находящихся в смеси веществ (или, как говорят, компонент смеси). Концентрация может быть определена различными способами. С физической точки зрения наиболее показательна молярная концентрация — соотношение между числами молекул (или, что то же самое, между их количествами, выраженными в молях). Пользуются также весовыми концентрациями, объемными (количество вещества, растворенного в определенном объеме растворителя) и т. п.

Процесс растворения сопровождается выделением или поглощением тепла. Количество этого тепла зависит не только от количества растворяемого вещества, но и от количества растворителя.

Под *теплотой растворения* обычно понимают то количество тепла, которое выделяется или поглощается при растворении одной грамм-молекулы вещества в настолько большом количестве растворителя, что дальнейшее разбавление раствора уже не повлекло бы за собой теплового эффекта. Так, теплота растворения серной кислоты ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) в воде равна  $+75\,000$  дж (знак плюс означает, что тепло выделяется); теплота растворения нашатыря ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) равна  $-16\,500$  дж (знак минус показывает, что тепло поглощается).

Взаимная растворимость двух веществ имеет обычно определенные пределы: в данном количестве растворителя можно растворить не более определенного количества другого вещества. Раствор, содержащий наибольшее количество вещества, которое можно в нем растворить, называют *насыщенным*. Если к такому раствору добавить еще некоторое количество вещества, оно уже не будет растворяться; можно сказать поэтому, что насыщенный раствор — это раствор, находящийся в тепловом равновесии с чистым растворяемым веществом.

Концентрация насыщенного раствора характеризует способность данного вещества растворяться в данном растворителе; ее называют также просто *растворимостью* данного вещества.

Растворимость зависит, вообще говоря, от температуры. Принцип Ле Шателье дает возможность связать направление этой зависимости со знаком теплоты растворения.

Пусть растворение сопровождается поглощением тепла (например, растворение нашатыря в воде). Предположим, что мы имеем насыщенный раствор, находящийся в равновесии с нерастворенным нашатырем. Если эту систему нагреть, она выйдет из состояния равновесия, и тогда в ней должны начаться процессы, стремящиеся ослабить выведшее систему из равновесия внешнее воздействие (нагревание). В данном случае это значит, что растворимость нашатыря в воде повысится так, чтобы произошло дополнительное его растворение, сопровождающееся поглощением тепла.

Таким образом, если растворение сопровождается поглощением тепла, то растворимость увеличивается при повышении температуры. Наоборот, если при растворении тепло выделяется, то повышение температуры вызывает уменьшение растворимости.

Растворение газа в жидкости сопровождается обычно большим уменьшением объема: объем раствора значительно меньше суммы первоначальных объемов растворителя и растворяемого газа (так, растворение одного моля азота в большом количестве воды при комнатной температуре и атмосферном давлении приводит к увеличению объема жидкости всего на  $40 \text{ см}^3$ , между тем как объем этого количества газа составляет  $22\,400 \text{ см}^3$ ). В силу принципа Ле Шателье

отсюда следует, что растворимость газа в жидкости увеличивается (при заданной температуре) с давлением газа, находящегося над поверхностью жидкости.

Характер зависимости растворимости газа от его давления легко установить для слабых растворов газа. [*Слабыми* (или *разбавленными*) растворами называются вообще растворы, в которых количество молекул растворенного вещества мало по сравнению с числом молекул растворителя.]

Воспользуемся для этого тем, что тепловое равновесие — в данном случае равновесие между газом и его насыщенным раствором — по своей молекулярной природе имеет *подвижный* характер. Это значит, что и после достижения равновесия молекулы газа будут переходить из газа в раствор и обратно, но количество молекул, попадающих (в 1 сек) из газа в раствор, при равновесии равно числу газовых молекул, покидающих за это же время раствор. Число молекул газа, попадающих в жидкость, пропорционально числу ударов (в 1 сек) молекул газа о поверхность жидкости. Это число в свою очередь пропорционально (при заданной температуре) плотности газа, а тем самым и его давлению. Аналогичным образом число газовых молекул, покидающих раствор, пропорционально его концентрации. Поэтому из равенства обоих чисел следует, что концентрация насыщенного раствора, т. е. растворимость газа, пропорциональна давлению газа над раствором (*закон Генри*).

Следует помнить, что этот закон справедлив лишь для слабого раствора (в противном случае изложенные рассуждения непригодны: в силу взаимодействия газовых молекул в растворе друг с другом число этих молекул, покидающих раствор, уже нельзя считать просто пропорциональным концентрации). Поэтому закон Генри применим, например, к плохо растворимым в воде кислороду и азоту, но неприменим к растворению углекислоты или аммиака, хорошо растворяющихся в воде.

В подавляющем большинстве случаев растворение газа сопровождается выделением тепла — вполне естественный результат перехода молекул из среды (газа) со слабым взаимодействием между молекулами в среду, где они подвержены сильному притяжению со стороны молекул растворителя. В связи с этим растворимость газов в жидкости убывает (при заданном давлении) с увеличением температуры.

## § 78. Смесн жидкостей

Вещества, разреженные настолько, что взаимодействие между их молекулами играет малую роль, могут свободно смешиваться друг с другом. В этом смысле можно сказать, что все газы смешиваются в произвольных отношениях.

При смешивании же жидкостей возможны различные случаи. Существуют жидкости, смешивающиеся друг с другом в любых отношениях (например, спирт и вода). Взаимная же растворимость других жидкостей, напротив, ограничена, причем в самых различных степенях. Так, вода и керосин практически вовсе не растворяются друг в друге; в воде при комнатной температуре можно растворить не более 8% (весовых) эфира, и т. п.

Свойства взаимной растворимости жидкостей удобно изображать графически с помощью диаграммы, по оси абсцисс которой откладывается концентрация с смеси (например, в весовых процентах), а по оси ординат — температура (или давление, если мы интересуемся зависимостью растворимости от давления при заданной температуре).

На рис. 1 изображена такая диаграмма для смеси воды и фенола ( $C_6H_5OH$ ). Одна из вертикальных осей соответствует 0% воды, т. е. чистому фенолу, а другая — чистой воде.

Все точки в незаштрихованных областях диаграммы соответствуют однородным смесям обеих компонент, а кривая, ограничивающая заштрихованную область, определяет предел их смешиваемости. Так при температуре, отвечающей горизонтальной прямой  $ae$ , точка  $b$  дает предельную растворимость воды в феноле, а точка  $d$  — границу растворимости фенола в воде. Если же смешать воду и фенол в количествах, отвечающих какой-либо точке  $c$  внутри заштрихованной области, то произойдет расслоение жидкости на два слоя, которые располагаются один под другим — более плотный снизу, менее плотный сверху. Эти два жидких слоя, сосуществующих в равновесии друг с другом, представляют собой две различные фазы. Одна из них есть насыщенный

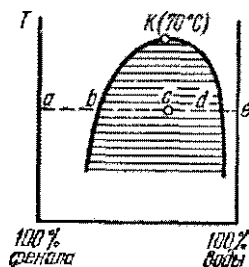


Рис. 1.



раствор воды в феноле (изображаемый точкой *b*), а другая — насыщенный раствор фенола в воде (точка *d*). При этом легко показать (вполне аналогично тому, как это было сделано в § 66 для фазовой диаграммы жидкости и пара), что количества обеих фаз будут определяться тем же правилом рычага: они обратно пропорциональны длинам отрезков *cb* и *cd*.

Если взаимная растворимость двух жидкостей возрастает с повышением температуры, то может наступить момент, когда их смешиваемость станет неограниченной. Такой случай осуществляется, например, у фенола и воды — при температуре выше  $70^{\circ}\text{C}$  обе жидкости смешиваются в произвольных отношениях. Эту предельную температуру называют *критической температурой смешения*, а соответствующую точку *K* на фазовой диаграмме (рис. 1) — *критической точкой смешения*; эта точка по своим свойствам во многом аналогична критической точке для равновесия жидкости и газа.

Существуют также случаи, когда критическая точка является не верхним, а нижним пределом области ограниченной смешиваемости двух жидкостей. Таковы, например,

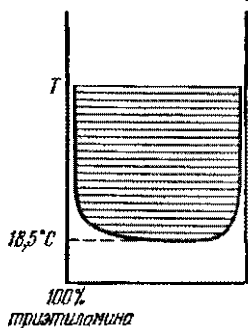


Рис. 2.

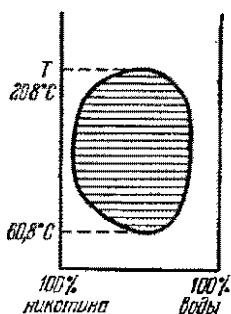


Рис. 3.

вода и триэтиламин ( $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ), смешивающиеся в произвольных отношениях при температурах ниже определенной критической температуры (рис. 2). Наконец, в некоторых случаях существуют две критические температуры — верхняя и нижняя, в интервале между которыми взаимная растворимость двух жидкостей ограничена. Такой случай имеет место, например, для смеси воды и никотина (рис. 3).

## § 79. Твердые растворы

Некоторые вещества обладают способностью образовывать друг с другом смешанные кристаллы, т. е. кристаллы, содержащие атомы как одного, так и другого вещества. Такие смешанные кристаллы называют *твердыми растворами*. Способность к образованию твердых растворов особенно распространена среди металлов (сплавы).

Когда мы говорим о смешанных кристаллах как о твердых растворах, имеется в виду, что состав кристаллов может меняться в более или менее широких интервалах. Этим они отличаются от кристаллов, представляющих собой «химические соединения», состав которых должен быть вполне определенным. В то время как кристаллическая структура твердого раствора непосредственно связана со структурой той или другой из его компонент, для химического соединения характерна своя, специфическая структура.

Огромное большинство твердых растворов относится к так называемому *типу замещения*. Такой раствор получается замещением части атомов в кристаллической решетке одного из веществ атомами другого вещества. Естественно, что для возможности такой замены атомы вводимого вещества должны обладать размерами, примерно одинаковыми с размерами атомов растворителя. К растворам типа замещения относится, в частности, большинство металлических сплавов. Существуют даже случаи неограниченной взаимной растворимости обеих компонент сплава (например, сплавы меди с золотом); для этого, очевидно, во всяком случае необходимо, чтобы обе компоненты сами по себе обладали однотипными кристаллическими решетками.

Твердые растворы типа замещения могут быть образованы не только элементами, но и химическими соединениями. В последнем случае это явление называют *изоморфизмом*. В таких смешанных кристаллах атомы одного из веществ заменены атомами, входящими в состав другого соединения.

Для образования твердых растворов отнюдь не обязательно химическое сходство обоих соединений. Молекулярное строение обоих веществ, однако, должно быть однотипным. Поэтому наряду с химически сходными изоморфными веществами (такими, как  $\text{ZnSO}_4$  и  $\text{MgSO}_4$ ) встречаются также

пары изоморфных весьма несходных с химической точки зрения веществ:  $\text{BaSO}_4$  и  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{PbS}$  и  $\text{NaBr}$  и др.

Наряду с однотипностью молекулярного строения для изоморфизма необходима также однотипность кристаллических решеток и близость их размеров. Так, роль размеров видна на примере соединений  $\text{KCl}$ ,  $\text{KBr}$ ,  $\text{KI}$ , которые все имеют решетку одинакового типа (типа  $\text{NaCl}$ ), но с различными расстояниями между соседними атомами (соответственно 3,14, 3,29 и 3,52 Å). Сравнительно небольшая разница размеров у  $\text{KCl}$  и  $\text{KBr}$  позволяет этим соединениям образовывать твердые растворы любого состава, а большее различие между  $\text{KCl}$  и  $\text{KI}$  приводит лишь к ограниченной их взаимной растворимости. Еще большая разница в размерах может вообще исключить изоморфизм.

Другой тип твердых растворов — растворы *типа внедрения*. В таких кристаллах атомы растворяемого вещества внедряются между атомами растворителя, несколько раздвигая их. Другими словами, они занимают в решетке места, которые в чистом растворителе не были заняты. Естественно, что такие твердые растворы могут получаться в тех случаях, когда размеры атомов растворяемого вещества значительно меньше атомов растворителя.

Твердые растворы типа внедрения образуют, например, водород, азот и углерод в некоторых металлах. Так, углерод может растворяться (при высоких температурах) в так называемом  $\gamma$ -железе — модификации железа со структурой типа кубической плотной упаковки; в образующемся растворе (так называемом аустените) атомы углерода занимают места в серединах ребер кубических ячеек, между атомами железа, находящимися в вершинах и центрах граней этих ячеек; при этом может заполниться примерно до 10% таких мест.

## § 80. Осмотическое давление

Если два раствора с различными концентрациями отделены друг от друга пористой перегородкой, то как растворитель, так и растворенное вещество будут переходить через эту перегородку до тех пор, пока оба раствора совершенно не перемешаются. Существуют, однако, и такие перегородки, которые обладают избирательной пропускной способ-

ностью, т. е. пропускают одни вещества и не пропускают другие. Такие перегородки называют *полупроницаемыми*. К их числу относятся различные перепонки животного и растительного происхождения, коллоидные пленки, перегородки из пористой глины или фарфора, в которых поры затянуты пленками ферроцианида меди ( $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ ), и др. Все они пропускают воду и задерживают растворенные в ней вещества. Прохождение растворителя через такую перегородку называется *осмосом*.

Если два сосуда разделены полупроницаемой перегородкой ( $P$  на рис. 4), причем в одном находится какой-либо раствор (скажем, раствор сахара в воде), а во втором — чистая вода, то вода начнет переходить в сосуд с раствором; раствор как бы притягивает к себе растворитель. Так будет продолжаться до тех пор, пока не установится определенная разность уровней между водой и раствором.

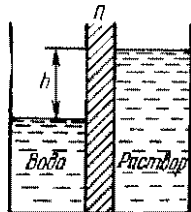


Рис. 4.

Давления в обоих сосудах будут теперь неодинаковы. В сосуде с раствором будет избыток давления, равный гидростатическому давлению избыточного столба жидкости в этом сосуде. Этот избыток давления называется *осмотическим давлением* раствора.

Легко понять происхождение этого явления. Поскольку через полупроницаемую перегородку может переходить только вода, равновесие жидкости в обоих сосудах не требует равенства полных давлений с обеих сторон перегородки. Равновесие установится, грубо говоря, когда давление в сосуде с чистой водой станет равным той части давления раствора, которое производится молекулами воды. При этом полное давление в растворе будет превышать давление в другом сосуде на величину, которую можно рассматривать как давление, производимое молекулами сахара, — это и есть осмотическое давление раствора.

Если раствор слабый, то молекулы растворенного вещества находятся, в общем, далеко друг от друга и потому лишь очень слабо взаимодействуют друг с другом (но, разумеется, взаимодействуют с молекулами растворителя). В этом отношении можно сказать, что молекулы

растворенного вещества в слабом растворе ведут себя аналогично молекулам идеального газа. Отсюда в свою очередь возникает ряд аналогий между свойствами слабых растворов и идеальных газов.

Мы знаем, что давление идеального газа определяется формулой  $p = NkT/V$ . Оказывается, что осмотическое давление  $p_{\text{осм}}$  слабого раствора выражается аналогичной формулой

$$p_{\text{осм}} = \frac{nkT}{V},$$

где  $V$  — объем раствора, а  $n$  — число молекул растворенного в нем вещества (формула Вант Гоффа).

Подчеркнем, что осмотическое давление слабого раствора (при заданных объеме и температуре) определяется только числом растворенных частиц и совершенно не зависит от их природы (как и от природы растворителя), аналогично независимости давления идеального газа от его природы. Для примера укажем, что осмотическое давление раствора с концентрацией  $0,1 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$  равно  $2,24 \text{ атм.}$  Осмотическое давление морской воды около  $2,7 \text{ атм.}$

Если мы имеем слабый раствор одновременно нескольких веществ в одном и том же растворителе, то согласно сказанному осмотическое давление такого раствора определяется общим числом всех растворенных частиц. Другими словами, оно равно сумме «парциальных» осмотических давлений отдельных растворенных веществ (аналогично закону Дальтона для газов). Это обстоятельство следует иметь в виду и в тех случаях, когда растворение сопровождается распадом (диссоциацией) молекул на части (об этом явлении будет идти речь в §§ 89—90). Осмотическое давление такого раствора зависит не только от общего количества растворенного вещества, но и от степени, в которой происходит распад его молекул.

Аналогия между слабым раствором и идеальным газом простирается и дальше. Так, распределение молекул растворенного вещества по высоте в поле тяжести определяется формулой, аналогичной барометрической формуле (§ 54). Это явление можно наблюдать особенно наглядно, если вместо обычного раствора пользоваться эмульсией, состоящей из взвешенных в жидкости маленьких частиц какого-либо

вещества. Поскольку масса таких частиц во много раз превышает массу отдельных молекул, то изменение их концентрации с высотой, как это видно из барометрической формулы, будет гораздо более резким и поэтому легко поддается непосредственному наблюдению. [При этом, конечно, в барометрическую формулу надо подставлять массу  $m$  частицы эмульсии, уменьшенную согласно закону Архимеда на массу  $m_0$  вытесняемой ею жидкости.]

## § 81. Закон Рауля

Мы знаем, что для заданного давления существует определенная температура (точка кипения), при которой жидкость превращается в пар. Пусть теперь в жидкости растворено какое-либо нелетучее вещество, т. е. вещество, не переходящее в пар при испарении раствора (например, раствор сахара в воде). Оказывается, что точка кипения раствора отличается от точки кипения чистого растворителя (при том же давлении).

На основании принципа Ле Шателье легко заключить, что при растворении точка кипения повышается. Рассмотрим раствор сахара в воде, находящийся в равновесии с паром. Прибавим к раствору еще некоторое количество сахара. Концентрация раствора увеличится и система будет выведена из равновесия. В ней должны тогда начаться процессы, стремящиеся ослабить внешнее воздействие, т. е. уменьшить концентрацию. Для этого точка кипения должна повыситься так, чтобы часть пара сконденсировалась в воду.

Повышение точки кипения раствора выражается на диаграмме  $p, T$  в том, что кривая испарения раствора (кривая 2 на рис. 5) лежит несколько правее кривой 1 испарения чистого растворителя. Но из рисунка видно, что кривая 2 лежит в то же время и ниже кривой 1. Это значит, что упругость насыщенного пара растворителя над раствором ниже упругости пара чистого растворителя (при той же температуре). Понижение  $\delta p$  давления насыщенного пара и повышение  $\delta T$  температуры кипения при растворении

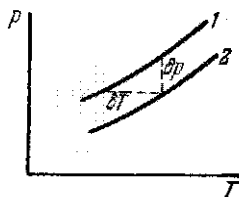


Рис. 5.

изображаются на диаграмме отрезками (соответственно вертикальным и горизонтальным) между обеими кривыми.

Эти изменения можно вычислить, если раствор является слабым, что мы и будем ниже предполагать.

Вернемся к изображенному на рис. 4 равновесию между чистой водой и раствором, разделенными полупроницаемой перегородкой. Представим себе, что весь прибор заключен в замкнутое пространство, заполненное насыщенным паром воды. Поскольку давление газа в поле тяжести убывает с высотой, то упругость пара над раствором будет меньше, чем над поверхностью чистой воды в сосуде, в согласии со сказанным выше. Разность давлений  $\delta p$  равна, очевидно, весу столба пара высотой  $h$

$$\delta p = \rho_n gh,$$

где  $\rho_n$  — плотность пара. С другой стороны, высота  $h$  определяется осмотическим давлением раствора  $p_{\text{осм}}$ : вес столба жидкости в трубке как раз уравнивает давление  $p_{\text{осм}}$ . С помощью формулы для осмотического давления получим соотношение

$$\rho_n gh = p_{\text{осм}} = \frac{nkT}{V_{\text{ж}}},$$

причем мы будем понимать здесь под  $n$  число молекул растворенного вещества в 1 г жидкости; тогда  $V_{\text{ж}}$  есть удельный объем жидкости, т. е.  $V_{\text{ж}} = 1/\rho_{\text{ж}}$ . Найдя отсюда  $gh = nkT$  и подставив в выражение для  $\delta p$ , получим

$$\delta p = \rho_n nkT = \frac{nkT}{V_n}.$$

Наконец, рассматривая пар как идеальный газ, имеем для его удельного объема  $V_n = NkT/p$ , где  $N$  — число молекул в 1 г пара или, что то же, в 1 г воды. В результате получим

$$\frac{\delta p}{p} = \frac{n}{N}.$$

Это и есть искомая формула: относительное понижение упругости пара равно молекулярной концентрации раствора — отношению числа молекул растворенного вещества к числу молекул растворителя (или, что то же самое, отношению числа грамм-молекул того и другого). Это утверждение называется *законом Рауля*. Мы видим, что изменение упру-

гости пара над раствором не зависит ни от каких специфических свойств растворителя и растворенного вещества; существенно лишь число их молекул.

Последнее свойство не относится к другой интересующей нас величине — повышению точки кипения  $\delta T$ . Ее легко найти, заметив, что малые величины  $\delta p$  и  $\delta T$  связаны друг с другом соотношением

$$\delta p = \frac{dp}{dT} \delta T.$$

Воспользовавшись формулой Клапейрона — Клаузиуса

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q_p}{RT^2}$$

( $q$  — молярная теплота испарения; см. § 68), получим

$$\delta T = \frac{RT^2}{q_p} \delta p.$$

Наконец, подставив сюда  $\delta p/p = n/N$ , найдем окончательно

$$\delta T = \frac{RT^2 n}{qN}.$$

Растворение влияет также и на точку замерзания жидкости. В огромном большинстве случаев растворенное вещество не переходит в твердую фазу, т. е. из раствора вымерзает чистый растворитель. Вполне аналогично тому, как это было сделано для испарения, на основании принципа Ле Шателье легко убедиться в том, что растворение понижает точку замерзания. Оказывается также, что количественная формула для величины  $\delta T$  этого понижения совпадает с полученной выше формулой для изменения точки кипения, причем под  $q$  в этой формуле надо понимать теперь молярную теплоту плавления растворителя.

Понижением точки замерзания часто пользуются для определения молекулярного веса (*криоскопический метод*). Растворяя определенное по весу количество исследуемого вещества, определяют  $\delta T$ , после чего по приведенной формуле можно вычислить число растворенных молекул, а отсюда и молекулярный вес. Аналогичным образом можно определять молекулярный вес и по повышению температуры кипения.



## § 82. Кипение смеси жидкостей

При кипении смеси двух жидкостей переходят в пар, вообще говоря, обе компоненты смеси, так что мы имеем дело с равновесием жидкой и газообразной фаз, каждая из которых представляет собой смесь. Возникающие при этом явления наиболее наглядным образом изображаются с помощью диаграмм состояния.

На одной из координатных осей таких диаграмм откладывается концентрация  $c$  смеси, а на другой — температура  $T$  или давление  $p$ . Мы будем говорить для определенности о диаграммах в координатах  $c$ ,  $T$ , относящихся к определенному значению давления.

Существуют различные типы фазовых диаграмм для кипения жидкой смеси. Мы рассмотрим здесь те из них, которые относятся к веществам, смешивающимся в жидком состоянии в произвольных отношениях.

В качестве примера первого типа рассмотрим смесь жидких кислорода и азота (рис. 6). Одна из вертикальных прямых на диаграмме отвечает чистому кислороду, а другая — чистому азоту; между ними находятся все промежуточные концентрации.

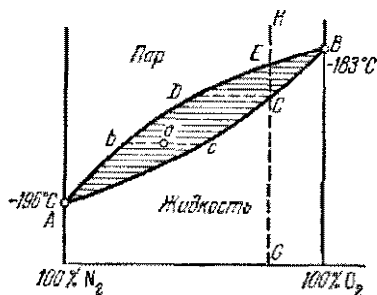


Рис. 6.

Область над верхней кривой соответствует состояниям высокотемпературной фазы, т. е. газообразной смеси, а область под нижней кривой — состояниям жидкой смеси.

Заштрихованная область между обеими кривыми отвечает равновесию жидкости с ее паром, причем состояния находящихся в равновесии жидкости и пара определяются точками пересечения горизонтальной прямой, проведенной через данную точку, с обеими кривыми диаграммы. Например, в точке  $a$  находятся в равновесии газ, состав которого определяется абсциссой точки  $b$ , и жидкость, изображаемая точкой  $c$ ; относительные количества газа и жидкости при этом обратно пропорциональны отрезкам  $ab$  и  $ac$ . Верхняя кривая

диаграммы ( $ADB$ ) называется *кривой пара*, а нижняя ( $ACB$ ) — *кривой жидкости*. Диаграмму состояния такого типа часто называют «сигарой».

Точки  $A$  и  $B$  изображают точки кипения чистых азота и кислорода. Пусть мы имеем жидкую смесь с составом, соответствующим вертикали  $GH$  на рис. 6. При нагревании такой смеси ее состояние будет изменяться по прямой  $GC$  до тех пор, пока мы не дойдем до точки  $C$ . При этой температуре начнется кипение жидкости. Состав выкипающего пара, однако, будет отличен от состава жидкости. Именно, будет выкипать пар, который при этой температуре может находиться в равновесии с жидкостью, т. е. пар с концентрацией, определяющейся точкой  $D$ . Таким образом, из жидкости выкипает пар с большим содержанием азота. Соответственно этому состав жидкости будет сдвигаться в сторону увеличения содержания кислорода. По мере дальнейшего нагревания, следовательно, точка, изображающая состояние жидкости, будет передвигаться вверх по кривой  $CB$ . Выкипающий же пар будет изображаться точкой, перемещающейся вверх по кривой  $DB$ .

Мы видим, что кипение смеси происходит не при постоянной температуре, в отличие от кипения чистой жидкости. Момент окончания кипения зависит от условий, в которых оно происходит. Если выкипевший пар остается в соприкосновении с жидкостью, то суммарный состав жидкости вместе с паром остается все время одним и тем же. Другими словами, состояния системы жидкость+пар все время изображаются точками прямой  $GH$ . Отсюда видно, что кипение, начавшееся в точке  $C$ , заканчивается при температуре точки  $E$  пересечения вертикали  $GH$  с верхней кривой «сигары».

Если же кипение происходит в открытом сосуде и выкипающий пар все время удаляется, то в равновесии с жидкостью в каждый момент находится лишь только что выкипевший пар. Последняя выкипающая порция жидкости целиком превращается в пар, т. е. последняя образующаяся порция пара должна иметь тот же состав, что и выкипающая жидкость. Это значит, что кипение закончится в точке, где состав жидкости и пара одинаков, т. е. в точке  $B$  кипения чистого кислорода.

Совершенно аналогичные явления происходят при конденсации пара в жидкость.

Другой тип диаграммы состояний имеет, например, смесь хлороформа и ацетона (рис. 7). Он отличается от предыдущего типа тем, что обе кривые обладают точкой максимума *A*, в которой они касаются друг друга. И здесь область между

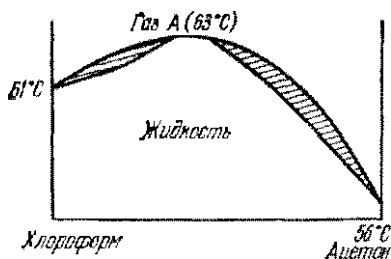


Рис. 7.

кривыми соответствует равновесию жидкости и пара, а область под и над кривыми — жидкой и газообразной фазам.

Кипение или конденсация происходит аналогично предыдущему случаю. Так, при кипении жидкости в открытом сосуде точки, изображающие состояние

жидкости и пара, передвигаются вверх по обеим кривым, но процесс закончится теперь не в точке кипения одной из чистых компонент, а в точке *A*, в которой кривые соприкасаются друг с другом. В этой точке состав жидкости и ее пара одинаковы. Поэтому смесь с составом, соответствующим

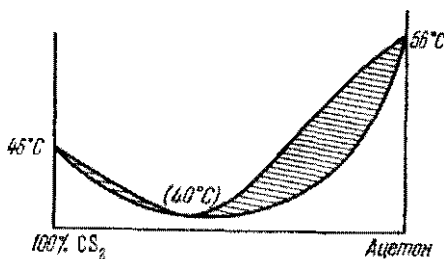


Рис. 8.

точке *A* (так называемая *azeotropic mixture*), выкипает целиком при постоянной температуре, как если бы она была чистым веществом. Наконец, существуют смеси (например, ацетона с сероуглеродом), диаграммы состояний которых отличаются от предыдущего типа тем, что кривые имеют не максимум, а минимум (рис. 8).

Описанные явления широко используются на практике для разделения компонент различных смесей. В простейшем

виде идея метода так называемой *фракционированной перегонки* состоит в собирании и конденсации первых порций (фракций) выкипающего из жидкой смеси пара и затем в повторной перегонке полученного вещества. Так, при кипении смеси спирта и воды образуется пар с большим содержанием легкокипящего спирта, чем в жидкости. Конденсируя первые порции этого пара и затем снова подвергая полученную жидкость кипению, можно во все большей степени отделить спирт от воды. В случае диаграммы состояний изображенного на рис. 6 типа путем многократного повторения процесса можно, в принципе, полностью разделить компоненты смеси. В случае же диаграмм типа рис. 7 или рис. 8 полное разделение невозможно. Можно выделить только азеотропную смесь и то или другое из чистых веществ, в зависимости от состава начальной смеси. К последнему случаю относится и упомянутая смесь воды и спирта, обладающая минимумом температуры кипения при составе в 95,6 вес. % спирта; дальнейшее очищение спирта фракционированной перегонкой невозможно.

### § 83. Обратная конденсация

Наличие критических точек для перехода жидкость — газ у чистых веществ приводит к существованию критических явлений также и в смесях. Не разбирая всех возможных в этом случае вариантов, рассмотрим лишь некоторые характерные особенности этих явлений.

Изображенная на рис. 6 диаграмма состояний смеси кислорода и азота относилась к давлению 1 атм. При больших давлениях диаграмма сохраняет свой характер, но лишь до тех пор, пока не будет достигнуто критическое давление одной из чистых компонент, в данном случае азота (равное 33,5 атм; критическое давление кислорода — 49,7 атм). Поскольку после этого в чистом азоте разделение на фазы уже невозможно, то ясно, что «сигара» на фазовой диаграмме смеси должна будет «оторваться» от вертикальной оси, приобретя вид, изображенный на рис. 9. Мы видим, что на диаграмме появляется при этом точка ( $K$ ), в которой обе сосуществующие фазы становятся тождественными; эту точку и называют критической. И здесь наличие критической точки приводит к возможности осуществления непрерывного

перехода между жидкостью и газом, так что различие между этими фазами снова приобретает условный характер.

Конденсация газовой смеси при наличии на диаграмме критической точки может сопровождаться своеобразными явлениями. Мы проиллюстрируем эти явления на диаграмме в координатах  $p, c$  (относящейся к заданному значению

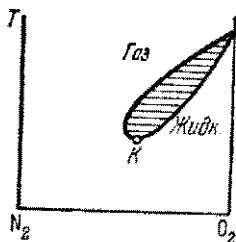


Рис. 9.

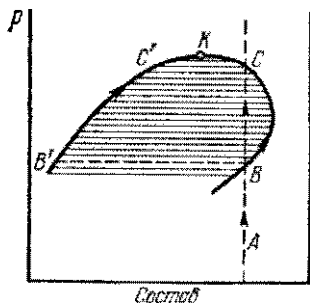


Рис. 10.

температуры), что в большей степени соответствует обычным реальным условиям их наблюдения.

На рис. 10 изображен участок такой диаграммы вблизи критической точки  $K$  (в отличие от рисовавшихся нами ранее диаграмм в координатах  $c, T$ , газовой фазе соответствует теперь область не над, а под заштрихованной частью — область более низких давлений).

Рассмотрим смесь с составом, отвечающим вертикали  $AC$ . При изотермическом сжатии смеси, в момент достижения точки  $B$ , начнется ее конденсация с образованием жидкой фазы  $B'$ . По мере дальнейшего повышения давления, количество жидкости будет сначала возрастать, но затем возрастание сменится убыванием; жидкость (изображающаяся в этот момент точкой  $C'$ ) исчезнет вовсе при достижении точки  $C$ . Это явление называют *обратной конденсацией*.

#### § 84. Затвердевание смеси жидкостей

Аналогично фазовым диаграммам жидкости и газа можно изображать диаграммы состояния жидкости и твердого тела. Мы снова будем откладывать на оси абсцисс концентрацию смеси (в атомных процентах), а на оси ординат —

температуру и рисовать диаграмму для определенного давления.

Если оба вещества смешиваются в произвольных отношениях как в жидком, так и в твердом состояниях, то диаграммы имеют вид, вполне аналогичный рассмотренным в § 82 фазовым диаграммам жидкости и газа. Так, сплав серебра и золота имеет фазовую диаграмму, изображенную на рис. 11. Область над кривыми отвечает жидкой смеси обоих

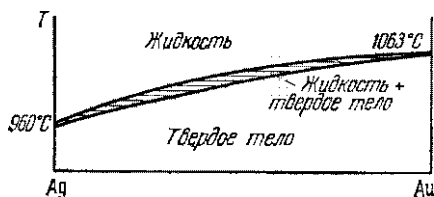


Рис. 11.

металлов, а область под кривыми — твердым сплавом. Процесс плавления сплава происходит аналогично процессу кипения жидкой смеси, описанному в связи с диаграммой рис. 6.

К совсем другому типу относится изображенная на рис. 12 фазовая диаграмма для системы висмут — кадмий. Эта система характеризуется тем, что обе компоненты совсем не образуют смешанных кристаллов.

Незаптрихованная область отвечает жидким смесям. Все же остальные области являются областями разделения на различные фазы. В области *I* двумя фазами являются твердые кристаллы чистого кадмия (изображающиеся левой вертикальной осью) и жидкий расплав (изображающийся кривой *AO*). Так, в какой-либо точке *d* этой области находятся в равновесии фазы, изображающиеся точками пересечения горизонтальной прямой *ef* с осью ординат (чистый кадмий) и кривой *AO* (жидкая смесь); количества этих фаз обратно пропорциональны длинам отрезков *de* и *df*. Аналогичным образом в области *II* твердой фазой является висмут, находящийся в равновесии с жидким расплавом, состав которого определяется кривой *OB*. Наконец, в области *III* находится смесь твердых кристаллов кадмия и висмута.

Точки *A* и *B* представляют собой точки плавления чистых кадмия и висмута. Кривая же *AOB* определяет температуры начала затвердевания жидких смесей обоих компонент.

Рассмотрим, например, процесс затвердевания жидкой смеси, состав которой определяется вертикалью *ab*. Затвердевание начнется при температуре точки *b* пересечения этой вертикали с кривой *AO*. При этом из жидкости будут выделяться кристаллы кадмия. По мере дальнейшего охлаждения жидкая смесь обогащается висмутом и изображающая ее точка передвигается вниз вдоль кривой *bo* до тех

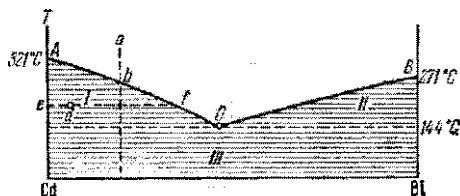


Рис. 12.

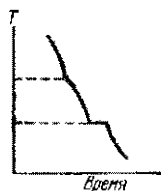


Рис. 13.

пор, пока она не дойдет до точки *O*. Дальше температура не будет меняться, пока не затвердеет вся жидкость. При температуре точки *O* из жидкости выделяются кристаллы еще оставшегося в ней кадмия и всего бывшего в ней висмута.

Точка *O* называется *эвтектической точкой*. Она представляет собой точку равновесия трех фаз: твердого кадмия, твердого висмута и жидкой смеси. Кристаллическая смесь, вымерзающая в эвтектической точке, состоит из очень мелких кристаллов обоих компонент (так называемая эвтектическая смесь). Справа от точки *O* в области *III* в эвтектическую смесь вкраплены ранее выделившиеся более крупные кристаллы висмута, а слева — кристаллы кадмия.

Рядом с рис. 12, на рис. 13 изображен характерный вид «кривой охлаждения», изображающей температуру системы как функцию времени при медленном остывании жидкого расплава определенного состава (в данном случае — соответствующего вертикали *ab*). В момент достижения точки *b* на кривой охлаждения возникает излом; в связи с началом затвердевания, сопровождающимся выделением тепла, остывание несколько замедляется. При температуре эвтектической точ-

ки возникает «тепловая остановка» — горизонтальная площадка на кривой, отвечающая заканчивающемуся при постоянной температуре затвердеванию сплава. Снятие таких кривых охлаждения лежит в основе метода нахождения фазовых диаграмм путем *термического анализа*.

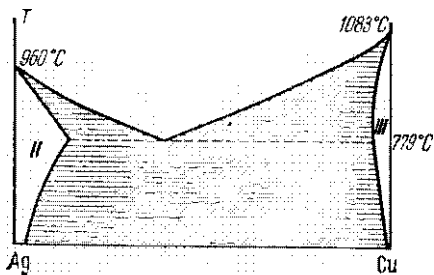


Рис. 14.

Изображенная на рис. 14 фазовая диаграмма системы серебро — медь отличается от предыдущей тем, что в каждой из ее твердых компонент может быть растворено некоторое количество другой. В связи с этим на диаграмме существуют три однофазные области: помимо области I жидких смесей, имеется область II твердых растворов Cu в Ag и область III растворов Ag в Cu.

Наконец, рассмотрим фазовую диаграмму системы алюминий — кальций (рис. 15). В этом случае, хотя обе компоненты и не

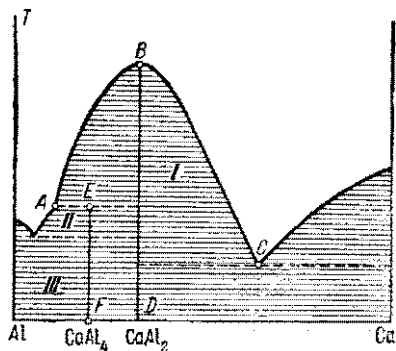


Рис. 15.

образуют твердых растворов, но существуют определенные химические соединения; другими словами, существуют смешанные кристаллы лишь определенных составов. Вертикаль  $BD$  соответствует соединению  $\text{CaAl}_2$ . Точка  $B$  есть точка плавления этого соединения; в этой точке кривая  $ABC$  имеет максимум. Другое же соединение,  $\text{CaAl}_4$ ,



разлагается прежде, чем начинается плавление. Поэтому отвечающая этому соединению вертикаль  $EF$  не доходит до границы  $AB$  жидкого состояния. Все заштрихованные области представляют собой области разделения на две фазы. При этом две находящиеся друг с другом в равновесии фазы всегда определяются точками пересечения горизонтальной прямой с двумя ближайшими линиями диаграммы. Так, в области  $I$  находятся в равновесии жидкость и кристаллы соединения  $\text{CaAl}_2$ ; в области  $II$  — жидкость и кристаллы  $\text{CaAl}_4$ ; в области  $III$  — кристаллы  $\text{Al}$  и кристаллы  $\text{CaAl}_4$  и т. п.

Заметим, что изучение фазовых диаграмм методом термического анализа само по себе является источником сведений о существовании твердых химических соединений между теми или иными веществами. Наличие соединения проявляется в появлении на кривой плавления максимума (подобного точке  $B$  на рис. 15) или излома (как в точке  $A$ ).

Фазовые диаграммы различных смесей представляют огромное разнообразие. Описанные нами здесь несколько диаграмм относятся к числу наиболее простых. На этих примерах, однако, видны те характерные свойства и типы, которые можно узнать и на более сложных диаграммах.

## § 85. Правило фаз

Вспомним, с целью их обобщения, некоторые из описанных в двух последних главах свойств фазового равновесия.

Тепловое состояние однородного тела, состоящего из одного вещества, определяется значениями двух независимых величин: температуры  $T$  и давления  $p$ . Если же мы присоединим к этому телу еще одну фазу того же вещества (скажем, лед к воде), то их сосуществование оказывается возможным уже не при всяких  $p$  и  $T$ , а лишь при вполне определенном соотношении между ними (изображающемся кривой на диаграмме  $p, T$ ). Можно сказать, что равновесие со льдом налагает на уравнение состояния воды некоторое дополнительное условие, в результате чего число независимых величин уменьшается с двух ( $p$  и  $T$ ) до одной ( $p$  или  $T$ ).

Три фазы одного вещества — вода, лед и пар — могут сосуществовать лишь при вполне определенных значениях  $p$  и  $T$ , в точке пересечения кривых равновесия воды со

льдом и воды с паром. Можно сказать, что присоединение к воде еще одной фазы налагает еще одно дополнительное условие, в результате чего число независимых величин уменьшается до нуля.

Отсюда ясно, что четыре фазы одного вещества (скажем, вода, пар и две модификации льда) вообще не могут существовать в равновесии друг с другом. Такое равновесие требовало бы выполнения трех дополнительных условий, что не может быть достигнуто с помощью имеющихся в нашем распоряжении двух переменных  $p$  и  $T$ .

Рассмотрим теперь тело, состоящее из двух веществ, скажем, жидкий раствор. Его состояние определяется тремя независимыми переменными: температурой  $T$ , давлением  $p$  и концентрацией  $c$ . Пусть этот раствор находится в равновесии со своим паром (содержащим те же два вещества). Этим накладывается некоторое дополнительное условие, и из трех величин, характеризующих состояние раствора, остаются произвольными только две. Поэтому равновесие жидкого раствора и пара возможно при произвольном выборе, например, давления и температуры, но концентрация раствора (а с ней и концентрация пара) должна иметь при этом вполне определенное значение. Это мы и видели на рассмотренных в этой главе фазовых диаграммах.

Если присоединить еще одну фазу, состоящую из тех же двух веществ, то этим накладывается еще одно дополнительное условие и произвольной остается всего одна переменная. Так, при заданном давлении три фазы могут сосуществовать лишь в одной точке — при вполне определенных температуре и концентрациях. Таковой и является эвтектическая точка на фазовых диаграммах в § 84.

Наконец, четыре фазы из двух компонент могут находиться в равновесии друг с другом лишь при определенных значениях всех величин — давления, температуры и концентраций, равновесие же пяти (или более) фаз вообще невозможно.

Эти утверждения легко обобщить на равновесие фаз, содержащих любое число компонент.

Пусть число компонент есть  $n$ , а число сосуществующих фаз  $r$ . Рассмотрим одну из этих фаз. Ее состав задается значениями  $n-1$  концентраций, например отношениями количеств каждой из  $n-1$  компонент к количеству  $n$ -й

компоненты. Поэтому состояние фазы определяется всего  $n+1$  величинами:  $p$ ,  $T$  и  $n-1$  концентраций. С другой стороны, эта фаза находится в равновесии с  $r-1$  других фаз, что накладывает на ее уравнение состояния  $r-1$  дополнительных условий. Число этих условий не должно превышать числа переменных, т. е.  $n+1$  должно быть больше или равно  $r-1$ :  $n+1 \geq r-1$ . Отсюда

$$r \leq n+2.$$

Таким образом, одновременно в равновесии друг с другом могут существовать не более  $n+2$  фаз, состоящих из  $n$  веществ. Это — так называемое *правило фаз*.

При сосуществовании наибольшего возможного ( $n+2$ ) числа фаз все величины, характеризующие их состояния ( $p$ ,  $T$  и концентрации всех фаз), должны иметь вполне определенные значения. При равновесии  $r$  фаз произвольно можно задать значения  $(n+1) - (r-1) = n+2-r$  величин.

## ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

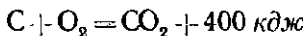
## § 86. Теплота реакции

Эта глава посвящена изучению химических реакций с физической точки зрения. Мы имеем в виду те свойства, которые присущи всем реакциям, вне зависимости от химической специфики реагирующих веществ.

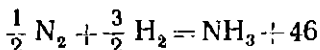
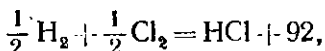
Всякая химическая реакция сопровождается поглощением или выделением тепла. В первом случае реакцию называют *эндотермической*, а во втором — *экзотермической*. Ясно, что если какая-либо реакция экзотермична, то обратная ей реакция эндотермична, и наоборот.

Тепловой эффект реакции зависит, вообще говоря, от условий, в которых она протекает. Поэтому, строго говоря, надо было бы различать тепловой эффект реакции в зависимости от того, происходит ли она при постоянном давлении или при постоянном объеме. Практически, впрочем, эта разница обычно весьма незначительна.

Теплоту реакции пишут в уравнении реакции с положительным знаком с той стороны, где теплота выделяется, или с отрицательным знаком, где тепло поглощается. Так, уравнение

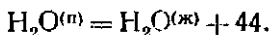


означает, что при сгорании грамм-атома углерода (графит) выделяется 400 килоджоулей. Приведем еще два примера:



(здесь, как и во всех следующих примерах, теплота тоже дается в килоджоулях на моли фигурирующих в реакции веществ).

В приведенных примерах предполагалось, что все вещества (кроме графита) находятся в газообразном состоянии (при комнатной температуре и атмосферном давлении). Агрегатное состояние реагирующих веществ должно указываться, так как теплота реакции зависит от этого состояния, причем эта зависимость может быть довольно существенной. Для примера найдем разницу между теплотой образования жидкой воды и пара из газообразных кислорода и водорода. Теплота испарения грамм-молекулы воды (при 20° C) составляет 44 кдж, т. е.



Складывая это равенство с уравнением образования водяного пара



получим уравнение образования жидкой воды

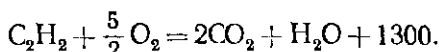
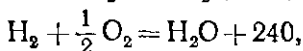
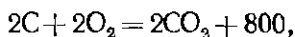


Теплота реакции зависит, конечно, и от температуры, при которой происходит реакция. Пересчет этой теплоты от одной температуры к другой легко произвести, если известны теплоемкости всех реагирующих веществ, подобно тому как мы только что произвели пересчет от одного агрегатного состояния к другому. Для этого надо вычислить тепло, нужное для нагревания всех участвующих в реакции веществ от одной температуры до другой.

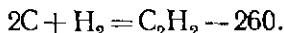
Если происходит несколько реакций последовательно одна за другой, то из закона сохранения энергии следует, что суммарный тепловой эффект всех реакций вместе будет равен сумме тепловых эффектов каждой из последовательно происходящих реакций. Более того, можно утверждать, что если мы исходим из некоторых определенных веществ и в результате ряда промежуточных реакций получаем другие вещества, то суммарный тепловой выход не зависит от того, через какие промежуточные стадии шла реакция.

С помощью этого правила можно, в частности, вычислять теплоты таких реакций, которые фактически вообще не могли бы происходить. Найдем, например, теплоту образования газа ацетилена непосредственно из элементов углерода (гра-

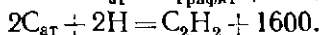
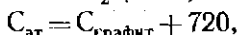
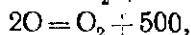
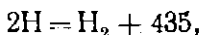
фита) и водорода:  $2C + H_2 = C_2H_2$ . Эта реакция не может идти таким прямым путем и в действительности осуществляется другими способами, поэтому непосредственно измерить ее тепловой эффект нельзя. Можно, однако, вычислить это тепло, исходя из известных (непосредственно измеряемых) теплот сгорания углерода, водорода и самого ацетилена:



Сложив почленно первые два равенства и вычтя из них третье, получим



Теплота образования соединения из элементов зависит от их состояния. Для физики больший интерес представляет теплота образования не из элементов в их естественном виде, а непосредственно из атомов. Она определяет внутреннюю энергию соединения как такового и не зависит от состояния исходных веществ. Приведем несколько примеров:



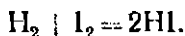
Теплота образования соединения из элементов может быть как положительной, так и отрицательной. Теплота же образования из атомов всегда положительна, в противном случае соединение было бы неустойчивым и не могло бы существовать.

## § 87. Химическое равновесие

По мере протекания химической реакции количества исходных веществ уменьшаются и накапливаются продукты реакции. В конце концов реакция приводит к состоянию, в котором количества всех веществ дальше уже не меняются. Это состояние называется *химическим равновесием* и является одним из случаев теплового равновесия.

При химическом равновесии наряду с образовавшимися в результате реакции продуктами остается, вообще говоря, еще и некоторое количество исходных веществ. Правда, во многих случаях это количество оказывается очень незначительным, но это, конечно, не меняет принципиальной стороны вопроса.

Установление химического равновесия, в котором присутствуют как начальные, так и конечные вещества, происходит по следующей причине. Рассмотрим, например, реакцию между газообразными водородом и йодом с образованием йодистого водорода:



Наряду с образованием HI из  $\text{H}_2$  и  $\text{I}_2$  в смеси этих трех веществ неизбежно происходит и обратный процесс разложения HI на водород и йод: одновременно с прямой реакцией всегда происходит и обратная. По мере возрастания количества HI и убывания количеств  $\text{H}_2$  и  $\text{I}_2$ , очевидно, прямая реакция замедляется, а обратная ускоряется. Наконец, наступает момент, когда скорости обеих реакций сравниваются: сколько новых молекул HI образуется, столько же их за то же время и разлагается; в дальнейшем количества всех веществ уже не будут меняться.

Таким образом, с молекулярной точки зрения химическое равновесие (как, впрочем, и другие виды теплового равновесия) имеет подвижный характер — реакции, по существу, не прекращаются, но прямая и обратная реакции протекают со взаимно компенсирующимися скоростями.

Очевидно, что если в приведенном примере реакция начиналась бы со смеси водорода и йода, то относительные количества всех трех веществ в состоянии равновесия были бы теми же, что и при реакции, начинающейся с разложения чистого HI. Положение химического равновесия не зависит от того, с какой стороны оно достигается.

Более того, химическое равновесие не зависит и от условий протекания реакций и от того, через какие промежуточные этапы она идет. Положение равновесия зависит только от состояния, в котором находится вещество в самом равновесии, — от температуры равновесной смеси и от ее давления.

С изменением температуры положение химического равновесия смещается. Направление этого смещения тесно связано с тепловым эффектом реакции, в чем легко убедиться с помощью принципа Ле Шателье. Рассмотрим какую-либо экзотермическую реакцию, например, образование аммиака из азота и водорода ( $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$ ). Предположим, что реакция уже пришла в состояние равновесия, и пусть равновесная смесь подвергается нагреванию. Тогда в ней должны начаться процессы, ведущие к ее охлаждению: некоторое количество аммиака должно разложиться, в результате чего произойдет поглощение тепла. Это значит, что химическое равновесие сдвигается в сторону уменьшения количества аммиака.

Таким образом, «выход» экзотермических реакций уменьшается при повышении температуры, у эндотермических же реакций, наоборот, при повышении температуры выход увеличивается.

Аналогичным образом зависимость положения равновесия от давления связана с изменением объема, которым сопровождается реакция (протекающая при постоянном давлении). Повышение давления понижает выход реакций, связанных с увеличением объема реагирующей смеси, и повышает выход реакций, связанных с уменьшением объема. Последний случай имеет место, например, для реакции образования газообразного аммиака: поскольку число образующихся молекул  $NH_3$  меньше числа вступающих в реакцию молекул  $N_2$  и  $H_2$ , то объем газовой смеси при реакции уменьшается.

## § 88. Закон действующих масс

Придадим теперь понятию химического равновесия количественную формулировку. Рассмотрим сначала химические реакции в газовой смеси, где все участвующие в реакции вещества находятся в газообразном состоянии.

В качестве примера обратимся снова к реакции образования  $HI$ . Реакция между водородом и йодом может произойти при столкновении молекул  $H_2$  и  $I_2$  друг с другом. Поэтому скорость реакции образования  $HI$  (т. е. количество образующихся в 1 сек молекул  $HI$ ) пропорциональна числу таких столкновений. Это число в свою очередь пропорцио-



нально плотностям водорода и йода в смеси, т. е. числам их молекул в  $1 \text{ см}^3$ . Плотность же газа пропорциональна его давлению. Поэтому скорость реакции образования HI пропорциональна парциальным давлениям этих газов в смеси, т. е. равна

$$k_1 p_{\text{H}_2} p_{\text{I}_2},$$

где коэффициент  $k_1$  зависит уже только от температуры. Аналогичным образом скорость реакции разложения HI пропорциональна числу столкновений молекул HI друг с другом и, следовательно, пропорциональна квадрату парциального давления HI в смеси:

$$k_2 p_{\text{HI}}^2.$$

В равновесии скорости прямой и обратной реакции одинаковы

$$k_1 p_{\text{H}_2} p_{\text{I}_2} = k_2 p_{\text{HI}}^2.$$

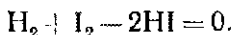
Обозначая  $k_2/k_1 = K(T)$ , получим отсюда

$$\frac{p_{\text{H}_2} p_{\text{I}_2}}{p_{\text{HI}}^2} = K(T).$$

Это равенство связывает между собой парциальные давления всех трех газов в состоянии равновесия. Величина  $K(T)$  называется *константой равновесия* для данной реакции. Она не зависит от количества реагирующих веществ. Выражаемая этой формулой связь называется *законом действующих масс*.

Совершенно аналогичным образом можно написать этот закон для любой другой реакции между газами. В общем виде он может быть записан следующим образом.

В химическом уравнении реакции можно условно перенести все члены в одну сторону, например



В общем виде всякую реакцию можно записать как

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \dots = 0,$$

где  $A_1, A_2, \dots$  — химические символы реагирующих веществ, а  $\nu_1, \nu_2, \dots$  — положительные или отрицательные целые числа (так, в написанном примере  $\nu_{\text{H}_2} = \nu_{\text{I}_2} = 1$ ,  $\nu_{\text{HI}} = -2$ ).

Тогда закон действующих масс напишется в виде

$$p_1^{v_1} p_2^{v_2} \dots = K(T),$$

где  $p_1, p_2, \dots$  — парциальные давления различных газов.

Часто бывает более удобным пользоваться не парциальными давлениями, а концентрациями веществ в смеси. Определим концентрацию  $i$ -го вещества как отношение  $c_i = N_i/N$  числа  $N_i$  его молекул к полному числу  $N$  молекул в смеси (или, что то же самое, отношение числа его молей к полному числу молей). Поскольку полное давление газовой смеси  $p = NkT/V$  (где  $V$  — объем смеси), а парциальные давления  $p_i = N_i kT/V$ , то

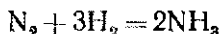
$$p_i = c_i p.$$

Подставляя эти выражения в уравнение закона действующих масс, представим последнее в виде

$$c_1^{v_1} c_2^{v_2} \dots = K(T) p^{-(v_1+v_2+\dots)},$$

в котором оно связывает между собой равновесные концентрации всех веществ. Стоящая в этом уравнении справа величина тоже называется константой равновесия; теперь, однако, она может зависеть не только от температуры, но и от давления. Зависимость от давления отсутствует, лишь если сумма  $v_1 + v_2 + \dots = 0$ , т. е. если реакция не меняет полного числа молекул (как, например, в реакции  $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$ ).

Для реакции же, например, образования аммиака



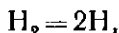
имеем

$$\frac{c_{\text{N}_2} c_{\text{H}_2}^3}{c_{\text{NH}_3}^2} = \frac{K(T)}{p^2}.$$

При увеличении давления правая часть этого равенства уменьшается, а потому должна уменьшаться и левая часть. Другими словами, уменьшаются равновесные концентрации исходных веществ и увеличивается концентрация аммиака, в соответствии с тем, что мы нашли выше на основании принципа Ле Шателье. Мы видели также, что выход этой реакции должен убывать при повышении температуры. Мы можем теперь сказать, что в этом случае с повышением температуры увеличивается константа равновесия  $K(T)$ .

По поводу изложенного вывода закона действующих масс необходимо сделать следующее замечание. В наших рассуждениях предполагалось, что ход реакции таков, как это изображается химическим уравнением. В случае реакции образования HI это действительно так, но большинство реакций фактически протекает отнюдь не так, как следовало бы ожидать по их уравнению (образование молекул аммиака, например, не происходит путем столкновения молекулы  $N_2$  с тремя молекулами  $H_2$ ). Изображение реакции одним уравнением представляет собой обычно лишь суммарную сводку ряда промежуточных этапов — сводку, в которой приняты во внимание только начальные и конечные вещества (об этом еще будет идти речь дальше в этой главе). Свойства химического равновесия и описывающий их закон действующих масс, однако, не зависят от истинного механизма реакции.

В качестве иллюстрации применения закона действующих масс разберем до конца простой пример реакции диссоциации водорода:



и определим достигаемую в равновесии степень диссоциации. Пусть полное число атомов водорода (как в виде  $H$ , так и в виде  $H_2$ ) есть  $A$ . Степень диссоциации  $x$  можно определить как отношение числа частиц атомарного водорода  $N_H$  к полному числу атомов  $A$ . Тогда

$$N_H = Ax, \quad N_{H_2} = \frac{A(1-x)}{2}, \quad N = N_H + N_{H_2} = \frac{A(1+x)}{2}.$$

Выразив через эти величины концентрации  $c_H$  и  $c_{H_2}$  и подставив в уравнение действующих масс, получим

$$\frac{c_{H_2}}{c_H^2} = \frac{1-x^2}{4x^2} = pK.$$

Отсюда

$$x = \frac{1}{\sqrt{1+4pK}},$$

чем определяется, в частности, закон зависимости степени диссоциации от давления.

Если в газовой смеси может происходить несколько различных реакций, то закон действующих масс надо применить

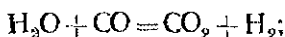
к каждой реакции в отдельности. Так, в смеси газов  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  могут происходить реакции



Для них имеем

$$\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^2}{p_{\text{H}_2}^2 p_{\text{O}_2}} = K_1, \quad \frac{p_{\text{CO}}^2 p_{\text{O}_2}}{p_{\text{CO}_2}^2} = K_2,$$

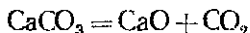
и состояние химического равновесия определяется совместным решением этих двух уравнений. Заметим, что в данной смеси могут происходить и другие реакции, например



эту реакцию, однако, можно не рассматривать, так как она сводится к сумме двух написанных выше реакций и закон действующих масс для нее дал бы уравнение, являющееся просто произведением двух написанных уравнений.

Рассмотрим теперь реакцию, в которой участвует, кроме газов, еще и твердое тело. Реакция между твердым телом и молекулой газа может произойти при столкновении последней с поверхностью тела. Рассмотрим реакцию, происходящую на  $1 \text{ см}^2$  поверхности. Число столкновений молекул газа с этой поверхностью зависит, очевидно, только от плотности газа, но не от количества твердого тела. Соответственно этому и скорость реакции, отнесенная к  $1 \text{ см}^2$  поверхности тела, будет пропорциональна только парциальным давлениям газов и не зависит от количества твердого вещества. Отсюда ясно, что закон действующих масс справедлив и для реакций с участием твердых тел, с тем отличием, что в его уравнении надо писать только концентрации газов, совершенно не учитывая количества твердых веществ. Свойства последних сказываются только на температурной зависимости константы равновесия.

Так, в реакции разложения известняка с выделением углекислого газа



газом является только  $\text{CO}_2$  (окись кальция  $\text{CaO}$  остается в твердом виде). Поэтому закон действующих масс дает просто

$$p_{\text{CO}_2} = K(T).$$

Это значит, что в равновесии (при заданной температуре) над известняком должен находиться углекислый газ с определенным парциальным давлением. Обращает на себя внимание сходство этого явления с испарением: при испарении тоже над поверхностью тела находится газ, давление которого определяется только температурой и не зависит, например, от количества того и другого.

Закон действующих масс имеет место также и для реакций между веществами, находящимися в растворе, если раствор является слабым; здесь снова проявляется аналогия между свойствами газов и свойствами слабых растворов, которая уже отмечалась в § 80. Вывод закона действующих масс для газовых реакций основан на подсчете числа столкновений между молекулами. Такой же подсчет можно сделать и в случае реакции в растворе; то обстоятельство, что реагирующие молекулы находятся не в пустом пространстве, а в некоторой среде (растворителе), влияет лишь на зависимость константы равновесия от температуры и давления. Поэтому в уравнении закона действующих масс

$$c_1^{x_1} c_2^{x_2} \dots = K(p, T)$$

остаётся неизвестной зависимость  $K$  как от температуры, так и от давления. Концентрации  $c_1, c_2, \dots$  в этом уравнении определяются теперь как количества растворённых веществ, приходящиеся на определенное количество (или на единицу объема) растворителя.

Аналогичная формула справедлива и для реакций, в которых участвуют не только растворённые вещества, но и сам растворитель. Такова, например, реакция гидролиза тростникового сахара:

тростниковый сахар +  $H_2O$  = глюкоза + фруктоза,  
происходящая в растворе сахара в воде. Поскольку количество молекул воды гораздо больше числа молекул сахара (раствор предполагается слабым), то концентрация воды практически не меняется при реакции. Поэтому в выражении закона действующих масс надо писать лишь концентрации растворённых веществ:

$$\frac{[\text{тростниковый сахар}]}{[\text{глюкоза}] [\text{фруктоза}]} = K(T, p)$$

(квадратные скобки обозначают молярные концентрации — число молей данного вещества в литре воды).

## § 89. Сильные электролиты

Целый ряд веществ при растворении оказывается распределенным в растворе не в виде молекул, а в виде заряженных частей молекул — ионов (при этом положительные ионы называют *катионами*, а отрицательные — *анионами*). Такие вещества называют *сильными электролитами*. О веществе, растворенном в виде ионов, говорят, что оно при растворении *диссоциирует*, а самое явление называют *электролитической диссоциацией*.

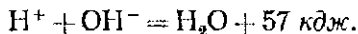
При растворении в воде сильными электролитами являются почти все соли, некоторые кислоты (например,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$ ,  $\text{HNO}_3$ ), а также некоторые основания ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ). У солей катионом является металл, а анионом — кислотный остаток (например,  $\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ ). Кислоты диссоциируют на катион  $\text{H}^+$  и анион — кислотный остаток ( $\text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$ ); наконец, щелочи — на металлический катион и анион  $\text{OH}^-$ , называемый *гидроксидом* ( $\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$ ).

Явление электролитической диссоциации наблюдается и в некоторых других растворителях. Однако сильнее всего оно выражено именно в водных растворах.

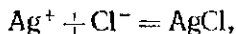
Если в воде растворены одновременно два каких-либо сильных электролита, например  $\text{NaCl}$  и  $\text{KBr}$ , то не имеет смысла говорить о таком растворе, как о растворе именно  $\text{NaCl}$  и  $\text{KBr}$ . В действительности в нем находятся только отдельные ионы  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ . Поэтому тот же раствор можно было бы с равным правом назвать и раствором  $\text{NaBr}$  и  $\text{KCl}$ , вернее, оба утверждения лишены содержания.

В реакциях между сильными электролитами в растворе участвуют в действительности только отдельные ионы, так как целых молекул в растворе нет. Поэтому теплота реакции между сильными электролитами зависит только от ионов, непосредственно участвующих в реакции, и не зависит от того, какие еще ионы имеются в растворе (если, конечно, раствор является слабым). Рассмотрим, например, реакцию нейтрализации сильных кислот щелочью. Не точно писать, например, реакцию нейтрализации  $\text{NaOH}$  с  $\text{HCl}$  в виде  $\text{NaOH} + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ . В действительности реагируют только ионы  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ , соединяясь в воду:  $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$ . Очевидно, что эта реакция одинакова для

всех сильных кислот и щелочей, независимо от природы металла и кислотного остатка. Поэтому и теплота этой реакции одинакова для нейтрализации любой сильной кислоты любой сильной щелочью. Отнесенная на моль кислоты и моль щелочи, она равна 57 кдж:



Рассмотрим насыщенный раствор какого-либо мало растворимого сильного электролита, например насыщенный раствор  $\text{AgCl}$  в воде. По определению понятия насыщенности этот раствор находится в равновесии с твердым  $\text{AgCl}$ . Это равновесие можно рассматривать как химическое равновесие реакции



где  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Cl}^-$  находятся в растворе, а  $\text{AgCl}$  — в твердом состоянии: сколько молекул  $\text{AgCl}$  за 1 сек переходит в раствор, столько же их за то же время осаждается путем соединения ионов из раствора. Поскольку, с другой стороны, раствор слабый (так как растворимость  $\text{AgCl}$  мала), то можно применить закон действующих масс. Помня, что надо учитывать в нем только концентрации растворенных веществ, находим

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = K,$$

где квадратными скобками обозначены молярные концентрации (число молей в литре воды). Постоянная  $K$  (являющаяся, конечно, функцией температуры) называется *произведением растворимости* для данного электролита. Так, для  $\text{AgCl}$  при комнатной температуре  $K = 1 \cdot 10^{-10}$  (моль/л)<sup>2</sup>; для  $\text{CaCO}_3$   $K = 1 \cdot 10^{-8}$  (моль/л)<sup>2</sup>.

Таким образом, произведение концентрации анионов и катионов в насыщенном растворе малорастворимого сильного электролита есть постоянная величина. Если в воде кроме  $\text{AgCl}$  не растворено никаких других солей, содержащих ионы  $\text{Ag}$  и  $\text{Cl}$ , то концентрации  $[\text{Ag}^+]$  и  $[\text{Cl}^-]$  совпадают с растворимостью  $c_0$  хлористого серебра. Отсюда следует, что

$$K = c_0^2.$$

Пусть теперь к насыщенному раствору  $\text{AgCl}$  добавляется некоторое количество какой-либо другой (хорошо раство-

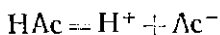
римой) соли соляной кислоты, например  $\text{NaCl}$ . Тогда часть  $\text{AgCl}$  выделится из раствора в виде твердого осадка. Действительно, прибавление  $\text{NaCl}$  увеличивает концентрацию ионов  $\text{Cl}^-$ , а концентрация  $\text{Ag}^+$  остается прежней; поэтому часть  $\text{AgCl}$  должна выделиться, чтобы произведение  $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$  осталось неизменным.

## § 90. Слабые электролиты

Наряду с сильными электролитами существуют также и вещества, которые при растворении хотя и диссоциируют, но лишь частично; в растворе этих веществ, помимо ионов, имеются также и нейтральные молекулы. Такие вещества называются *слабыми электролитами*.

Слабыми электролитами в воде являются большинство кислот и оснований, а также и некоторые соли (например,  $\text{HgCl}_2$ ).

К слабым растворам слабых электролитов можно применить закон действующих масс. Рассмотрим, например, раствор уксусной кислоты ( $\text{CH}_3\cdot\text{COOH}$ ), диссоциирующей в воде согласно уравнению



(символ  $\text{Ac}$  обозначает кислотный остаток  $\text{CH}_3\cdot\text{COO}$ ). Диссоциация происходит до установления равновесия, при котором концентрации ионов определяются уравнением

$$\frac{[\text{Ac}^-][\text{H}^+]}{[\text{HAc}]} = K.$$

Постоянная  $K$  называется *константой диссоциации*. Для уксусной кислоты, например, при комнатной температуре  $K = 2 \cdot 10^{-5}$  моль/л.

Реакция диссоциации является эндотермической, т. е. связана с поглощением тепла. Как и у всех эндотермических реакций, при повышении температуры ее «выход» возрастает, т. е. возрастает константа диссоциации.

Константа диссоциации не зависит от количества растворенного электролита (пока раствор остается слабым) и является его основной характеристикой. *Степень же диссоциации* (т. е. отношение числа распавшихся молекул к полному числу молекул электролита) зависит от концентрации раствора.



Пусть всего растворено  $c$  молей электролита в литре воды. Обозначим степень диссоциации через  $\alpha$ . Тогда число диссоциированных молей есть  $\alpha c$ . Если молекула электролита распадается на один анион и один катион (как в рассмотренном примере уксусной кислоты), то концентрация тех и других равна  $\alpha c$ . Концентрация же недиссоциированных молекул есть  $c(1 - \alpha)$ . Закон действующих масс дает, следовательно,

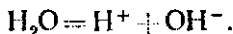
$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha} c = K.$$

Отсюда находим степень диссоциации, выраженную через концентрацию раствора:

$$\alpha = \frac{-K + \sqrt{K^2 + 4Kc}}{2c} = \frac{2K}{K + \sqrt{K^2 + 4Kc}}.$$

Из этой формулы видно, что при уменьшении концентрации  $c$  степень диссоциации увеличивается, стремясь к единице при бесконечном разведении (т. е. при  $c \rightarrow 0$ ). Таким образом, чем более разбавлен раствор, тем сильнее электролит диссоциирован. Это — естественный результат того, что диссоциация молекулы происходит под влиянием везде имеющих молекул воды, а для обратной рекомбинации должны оказаться рядом два различных иона, что происходит тем реже, чем более разбавлен раствор.

Очень слабым электролитом является также и сама вода. Некоторая (очень незначительная) часть ее молекул диссоциирована согласно уравнению



Поскольку  $\text{H}_2\text{O}$  является в то же время и растворителем по отношению к ионам  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ , то, как мы знаем, в формуле закона действующих масс надо писать только концентрации этих ионов:

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K.$$

Для чистой воды при  $25^\circ \text{C}$

$$K = 10^{-14} \text{ (моль/л)}^2.$$

Поскольку в чистой воде концентрации ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ , очевидно, одинаковы, то мы находим, что каждая из них

равна  $10^{-7}$ . Таким образом, в литре воды содержится лишь  $10^{-7}$  моля ионов  $H^+$  (и столько же  $OH^-$ ); 1 моль воды (18 г) диссоциирован только в 10 миллионах литров.

Десятичный логарифм концентрации ионов  $H^+$ , взятый с обратным знаком, обозначают  $pH$  и называют *водородным показателем*:

$$pH = -\lg_{10} [H^+].$$

Для чистой воды при  $25^\circ C$   $pH=7,0$  (при  $0^\circ C$   $pH=7,5$ ; при  $60^\circ C$   $pH=6,5$ ).

При растворении кислот от них отщепляются ионы  $H^+$ . Но произведение концентраций  $[H^+][OH^-]$  должно остаться неизменным, равным  $10^{-14}$ . Поэтому часть ионов  $OH^-$  должна соединиться с ионами  $H^+$  в нейтральные молекулы воды. В результате концентрация  $[H^+]$  окажется больше, чем их концентрация ( $10^{-7}$ ) в чистой воде. Другими словами, водородный показатель  $pH$  кислотного раствора меньше, чем 7. Аналогичным образом в растворах щелочей (отщепляющих ионы  $OH^-$ )  $pH$  больше, чем 7. Водородный показатель раствора является, таким образом, количественной мерой степени его кислотности или щелочности.

Интересными свойствами обладают растворы, содержащие какую-либо слабую кислоту (например, уксусную,  $HAc$ ) и ее соль, являющуюся сильным электролитом (например, уксуснокислый натрий,  $NaAc$ ). Полностью диссоциированная соль создает в растворе значительное количество ионов  $Ac^-$ . В силу уравнения диссоциации кислоты

$$\frac{[H^+][Ac^-]}{[HAc]} = K$$

наличие в растворе избыточных ионов  $Ac^-$  требует уменьшения числа ионов  $H^+$ , т. е. приводит к подавлению диссоциации кислоты. Поэтому концентрация  $[HAc]$  недиссоциированных молекул кислоты практически совпадает с ее полной концентрацией (которую обозначим через  $c_c$ ). Концентрация же ионов  $Ac^-$ , почти целиком доставляемых солью, практически совпадает с концентрацией последней (обозначим ее  $c_k$ ). Таким образом,  $[H^+] = Kc_k/c_c$  и водородный показатель раствора равен

$$pH = -\lg [H^+] = -\lg K + \lg \frac{c_c}{c_k}.$$

Он оказывается зависящим только от отношения концентраций соли и кислоты. Поэтому разбавление раствора или добавление к нему небольших количеств каких-либо других кислот или щелочей практически не меняет рН раствора. Это свойство раствора сохранять свой водородный показатель называют *буферным действием*.

## § 91. Энергия активации

До сих пор мы рассматривали только состояние химического равновесия, оставляя в стороне вопрос о механизме и скорости протекания реакций. Подсчет числа столкновений молекул в § 88 преследовал лишь цели вывода условий равновесия и, как уже указывалось, не обязательно отвечает истинному механизму реакции.

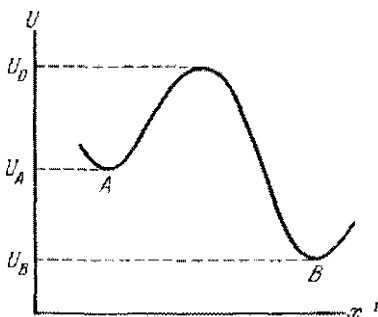


Рис. 1.

Теперь мы займемся изучением скорости протекания реакций. Отдельные молекулы могут вступать в реакцию друг с другом при столкновении. Однако далеко не все столкновения приводят к реакции. Напротив, в действительности обычно лишь ничтожная доля всех столкновений сопровождается реакцией между молекулами.

Это объясняется следующим образом.

При реакции происходит определенная перегруппировка атомов сталкивающихся молекул. Для наглядности предположим, что реакция заключается в переходе одного атома из одной молекулы (A) в другую (B). Потенциальная энергия этого атома зависит от его расположения относительно обеих молекул. Схематически ход этой энергии как функции от некоторой координаты  $x$  вдоль «пути перехода» атома представляется кривой изображенного на рис. 1 типа. Разумеется, эта кривая весьма условна, так как в действительности потенциальная энергия зависит от многих параметров (координат), а не только от одной. Существен не

точный ход потенциальной энергии, а лишь то обстоятельство, что она имеет два минимума, соответствующих положениям атома в одной и другой молекулах. Эти два положения разделены потенциальным барьером.

Химическая реакция может произойти только в случае, если в столкнувшихся молекулах атом, который должен перейти из одной молекулы в другую, обладает энергией, достаточной для перехода через барьер. Между тем в большинстве молекул этот атом имеет энергию, равную или близкую к соответствующему минимуму. Поэтому молекула может вступить в реакцию (с переходом  $A \rightarrow B$ ) лишь, если она обладает избыточной энергией, равной  $U_0 - U_A$  (см. рис. 1). Отношение числа таких молекул в газе к числу молекул, не обладающих этой энергией, равно отношению Больцмановских множителей (см. § 55)

$$e^{-U_0/kT} : e^{-U_A/kT} = e^{-(U_0 - U_A)/kT}.$$

Энергия  $U_0 - U_A$  называется *энергией активации* данной реакции. Обычно эту энергию относят к молю вещества, умножив  $U_0 - U_A$  на число Авогадро:  $N_0 (U_0 - U_A) = E$ .

Таким образом, число молекул, способных вступить в реакцию, а тем самым и скорость реакции, пропорциональна *активационному множителю*

$$e^{-E/RT}.$$

Этот множитель является основным фактором в зависимости скорости реакции от температуры. Мы видим, что скорость реакции очень быстро возрастает с температурой.

Если обозначить скорость реакции через  $v$ , то из сказанного следует, что

$$\ln v = \text{const} - \frac{E}{RT},$$

т. е. логарифм скорости реакции как функция от  $1/T$  изображается прямой линией. Угол наклона этой прямой определяет энергию активации  $E$ .

Энергии активации различных молекулярных процессов могут быть самыми разнообразными. Для большинства наблюдаемых реакций они лежат в интервале 10—150 кдж.

При изменении температуры от некоторого значения  $T$  до близкого к нему  $T + \Delta T$  изменение скорости реакции

определяется формулой

$$\ln v_2 - \ln v_1 = \ln \frac{v_2}{v_1} = -\frac{E}{R(T + \Delta T)} + \frac{E}{RT} \approx \frac{E}{RT^2} \Delta T.$$

Так, при  $E=80$  кдж,  $T=300^\circ$  К,  $\Delta T=10^\circ$  получается  $v_2/v_1 \approx 3$ . Такое увеличение скорости характерно. Для самых разнообразных реакций в газах и растворах оказывается, что повышение температуры на  $10^\circ$  (в той области температур, где реакция идет с заметной скоростью) увеличивает скорость реакции в 2—4 раза.

Насколько сильна зависимость скорости реакции от температуры, можно увидеть хотя бы на примере реакции  $2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$  (энергия активации для которой составляет 185 кдж). Еще при  $200^\circ$  С реакция практически не идет вовсе — заметное количество HI распалось бы лишь за сотни лет. При температуре же  $500^\circ$  С реакция протекает за секунды. Но даже при этой высокой температуре лишь одно примерно из  $10^{12}$  столкновений молекул HI друг с другом приводит к их распаду.

Необходимость молекулам иметь достаточно большую энергию является основной причиной малой реакционной эффективности столкновений. При этом важно, чтобы необходимая избыточная энергия была сконцентрирована в молекуле на определенных атомах или группах атомов; это обстоятельство тоже играет определенную роль в установлении скорости реакции. Для реакций с участием сложных молекул играет роль еще и геометрический фактор: надо, чтобы при столкновении молекулы встретились именно своими реакционно-способными частями.

Вернемся к схематическому рис. 1. Разность  $U_A - U_B$  соответствует разнице внутренних энергий молекул A и B, т. е. теплоте реакции, выделяющейся при экзотермической реакции  $A \rightarrow B$  или поглощающейся при обратной эндотермической реакции  $B \rightarrow A$ . Эта разность не имеет прямого отношения к высоте потенциального барьера, т. е. нет прямой связи между теплотой реакции и ее энергией активации. Но существует определенная связь между разностью энергий активации прямой и обратной реакций и теплотой реакции. Как видно из рисунка, энергии активации реакций  $A \rightarrow B$  и  $B \rightarrow A$  даются величинами  $U_0 - U_A$  и

$U_0 - U_B$ ; их разность совпадает с теплотой реакции:

$$(U_0 - U_B) - (U_0 - U_A) = U_A - U_B.$$

Как уже указывалось в § 88, реакции обычно идут вовсе не так, как это соответствовало бы их суммарному химическому уравнению. В действительности большинство химических реакций имеет более или менее сложный механизм, складывающийся из отдельных простых элементарных процессов — промежуточных ступеней реакции, которые часто трудно установить. Реакция как бы выбирает тот путь, по которому она может идти наиболее быстрым образом. Естественно, что промежуточные ступени реакции должны иметь по возможности более низкие энергии активации; это — основной физический фактор, определяющий путь реакции. При этом скорость протекания различных ступеней может быть самой разнообразной. Очевидно, что скорость суммарного процесса определяется главным образом скоростью самой медленной из этих промежуточных ступеней, подобно тому как быстрота конвейерного производства не превосходит быстроты наиболее медленной операции.

Уменьшение энергии активации для промежуточных этапов реакции лежит в основе большинства процессов *катализа* — ускорения реакций при прибавлении к реагирующей смеси некоторого постороннего вещества — *катализатора*. Это ускорение может быть очень значительным; часто в присутствии катализатора начинают идти быстро реакции, которые сами по себе практически вообще не идут. Роль катализатора заключается в том, что он в какой-то форме участвует в промежуточных реакциях, а в результате всего процесса вновь восстанавливается в неизменном виде.

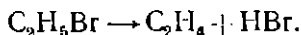
Необходимо подчеркнуть, что катализатор не может сдвинуть положения химического равновесия, которое вообще не зависит от способа протекания реакции. Влияние катализатора сказывается исключительно на скорости установления равновесия.

## § 92. Молекулярность реакций

Все химические реакции в газах или в слабых растворах можно разбить на несколько типов в зависимости от числа молекул, которые должны столкнуться для осуществления реакции. Подчеркнем, что речь идет при этом об истинных,

фактически происходящих молекулярных процессах. В приводимых ниже примерах реакции идут именно так, как это соответствует их химическому уравнению. В большинстве же случаев эта классификация реакций относится к отдельным элементам сложного механизма реакции.

*Мономолекулярными* называются реакции, при которых молекулы исходного вещества распадаются на две или несколько частей. Такова, например, реакция распада бромистого этила



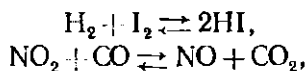
Для осуществления таких реакций нет необходимости в столкновении молекул. Поэтому по мере расходования разлагающегося вещества скорость реакции убывает пропорционально первой степени его концентрации.

В этом смысле аналогичными свойствами обладают и такие реакции в слабых растворах, в которых, помимо одной молекулы растворенного вещества, участвуют еще и молекулы растворителя. Такова, например, уже упоминавшаяся реакция гидролиза тростникового сахара:



В эту реакцию фактически вступают две молекулы, но поскольку вокруг молекул сахара имеются в изобилии молекулы воды на протяжении всей реакции, то изменение скорости реакции происходит только вследствие изменения концентрации растворенного сахара.

Реакции, в которых из двух молекул получаются две или более других молекул, называются *бимолекулярными*. Таковы, например, реакции



бимолекулярные в обоих направлениях. Для осуществления таких реакций необходимо столкновение двух молекул. Поэтому их скорость пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ (или квадрату концентрации, если реагируют друг с другом две одинаковые молекулы). К этому типу относится подавляющее большинство

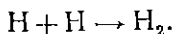
элементарных процессов, из которых складывается механизм сложных реакций.

Наконец, *тримолекулярными* называются реакции, в которые вступают три молекулы, превращаясь при этом в две или более других молекул. Тримолекулярные реакции представляют собой сравнительно редкий случай. Это связано с тем, что их осуществление требует одновременного столкновения трех молекул; тройные же столкновения, конечно, происходят гораздо реже парных столкновений.

Легко определить отношение чисел тройных и двойных столкновений молекул в газе. Можно сказать, что тройными столкновениями данной молекулы являются те, которые она испытывает, находясь в то же время рядом с какой-либо третьей молекулой. Обозначим занимаемый газом общий объем посредством  $V$ , а суммарный объем всех молекул газа буквой  $b$ . Очевидно, что и объем, в котором должна находиться молекула для того, чтобы мы могли считать ее находящейся рядом с какой-либо другой молекулой, тоже порядка величины  $b$ . Следовательно, вероятность молекуле находиться рядом с другими молекулами равна  $b/V$ . Поэтому и отношение числа тройных к числу двойных столкновений будет числом порядка  $b/V$ . Эта величина обычно мала; так, для воздуха в нормальных условиях она составляет примерно  $10^{-3}$ .

В таком же отношении число четверных столкновений меньше числа тройных. Вследствие крайней редкости таких столкновений химические реакции высших порядков (четырёх- и т. д. молекулярные) в природе не происходят.

Некоторые реакции, которые, казалось бы, являются бимолекулярными, идут в действительности тримолекулярным путем. Это те реакции, в которых две частицы соединяются в одну, например



Если бы молекула  $\text{H}_2$  образовалась в результате столкновения двух атомов  $\text{H}$ , то она сразу распалась бы вновь; два столкнувшихся атома всегда могут снова разойтись. Устойчивая молекула  $\text{H}_2$  должна иметь отрицательную внутреннюю энергию. Поэтому два атома водорода могут образовать устойчивую молекулу лишь при наличии какой-либо еще одной частицы, которой может быть передана избыточная



энергия, освобождающаяся при образовании молекулы. Это значит, что рассматриваемая реакция происходит в действительности лишь при столкновении трех частиц.

Интересно, что и явно мономолекулярные реакции ведут себя в определенных условиях как бимолекулярные. Для того чтобы распасться, молекула должна обладать энергией, достаточной для преодоления потенциального барьера ее расходящимися частями. Такая «активированная» молекула обладает еще определенной «продолжительностью жизни» (в сложной молекуле, например, избыточная энергия должна еще сконцентрироваться в нужном для распада месте). Источником же активированных молекул являются столкновения молекул при их тепловом движении. В достаточно разреженном газе со сравнительно редкими столкновениями распад активированных молекул происходит быстрее, чем поставляются новые активированные молекулы. В этих условиях скорость реакции определяется в основном скоростью процесса активации, требующего столкновений молекул, т. е. протекающего «бимолекулярно».

### § 93. Цепные реакции

Характерной чертой механизма большинства реакций является появление в них, в качестве промежуточных веществ, осколков молекул (отдельных атомов или групп атомов — так называемых *свободных радикалов*), которые в устойчивом состоянии не существуют.

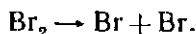
Так, в реакции разложения нагретого газа закиси азота (формальное уравнение которой  $2\text{N}_2\text{O} = 2\text{N}_2 + \text{O}_2$ ) молекулы  $\text{N}_2\text{O}$  распадаются согласно уравнению  $\text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}$ , причем образуются свободные атомы кислорода; эти атомы вступают затем в реакцию с еще одной молекулой  $\text{N}_2\text{O}$ :  $\text{O} + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$ .

В этом примере промежуточные частицы (атомы O) в результате двух указанных элементарных актов вновь исчезают. Существует, однако, большое число реакций, в ходе которых активные промежуточные продукты непрерывно регенерируют, играя, таким образом, как бы роль катализатора.

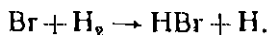
Разъясним этот очень важный тип механизма реакций на примере образования HBr в смеси водорода и паров бро-

ма, происходящего при освещении этой смеси. Реакция эта фактически осуществляется отнюдь не путем столкновений молекул  $H_2$  и  $Br_2$ , как это соответствовало бы химическому уравнению  $H_2 + Br_2 = 2HBr$ . Ее истинный механизм заключается в следующем.

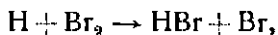
Под влиянием света некоторые молекулы  $Br_2$  распадаются на два атома:



Это является, как говорят, *зарождением цепи*, а образовавшиеся атомы брома играют роль *активных центров*. Эти атомы, сталкиваясь с молекулами  $H_2$ , реагируют с ними:



Получающиеся атомы  $H$  в свою очередь реагируют с молекулами  $Br_2$ :



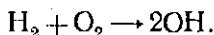
в результате чего вновь появляются атомы  $Br$ , которые вновь вступают в реакцию с молекулами  $H_2$ , и т. д. Получается непрерывная цепь последовательных реакций, в которых атомы  $Br$  играют как бы роль катализатора (они восстанавливаются в неизменном виде после образования двух молекул  $HBr$ ). Такого рода реакции называются *цепными*. Основы теории цепных реакций были разработаны Н. Н. Семеновым и К. Хиншельвудом.

Мы видим, что если каким-либо способом образуются активные центры, то дальше цепная реакция развивается сама собой и, казалось бы, уже без всяких внешних воздействий могла бы дойти до конца. В действительности, однако, надо считаться также и с так называемым *обрывом цепей*. Один активный центр — атом  $Br$  в приведенном примере — может вызвать реакцию сотен тысяч молекул  $H_2$  и  $Br_2$ , но, в конце концов, он «погибает», прекращая тем самым дальнейший ход цепи.

Это может произойти, например, путем рекомбинации двух атомов  $Br$  в молекулу  $Br_2$ . В предыдущем параграфе было указано, однако, что такое соединение двух атомов в устойчивую молекулу может осуществиться лишь путем тройного столкновения. Поэтому этот механизм обрыва цепи становится решающим только при высоких давлениях, когда тройные соударения в объеме газа достаточно часты.

Другой механизм обрыва цепи состоит в гибели активных центров при их попадании на стенки реакционного сосуда. Этот фактор играет основную роль при малых давлениях газа, когда активные центры могут сравнительно легко перемещаться по объему газа.

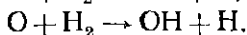
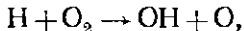
С другой стороны, существуют реакции, при которых происходит так называемое *разветвление цепей*. Так, реакция горения водорода в гремучей смеси водорода и кислорода происходит (при высоких температурах) в общих чертах следующим образом. Под влиянием внешнего воздействия (например, пропускания электрической искры) происходит зарождение цепи по схеме



Образовавшиеся активные центры — радикалы OH — реагируют с молекулами  $\text{H}_2$ , давая воду



Появляющиеся при этом атомы H реагируют дальше по схеме



В результате этих реакций наряду с образованием воды происходит увеличение числа активных центров H, O, OH (в противоположность реакции образования  $\text{HBr}$ , в которой не происходило увеличения числа свободных атомов H и Br).

Если увеличение числа активных центров в результате разветвления цепей преобладает над обрывом цепей, то происходит очень быстрое (в геометрической прогрессии) размножение активных центров и тем самым быстрое самоускорение реакции — происходит *взрыв*.

Этот *цепной механизм* взрыва характерен тем, что он может, в принципе, развиваться и при постоянной температуре. Существует и другой, *тепловой механизм* взрыва, связанный с сильной зависимостью скорости реакции от температуры. При большой скорости выделения тепла в экзотермической реакции скорость отвода тепла может оказаться недостаточной, в результате чего будет происходить разогревание реагирующей смеси, а тем самым и дальнейшее прогрессирующее самоускорение реакции.

## ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

## § 94. Поверхностное натяжение

До сих пор мы рассматривали тепловые свойства и явления, имевшие объемный характер; в них участвовала вся масса тела. Наличие у тел свободных поверхностей приводит к существованию особой категории явлений, называемых *поверхностными* или явлениями *капиллярности*.

Строго говоря, всякое тело находится не в вакууме, а в какой-либо другой среде, например в атмосфере. Поэтому следует говорить не просто о поверхности тел, а о поверхностях раздела двух сред.

В поверхностных явлениях участвуют только те молекулы, которые находятся непосредственно у самой поверхности тел. Если размеры тел не очень малы, то число таких молекул весьма мало по сравнению с числом молекул в основном объеме. Поэтому поверхностные явления обычно не играют большой роли. Они, однако, становятся существенными у тел малых размеров.

Молекулы, расположенные вблизи поверхности в некотором тонком поверхностном слое, находятся в условиях, отличных от условий внутри тела. Молекулы внутри тела окружены со всех сторон такими же молекулами, молекулы же вблизи поверхности имеют одинаковых с ними соседей лишь с одной стороны. Это приводит к тому, что энергия молекул в поверхностном слое отлична от их энергии внутри тела. Разность между энергией всех молекул (обеих сред) вблизи поверхности раздела и той энергией, которую эти молекулы имели бы, если бы они находились внутри тела, называется *поверхностной энергией*.

Очевидно, что поверхностная энергия пропорциональна площади  $S$  поверхности раздела:

$$U_{\text{пов}} = \alpha S.$$

Коэффициент  $\alpha$  зависит от природы соприкасающихся сред и от их состояния. Он называется *коэффициентом поверхностного натяжения*.

Как мы знаем из механики, силы действуют всегда так, чтобы привести тело в состояние с наименьшей энергией. В частности, и поверхностная энергия стремится принять наименьшее возможное значение. Отсюда следует, что коэффициент  $\alpha$  всегда положителен. В противном случае соприкасающиеся среды не могли бы существовать в раздельном виде — их поверхность раздела стремилась бы неограниченно увеличиваться, т. е. обе среды стремились бы взаимно перемешаться.

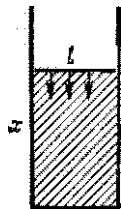


Рис. 1.

Напротив, из положительности коэффициента поверхностного натяжения следует, что поверхность раздела двух сред всегда стремится уменьшиться. Именно с этим связано стремление капелек жидкости (или пузырьков газа) принять сферическую форму: при заданном объеме шар обладает наименьшей из всех фигур поверхностью. Этому стремлению противодействует влияние сил тяжести, но для маленьких капелек это влияние слабо и их форма близка к сферической.

В условиях невесомости такой же будет форма и любой свободной массы жидкости. Такие условия можно имитировать в известном опыте с шарообразной массой растительного масла, плавающей внутри смеси спирта и воды с тем же удельным весом.

Поверхностное натяжение проявляет себя как сила в следующем простом примере. Представим себе пленку жидкости, натянутую на проволочную рамку, одна из сторон которой (с длиной  $l$ ) может перемещаться (рис. 1). Благодаря стремлению поверхности уменьшиться, на проволочку будет действовать сила, которую на подвижной части рамки можно непосредственно измерить. По общим правилам механики эта сила  $F$  определяется производной от энергии (в данном случае поверхностной энергии) по координате  $x$  вдоль направления действия силы:

$$F = - \frac{dU_{\text{пов}}}{dx} = - \alpha \frac{dS}{dx}.$$

Но площадь поверхности пленки  $S=lx$ , поэтому

$$F = -\alpha l.$$

Это и есть сила, действующая на отрезок  $l$  рамки и обусловленная поверхностным натяжением на одной из сторон пленки (так как пленка имеет две стороны, то всего на отрезок  $l$  действует сила, вдвое большая). Знак минус показывает, что эта сила направлена внутрь поверхности пленки.

Таким образом, на линию, ограничивающую поверхность тела (или какой-либо участок этой поверхности), действуют силы, направленные перпендикулярно этой линии по касательной к поверхности, внутрь ее; сила, отнесенная к единице длины, равна коэффициенту поверхностного натяжения  $\alpha$ .

Размерность  $\alpha$  вытекает из его определения и может быть представлена в различных видах: энергия на единицу площади или сила на единицу длины

$$[\alpha] = \frac{\text{эрг}}{\text{см}^2} = \frac{\text{дин}}{\text{см}}.$$

Как ясно из сказанного выше, при указании значения коэффициента поверхностного натяжения надо указывать, о соприкосновении каких именно двух сред идет речь. Просто поверхностным натяжением жидкости (без указания второй среды) часто называют поверхностное натяжение на границе данной жидкости и ее пара. Эта величина всегда уменьшается с повышением температуры и обращается в нуль в критической точке, где исчезает различие между жидкостью и паром.

Приведем значения коэффициента поверхностного натяжения (в единицах  $\text{эрг}/\text{см}^2$ ) для нескольких жидкостей на их границе с воздухом:

Вода (20° C) . . . . .	73
Эфир этиловый (20° C) . . . . .	17
Бензол (20° C) . . . . .	29
Ртуть (20° C) . . . . .	480
Золото (1130° C) . . . . .	1100

Очень мало поверхностное натяжение жидкого гелия на его границе со своим паром. Оно достигает лишь  $0,35 \text{ эрг}/\text{см}^2$  (вблизи абсолютного нуля).

Поверхностное натяжение имеется, конечно, и на границе твердых тел, но здесь оно вообще очень мало проявляется в обычных условиях: сравнительно слабые поверхностные силы не могут изменить формы тела. В связи с этим прямое измерение коэффициента поверхностного натяжения твердых тел очень затруднительно, и достоверных данных о его величинах не имеется.

Поверхностное натяжение анизотропного тела — кристалла должно быть различным на разных его гранях, поскольку на разных гранях атомы расположены, вообще говоря, различным образом. По этой причине, если бы кристалл мог свободно менять свою форму под влиянием поверхностных сил, то он принял бы форму отнюдь не шарообразную, как это должно быть с изотропным телом (жидкостью), имеющим одинаковое натяжение вдоль всей своей поверхности. Можно показать, что равновесная форма кристалла в этих условиях должна иметь весьма своеобразный вид: она должна складываться из сравнительно небольшого числа плоских граней, которые, однако, не пересекаются под углами, а соединены закругленными участками.

Это явление можно наблюдать, например, при длительном прогревании (при температурах около  $750^{\circ}\text{C}$ ) шариков каменной соли, выточенных из монокристалла. Высокая температура облегчает «переползание» атомов из одних мест поверхности в другие, и в результате шарик превращается в фигуру описанного выше характера.

## § 95. Адсорбция

Широкий круг поверхностных явлений представляют явления *адсорбции*, заключающиеся в скоплении посторонних веществ на поверхности жидких и твердых тел (называемых в этой связи *адсорбентами*). Адсорбция может происходить из газов, жидкостей, может адсорбироваться растворенное вещество из раствора. Так, многие газы адсорбируются на поверхности угля, силикагеля, большинства металлов; уголь адсорбирует из раствора различные органические соединения. Степень адсорбции характеризуется *поверхностной концентрацией* — количеством постороннего вещества, скопившегося на  $1\text{ см}^2$  поверхности адсорбента.

Явления адсорбции широко распространены в природе и играют большую роль в технических применениях. Для того чтобы адсорбировать большое количество вещества, надо, очевидно, пользоваться телами, обладающими (при заданной массе) по возможности большой поверхностью, например пористыми или мелко раздробленными. Для характеристики этого свойства адсорбентов пользуются понятием их *удельной поверхности* — поверхности, приходящейся на 1 г вещества. У хороших адсорбентов (например, специальных пористых углей) она достигает сотни квадратных метров. Такие большие значения удельной поверхности не удивительны, если заметить, как быстро возрастает площадь поверхности при пронизывании тела порами или при его дроблении. Так, 1 см<sup>3</sup> вещества, раздробленного на шарики радиуса  $r$ , будет иметь общую поверхность, равную  $\frac{4\pi r^2}{\frac{4\pi r^3}{3}} = \frac{3}{r}$ ; при  $r \sim 10^{-6}$  см это составляет сотни квадратных метров.

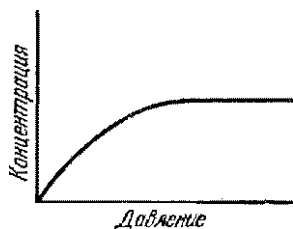


Рис. 2.

Концентрация адсорбированного газа зависит (при заданной температуре) от давления газа над поверхностью адсорбента. Эта зависимость изображается кривой — *изотермой адсорбции* — изображенного на рис. 2 типа. Сначала поверхностная концентрация быстро растет с повышением давления. По мере дальнейшего увеличения давления возрастание концентрации замедляется, стремясь, в конце концов, к некоторому пределу, или, как говорят, к насыщению. Опыт показывает, что насыщение адсорбции соответствует более или менее плотному заполнению поверхности адсорбента одинарным (так называемым *мономолекулярным*) слоем адсорбированных молекул.

Очень важным свойством адсорбции является вызываемое ею изменение поверхностного натяжения на границе соприкасающихся сред; обычно речь идет при этом о поверхности жидкости. Адсорбция всегда уменьшает коэффициент поверхностного натяжения, в противном случае адсорбция вообще не произошла бы. Здесь снова проявляется



стремление к уменьшению поверхностной энергии: помимо сокращения площади поверхности, это уменьшение может достигаться путем изменения физических свойств поверхности. В связи с их влиянием на поверхностное натяжение, вещества, способные адсорбироваться (на поверхности данной жидкости), называются *поверхностно-активными*. Для воды такими веществами являются, например, различные мыла.

Общее количество вещества, которое вообще может быть адсорбировано на поверхности жидкости, очень мало. Поэтому уже ничтожные примеси поверхностно-активных веществ, скапливаясь на поверхности жидкости, могут существенно изменить ее поверхностное натяжение. Поверхностное натяжение жидкости очень чувствительно к ее чистоте. Так, уже очень небольшие добавки мыла могут уменьшить поверхностное натяжение воды более чем в 3 раза.

Адсорбционные мономолекулярные пленки на поверхности жидкости являются очень своеобразным физическим объектом: они представляют собой как бы двухмерное состояние вещества, в котором молекулы распределены не в трехмерном объеме, а по двухмерной поверхности. В этом состоянии могут существовать различные фазы — «газообразные», «жидкие» и «твердые», вполне аналогичные обычным, трехмерным фазам.

В «газообразной» пленке адсорбированные молекулы расположены на поверхности жидкости сравнительно редко и могут свободно передвигаться по ней. В «конденсированных» пленках молекулы плотно примыкают друг к другу, сохраняя при этом некоторую свободу взаимного передвижения (позволяющую жидкой пленке «течь») или оказываясь настолько жестко связанными друг с другом, что пленка ведет себя как твердая. Конденсированные пленки могут быть анизотропными, представляя собой двухмерные аналоги жидких или твердых кристаллов; в первом случае речь идет о правильной ориентации молекул вдоль поверхности адсорбента, а во втором — о некотором подобии двухмерной кристаллической решетки с правильным взаимным расположением молекул. Интересно, что такие анизотропные пленки могут образовываться на границе раздела двух изотропных сред — жидкости и газа.

Прекрасный объект для изучения этих явлений — мономолекулярные пленки, образуемые на поверхности воды не-

растворимыми в ней различными сложными органическими кислотами, спиртами и т. п., молекулы которых представляют собой длинную углеводородную цепь с группами— $\text{COOH}$ ,— $\text{OH}$  и т. п. на одном из своих концов. Эти группы сильно притягиваются молекулами воды, как бы растворяясь в поверхностном слое воды, но не могут «втянуть» в жидкость всю молекулу, которая остается торчать над поверхностью. В конденсированной пленке образуется как бы частокот из плотно примыкающих друг к другу молекул, погруженных одним из своих концов в воду.

Коэффициент поверхностного натяжения  $\alpha$  покрытой пленкой поверхности воды меньше, чем его значение  $\alpha_0$  на чистой поверхности. Разность  $\alpha - \alpha_0$  может быть измерена непосредственно по силе, действующей на свободно плавающий по поверхности воды барьер, отделяющий пленку от чистой поверхности. На единицу длины этого барьера со стороны пленки будет действовать сила  $\alpha$ , направленная внутрь пленки, а со стороны чистой поверхности — направленная в противоположную сторону сила  $\alpha_0$ . Поскольку  $\alpha_0 > \alpha$ , то в результате получится, что пленка отталкивает барьер с силой

$$\Delta\alpha = \alpha_0 - \alpha$$

(на единицу длины). Эта сила представляет собой как бы давление пленки. Оно является (при заданной температуре) определенной функцией от площади  $S$  пленки (образованной заданным количеством адсорбированного вещества), подобно тому как давление обычного тела является функцией его объема.

Для газообразной разреженной пленки (с  $n$  молекулами на площади  $S$ ) эта зависимость описывается формулой

$$\Delta\alpha = \frac{nkT}{S},$$

аналогичной уравнению состояния идеального газа ( $p = NkT/V$ ). При сжатии пленки (т. е. уменьшении ее площади  $S$ ) при определенном значении  $\Delta\alpha$  наступает фазовый переход в сплошную, конденсированную пленку. На кривой зависимости  $\Delta\alpha$  от  $S$  этому переходу соответствует горизонтальный участок, вполне аналогично тому, как представляется переход между обычными паром и жидкостью на изотермах, изображающих зависимость между давлением  $p$  и объемом  $V$  (§ 70).

## § 96. Краевой угол

На краю поверхности жидкости, находящейся в сосуде, мы имеем дело с соприкосновением трех сред — твердой стенки (среда 1 на рис. 3), жидкости 2 и газа 3. Рассмотрим капиллярные явления у такой границы.

К линии соприкосновения всех трех сред вместе (ее пересечение с плоскостью чертежа есть точка  $O$ ) приложены три силы поверхностного натяжения, каждая из которых направлена по касательной внутрь поверхности соприкосновения соответствующих двух сред, как показано стрелками на рисунке. По величине эти силы (отнесенные к единице длины линии соприкосновения) равны соответствующим коэффициентам поверхностного натяжения  $\alpha_{12}$ ,  $\alpha_{13}$ ,  $\alpha_{23}$ . Угол между поверхностью жидкости и твердой стенкой обозначим буквой  $\theta$ , его называют *краевым углом*.

Поверхность жидкости устанавливается так, чтобы равнодействующая трех сил  $\alpha_{12}$ ,  $\alpha_{13}$ ,  $\alpha_{23}$  не имела составляющей вдоль стенки сосуда (перпендикулярная же составляющая уничтожается сопротивлением стенки). Таким образом, условие равновесия жидкости у стенки:

$$\alpha_{13} = \alpha_{12} + \alpha_{23} \cos \theta,$$

откуда

$$\cos \theta = \frac{\alpha_{13} - \alpha_{12}}{\alpha_{23}}.$$

Мы видим, что краевой угол зависит только от природы трех соприкасающихся сред (от поверхностных натяжений на их границах); он не зависит от формы сосуда или от действующей на тела силы тяжести. Следует, однако, иметь в виду, что поверхностные натяжения, а с ними и краевой угол, очень чувствительны к состоянию поверхностей раздела, к их чистоте.

Если  $\alpha_{13} > \alpha_{12}$ , т. е. если поверхностное натяжение на границе твердой стенки с газом больше, чем на границе с

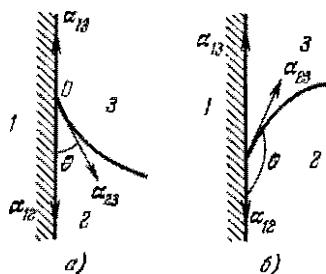


Рис. 3.

жидкостью, то  $\cos \theta > 0$  и угол  $\theta$  острый. Другими словами, край жидкости приподнят, ее поверхность (или, как говорят, *мениск*) имеет вогнутую форму (рис. 3, а). В таком случае говорят, что жидкость *смачивает* твердую поверхность. Капля такой жидкости, нанесенная на поверхность, как бы несколько растекается по ней (рис. 4, а).



Если же  $\alpha_{13} < \alpha_{12}$ , то  $\cos \theta < 0$  и угол  $\theta$  тупой; край жидкости опущен и ее мениск выпуклый (рис. 3, б). В этом случае говорят, что жидкость *не смачивает* твердое тело. Так, краевой угол ртути на стекле составляет около  $150^\circ$ , воды на парафине — около  $105^\circ$ . Капли таких жидкостей как бы поджимаются, стараясь уменьшить площадь своего соприкосновения с твердой поверхностью (рис. 4, б).



Рис. 4.

Поскольку косинус угла не может превышать (по своей абсолютной величине) единицы, то из полученной формулы для  $\cos \theta$  видно, что во всяком реальном случае устойчивого равновесия жидкости у стенки должно выполняться условие

$$|\alpha_{13} - \alpha_{12}| \leq \alpha_{23}.$$

С другой стороны, если понимать под  $\alpha_{12}$ ,  $\alpha_{13}$ ,  $\alpha_{23}$  значения коэффициентов поверхностного натяжения для каждой пары сред самой по себе, в отсутствие третьей среды, то вполне может оказаться, что это неравенство не выполняется. В действительности надо иметь в виду, что третье вещество может адсорбироваться на границе раздела двух других, понижая на ней поверхностное натяжение. В результате установятся такие значения коэффициентов  $\alpha$ , для которых написанные условия выполняются.

От понятий смачивания и несмачивания в объясненном выше смысле надо отличать понятие о *полном смачивании*, связанное с явлением конденсации пара на поверхности твердого тела. Как мы знаем, конденсация пара в жидкость происходит под влиянием действующих между молекулами ван-дер-ваальсовых сил притяжения. Но такие силы могут действовать на молекулу пара не только со стороны ей

подобных, но и со стороны молекул твердого тела. Представим себе, что силы притяжения со стороны твердого тела более интенсивны, чем силы притяжения в самой жидкости. Очевидно, что в таком случае наличие твердой поверхности будет способствовать частичной конденсации пара даже в таких условиях (ненасыщенный пар), когда сам по себе пар еще устойчив. На поверхности твердого тела образуется тонкая пленка жидкости. Толщина такой пленки не может, конечно, быть значительной — она определяется порядком величины радиуса действия ван-дер-ваальсовых сил и может составлять  $10^{-7}$ — $10^{-5}$  см; при приближении пара к насыщению пленка утолщается. Это явление и называют полным смачиванием жидкостью данной твердой поверхности. Так, четыреххлористый углерод ( $\text{CCl}_4$ ) вполне смачивает многие поверхности, в том числе поверхность стекла.

[Подчеркнем отличие этого явления от адсорбции; здесь речь идет хотя и об очень тонком, но все же о «макроскопическом» слое жидкости, в то время как адсорбируемая пленка состоит из отдельных, распределенных по поверхности, молекул.]

Край жидкости, вполне смачивающей стенки сосуда, непрерывным образом переходит в образующуюся на стенке пленку. Другими словами, в этом случае не возникает какого-либо конечного краевого угла. Можно сказать, что случаю полного смачивания соответствует равный нулю краевой угол. Нанесенная на поверхность капля такой жидкости полностью растекается по ней.

В зависимости от характера ван-дер-ваальсовых сил притяжения со стороны твердого тела, в принципе, возможны и более сложные случаи смачивания. Так, возможен случай, когда на твердой поверхности происходит конденсация пара в жидкость, но толщина образующейся пленки не может превысить определенного предельного значения. Если поверхность уже покрыта такой пленкой, то при нанесении на нее еще одной капли жидкости капля не растечется полностью, а останется изолированной, хотя и очень уплощенной, с очень малым (но все же конечным) краевым углом. Такой случай, по-видимому, имеет место для воды на чистом стекле; максимальная толщина пленки составляет около  $10^{-6}$  см, а краевой угол, вероятно, не достигает одного градуса.

## § 97. Капиллярные силы

Мы неоднократно говорили о том, что в состоянии равновесия давления соприкасающихся тел должны быть одинаковыми. В действительности это утверждение справедливо лишь постольку, поскольку мы пренебрегаем капиллярными явлениями. При учете поверхностного натяжения давления в соприкасающихся средах, вообще говоря, оказываются различными.

Рассмотрим, например, жидкую каплю, находящуюся в воздухе. Стремление ее поверхности уменьшиться приводит к сжатию капли и тем самым к увеличению ее внутреннего давления. Давление жидкости в капле оказывается, таким образом, больше давления окружающего воздуха. Разность между ними называется *поверхностным давлением*, обозначим его  $p_{\text{пов}}$ .

Для вычисления этой величины заметим, что работа, которую совершают поверхностные силы при уменьшении площади поверхности капли на  $dS$ , дается соответствующей убылью поверхностной энергии:  $\alpha dS$ . С другой стороны, эту же работу можно представить в виде  $p_{\text{пов}} dV$ , где  $dV$  — изменение объема капли; поэтому

$$\alpha dS = p_{\text{пов}} dV.$$

Для сферической капли радиуса  $r$ :  $S = 4\pi r^2$ ,  $V = 4\pi r^3/3$  и подстановка в написанное равенство приводит к следующему выражению для поверхностного давления:

$$p_{\text{пов}} = \frac{2\alpha}{r}.$$

Эта формула относится, конечно, и к пузырьку газа в жидкости. Вообще, избыточное давление всегда имеется в той из двух соприкасающихся сред, в сторону которой поверхность раздела вогнута. При  $r \rightarrow \infty$  поверхностное давление обращается в нуль. Это находится в соответствии с тем, что при плоской границе раздела давления в соприкасающихся средах должны быть одинаковыми; очевидно, что стремление поверхности к сокращению в этом случае не приводит к появлению направленной внутрь среды силы.

Выведем еще формулу для поверхностного давления в цилиндрической массе жидкости. В этом случае  $S = 2\pi rh$ ,  $V = \pi r^2 h$  ( $r$  — радиус,  $h$  — длина цилиндра) и подстановка

в уравнение  $p_{\text{пов}} dV = \alpha dS$  дает

$$p_{\text{пов}} = \frac{\alpha}{r}.$$

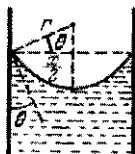
Полученные простые формулы дают возможность решать ряд задач, связанных с явлениями капиллярности.

Рассмотрим две плоские параллельные пластинки (изображенные на рис. 5 в разрезе), между которыми находится тонкий слой жидкости.

По боковой поверхности жидкость соприкасается с воздухом. Если краевой угол острый, то мениск жидкости вогнут и давление внутри жидкости меньше давления воздуха; поэтому действующее на пластинки атмосферное давление будет стремиться сблизить пластинки, которые будут как бы притягиваться друг к другу (при



а)



б)

Рис. 5.

тупом краевом угле и выпуклом мениске, напротив, слой жидкости расталкивает пластинки). При достаточно узком пространстве между пластинками мениск жидкости можно рассматривать как часть цилиндрической поверхности некоторого радиуса  $r$ . Как видно из простого построения (рис. 5, б), этот радиус связан с расстоянием  $x$  между пластинками равенством  $x = 2r \cos \theta$ . Поэтому «недостаток» давления в жидкости равен

$$p_{\text{пов}} = \frac{\alpha}{r} = \frac{2\alpha \cos \theta}{x}.$$

Сила взаимного притяжения пластинок  $F$  получится умножением этой величины на площадь  $S$  соприкосновения жидкости с каждой из пластинок:

$$F = \frac{2\alpha S \cos \theta}{x}.$$

Мы видим, что эта сила обратно пропорциональна расстоянию между пластинками. При малых расстояниях она может достигать больших значений (так, пластинки, разде-

ленные пленкой воды толщиной в 1 мкм, прижимаются друг к другу давлением около 1,5 атм).

Рассмотрим, далее, известное явление *капиллярного поднятия* (или опускания) жидкости в тонкой трубке, погруженной в жидкость. При вогнутом мениске (острый краевой угол) давление жидкости в трубке ниже давления соприкасающегося с ней воздуха на величину  $p_{\text{пов}}$ . Поэтому под влиянием действующего на поверхность жидкости в сосуде атмосферного давления уровень жидкости в трубке поднимется настолько, чтобы вес столба жидкости уравновесил нехватящее давление:  $p_{\text{пов}} = \rho gh$  ( $\rho$  — плотность жидкости). Поверхность мениска в тонкой трубке можно считать частью сферы, радиус  $r$  которой связан с радиусом трубочки  $a$  соотношением  $a = r \cos \theta$ . Тогда  $p_{\text{пов}} = \frac{2\alpha}{r} = \frac{2\alpha \cos \theta}{a}$  и высота поднятия жидкости

$$h = \frac{2\alpha}{\rho g r} = \frac{2\alpha \cos \theta}{\rho g a}.$$

(При выпуклом мениске эта же формула дает глубину опускания жидкости.)

В полученную формулу коэффициент поверхностного натяжения жидкости входит в комбинации  $\alpha/\rho g$  с ее плотностью. Величина

$$\sqrt{\frac{2\alpha}{\rho g}}$$

имеет размерность длины и называется *капиллярной постоянной*. Она играет существенную роль во всех явлениях, происходящих под совместным действием сил поверхностного натяжения и сил тяжести. Капиллярная постоянная воды (при 20° С) равна 0,39 см.

Различные проявления капиллярных сил лежат в основе разных методов измерения поверхностного натяжения. Так, размер медленно вытекающих из тонкой трубочки капель жидкости определяется балансом между весом капли и силами поверхностного натяжения на окружности ее «шейки»; поэтому измерение веса капли (путем подсчета числа капель при вытекании заданного количества жидкости) дает возможность определить  $\alpha$ . Другой способ основан на измерении поверхностного давления внутри пузырька газа



определенного радиуса; оно осуществляется измерением дополнительного давления, которое необходимо подать в трубочку для выдавливания пузырька воздуха из ее конца, погруженного в жидкость.

## § 98. Упругость пара над искривленной поверхностью

Влияние капиллярных сил вносит определенную поправку и в свойства равновесия между жидкостью и ее насыщенным паром. Мы говорили, что упругость насыщенного пара является определенной функцией температуры. В действительности она зависит и от формы поверхности жидкости, над которой находится пар. Эта зависимость, правда, очень ничтожна и лишь при малых размерах тела (например, для маленьких капель жидкости) может играть существенную роль.

Характер и величину этой зависимости легко определить, рассмотрев снова капиллярное поднятие (или опускание) жидкости и представив себе, что пространство над жидкостью в сосуде и в трубочке заполнено насыщенным паром. Поскольку давление газа убывает с высотой, то ясно, что над поднявшейся жидкостью оно будет меньше, а над опустившейся — больше, чем над плоской поверхностью жидкости в сосуде. Сопоставив это с формой мениска в трубочке в обоих случаях, мы приходим к выводу, что упругость насыщенного пара над вогнутой поверхностью жидкости меньше, а над выпуклой — больше, чем над плоской поверхностью (обратим внимание на сходство этих рассуждений с выводом закона Рауля в § 81).

Если  $h$  есть высота капиллярного поднятия, то убыль давления насыщенного пара равна  $\Delta p = \rho_{\text{пар}} gh$ . С другой стороны, мы видели в предыдущем параграфе, что  $h = 2\alpha / \rho_{\text{ж}} rg$ , где  $\rho_{\text{ж}}$  — плотность жидкости, а  $r$  — радиус той сферы, частью которой является мениск. Таким образом, получаем

$$\Delta p = \frac{2\alpha}{r} \frac{\rho_{\text{пар}}}{\rho_{\text{ж}}}.$$

Понижение упругости насыщенного пара над вогнутой поверхностью приводит к явлению так называемой *капиллярной конденсации* — осаждению жидкости в пористом теле из пара, который в обычных условиях не является на-

сыщенным. Если жидкость смачивает данное тело, то в порах, представляющих собой как бы тончайшие капилляры, образуются вогнутые мениски жидкости, для которых уже при сравнительно небольшом давлении пар может оказаться пересыщенным.

При выпуклой поверхности жидкости та же полученная формула для  $\Delta p$  определяет превышение упругости пара по отношению к его упругости над плоской поверхностью. Мы видим, что упругость насыщенного пара над жидкой каплей тем больше, чем меньше ее радиус.

Представим себе пар, содержащий в себе большое число капелек жидкости различных размеров. Может оказаться, что по отношению к большим каплям пар будет уже пересыщенным, в то время как по отношению к меньшим каплям он еще не насыщен. Тогда жидкость, испаряющаяся с меньших капель, будет конденсироваться на больших. Большие капли как бы «поедают» меньшие.

## § 99. Природа явлений перегрева и переохлаждения

Наиболее важное следствие из зависимости упругости насыщенного пара от размеров капли состоит в объяснении ею явления пересыщения пара — сохранения газообразного состояния в условиях, когда вещество должно было бы уже перейти в жидкое состояние.

Пересыщенный пар, находящийся над поверхностью жидкости, конечно, сразу конденсируется. Если же пар не соприкасается с жидкостью, то его конденсация затруднена тем, что она должна начаться с образования в паре маленьких капелек. Но пар, пересыщенный по отношению к плоской поверхности жидкости, может оказаться ненасыщенным по отношению к таким каплям. Эти капельки будут тогда неустойчивыми и после своего образования снова испарятся. Лишь если в паре случайно успеет образоваться капля жидкости, настолько большая, что пар является пересыщенным и по отношению к ней, то такая капля не исчезнет и пар будет продолжать на ней конденсироваться; капля будет играть роль *зародыша* новой фазы. Самопроизвольное возникновение таких зародышей в совершенно чистом паре происходит только за счет случайных тепловых флуктуаций — явление, вообще говоря, очень маловероятное.

Оно тем менее вероятно, чем больше «критический» радиус капли, необходимый для ее устойчивости. По мере увеличения степени пересыщения величина «критического» радиуса убывает и образование зародышей облегчается. Когда эта величина достигнет значений порядка молекулярных размеров, возникновение специальных зародышей станет, по существу, излишним и дальнейшее пересыщение пара будет вообще невозможно.

Конденсации пересыщенного пара в жидкость способствует наличие соприкасающейся с ним твердой поверхности, смачиваемой данной жидкостью. Оседающие на такой поверхности маленькие капельки несколько расплываются на ней, при этом их поверхность становится менее искривленной. В результате такие капли легко делают центрами дальнейшей конденсации. Особенно легко происходит конденсация на поверхности, вполне смачиваемой данной жидкостью; на такой поверхности капли растекаются полностью.

В обычных условиях пар не бывает совершенно чистым и роль центров конденсации играют находящиеся в нем всевозможные мелкие пылинки. Их роль состоит при этом в предоставлении смачиваемых твердых поверхностей. Поэтому для достижения значительного пересыщения необходима тщательная очистка пара от всяких загрязнений.

В особенности сильно способствуют конденсации пара заряженные частицы — ионы, сильно притягивающие к себе молекулы пара, в силу чего вокруг них сразу образуются мельчайшие капельки, которые и делают центрами дальнейшей конденсации. На этом явлении основано, в частности, устройство так называемой *камеры Вильсона*, служащей для наблюдения путей быстрых ионизирующих атомных или ядерных частиц.

Мы рассмотрели подробно причины возникновения метастабильного состояния пересыщенного (переохлажденного) пара. Эти причины имеют в действительности общий характер и с ними связана «задержка» и других фазовых переходов. Возникновение новой фазы в толще старой должно начинаться с образования мельчайших ее вкраплений — зародышей. Так, превращение жидкости в пар должно начинаться с появления в ней мельчайших пузырьков пара, затвердевание жидкости — с появления в ней кристаллических зародышей и т. п.

Но наличие дополнительной поверхностной энергии на границе такого вкрапления делает его возникновение энергетически невыгодным, если только его размеры недостаточно велики. Мы имеем здесь дело как бы с конкуренцией двух противоположных факторов. Образование новой границы раздела двух фаз связано с проигрышем в поверхностной энергии, но переход вещества в новую фазу приводит к выигрышу в его объемной энергии. Второй фактор возрастает при увеличении размеров вкрапления быстрее, чем первый, и, в конце концов, становится преобладающим. Можно сказать, что образование зародыша новой фазы требует перехода через связанный с поверхностной энергией «потенциальный барьер», что возможно лишь для достаточно большого зародыша.

Существует один фазовый переход, который с этой точки зрения кажется исключением из общего правила, — это плавление кристаллов. При обычном нагревании кристаллов никогда не наблюдается их перегрева. Происходит это, однако, лишь по той причине, что поверхность всех кристаллов полностью смачивается образующейся при их плавлении жидкостью. Поэтому возникающие на поверхности кристалла капельки жидкости растекаются, так что поверхностное натяжение не играет препятствующей плавлению роли.

Перегрев кристаллов можно получить, если искусственно нагревать кристалл не снаружи, а изнутри. Так, при пропускании тока через монокристаллический оловянный стержень, интенсивно обдуваемый снаружи, температура внутри стержня оказывается более высокой, чем на его поверхности. В результате можно перегреть внутренность кристалла на  $1-2^\circ$ , прежде чем начнется обычное плавление с его поверхности.

## § 100. Коллоидные растворы

В некоторых случаях вещество, не растворяющееся в данной жидкости, может быть распределено в ней в виде мельчайших частиц, состоящих, однако, еще из очень многих молекул. Измельченное (или, как говорят, *диспергированное*) вещество называют при этом *дисперсной фазой*, а среду, в которой оно распределено, — *дисперсной средой*. Если порядок величины размера частиц составляет  $10^{-4}$ —

$10^{-2}$  см, то такую смесь называют *суспензией* или *эмульсией*, смотря по тому, имеем мы дело с частицами твердого или жидкого вещества (так, молоко есть эмульсия жира в воде).

При еще меньшем размере частиц, составляющих  $10^{-7}$ — $10^{-5}$  см ( $10$ — $10^3$  Å), смесь называют *коллоидным раствором* или *золей*. Характерным для этих растворов является не столько число молекул, составляющих частицы дисперсной фазы, сколько именно размер этих частиц. Так, в коллоидном растворе золота в воде каждая частица, обладая размерами  $100$ — $500$  Å, содержит миллионы атомов золота. В растворах же таких сложнейших веществ, как белки, каждая частица коллоида может содержать всего по одной молекуле.

Дисперсная среда может быть как жидкой, так и газообразной. Так, коллоидными растворами в воздухе (*аэрозолями*) могут являться думы, туманы. Наиболее важными являются, однако, коллоидные растворы в жидкостях, в особенности в воде (*гидрозоли*). Так, большая часть веществ, участвующих в построении растительных и животных организмов, находится в них в виде жидких коллоидных растворов.

Образовывать золи могут самые разнообразные вещества: многие высокомолекулярные органические соединения (белки, крахмал, желатин и др.), кремневые кислоты, гидроксид алюминия и др. Можно получить также золи некоторых металлов, например золота в воде.

Из-за большой степени раздробленности дисперсной фазы общая поверхность ее частиц чрезвычайно велика. Поэтому поверхностные явления играют определяющую роль для свойств коллоидных растворов.

В силу стремления поверхностного натяжения уменьшить поверхность раздела, частицы дисперсной фазы обладают тенденцией к соединению друг с другом и выпадению из раствора в виде плотной массы. Этой тенденции противодействуют силы электрического отталкивания: частицы дисперсной фазы в коллоидном растворе всегда электрически заряжены, причем все частицы — зарядами одного знака (который может быть как положительным, так и отрицательным). Только это обстоятельство и препятствует слипанию и осаждению частиц.

Возникновение заряда у коллоидных частиц происходит либо за счет электролитической диссоциации их молекул,

либо путем адсорбции ионов из окружающей жидкости. При прибавлении к коллоидному раствору какого-либо электролита ионы этого электролита могут скомпенсировать заряд коллоидных частиц и сделать их электрически нейтральными. Это приводит к осаждению или, как говорят, к *коагуляции* коллоидного раствора. Коагуляция коллоидов может произойти также и от других причин, например в результате нагревания.

По свойствам своей устойчивости коллоидные растворы делятся на две группы. В одних случаях коллоидный раствор является устойчивым состоянием вещества и лишь с трудом поддается осаждению. К этой группе коллоидов (называемых *лиофильными*) относятся гидрозоли белков, желатина, кремневых кислот и др. При коагуляции лиофильного коллоидного раствора он часто переходит в студнеобразную массу, называемую *гелем*. Наряду с веществом дисперсной фазы в геле содержится также и значительное количество растворителя — воды. Гель представляет собой как бы неправильную сетку из частиц растворенного вещества, в которой находятся молекулы растворителя. Характерной особенностью перехода лиофильного золья в гель является его обратимость: в соответствующих условиях гель может, вобрав в себя достаточное количество растворителя, снова превратиться в золь.

Коллоидные растворы другой группы, напротив, представляют собой метастабильное состояние вещества и очень легко подвергаются осаждению. К этой группе так называемых *лиофобных* коллоидов относятся, например, коллоидные растворы металлов в воде. Коагуляция лиофобных коллоидов сопровождается выпадением плотного осадка и является процессом необратимым; выпавший осадок в состоянии раствора так просто снова не возвращается.

## ТВЕРДЫЕ ТЕЛА

## § 101. Простое растяжение

Работа, производимая над жидкостью (или газом), зависит только от изменения ее объема, но не зависит от изменения формы сосуда, в котором она находится. Жидкости сопротивляются изменению их объема, но не сопротивляются изменению формы. С этим свойством тесно связан и характерный для жидкостей известный закон *Паскаля*, согласно которому передаваемое жидкостью во все стороны давление одинаково: если, скажем, сжимать жидкость поршнем, то такое же давление будет действовать со стороны жидкости на все стенки сосуда. При этом всякая сила давления, оказываемого на жидкость и передаваемого ею, всегда перпендикулярна поверхности стенки: касательная к поверхности сила, не уравновешиваемая отсутствующим у жидкости сопротивлением изменению ее формы, не может существовать в условиях равновесия.

Твердые же тела, напротив, сопротивляются как изменению объема, так и изменению формы; они сопротивляются, как говорят, любому *деформированию*. Работа должна совершаться и в том случае, когда мы хотим изменить лишь форму твердого тела, без изменения его объема. Можно сказать, что внутренняя энергия твердого тела зависит не только от его объема, но и от формы. С этим связано то обстоятельство, что для твердых тел не справедлив закон Паскаля. Передаваемое твердым телом давление различно в разных направлениях. Давления, возникающие в твердом теле при его деформировании, называются *упругими напряжениями*. В отличие от давления в жидкости сила упругих напряжений в твердом теле может иметь любое направление по отношению к площадке, на которую она действует.

Простейшим видом деформации твердого тела является *простое растяжение*. Оно возникает в тонком стержне (рис. 1, а), один из концов которого закреплен, а к другому приложена сила  $F$ , стремящаяся растянуть стержень. [При противоположном направлении силы  $F$  возникает деформация *простого сжатия*.] Заметим, что закрепление в стенке, в силу закона равенства действия и противодействия, равносильно приложению к закрепленному концу силы, равной по величине и противоположной по направлению силе, действующей на свободный конец (рис. 1, б).

Упругие напряжения в стержне определяются величиной  $F/S$  растягивающей силы, отнесенной к  $1 \text{ см}^2$  площади  $S$  поперечного сечения стержня; обозначим ее через  $p$ . Эти напряжения, очевидно, одинаковы вдоль всей длины стержня. Это значит, что на каждый элемент длины стержня действуют со стороны прилегающих к нему частей стержня одни и те же растягивающие усилия  $p$  (рис. 1, б). Ясно поэтому, что каждый сантиметр длины стержня подвергается одинаковому растяжению, так что полное удлинение стержня  $\delta l$  будет пропорционально его общей длине. Другими словами, относительное удлинение

$$\lambda = \frac{\delta l}{l_0}$$

(где  $l_0$  — длина стержня до деформации) есть величина, не зависящая от длины стержня. Именно эта величина является, очевидно, мерилем степени деформации, испытываемой каждым участком тела.

Благодаря большой сопротивляемости твердых тел испытываемые ими под влиянием внешних сил деформации обычно невелики. Именно, малыми являются величины относительных изменений размеров тела — относительное удлинение в случае простого растяжения. Для таких деформаций можно считать, что они пропорциональны величине

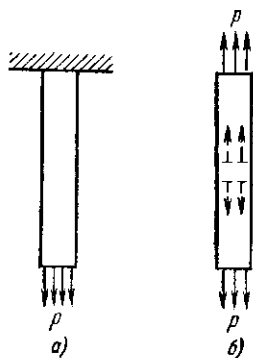


Рис. 1.



вызывающих их напряжений, а тем самым и величине приложенных к телу внешних сил. Это утверждение называется *законом Гука*.

Для простого растяжения закон Гука означает пропорциональность между относительным удлинением  $\lambda$  и растягивающим напряжением  $p$ . Это соотношение принято записывать в виде

$$\lambda = \frac{p}{E},$$

где коэффициент  $E$  характеризует материал тела и называется *модулем Юнга*. Относительное удлинение  $\lambda$  есть, очевидно, величина безразмерная. Поэтому размерность модуля  $E$  совпадает с размерностью  $p$ , т. е. модуль Юнга имеет размерность давления.

Приведем для иллюстрации значения модуля Юнга (в миллионах бар) для некоторых материалов:

Иридий . . . . .	5,2	Кварц . . . . .	0,73
Сталь . . . . .	2,0—2,1	Свинец . . . . .	0,16
Медь . . . . .	1,3	Лед ( $-2^\circ\text{C}$ ) . . . .	0,03

Модуль Юнга, однако, еще не характеризует полностью свойства тела по отношению к его деформированию (или, как говорят, его *упругие свойства*). Это ясно видно уже в случае простого растяжения. Дело в том, что продольное растяжение стержня связано с сокращением его поперечных размеров: удлиняясь, стержень одновременно становится более тонким. Значение модуля Юнга позволяет вычислить (по заданному напряжению) относительное удлинение стержня, но оно недостаточно для определения поперечного сжатия.

Относительное уменьшение поперечных размеров стержня пропорционально тому же растягивающему напряжению  $p$ , а тем самым оно пропорционально и величине относительного растяжения  $\lambda$ . Отношение относительного поперечного сжатия стержня к его относительному удлинению есть характерная для каждого данного материала величина, которую называют *коэффициентом Пуассона*; обозначим его буквой  $\sigma$ . Таким образом, относительное поперечное сжатие (например, относительное уменьшение диаметра

растягиваемой проволоки) равно

$$\sigma\lambda = \frac{\sigma\rho}{E}.$$

Мы увидим ниже, что коэффициент Пуассона не может превышать  $\frac{1}{2}$ . Для большинства материалов его значение лежит в интервале от 0,25 до 0,5. Значение  $\sigma=0$  достигается у пористых тел (например, у пробки), не меняющих при растяжении своих поперечных размеров.

Таким образом, упругие свойства твердого тела характеризуются двумя величинами:  $E$  и  $\sigma$ . Подчеркнем, однако, что в наших рассуждениях мы молчаливо подразумеваем, что твердое вещество изотропно (обычно речь идет о поликристаллических материалах). Деформация же анизотропного тела — монокристалла — зависит не только от расположения внешних сил по отношению к телу, но и от ориентации кристаллографических осей внутри него. Естественно, что упругие свойства кристаллов характеризуются большим числом величин, чем у изотропных тел. Это число тем больше, чем ниже симметрия кристалла, и составляет от 3 в случае кубических кристаллов до 21 у кристаллов триклинной системы.

Работа, производимая над деформируемым телом, запасается в нем в виде *упругой энергии*. Вычислим эту энергию для растянутого стержня. Работа, производимая растягивающей силой  $F$  при увеличении длины стержня на бесконечно малую величину  $d(l_0\lambda) = l_0 d\lambda$ , а тем самым и приращение упругой энергии

$$dU = Fl_0 d\lambda.$$

Подставив сюда  $F = Sp$ ,  $p = E\lambda$  и замечая, что произведение  $Sl_0$  есть объем  $V$  стержня, получим

$$SE\lambda \cdot l_0 d\lambda = VE\lambda d\lambda = VE d\frac{\lambda^2}{2}.$$

Отсюда следует, что если относительное удлинение стержня меняется от нуля до некоторого  $\lambda$ , то при этом производится работа  $\frac{1}{2}VE\lambda^2$ . Другими словами, в каждой единице объема деформированного стержня содержится упругая энергия

$$U = \frac{E\lambda^2}{2},$$

пропорциональная квадрату величины деформации. Ее можно представить также и в виде

$$U = \frac{1}{2} \lambda p = \frac{p^2}{2E}.$$

Простое растяжение относится к *однородным* деформациям, т. е. таким, при которых все элементы объема тела деформируются одинаковым образом. Тесно связанной с простым растяжением (или сжатием), но неоднородной деформацией является *изгиб* тонкого стержня. Характер этой деформации легко уяснить, представив себе прут, согнутый в окружность. До изгиба прут был прямолинейным, так что длины всех его «волокон» от одного конца до другого были одинаковыми. После изгиба это уже не так. Длина каждого волокна составляет  $2\pi r$ , где  $r$  — радиус образуемой им окружности; но радиус прута по внутренней окружности меньше, чем по внешней. Отсюда ясно, что, в то время как внутренняя часть прута испытала деформацию сжатия, внешняя часть растянулась. Поскольку боковых сил к поверхности прута не приложено, то упругие напряжения в нем действуют только вдоль его длины. Это и значит, что при изгибе в каждом элементе объема дело идет о простом растяжении или сжатии, но различием для разных элементов: участки, лежащие ближе к выпуклой стороне согнутого стержня, растягиваются, а расположенные ближе к вогнутой стороне — сжимаются.

## § 102. Всестороннее сжатие

Формулы, относящиеся к простому растяжению, легко обобщить для произвольных однородных деформаций.

Пусть твердый брусок в форме прямоугольного параллелепипеда растягивается (или сжимается) действующими на него со всех сторон силами, распределенными равномерно по каждой из его граней (рис. 2). Эти силы создают в теле упругие напряжения, в общем случае различные в трех взаимно перпендикулярных направлениях (направления вдоль трех ребер параллелепипеда); обозначим их через  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$ , причем положительные их значения отвечают растягивающим усилиям, а отрицательные — сжимающим. Относительные же изменения длин в этих направлениях (положи-

тельные при растяжении и отрицательные при сжатии) обозначим через  $\lambda_x$ ,  $\lambda_y$ ,  $\lambda_z$ .

Будем рассматривать эту деформацию как результат трех последовательных простых растяжений вдоль каждой из осей. Так, при растяжении под действием напряжения  $p_x$  тело удлиняется вдоль направления  $x$  и укорачивается в поперечных направлениях  $y$  и  $z$ , причем

$$\lambda_x = \frac{p_x}{E}, \quad \lambda_y = \lambda_z = -\sigma \lambda_x = -\frac{\sigma p_x}{E}.$$

Суммируя результаты трех таких деформаций, получим следующие формулы:

$$\lambda_x = \frac{p_x - \sigma(p_y + p_z)}{E}, \quad \lambda_y = \frac{p_y - \sigma(p_x + p_z)}{E},$$

$$\lambda_z = \frac{p_z - \sigma(p_x + p_y)}{E}.$$

Найдем также, чему равно изменение объема тела при деформации. Объем параллелепипеда с длинами ребер  $l_x$ ,  $l_y$ ,  $l_z$  есть  $V = l_x l_y l_z$ . Прологарифмируем это выражение:

$$\ln V = \ln l_x + \ln l_y + \ln l_z$$

и напишем его дифференциал

$$\frac{\delta V}{V} = \frac{\delta l_x}{l_x} + \frac{\delta l_y}{l_y} + \frac{\delta l_z}{l_z}.$$

Три члена этой суммы представляют собой относительные удлинения вдоль соответствующих осей. Поэтому

$$\frac{\delta V}{V} = \lambda_x + \lambda_y + \lambda_z,$$

т. е. относительное изменение объема равно сумме относительных удлинений по трем взаимно перпендикулярным направлениям.

Подставив сюда написанные выше выражения для  $\lambda_x$ ,  $\lambda_y$ ,  $\lambda_z$ , получим

$$\frac{\delta V}{V} = \frac{1-2\sigma}{E} (p_x + p_y + p_z).$$

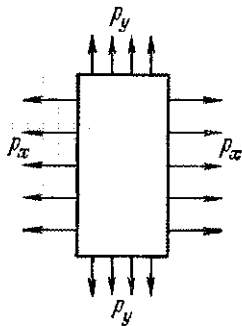


Рис. 2.

Рассмотрим некоторые интересные частные случаи однородных деформаций.

Если тело подвергается одинаковым со всех сторон растягивающим (или сжимающим) усилиям, т. е. если действующие в нем упругие напряжения одинаковы во всех направлениях ( $p_x = p_y = p_z$ ), то одинаковы и относительные изменения всех размеров тела ( $\lambda_x = \lambda_y = \lambda_z \equiv \lambda$ ). Такая деформация называется *всесторонним растяжением* (или сжатием). При этом

$$\lambda = \frac{1-2\sigma}{E} p,$$

а относительное изменение объема

$$\frac{\delta V}{V} = 3\lambda = \frac{p}{K},$$

где коэффициент

$$K = \frac{E}{3(1-2\sigma)}$$

называется *модулем всестороннего сжатия*. Обратная ему величина ( $1/K$ ) совпадает, очевидно, с коэффициентом сжимаемости

$$\kappa = \frac{1}{V} \left| \frac{dV}{dp} \right|,$$

который мы рассматривали в § 58. Таким образом, полученная формула связывает обычную сжимаемость твердого тела с его модулем Юнга и коэффициентом Пуассона.

Упругая энергия, запасенная в теле (в единице его объема) при всестороннем сжатии, равна

$$U = \frac{1}{2} (\lambda_x p_x + \lambda_y p_y + \lambda_z p_z) = \frac{3}{2} \lambda p = \frac{K \lambda^2}{2} = \frac{p^2}{2K}.$$

Величина  $K$  у всех тел должна быть положительной — объем тела увеличивается при растяжении и уменьшается при сжатии. В § 70 было указано, что тела с обратной зависимостью объема от давления были бы абсолютно неустойчивы и потому не могут существовать в природе. Это видно также и из написанной только что формулы для упругой энергии: при  $K < 0$  эта энергия была бы отрицательной, а поскольку механическая система стремится перейти в состояние с наименьшей потенциальной энергией, то такое те-

ло стремилось бы самопроизвольно неограниченно деформироваться.]

Из положительности  $K$  следует, что должно быть и  $1 - 2\sigma > 0$ , так что

$$\sigma < \frac{1}{2},$$

т. е. коэффициент Пуассона не может превышать  $1/2$ .

Рассмотрим еще сжатие бруска, зажатого боковыми стенками настолько жестко, что его поперечные размеры можно считать неизменяющимися (рис. 3); в таком случае говорят об *одностороннем сжатии*.

Пусть направлению сжатия соответствует ось  $x$ . В силу реакции стенок, препятствующих боковому расширению бруска, в нем возникают поперечные напряжения  $p_y$  и  $p_z$ . Их величина определяется из условия неизменности размеров бруска вдоль осей  $y$  и  $z$  ( $\lambda_y = \lambda_z = 0$ ), причем из соображений симметрии заранее очевидно, что  $p_y = p_z$ . Написав

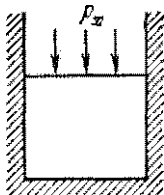


Рис. 3.

$$\lambda_y = \frac{p_y - \sigma(p_x + p_z)}{E} = \frac{p_y(1 - \sigma) - \sigma p_x}{E} = 0,$$

найдем, что поперечные напряжения связаны с сжимающим давлением  $p_x$  соотношением

$$p_y = p_z = \frac{\sigma}{1 - \sigma} p_x.$$

Продольное же сжатие бруска определится формулой

$$\lambda_x = \frac{p_x - \sigma(p_y + p_z)}{E} = \frac{1 - \sigma - 2\sigma^2}{E(1 - \sigma)} p_x.$$

### § 103. Сдвиг

При всестороннем сжатии форма тела остается подобной самой себе, меняется лишь объем тела. Большой интерес представляют также деформации обратного характера, при которых меняется только форма, но не объем тела. Такие деформации называют *сдвигом*.

Неизменность объема означает, что

$$\frac{\delta V}{V} = \lambda_x + \lambda_y + \lambda_z = 0.$$

Отсюда следует, что и

$$p_x + p_y + p_z = 0.$$

Подставив  $p_y + p_z = -p_x$  в формулу

$$\lambda_x = \frac{p_x - \sigma(p_y + p_z)}{E},$$

найдем, что относительное удлинение (или укорочение) вдоль какого-либо из ребер бруска и действующее в том же направлении напряжение связаны формулой

$$\lambda_x = \frac{1 + \sigma}{E} p_x.$$

В это соотношение входит величина  $E/(1 + \sigma)$ . Половину этой величины называют *модулем сдвига*  $G$

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

Проще всего, однако, осуществить деформацию сдвига, прилагая к бруску силы не перпендикулярные, а касательные к его поверхности. Пусть нижняя грань бруска закреплена неподвижно, а к верхней грани приложены силы, действующие в ее плоскости; направленные таким образом напряжения часто называют *скалывающими*. Под действием этих сил параллелепипед скосится, как показано на рис. 4. Угол скоса  $\beta$  (называемый *углом сдвига*) при малых деформациях (которые мы только и

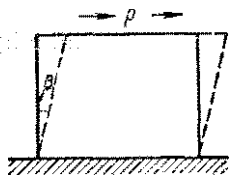


Рис. 4.

рассматриваем) является малой величиной. В первом приближении можно считать, что высота параллелепипеда не изменится, поэтому не изменится и объем, т. е. мы действительно имеем дело с деформацией сдвига. Можно показать, что угол сдвига  $\beta$  связан с величиной  $p$  скалывающей силы (приложенной к  $1 \text{ см}^2$  площади) соотношением

$$\beta = \frac{p}{G}.$$

Как и модуль всестороннего сжатия, модуль сдвига должен быть величиной положительной (только при этом условии будет положительной упругая энергия, запасаемая в теле, подвергнутом деформации сдвига). Отсюда следует, что должно быть  $1 + \sigma > 0$ , т. е.  $\sigma > -1$ .

Вспомнив также полученное в предыдущем параграфе неравенство  $\sigma < 1/2$ , мы можем сказать, что значения коэффициента Пуассона для всех тел должны лежать в пределах

$$-1 < \sigma < 1/2.$$

Эти условия — единственные, которые следуют из общих требований механической устойчивости твердого тела. Таким образом, в принципе, могли бы существовать и тела с отрицательными значениями  $\sigma$ . Сделанный из такого материала стержень должен был бы расширяться при простом растяжении, а не сжиматься, как это подразумевалось в § 101. В природе, однако, не известны тела, обладающие такими свойствами, так что фактически коэффициент Пуассона меняется только в пределах от 0 до  $1/2$ . Близкие к  $1/2$  значения достигаются у таких тел, как резина, которые значительно легче поддаются изменению своей формы, чем изменению своего объема: их модуль сжатия велик по сравнению с модулем сдвига.

Рассмотренный нами сдвиг прямоугольного бруска представляет собой однородную деформацию. Деформацией чистого сдвига, но неоднородной, является *кручение* стержня. Она возникает, если, закрепив один конец стержня, закрутить его второй конец. При этом различные сечения стержня будут поворачиваться на различные углы относительно закрепленного основания. Так как при этом не меняется ни высота, ни площадь сечения стержня, то не меняется также и его объем.

Легко выяснить, как распределена по объему стержня деформация сдвига при кручении. Рассмотрим стержень кругового сечения (радиуса  $R$ ), и пусть его верхнее основание

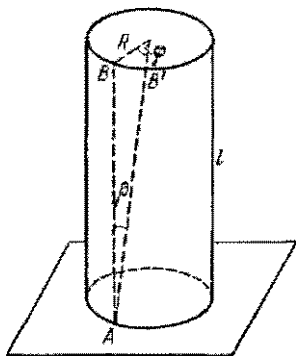


Рис. 5.



поворачивается относительно нижнего на некоторый угол  $\varphi$  (рис. 5). Каждая из образующих цилиндрической поверхности стержня  $AB$  переходит при этом в наклонную линию  $AB'$ . Поскольку расстояние  $BB'$  равно  $R\varphi$ , то малый угол сдвига  $\beta$  на поверхности стержня равен

$$\beta \approx \operatorname{tg} \beta = \frac{R\varphi}{l}$$

( $l$  — длина стержня). Применяя такие же рассуждения к цилиндрической поверхности радиуса  $r < R$ , мы найдем, что ее элементы тоже испытывают сдвиг, но на угол

$$\beta_r = \frac{r\varphi}{l},$$

меньший угла сдвига  $\beta$  на поверхности стержня. Таким образом, при кручении различные элементы стержня испытывают различный сдвиг — тем меньший, чем ближе элемент к оси стержня.

Вследствие деформации в закручиваемом стержне возникают упругие силы, уравнивающие приложенные внешние силы. А так как элементы стержня могут вращаться вокруг его оси, то условие равновесия, как известно из механики, сводится к равенству моментов упругих сил и приложенных сил. Отсюда следует, что величина деформации кручения должна определяться моментом приложенных сил относительно оси стержня (или, как говорят, *скручивающим моментом*). При малых деформациях (когда мал угол сдвига  $\beta$ ) справедлив закон Гука и угол закручивания стержня пропорционален скручивающему моменту.

Соотношением между углом закручивания и скручивающим моментом можно воспользоваться для измерения последнего. Такой способ измерения момента сил широко используется в физике в так называемых *крутильных весах*. В качестве «стержня» при этом применяются обычно тонкие кварцевые нити (толщиной 1—100 мкм), отличающиеся большой чувствительностью и прочностью; измерение угла закручивания нити осуществляется по перемещению светового «зайчика», отраженного от прикрепленного к нити зеркала. С помощью таких весов можно измерять чрезвычайно малые моменты. Естественный предел их чувствительности кладется лишь теми самопроизвольными хаотическими

колебаниями весов, которые происходят в силу неизбежных тепловых флуктуаций (аналогичных броуновскому движению). Так, амплитуда флуктуационных крутильных колебаний весов, использующих кварцевую нить длиной 10 см и толщиной 1 мкм, составляет при комнатной температуре доли угловой минуты.

## § 104. Пластичность

Между деформациями сжатия (или растяжения) и сдвига существует принципиальное различие, уяснить которое можно с помощью следующего рассуждения.

Рассмотрим какое-либо тело, подвергнутое сдвигу. Пусть, например, это будет кубик, сделанный из какого-либо материала и вставленный в жесткий футляр, имеющий форму равновеликого (по объему) скошенного параллелепипеда. В результате сдвига тело будет обладать некоторым запасом упругой энергии.

Легко видеть, что расположение атомов в деформированном кубике не является энергетически выгодным. Другими словами, это расположение не отвечает устойчивому равновесию (при заданной форме тела). В самом деле, представим себе, что футляр наполнен расплавленным веществом, из которого сделан кубик. Дав ему остыть, мы получим тело, для которого форма футляра будет естественной, а форма кубика, напротив, неестественной. Новому расположению атомов отвечает, очевидно, меньшая энергия, так как в нем отсутствует энергия сдвига.

Мы видим, что деформация сдвига является, по существу, неустойчивой, так как в тех же границах, в которых находится деформированное тело, можно расположить атомы таким образом, чтобы энергия тела стала меньше.

Ясно, что этот вывод относится только к сдвигу и не относится к всестороннему сжатию. При сжатии источником возникновения упругой энергии является изменение объема тела, и потому ее нельзя устранить никаким перемещением атомов внутри того же объема.

Если бы при деформации (сдвиге) тела в нем возникало изменение в расположении атомов, устраняющее упругую энергию, то при снятии внешних нагрузок тело сохранило

бы свою измененную форму, не возвращаясь к исходному виду. Такие деформации, остающиеся после прекращения действия внешних сил, называются *пластическими*.

Оказывается, что при не слишком больших напряжениях пластические деформации не возникают. При прекращении действия внешних сил исчезает и деформация. Именно такие деформации и называются *упругими*; все сказанное в предыдущих параграфах этой главы относилось только к ним.

Существует определенная (для каждого тела) пороговая величина напряжения, начиная с которого в теле появляется пластическая деформация. Эта величина называется *пределом упругости*. При меньших напряжениях снятие нагрузки возвращает тело в исходное состояние; при больших напряжениях после снятия нагрузки в теле остаются остаточные, пластические, деформации.

Значение предела упругости зависит не только от вещества тела. Оно сильно меняется в зависимости от способа приготовления образца, его предварительной обработки, наличия в нем примесей и т. п. Так, предел упругости монокристаллов алюминия составляет всего около  $4 \text{ кг/см}^2$ , а технического алюминия —  $1000 \text{ кг/см}^2$ . Предел упругости углеродистой термообработанной стали достигает  $6500 \text{ кг/см}^2$ .

Предел упругости очень мал по сравнению с модулем сдвига. Поэтому предельная величина деформации, за которой наступает пластичность, вообще говоря, очень мала. Так, модуль сдвига алюминия равен  $2,5 \cdot 10^5 \text{ кг/см}^2$ . Это значит, например, что монокристаллы алюминия упруги лишь до относительных деформаций  $\lambda = 4/(2,5 \cdot 10^5) \sim 10^{-5}$ . Сталь упруга до  $\lambda \sim 10^{-2}$ .

Пластическая деформация сама влияет на величину предела упругости тела: если подвергать тело пластической деформации, то его предел упругости повышается. Это явление называется *упрочнением*. Так, предел упругости монокристалла цинка настолько незначителен, что его легко согнуть пальцами; однако разогнуть такой кристалл будет уже трудно, так как в результате сгибания предел упругости повышается. Явление упрочнения лежит, в частности, в основе изменения свойств металла при его холодной обработке, заключающейся в том или ином способе его пластического деформирования.

Благодаря упрочнению тело, в котором действуют напряжения, превышающие предел упругости, не разрывается. Оно будет испытывать пластическую деформацию, возрастающую до тех пор, пока вызываемые ею изменения не приведут к тому, что предел упругости сравняется с напряжениями, вызванными внешними силами. Можно сказать, что предел упругости будет равен тому напряжению, которое вызвало последнюю пластическую деформацию тела.

На рис. 6 изображена схематически зависимость между действующими в теле напряжениями  $p$  и величиной деформации  $\lambda$ . Если напряжение меньше предела упругости  $p_0$ , то деформация является упругой и подчиняется (с большей или меньшей точностью) закону Гука, согласно которому  $\lambda$  пропорциональна  $p$ . Эта зависимость изображена на рисунке отрезком прямой  $OA$ .

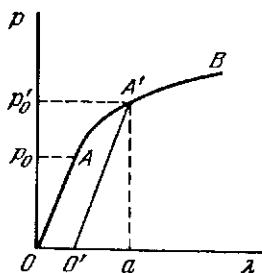


Рис. 6.

Когда напряжение становится больше  $p_0$ , в теле возникает пластическая деформация, и зависимость между  $\lambda$  и  $p$  при возрастании напряжения изображается кривой  $AB$ . Предположим, что, достигнув некоторой точки  $A'$  этой кривой, мы начнем уменьшать  $p$ . Значение  $p = p'_0$ , отвечающее точке  $A'$ , является в то же время пределом упругости тела, достигнутым им в процессе упрочнения при увеличении нагрузки. Поэтому при уменьшении  $p$  новой пластической деформации не произойдет и мы будем двигаться по прямой  $A'O'$ , параллельной упругому участку  $AO$  линии  $OB$ . Когда напряжение станет равным нулю, сохранится некоторая деформация  $\lambda_{пл}$ , которая и представляет собой пластическую деформацию. Полную деформацию в точке  $A'$  можно представить в виде суммы пластической ( $\lambda_{пл} = OO'$ ) и упругой ( $\lambda_{уп} = O'a$ ) частей.

Если снова увеличивать напряжение, то до достижения значения  $p'_0$  мы будем двигаться по той же прямой  $O'A'$ . Перейдя за порог  $p'_0$ , мы перейдем с прямой  $O'A'$  на кривую  $A'B$  и увеличим пластическую деформацию. При этом снова увеличится предел упругости.

С увеличением пластической деформации предел упругости не возрастает, однако, беспредельно. Существует некоторое максимальное значение предела упругости, которое не может быть превзойдено. Его называют *пределом текучести*. Под действием напряжения, равного пределу текучести, тело непрерывно увеличивает свою деформацию — оно будет течь как жидкость. Применяя большие давления, можно, например, заставить металл вытекать струей из отверстия, сделанного в цилиндре гидравлического пресса.

Ясно, что ни при каких деформациях (кроме, конечно, всестороннего сжатия) в теле не могут возникать напряжения, превышающие предел текучести.

Разумеется, предел текучести не всегда может быть достигнут, так как тело может задолго до того сломаться. Для наблюдения текучести удобно пользоваться такими деформациями, как одностороннее сжатие или кручение. Напротив, простое растяжение легко приводит к разрыву тела.

Существенную роль в разрыве играет наличие в теле мельчайших, часто микроскопических трещинок. Это могут быть трещины как на поверхности тела, так и внутри него (например, мельчайшие зазоры между зернами поликристаллического тела). Такие трещины действуют как рычаги, приводящие к сильной концентрации приложенных извне к телу сил: упругие напряжения у острой вершины трещины сравнительно легко достигают значений, достаточных для дальнейшего разрыва атомных связей и удлинения трещины, приводящего в конце концов к полному разрыву тела. Роль состояния поверхности тела для его разрыва ясно демонстрируется опытом с кристаллами каменной соли: если погрузить кристалл в воду, соль растворится с его поверхности, причем имевшиеся на поверхности трещинки зализываются и находящаяся в воде каменная соль разрывается значительно труднее, чем кристаллы, находящиеся на воздухе.

Пластическая деформация вблизи вершин трещинок может сгладить их острия и тем самым в определенной степени снять концентрацию упругих напряжений вблизи них. В этом смысле пластичность играет положительную роль в сопротивлении тела разрыву. Роль этого фактора проявляется в зависимости ломкости металлов от температуры. Так, сталь, с трудом разрывающаяся при обычных температурах,

становится ломкой при низких температурах. Это явление в значительной степени связано с уменьшением пластичности при понижении температуры, о чем еще будет идти речь в § 106.

## § 105. Дефекты в кристаллах

Уже самый факт сильной зависимости пластических свойств тела от его обработки, наличия примесей и т. п. указывает на тесную связь этих свойств с особенностями кристаллического строения реальных тел — особенностями, отличающими реальные кристаллы от идеальных.

О нарушениях идеальной кристаллической структуры говорят как о *дефектах* кристаллов. Наиболее простой тип дефектов (которые можно назвать точечными) состоит в отсутствии атома в узле решетки (свободная *вакансия*) или в замене «правильного» атома в узле чужеродным (атомом примеси), во внедрении лишнего атома в межузельное пространство и т. п. Нарушение правильности структуры решетки распространяется на небольшое (порядка величины нескольких периодов) расстояние вокруг такой точки.

Наиболее важную роль в механических свойствах твердых тел играют, однако, дефекты другого рода, которые можно назвать линейными, поскольку нарушение правильности структуры кристаллической решетки сосредоточено вблизи некоторых линий. Эти дефекты называют *дислокациями*.

Изображенную на рис. 7 дислокацию можно представить себе как дефект решетки, вызванный наличием в ней одной лишней кристаллической полуплоскости, вдвинутой между двумя «правильными» плоскостями (слоями атомов). Линией дислокации (которую в данном случае называют *краевой*) является перпендикулярная плоскости рисунка прямая линия, отмеченная на рисунке значком  $\perp$ ; «лишний» слой атомов расположен над этим значком. Эту дислокацию можно представить и как результат сдвига верхней части кристалла (изображенного схематически на рис. 8, а) на величину одного периода (рис. 8, б).

Другой тип дислокации можно наглядно представить как результат «разреза» решетки по полуплоскости, после чего части решетки по обе стороны разреза сдвигаются навстречу друг другу на один период параллельно краю

разреза (который называется в этом случае *винтовой дислокацией* — пунктирная линия на рис. 9). Наличие такой дислокации превращает кристаллические плоскости в решетке в геликоидальную поверхность (подобную винтовой лестнице без ступенек).

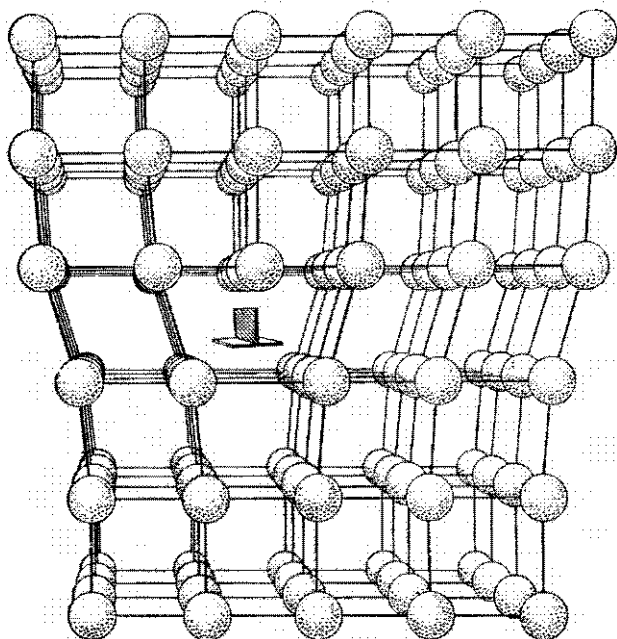


Рис. 7.

В краевой дислокации направление сдвига перпендикулярно, а в винтовой — параллельно линии дислокации. Между этими двумя предельными случаями возможны любые промежуточные. Линии дислокаций не обязательно прямые: они могут быть и кривыми, в том числе образовывать замкнутые петли.

Существуют различные способы непосредственного наблюдения дислокаций. Так, в прозрачных кристаллах это удастся сделать путем образования пересыщенных твердых растворов определенных веществ. Атомы примеси стремят-

ся выпадать в виде коллоидальных частиц, причем рост этих частиц происходит преимущественно в местах нарушений

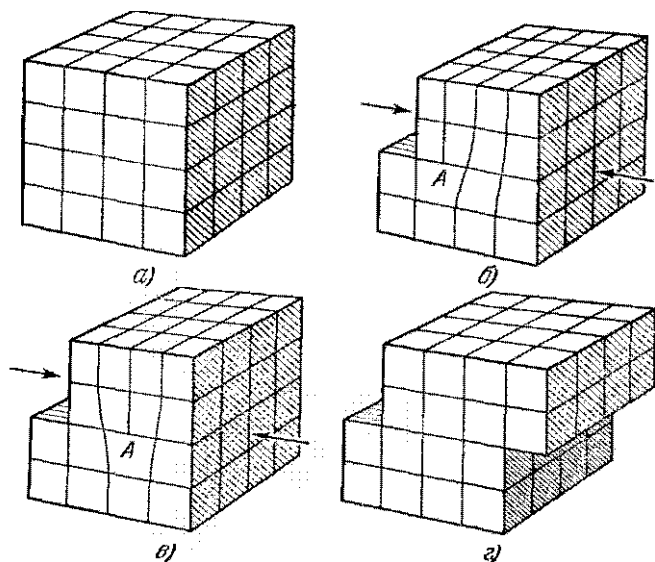


Рис. 8.

структуры основной решетки и, таким образом, коллоидальные частицы примеси концентрируются вдоль линий дислокаций, делая их визуально наблюдаемыми. Другой способ основан на травлении поверхности кристалла специальными реагентами. Поверхность разрушается легче в местах нарушенной структуры кристалла. Это приводит к образованию видимых ямок в точках, где линии дислокаций выходят к поверхности кристалла.

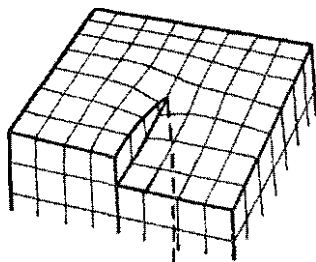


Рис. 9.

Винтовые дислокации часто играют определяющую роль в процессе роста кристаллов из жидкости или пересыщенного пара.



В § 99 было объяснено, каким образом возникновение новой фазы в среде старой фазы должно начинаться с образования зародышей. Аналогичное положение должно было бы иметь место и при росте кристалла. Возникновение нового слоя атомов на идеально правильной поверхности кристалла не может начаться просто с оседания на ней отдельных атомов: такие атомы, имеющие соседей лишь с одной

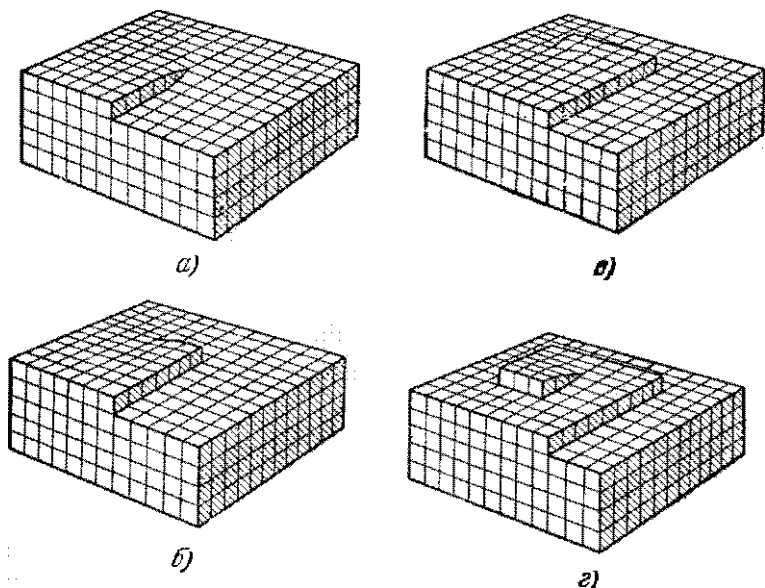


Рис. 10.

стороны, находились бы в энергетически очень невыгодных условиях и не удерживались бы на поверхности. Устойчивый «зародыш» нового слоя атомов на поверхности кристалла должен был бы сразу содержать достаточно много атомов, а случайное возникновение такого зародыша может происходить сравнительно очень редко. Если же на поверхность кристалла выходит конец винтовой дислокации, то тем самым на этой поверхности будет уже иметься готовая ступенька (высотой в толщину одного атомного слоя), к которой могут легко присоединяться новые атомы; в возникновении зародышей поэтому не будет необходимости. Ско-

рость присоединения новых атомов примерно одинакова вдоль всего края ступеньки. Это приведет к тому, что кристалл будет расти по спирали, как показано схематически на последовательности рисунков 10, *а* — *г*. При этом все время сохраняется свободная ступенька на поверхности кристалла и его рост может продолжаться неограниченно. Скорость такого роста в колоссальное число раз превосходит скорость процесса, который требовал бы образования зародышей.

## § 106. Природа пластичности

На поверхности монокристаллического образца, подвергнутого пластической деформации сдвига, часто можно наблюдать системы параллельных линий. Эти линии представляют собой следы пересечения поверхности тела с *плоскостями скольжения*, вдоль которых одни части кристалла как бы соскальзывают как целое относительно других соседних частей. Таким образом, пластическая деформация имеет неоднородный характер: большие смещения при сдвиге происходят лишь вдоль сравнительно далеко отстоящих друг от друга плоскостей; части же кристалла, лежащие между этими плоскостями, почти не деформируются. На рис. 11 изображена схема деформации тела, осуществляющаяся такими скольжениями.

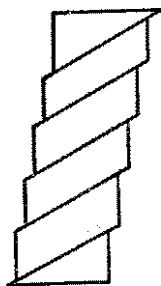


Рис. 11.

Расположение плоскостей скольжения тесно связано со структурой кристаллической решетки. В каждом кристалле скольжение происходит в основном лишь вдоль определенных кристаллических плоскостей. Так, в кристалле  $\text{NaCl}$  — это плоскости  $(110)$ , в металлических кристаллах с гранецентрированной кубической решеткой — это плоскости  $(111)$ .

Каков механизм соскальзывания одной части кристалла относительно другой? Если бы оно происходило сразу по всей плоскости скольжения, то для его осуществления требовались бы очень большие напряжения. Переход от одного равновесного расположения атомов к другому (скажем, от изображенного на рис. 8, *а*, к изображенному на рис. 8, *г*)

должен был бы проходить через сильную упругую деформацию, в которой относительные смещения (в области вблизи плоскости скольжения) достигали бы порядка величины  $\lambda \sim 1$ . Для этого требовались бы напряжения порядка величины модуля сдвига  $G$ .

В действительности же пределы упругости реальных тел обычно в  $10^2$ — $10^4$  раз меньше их модулей сдвига, т. е. для осуществления сдвига требуются сравнительно очень небольшие усилия. Это объясняется тем, что в действительности скольжение осуществляется за счет передвижения дислокаций в кристаллах.

Простейшая схема этого механизма изображена на последовательности рис. 8, а—г. Если в кристалле имеется краевая дислокация (проходящая через точку А перпендикулярно передней грани кристалла), то в результате ее перемещения в плоскости скольжения от левого к правому краю тела возникнет сдвиг верхней части кристалла относительно нижней на один период решетки. Перемещение же дислокации связано лишь со сравнительно небольшой перестройкой решетки, затрагивающей атомы только вблизи одной линии. Иллюстративно этот процесс можно уподобить перемещению складки по ковру: складка перемещается легче, чем ковер в целом, но в результате перемещения складки от одного конца ковра к другому происходит некоторый сдвиг ковра в целом.

Таким образом, пластичность твердого тела связана с наличием в нем дислокаций и с возможностью свободного перемещения последних. Это перемещение может, однако, тормозиться различными препятствиями, например растворенными в решетке атомами примесей или содержащимися в теле мельчайшими твердыми включениями. Дислокации тормозятся также при пересечении друг с другом, а также с границами зерен в поликристаллическом теле. В то же время взаимодействие дислокаций друг с другом и с другими дефектами приводит к возникновению новых дислокаций. Эти процессы очень существенны, так как именно они поддерживают развитие пластической деформации. В противном случае деформация прекратилась бы, как только были бы «использованы» все имевшиеся в теле дислокации.

Число дислокаций в теле характеризуется их плотностью — числом дислокационных линий, пересекающих про-

веденную внутри тела единичную площадку. Это число может быть самым разнообразным, меняясь от  $10^2$ — $10^3$  см<sup>-2</sup> в наиболее совершенных чистых монокристаллах до  $10^{11}$ — $10^{12}$  см<sup>-2</sup> в сильно деформированных (холоднообработанных) металлах.

Из сказанного выше ясно, что наименее прочными (т. е. обладающими наименьшими пределами упругости) будут чистые монокристаллы, плотность дислокаций в которых сравнительно невелика, так что дислокации практически не мешают друг другу при своем движении. Упрочнение материала может быть достигнуто растворением в нем примесей или осаждением микроскопических твердых включений, уменьшением размеров зерен. Так, прочность железа повышается (в различных сортах стали) растворенными в нем атомами углерода или выпавшими в процессе затвердевания микроскопическими включениями карбида железа.

Пластическое деформирование само разрушает кристаллическую решетку, увеличивая число дефектов в кристаллах и тем самым затрудняя дальнейшее перемещение дислокаций. В этом заключается природа явления упрочнения при деформировании, в том числе природа упрочнения металлов холодной обработкой (так называемый *наклеп* металлов).

Достижаемое при пластической деформации упрочнение не сохраняется, однако, на неограниченное время. Наиболее устойчивым состоянием тела является не разрушенный, а идеальный кристалл, который представляет собой наиболее равновесное состояние твердого тела. Поэтому с разрушенными кристаллами происходят явления, называемые *рекристаллизацией*. Дефекты структуры «залечиваются», зерна поликристаллического тела растут — большие за счет меньших, и в результате получается более совершенный и соответственно менее прочный агрегат. Рекристаллизация происходит тем быстрее, чем выше температура. Наиболее интенсивно она происходит при сравнительно высоких температурах, в особенности при температурах, не далеких от точки плавления (в частности, при отжиге металлов). При низких температурах рекристаллизация практически останавливается. Под влиянием рекристаллизации упрочнение постепенно ликвидируется, и если тело находится под действием постоянной нагрузки, то оно медленно течет.

Температура оказывает также сильное влияние на движение дислокаций. Поскольку это движение связано с преодолением атомами (в их перестройке вблизи движущейся линии дислокации) потенциальных барьеров, оно представляет собой процесс активационного типа (ср. § 91), и потому понижение температуры быстро останавливает его, тем самым уменьшая пластичность тела.

Описанные выше способы повышения прочности материала основаны на создании затруднений движению дислокаций. Возможен также и противоположный путь упрочнения — создание монокристалла, вовсе не содержащего дислокаций.

Такой кристалл должен был бы обладать, в принципе, наибольшим возможным пределом упругости: его пластическая деформация могла бы осуществляться лишь путем одновременных соскальзываний по целым плоскостям, что требовало бы, как уже указывалось, приложения чрезвычайно больших напряжений.

К этому идеалу приближаются так называемые *усы* — тончайшие нитевидные кристаллы, толщины которых измеряются микронами. «Усы» образуются как металлами, так и неметаллами и могут быть получены различными способами, например: осаждением слабо пересыщенных паров чистых металлов при соответствующих температурах в инертной газовой среде, медленным осаждением солей из растворов и др.

Рост таких кристаллов во многих случаях осуществляется, по-видимому, вокруг одиночных винтовых дислокаций описанным в § 105 механизмом. Дислокация, расположенная вдоль оси нити, не влияет при растяжении нити на ее механические свойства и кристалл ведет себя практически как идеальный.

Как ясно из изложенного, все описанные свойства пластичности относятся только к телам кристаллическим. Аморфные тела (например, стекла) не способны к пластическим деформациям (такие тела называют вообще *хрупкими*). Происходящие в них отклонения от упругих явлений сводятся либо к поломке (разрыву), либо к медленному течению под влиянием длительно действующих сил, в соответствии с тем, что аморфные тела — это жидкости с очень большой вязкостью.

## § 107. Трение твердых тел

Скольжение твердого тела по поверхности другого тела всегда сопровождается превращением его кинетической энергии в тепло, в результате чего движение тела постепенно замедляется. С чисто механической точки зрения это явление можно описать как возникновение некоторой силы, препятствующей движению; она называется *силой трения*. С физической точки зрения трение представляет собой результат сложных процессов, протекающих на трущихся поверхностях тел.

Опыт показывает, что трение между твердыми телами обычно подчиняется некоторым простым закономерностям. Оказывается, что полная сила трения  $F_{\text{тр}}$ , действующая между движущимися телами, пропорциональна силе  $N$ , с которой тела прижимаются друг к другу, и не зависит от площади соприкосновения тел и от скорости движения:

$$F_{\text{тр}} = \mu N.$$

Величина  $\mu$  называется *коэффициентом трения*; она зависит только от свойств трущихся поверхностей. Это соотношение обычно хорошо выполняется в широком диапазоне экспериментальных условий (величин нагрузки и скоростей скольжения), но наблюдаются и отклонения от него.

Трение существенно зависит от способа обработки трущихся поверхностей и от их состояния (наличия и характера загрязнений). Так, коэффициент трения между металлическими поверхностями лежит обычно в пределах от 0,5 до 1,5. Эти значения, однако, относятся к металлическим поверхностям, подвергающимся воздействию воздуха. Такие поверхности всегда загрязнены окислами, адсорбированными газами и т. п., ухудшающими условия контакта. Опыт показывает, что совершенно чистые поверхности металлов, приготовленные нагреванием в вакууме, обнаруживают при скольжении очень большое трение, а в некоторых случаях полностью «схватываются» друг с другом.

Вряд ли существует один универсальный механизм трения, и его происхождение различно для поверхностей различной природы и обработки. Опишем, для иллюстрации, механизм трения некоторых металлов.

Эксперимент показывает, что поверхности металлов всегда обладают неровностями, большими по сравнению с молекулярными расстояниями. Даже у наилучшим образом изготовленных и отшлифованных поверхностей глубина этих неоднородностей составляет  $100\text{--}1000 \text{ \AA}$ , а в технической практике трущиеся поверхности обычно имеют во много раз большие неоднородности. При соприкосновении тел реальный контакт между ними осуществляется только по «вершинам» этих неоднородностей. Поэтому площадь фактического контакта  $S_0$  может быть очень мала по сравнению с полной, номинальной площадью соприкосновения  $S$  ( $S_0$  может составлять  $10^{-4}\text{--}10^{-5}$  часть от  $S$ ). У пластических металлов уже под влиянием малых нагрузок «пики» неоднородностей деформируются, расплющиваясь настолько, чтобы действующее на них истинное давление упало до определенного предела  $p_{\text{пр}}$ , ниже которого деформация прекращается. Площадь контакта  $S_0$  определяется условием  $p_{\text{пр}} S_0 = N$  и оказывается, следовательно, пропорциональной нагрузке  $N$ . На участках истинного контакта силы молекулярного сцепления приводят к сильному «слипанию» тел. При скольжении происходят постоянный разрыв и образование новых участков контакта. Сила, требуемая для разрыва контактов, пропорциональна их площади  $S_0$ , а с ней и нагрузке  $N$ .

От силы трения, возникающей при движении, надо отличать силу, которую надо приложить в самом начале движения для того, чтобы сдвинуть тело с места. Это, как говорят, *трение покоя* тоже пропорционально величине нагрузки, но его коэффициент несколько больше, чем при движении, хотя и ненамного; разница достигает  $10\text{--}20\%$ .

Подчеркнем, что все сказанное относится к трению между *сухими* поверхностями твердых тел. Его природа не имеет ничего общего с трением между смазанными поверхностями, разделенными слоем жидкости. В последнем случае сила трения обязана своим происхождением вязкости жидкости (простейший пример такого трения будет рассмотрен в § 119).

Наряду с трением при скольжении существует также и трение, возникающее при качении одного тела по другому.

Рассмотрим цилиндр (радиуса  $r$ ), катящийся по плоскости. Для преодоления силы трения и поддержания рав-

номерного качения надо приложить некоторую силу  $F$ . По отношению к линии, вдоль которой цилиндр в данный момент соприкасается с плоскостью, эта сила характеризуется своим моментом  $K$  (если сила приложена к оси цилиндра, то  $K=rF$ .) Момент  $K$  и является мерой величины трения при качении. Для него имеет место закономерность, согласно которой момент  $K$  пропорционален силе  $N$ , прижимающей катящееся тело к поверхности качения,

$$K = \gamma N.$$

Коэффициент  $\gamma$  характеризует трущиеся тела, он имеет, очевидно, размерность длины.



## ДИФФУЗИЯ И ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ

## § 108. Коэффициент диффузии

В предыдущих главах мы рассматривали главным образом свойства тел, находящихся в тепловом равновесии. Эта и следующая главы посвящены процессам, с помощью которых происходит установление состояния равновесия. Такие процессы называют *кинетическими*. По самому своему существу все эти процессы, как приближающие тело к состоянию равновесия, являются необратимыми.

Если концентрация какого-либо раствора различна в разных его местах, то благодаря тепловому движению молекул он с течением времени перемешивается: растворенное вещество переходит из мест с большей в места с меньшей концентрацией до тех пор, пока состав раствора не станет одинаковым по всему его объему. Этот процесс называется *диффузией*.

Для простоты предположим, что концентрация раствора (обозначим ее  $c$ ) меняется только вдоль одного направления, которое мы выберем за ось  $x$ .

Назовем *диффузионным потоком*  $j$  количество растворенного вещества, переходящее в единицу времени через перпендикулярную оси  $x$  поверхность единичной площади. Будем считать эту величину положительной, если поток направлен по оси  $x$  в положительном направлении, и отрицательной — при противоположном направлении. Поскольку, с другой стороны, вещество переходит из мест с большей в места с меньшей концентрацией, знак потока будет обратным знаком производной  $dc/dx$  (которую называют *градиентом* концентрации): если концентрация возрастает слева направо, то поток направлен влево, и наоборот. Если же  $dc/dx = 0$ , т. е. концентрация раствора вообще постоянна, то диффузионный поток отсутствует.

Все эти свойства учитываются следующим соотношением, связывающим диффузионный поток с градиентом концентрации:

$$j = -D \frac{dc}{dx}.$$

Здесь  $D$  — постоянный коэффициент, называемый *коэффициентом диффузии*. Это соотношение описывает свойства диффузии, как говорят, феноменологическим образом — по ее внешним проявлениям. Мы увидим ниже (§ 113), каким образом можно прийти к такому же выражению для потока и непосредственно рассматривая молекулярный механизм диффузии.

Поток  $j$  в написанной формуле можно определить любым образом: как весовое количество растворенного вещества, проходящего через единичную площадку; как число молекул этого вещества и т. п. При этом, однако, надо аналогичным образом определять и концентрацию  $c$ : как весовое количество или как число молекул растворенного вещества в единичном объеме и т. п. Тогда, как легко видеть, коэффициент диффузии не будет зависеть от способа определения потока и концентрации.

Найдем размерность коэффициента диффузии. Пусть  $j$  — число молекул растворенного вещества, проходящего в 1 сек через 1 см<sup>2</sup>. Тогда  $[j] = \frac{1}{\text{сек} \cdot \text{см}^2}$ . Концентрация же есть число растворенных молекул в 1 см<sup>3</sup> и ее размерность  $[c] = 1/\text{см}^3$ . Сравнивая размерности с обеих сторон равенства  $j = -Ddc/dx$ , найдем

$$[D] = \frac{\text{см}^2}{\text{сек}}.$$

Говоря о диффузии, мы подразумеваем, что она происходит в покоящейся среде, так что выравнивание концентрации происходит исключительно благодаря неупорядоченному тепловому движению отдельных молекул. Предполагается, что жидкость (или газ) не перемешивается никакими внешними воздействиями, приводящими ее в движение.

Такое перемешивание может, однако, возникнуть в жидкости благодаря полю сил тяжести. Если на воду осторожно налить более легкую жидкость, например спирт, то

их смешивание будет происходить путем диффузии, но если налить воду на спирт, то струи воды, как жидкости более тяжелой, будут опускаться вниз, а струи спирта — подниматься вверх.

Таким образом, под действием поля сил тяжести может происходить выравнивание состава среды, сопровождающееся ее движением. Это явление называется *конвекцией*. Конвекция приводит к выравниванию концентрации гораздо быстрее, чем диффузия.

## § 109. Коэффициент теплопроводности

Родствен диффузии процесс *теплопроводности*. Если в разных местах тела температура различна, то возникает поток тепла из мест более нагретых в места менее нагретые, продолжающийся до тех пор, пока температура во всем теле не выровняется. И здесь механизм процесса связан с беспорядочным тепловым движением молекул: молекулы из более нагретых мест тела, сталкиваясь при своем движении с молекулами соседних, менее нагретых участков, передают им часть своей энергии.

Как и при рассмотрении диффузии подразумевается, что теплопроводность происходит в покоящейся среде. В частности, предполагается, что в среде отсутствуют какие-либо перепады давления, которые приводили бы к возникновению движения в ней.

Предположим, что температура  $T$  среды меняется только вдоль какого-либо одного направления, которое снова примем за ось  $x$ . Поток тепла  $q$  определим как количество тепла, проходящего в единицу времени через единичную площадку, перпендикулярную оси  $x$ . Вполне аналогично диффузии связь теплового потока с градиентом температуры  $\frac{dT}{dx}$  выражается соотношением

$$q = -\kappa \frac{dT}{dx}.$$

И здесь знак минус стоит по той причине, что направление теплового потока противоположно направлению возрастания температуры: тепло распространяется в сторону уменьшения температуры. Коэффициент  $\kappa$  называется *коэффициентом теплопроводности*.

Если измерять количество тепла в эргах, то тепловой поток будет измеряться в  $\text{эрг}/\text{см}^2 \cdot \text{сек}$ . Поэтому размерность коэффициента теплопроводности

$$[\kappa] = \frac{\text{эрг}}{\text{см} \cdot \text{сек} \cdot \text{град}} = \frac{\text{г} \cdot \text{см}}{\text{сек}^3 \cdot \text{град}}.$$

Коэффициент теплопроводности определяет скорость передачи тепла от более нагретых к менее нагретым участкам. Но изменение температуры тела равно количеству получаемого им тепла, деленному на теплоемкость. Поэтому скорость выравнивания температур в различных местах тела определяется коэффициентом теплопроводности, деленным на теплоемкость единицы объема тела, т. е. величиной

$$\chi = \frac{\kappa}{\rho C_p},$$

где  $\rho$  — плотность, а  $C_p$  — теплоемкость единицы массы тела (при постоянном давлении, поскольку теплопроводность рассматривается именно в таких условиях). Эту величину называют *температуропроводностью*. Легко видеть, что она имеет размерность

$$[\chi] = \frac{\text{см}^2}{\text{сек}},$$

совпадающую с размерностью коэффициента диффузии. Это и естественно: если разделить обе стороны соотношения  $q = -\kappa \frac{dT}{dx}$  на  $\rho C_p$ , то отношение  $q/\rho C_p$  в левой стороне равенства можно рассматривать как «поток температуры», т. е. той самой величины, градиент которой стоит в правой стороне. Таким образом, коэффициент  $\chi$  есть как бы коэффициент диффузии для температуры.

Как и в случае диффузии, наличие поля тяжести может привести к возникновению конвекционного перемешивания неравномерно нагретой жидкости (или газа). Это происходит при нагревании жидкости снизу (или при охлаждении сверху): более нагретые и потому менее плотные нижние слои жидкости поднимаются вверх, а на их место спускаются струи менее нагретой жидкости. Выравнивание температуры путем конвекции происходит, конечно, гораздо быстрее, чем путем теплопроводности.

Укажем для примера значения коэффициента теплопроводности некоторых жидкостей и твердых тел (при комнатной температуре). Эти значения даны в единицах  $\text{дж/см} \cdot \text{сек} \cdot \text{град}$  (другими словами, тепловой поток определяется как энергия в джоулях, переносимая в 1 сек через  $1 \text{ см}^2$ ):

Вода . . . . .	$6,0 \cdot 10^{-3}$	Свинец . . . . .	0,35
Бензол . . . . .	$1,5 \cdot 10^{-3}$	Железо . . . . .	0,75
Стекло . . . . .	$4-8 \cdot 10^{-3}$	Медь . . . . .	3,8
Эбонит . . . . .	$1,7 \cdot 10^{-3}$	Серебро . . . . .	4,2

Обращает на себя внимание очень большая теплопроводность металлов. Причина этого заключается в том, что в металлах, в отличие от других тел, тепло переносится тепловым движением не атомов, а свободных электронов. Большая эффективность электронной теплопроводности связана с большими скоростями электронов, порядка  $10^8 \text{ см/сек}$ , т. е. гораздо большими, чем обычные тепловые скорости атомов и молекул ( $10^3-10^5 \text{ см/сек}$ ).

## § 110. Теплосопротивление

Написанное выше простое соотношение между тепловым потоком и градиентом температуры дает возможность решать различные задачи, относящиеся к явлению теплопроводности.

Рассмотрим слой вещества (толщины  $d$ ), заключенный между двумя параллельными плоскостями; площадь каждой из них обозначим через  $S$ . Предположим, что эти граничные плоскости поддерживаются при различных температурах  $T_1$  и  $T_2$  (пусть  $T_1 > T_2$ ). Коэффициент теплопроводности вещества зависит, вообще говоря, от температуры. Мы, однако, будем считать, что разность температур  $T_1$  и  $T_2$  не слишком велика, так что изменением коэффициента теплопроводности по толщине слоя можно пренебречь и считать величину  $\kappa$  постоянной.

Выберем ось  $x$  вдоль толщины слоя, причем координату  $x$  будем отсчитывать от плоскости  $T_1$ . Очевидно, что в слое установится такое распределение температуры, при котором последняя будет зависеть только от  $x$ . При этом через слой вещества будет распространяться тепловой поток по направлению от плоскости  $T_1$  к плоскости  $T_2$ . Найдем связь

между этим потоком и вызывающим его перепадом температуры  $T_1 - T_2$ .

Полный поток тепла  $Q$ , проходящий за 1 сек через все сечение слоя (параллельное граничным плоскостям), равен произведению  $qS$  потока  $q$  через единицу площади на полную площадь  $S$  сечения. Вспомнив связь  $q$  с градиентом температуры, напомним

$$Q = -\kappa S \frac{dT}{dx}.$$

Очевидно, что поток  $Q$  не зависит от  $x$ . Действительно, тепло по дороге через слой нигде не расходуется и не появляется извне; поэтому полное количество тепла, проходящего за 1 сек через любую поверхность, пересекающую весь слой, должно быть одинаково. Поэтому из написанного уравнения следует, что

$$T = -\frac{Q}{\kappa S} x + \text{const},$$

т. е. температура меняется вдоль толщины слоя по линейному закону. При  $x=0$ , т. е. на одной из граничных плоскостей, должно быть  $T=T_1$ ; отсюда находим, что  $\text{const} = T_1$ , т. е.

$$T = T_1 - x \frac{Q}{\kappa S}.$$

На другой граничной плоскости ( $x=d$ ) должно быть  $T=T_2$ , т. е.

$$T_2 = T_1 - \frac{Q}{\kappa S} d.$$

Отсюда

$$Q = \frac{\kappa S}{d} (T_1 - T_2).$$

Этой формулой и определяется искомая связь между потоком тепла  $Q$  и разностью температур на границах слоя.

Рассмотрим теперь слой вещества, ограниченный двумя концентрическими сферами (с радиусами  $r_1$  и  $r_2$ ), поддерживаемыми при температурах  $T_1$  и  $T_2$ ; рис. 1 изображает экваториальный разрез слоя. Температура в каждой точке внутри слоя зависит, очевидно, только от расстояния  $r$  до центра сфер.

Поскольку единственной координатой, от которой зависит в данном случае температура, является  $r$ , тепловой поток  $q$  везде направлен вдоль радиусов и равен

$$q = -\kappa \frac{dT}{dr}.$$

Полный же поток тепла через шаровую поверхность с радиусом  $r$ , concentрическую с обеими сферами и лежащую между ними, равен

$$Q = 4\pi r^2 q = -4\pi \kappa r^2 \frac{dT}{dr},$$

откуда

$$\frac{dT}{dr} = -\frac{Q}{4\pi \kappa r^2}.$$

По тем же причинам, что и в предыдущем случае, полный поток тепла через любую замкнутую поверхность, охватывающую внутренний шар, должен быть одинаковым; по-

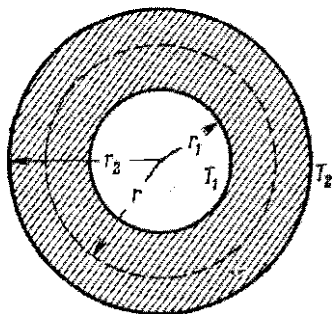


Рис. 1.

этому  $Q$  не зависит от  $r$ . Из написанного уравнения теперь находим

$$T = \frac{Q}{4\pi \kappa r} + \text{const.}$$

Постоянное слагаемое определяется условием  $T = T_1$  при  $r = r_1$ , так что

$$T = T_1 + \frac{Q}{4\pi \kappa} \left( \frac{1}{r} - \frac{1}{r_1} \right).$$

Наконец, из условия  $T = T_2$  при  $r = r_2$  получим следующее соотношение между полным потоком тепла и разностью температур на границах слоя:

$$Q = \frac{(T_1 - T_2) \cdot 4\pi \kappa}{\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}}.$$

В частности, если  $r_2 = \infty$ , т. е. если вокруг шаровой поверхности радиуса  $r_1$  мы имеем неограниченную среду ( $T_2$  есть в этом случае температура на бесконечности),

выражение для потока тепла приобретает вид

$$Q = 4\pi\kappa r_1 (T_1 - T_2).$$

Отношение разности температур на границах тела к полному тепловому потоку называется *теплосопротивлением* тела. Из полученных формул видно, что теплосопротивление для плоского слоя равно

$$\frac{d}{\kappa S},$$

а для шарового слоя

$$\frac{1}{4\pi\kappa} \left( \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right).$$

Совершенно аналогичные результаты относятся, очевидно, и к диффузии в растворе, ограниченном двумя плоскостями или двумя шаровыми поверхностями, на которых поддерживаются определенные концентрации. В предыдущих формулах надо только вместо температуры писать концентрацию, вместо теплового потока — диффузионный и вместо  $\kappa$  — коэффициент диффузии  $D$ .

Применим полученные формулы к вопросу о скорости плавления. Представим себе кусок льда, погруженный в воду с температурой  $T_1$  выше  $0^\circ \text{C}$ . Поскольку равновесие льда с водой возможно (при атмосферном давлении) лишь при вполне определенной температуре  $T_0 = 0^\circ \text{C}$ , то непосредственно прилегающий ко льду слой воды будет иметь именно эту температуру. По мере же удаления от льда температура воды повышается, стремясь к заданному значению  $T_1$ . Из воды ко льду будет распространяться тепловой поток. Достигая льда, тепло поглощается в нем в виде теплоты плавления, необходимой для превращения льда в воду. Так, если кусок льда имеет шарообразную форму (радиуса  $r_0$ ), то в единицу времени он получит из окружающей его воды (которую рассматриваем как неограниченную среду) количество тепла

$$Q = 4\pi\kappa r_0 (T_1 - T_0).$$

Разделив эту величину на удельную теплоту плавления, мы найдем количество льда, тающего в единицу времени. Таким образом, скорость плавления определяется процессом теплопроводности в окружающей лед воде.



Аналогичным образом скорость растворения твердого тела в жидкости определяется скоростью диффузии растворяющегося вещества в жидкости. Вблизи поверхности тела сразу образуется узкий слой насыщенного раствора. Дальнейшее же растворение происходит по мере диффузии растворенного вещества из этого слоя в окружающую жидкость. Так, если растворяемое тело имеет форму шара (радиуса  $r_0$ ), то полный диффузионный поток  $J$  от шара в растворитель, иначе говоря, количество растворяющегося в единицу времени вещества равно

$$J = 4\pi D r_0 c_0.$$

Здесь  $c_0$  — концентрация насыщенного раствора, а концентрация в жидкости вдали от шара положена равной нулю.

Процессами диффузии и теплопроводности определяется также и скорость испарения жидкой капли, находящейся в постороннем газе — воздухе. Капля окружена прилегающим к ней слоем насыщенного пара, из которого вещество медленно диффундирует в окружающий воздух. Кроме того, существен и процесс теплопередачи из воздуха к капле.

Рассмотренные примеры характерны в том отношении, что скорость фазовых переходов, протекающих в стационарных условиях, обычно определяется процессами диффузии и теплопроводности.

### § 111. Время выравнивания

Если концентрация раствора в различных его местах различна, то, как мы уже знаем, благодаря диффузии с течением времени состав раствора выравнивается. Определим порядок величины времени  $t$ , необходимого для выравнивания. Это можно сделать, исходя из соображений о размерности тех величин, от которых это время может зависеть.

Прежде всего очевидно, что время  $t$  не может зависеть от величины самих концентраций в растворе. Действительно, если все концентрации изменить в некоторое число раз, то во столько же раз изменится и диффузионный поток, производящий выравнивание концентраций; время же выравнивания останется, следовательно, прежним.

Единственными физическими величинами, от которых может зависеть время  $t$  диффузионного выравнивания, яв-

ляются коэффициент диффузии  $D$  в данной среде и размеры той области среды, в которой концентрации различны. Обозначим через  $L$  порядок величины этих размеров (линейных).

Размерности величин  $D$  и  $L$ :  $[D] = \text{см}^2/\text{сек}$ ,  $[L] = \text{см}$ . Очевидно, что из них можно составить всего одну комбинацию, которая имела бы размерность времени:  $L^2/D$ . Таким и должно быть по порядку величины время  $t$ :

$$t \sim \frac{L^2}{D}.$$

Таким образом, время выравнивания концентраций в области с размерами  $L$  пропорционально квадрату этих размеров и обратно пропорционально коэффициенту диффузии.

Рассмотренный вопрос можно обратить, поставив его следующим образом. Предположим, что в некоторый начальный момент времени некоторое количество растворенного вещества сконцентрировано в небольшом участке растворителя. С течением времени благодаря диффузии это скопление растворенного вещества будет «рассасываться», распределяясь по всему большому объему растворителя. Каково среднее расстояние  $L$ , на которое успеет распространиться диффундирующее вещество за промежуток времени  $t$ ? Другими словами, мы хотим определить теперь расстояние по времени, а не время по расстоянию. Очевидно, что ответ на этот вопрос дается той же формулой, которую надо представить теперь в виде  $L \sim \sqrt{Dt}$ . Таким образом, за время  $t$  диффундирующее вещество распространяется на расстояние, пропорциональное  $\sqrt{t}$ .

Это соотношение можно воспринимать и в другом аспекте. Рассмотрим какую-либо одну молекулу растворенного вещества в растворе. Как и всякая молекула, она находится в беспорядочном тепловом движении. Можно поставить вопрос о том, каков порядок величины расстояния, на которое эта молекула успеет удалиться в течение времени  $t$  от точки своего первоначального нахождения. Другими словами, чему равно среднее расстояние, считаемое по прямой, между начальным и конечным положениями молекулы, двигавшейся в течение времени  $t$ . Вместо того чтобы рассматривать одну молекулу, представим себе, что имеется очень большое число молекул, находящихся вблизи друг друга. Тогда, как мы видели, благодаря диффузии эти

молекулы с течением времени разойдутся во все стороны в среднем на расстояние  $L \sim \sqrt{Dt}$ . Очевидно, что это расстояние  $L$  и есть в то же время среднее расстояние, на которое за время  $t$  успевает отойти от своего первоначального положения каждая из молекул.

Этот результат относится не только к молекулам растворенного вещества, но и к любым взвешенным в жидкости частицам, совершающим броуновское движение.

Мы говорили здесь все время о диффузии, но те же соображения относятся и к теплопроводности. Мы видели в § 109, что роль коэффициента диффузии играет при распространении тепла коэффициент температуропроводности  $\chi$ . Поэтому для времени  $t$  выравнивания температуры в теле с линейными размерами  $L$  имеем

$$t \sim \frac{L^2}{\chi} \sim \frac{L^2 \rho C_p}{\kappa}.$$

Можно обратить и это соотношение, как мы сделали выше для случая диффузии. В связи с этим рассмотрим следующий вопрос. Допустим, что на поверхности тела искусственно создаются колебания температуры с некоторой частотой  $\omega$ . Эти колебания будут проникать и внутрь тела, создавая, как говорят, *тепловую волну*. Амплитуда колебаний температуры, однако, будет затухать по мере углубления внутрь тела, и возникает вопрос о том, на какую глубину  $L$  колебания проникнут. Роль характерного промежутка времени играет в этом явлении период колебаний, т. е. величина, обратная частоте. Подставив  $1/\omega$  вместо времени  $t$  в соотношение, связывающее расстояние распространения тепла со временем, получим

$$L \sim \sqrt{\frac{\chi}{\omega}},$$

чем и решается поставленный вопрос.

## § 112. Длина свободного пробега

Переходя к изучению теплопроводности и диффузии в газах, мы должны предварительно остановиться на характере взаимодействия молекул газа несколько подробнее, чем мы это делали до сих пор.

Взаимодействие между молекулами газа осуществляется путем их столкновений. В течение большей части времени молекулы находятся сравнительно далеко друг от друга и движутся как свободные, практически не взаимодействуя друг с другом. Молекулы вступают во взаимодействие лишь на короткие промежутки времени, на период их взаимных столкновений. Этим газ отличается от жидкости, где молекулы находятся в непрерывном взаимодействии, и об их отдельных «столкновениях» не может быть и речи.

Сталкиваясь молекулы могут самым различным образом. Строго говоря, при всяком пролетании молекул друг мимо друга на не слишком большом расстоянии они как-то изменяют свои скорости. Поэтому самое понятие «столкновения» не имеет вполне точного смысла. Для того чтобы сделать это понятие более определенным, мы будем понимать под столкновениями только те случаи, когда молекулы проходят настолько близко друг от друга, что взаимодействие существенно меняет их движение, т. е. их скорости существенно меняются по величине или направлению.

Столкновения молекул в газе происходят совершенно беспорядочно. Поэтому и путь, проходимый молекулой между испытываемыми ею двумя последовательными столкновениями, может быть самым разнообразным. Можно, однако, ввести понятие о некоторой средней величине длины пробега молекул газа между столкновениями. Это расстояние, которое называют просто *длиной свободного пробега* молекул, является важной характеристикой молекулярно-кинетических свойств газа; будем обозначать его буквой  $l$ . Наряду с этой величиной можно рассматривать также и среднее время  $\tau$  между двумя последовательными столкновениями. Очевидно, что по порядку величины

$$\tau \sim \frac{l}{v},$$

где  $v$  — средняя скорость теплового движения молекул.

Рассмотрим две сталкивающиеся молекулы, из которых одну будем считать неподвижной. Представим себе, что неподвижная молекула находится в некоторой плоскости, а движущаяся молекула пересекает эту плоскость. Как было указано, мы говорим о столкновении молекул только в тех случаях, когда они проходят настолько близко друг от

друга, что их движение существенно меняется. Это значит, что движущаяся молекула в нашем примере испытает столкновение с неподвижной, только если она пересечет плоскость где-либо в пределах определенной небольшой площадки, описанной вокруг неподвижной молекулы. Эта «прицельная» площадь, в которую должна попасть молекула, называется *эффективным сечением* (или просто *сечением*) столкновений; обозначим его буквой  $\sigma$ .

Определим в качестве примера эффективное сечение столкновений для молекул, рассматриваемых как твердые шарики с радиусами  $r_0$ . Наибольшее расстояние между центрами двух шариков, на котором они могут пройти так, чтобы еще коснуться друг друга, равно  $2r_0$ . Поэтому «прицельная» площадь, в которую должна попасть молекула для того, чтобы произошло столкновение, есть круг с радиусом  $2r_0$  вокруг центра неподвижной молекулы. Таким образом, эффективное сечение столкновений в рассматриваемом случае равно

$$\sigma = 4\pi r_0^2,$$

т. е. учетверенной площади поперечного сечения шарика.

В действительности, конечно, молекулы не являются твердыми шариками. Однако поскольку сила взаимодействия двух молекул очень быстро убывает с увеличением расстояния между ними, то столкновения происходят лишь, если молекулы почти «задевают» друг друга. Поэтому эффективное сечение столкновений имеет порядок величины площади поперечного сечения молекулы.

Пусть молекула при своем движении прошла 1 см. Представим себе, что молекула при этом вырезает из пространства объем длиной 1 см и площадью поперечного сечения  $\sigma$ ; объем этой цилиндрической области равен  $\sigma$ . Молекула на своем пути столкнется со всеми теми молекулами, которые находятся внутри этого цилиндра. Пусть  $n$  — число молекул в единице объема. Тогда число молекул в объеме  $\sigma$  есть  $n\sigma$ . Таким образом, на пути в 1 см молекула испытывает  $n\sigma$  столкновений. Среднее же расстояние между двумя столкновениями, т. е. длина свободного пробега, имеет порядок величины

$$l \sim \frac{1}{n\sigma}.$$

Из этого выражения видно, что длина пробега зависит только от плотности газа — обратно пропорциональна ей.

Следует, однако, иметь в виду, что последнее утверждение справедливо лишь постольку, поскольку эффективное сечение считается постоянным. Благодаря очень быстро возрастающим при сближении молекул силам отталкивания молекулы обычно ведут себя, качественно, как твердые упругие частицы, взаимодействующие лишь при непосредственном «задевании» друг друга. В этих условиях эффективное сечение столкновений действительно является некоторой постоянной (зависящей только от рода молекул) величиной. Однако между молекулами действуют также и слабые силы притяжения, когда они находятся на больших расстояниях. При понижении температуры скорости молекул газа уменьшаются, а тем самым увеличивается время, в течение которого длится столкновение двух проходящих (на заданном расстоянии) друг мимо друга молекул. За счет этого «удлинения» столкновений движение молекул может сильно измениться, даже если они проходят сравнительно далеко друг от друга. Поэтому при понижении температуры эффективное сечение столкновений несколько увеличивается. Так, у азота и кислорода  $\sigma$  увеличивается примерно на 30% при понижении температуры от  $-100^\circ\text{C}$  до  $-100^\circ\text{C}$ , у водорода — на 20%.

Для воздуха при  $0^\circ\text{C}$  и атмосферном давлении  $n \approx 3 \cdot 10^{19}$ . Эффективное сечение  $\sigma \approx 5 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$ , следовательно, длина пробега молекул  $l \approx 10^{-5} \text{ см}$ . Средняя тепловая скорость молекул  $v \approx 5 \cdot 10^4 \text{ см/сек}$ , соответственно чему время между столкновениями  $\tau \approx 2 \cdot 10^{-10} \text{ сек}$ . Длина пробега быстро возрастает с уменьшением давления. Так, при давлении воздуха в 1 мм рт. ст. длина пробега  $l \approx 10^{-2} \text{ см}$ ; в высоком вакууме, при давлениях порядка  $10^{-6}$  мм рт. ст. длина пробега достигает десятков метров.

### § 113. Диффузия и теплопроводность в газах

Используя понятие о длине свободного пробега, можно определить порядок величины коэффициентов диффузии и теплопроводности в газах и выяснить характер их зависимости от состояния газа. Начнем с коэффициента диффузии.

Рассмотрим смесь двух газов, общее давление которой везде одинаково, а состав меняется вдоль одного направления, которое выбираем в качестве оси  $x$ .

Будем рассматривать один из газов (газ 1) в смеси, и пусть  $n_1$  — число его молекул в единице объема; это число есть функция координаты  $x$ . Диффузионный поток  $j$  представляет собой избыток числа молекул, проходящих за 1 сек в положительном направлении оси  $x$  через перпендикулярную ей единичную площадку, над числом молекул, проходящих через эту же площадку в отрицательном направлении.

Число молекул, проходящих в 1 сек через площадку в  $1 \text{ см}^2$ , по порядку величины равно произведению  $n_1 v$ , где  $v$  — средняя тепловая скорость молекул. При этом можно считать, что число молекул, пересекающих эту площадку слева направо, определяется значением плотности  $n_1$  в том месте, где молекулы испытали свое последнее столкновение, т. е. на расстоянии  $l$  слева от площадки; для молекул же, проходящих справа налево, надо взять значение  $n_1$  на расстоянии  $l$  справа от площадки. Если координата самой площадки есть  $x$ , то, следовательно, диффузионный поток даётся разностью

$$j \sim v n_1 (x - l) - v n_1 (x + l).$$

Поскольку длина пробега  $l$  есть малая величина, то разности  $n_1(x - l) - n_1(x + l)$  можно заменить на  $-l \frac{dn_1}{dx}$ . Таким образом,

$$j \sim -v l \frac{dn_1}{dx}.$$

Сравнив это выражение с формулой  $j = -D \frac{dn_1}{dx}$ , мы видим, что коэффициент диффузии в газе по порядку величины равен

$$D \sim v l.$$

Длина пробега  $l \approx 1/n\sigma$ , где  $n$  — полное число молекул обоих газов в единице объема. Поэтому можно написать  $D$  также и в виде

$$D \sim \frac{v}{n\sigma}.$$

Наконец, согласно уравнению состояния идеального газа плотность числа молекул в нем  $n = p/kT$ , так что

$$D \sim \frac{vkT}{p\sigma}.$$

Таким образом, коэффициент диффузии в газе обратно пропорционален его давлению (при заданной температуре). Поскольку тепловая скорость молекул пропорциональна  $\sqrt{T}$ , то коэффициент диффузии растет при увеличении температуры пропорционально  $T^{3/2}$  (если можно считать постоянным сечение столкновений).

По поводу изложенного вывода надо сделать следующее замечание. При вычислении  $j$  мы рассуждали так, как будто дело шло об одном газе, между тем как в действительности имеется смесь двух газов. Поэтому остается, собственно говоря, неясным, к молекулам какого из двух газов относятся величины  $\sigma$  и  $v$ . Поскольку речь идет лишь об оценке порядка величины коэффициента диффузии, этот вопрос не существен, если молекулы обоих газов сравнимы по своим массам и размерам. При большом различии между ними, однако, вопрос может иметь значение. Более детальное рассмотрение показывает, что в таком случае под  $v$  надо понимать большую из тепловых скоростей (т. е. скорость молекул меньшей массы), а под  $\sigma$  — наибольшее из эффективных сечений.

Наряду со взаимной диффузией газов различного рода может происходить взаимная диффузия различных изотопов одного и того же вещества. Поскольку единственное отличие между их молекулами сводится к сравнительно очень небольшой разнице в массах, то в этом случае мы имеем дело как бы с диффузией собственных молекул газа в нем самом или, как говорят, с *самодиффузией*. Различие в массах молекул играет при этом фактически лишь роль «метки», позволяющей отличить одни молекулы от других.

Коэффициент самодиффузии газа определяется той же формулой

$$D \sim vl,$$

в которой теперь уже не возникает никакого вопроса о смысле входящих в нее величин — все величины относятся к молекулам единственного имеющегося газа.



Укажем для примера значения коэффициента диффузии в некоторых газовых смесях при атмосферном давлении и  $0^\circ \text{C}$  (в единицах  $\text{см}^2/\text{сек}$ ):

Водород — кислород . . . . .	0,70
$\text{CO}_2$ — воздух . . . . .	0,14
Пары воды — воздух . . . . .	0,23
Самодиффузия $\text{N}_2$ и $\text{O}_2$ . . . . .	0,18
Самодиффузия $\text{CO}_2$ . . . . .	0,10

Диффузия в газах происходит гораздо быстрее, чем в жидкостях. Для сравнения укажем, например, что коэффициент диффузии сахара в воде (при комнатной температуре) составляет всего  $0,3 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$ ,  $\text{NaCl}$  в воде —  $1,1 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$ .

Интересно сравнить истинное расстояние, проходимое молекулами газа в их тепловом движении, с величиной их среднего упорядоченного смещения при диффузии. Так, молекулы воздуха (в нормальных условиях) проходят в 1 сек расстояния порядка  $5 \cdot 10^4 \text{ см}$ . Диффузионное же смещение за 1 сек составляет по порядку величины всего

$$\sqrt{Dt} \sim \sqrt{0,2 \cdot 1} \sim 0,5 \text{ см.}$$

Определение коэффициента теплопроводности газа, по существу, не требует новых вычислений. Достаточно обратить внимание на отмеченную в § 109 аналогию между процессами теплопроводности и диффузии: теплопроводность представляет собой «диффузию энергии», причем роль коэффициента диффузии  $D$  играет коэффициент температуропроводности  $\chi$ . В данном случае оба процесса осуществляются одним и тем же механизмом — непосредственным переносом молекулами газа. Поэтому можно утверждать, что по порядку величины коэффициент температуропроводности совпадает с коэффициентом самодиффузии газа, т. е.

$$\chi \sim \nu l.$$

Коэффициент же теплопроводности  $\kappa$  получается умножением  $\chi$  на теплоемкость 1  $\text{см}^3$  газа. В этом объеме содержится  $n/N_0$  грамм-молекул газа ( $N_0$  — число Авогадро), и потому его теплоемкость есть  $nc/N_0$ , где  $c$  — молярная теплоемкость (писать ли здесь  $c_p$  или  $c_v$  — безразлично, поскольку они не отличаются друг от друга по порядку величины).

Таким образом,

$$\kappa \sim \chi \frac{nc}{N_0} \sim \frac{v l n c}{N_0},$$

и, подставив  $l \sim 1/n\sigma$ , получим окончательно

$$\kappa \sim \frac{vc}{\sigma N_0}.$$

Молярная теплоемкость газа не зависит от его плотности. Поэтому мы приходим к замечательному, на первый взгляд парадоксальному, результату: теплопроводность газа зависит только от его температуры, но не зависит от его плотности или давления.

Теплоемкость газа мало зависит от температуры; то же самое относится и к эффективному сечению. Поэтому можно считать, что коэффициент теплопроводности газа (вместе с тепловой скоростью  $v$ ) пропорционален  $\sqrt{T}$ . В действительности теплопроводность растет с температурой несколько быстрее, потому что с повышением температуры обычно повышается теплоемкость и уменьшается эффективное сечение.

Приведем для примера значения коэффициента теплопроводности некоторых газов при  $0^\circ\text{C}$  (в единицах  $\text{дж/см} \cdot \text{сек} \cdot \text{град}$ ):

Хлор . . . . .	$0,72 \cdot 10^{-4}$
$\text{CO}_2$ . . . . .	$1,45 \cdot 10^{-4}$
Воздух . . . . .	$2,41 \cdot 10^{-4}$
Водород . . . . .	$16,8 \cdot 10^{-4}$

## § 114. Подвижность

Рассмотрим газ, содержащий некоторое количество заряженных частиц — ионов. Если поместить этот газ в электрическое поле, то на хаотическое тепловое движение ионов, совершаемое ими вместе с другими молекулами газа, наложится упорядоченное движение в направлении поля. Если бы ионы были полностью свободными частицами, то под влиянием приложенного поля они двигались бы со все возрастающей скоростью. В действительности, однако, ионы движутся как свободные лишь в промежутках между столкновениями с другими частицами газа. При столкновениях же частицы рассеиваются хаотическим образом, так

что ионы практически теряют приобретенную ими между столкновениями упорядоченную скорость. В результате установится движение, при котором ионы будут в среднем медленно перемещаться (или, как говорят, дрейфовать) в направлении поля с некоторой определенной скоростью, пропорциональной напряженности поля.

Порядок величины этой скорости (обозначим ее через  $u$ ) легко оценить следующим образом. На ион с зарядом  $e$  и массой  $m$  в электрическом поле с напряженностью  $E$  действует сила  $F=eE$ , сообщаящая иону ускорение  $w=F/m$ . Двигаясь с этим ускорением в течение времени свободного пробега  $\tau$ , ион приобретает направленную скорость порядка величины  $u \sim w\tau$ . Положив  $\tau \sim l/v$  (где  $v$  — скорость теплового движения ионов), получим

$$u \sim \frac{Fl}{mv}.$$

Дрейфовую скорость  $u$ , приобретаемую ионами под влиянием внешнего поля, принято записывать в виде

$$u = KF;$$

коэффициент пропорциональности  $K$  между скоростью и действующей на частицы силой  $F$  называют подвижностью иона.

Укажем для примера значения подвижности для некоторых ионов в газах (при  $20^\circ \text{C}$  и атмосферном давлении):

$$\begin{array}{ll} \text{ионы } \text{H}_2^+ & \text{в газе } \text{H}_2 \quad 8,6 \cdot 10^{12} \text{ см/сек} \cdot \text{дин} \\ \text{ионы } \text{N}_2^+ & \text{в газе } \text{N}_2 \quad 1,7 \cdot 10^{12} \quad \text{»} \end{array}$$

Это значит, например, что под влиянием поля в  $1 \text{ в/см}$  ионы  $\text{N}_2^+$  в азоте дрейфуют со скоростью  $1,7 \cdot 10^{12} \cdot 4,8 \cdot 10^{-10} \cdot \frac{1}{300} = 3 \text{ см/сек}$ .

Из полученной выше оценки скорости  $u$  видно, что  $K \sim l/mv$ . Сравнив это выражение с коэффициентом диффузии тех же частиц (ионов) в газе  $D \sim lv$ , мы видим, что  $D \sim mv^2 K$ , а так как  $mv^2 \sim kT$ , то

$$D \sim kTK.$$

Покажем, что такого рода связь между коэффициентом диф-

фузии и подвижностью частиц существует и в виде точного соотношения.

Согласно формуле Больцмана в состоянии теплового равновесия концентрация ионов в газе, находящемся в постоянном внешнем электрическом поле (направление которого выберем за ось  $x$ ), пропорциональна

$$e^{-U(x)/kT},$$

где  $U(x) = -Fx$  — потенциальная энергия иона в поле; она меняется вдоль объема газа, увеличиваясь в направлении действия поля. Но при наличии градиента концентрации должен возникнуть диффузионный поток

$$j = -D \frac{dc}{dx}.$$

Определим концентрацию  $c$  как число ионов в единице объема газа; написав ее в виде

$$c = \text{const } e^{\frac{Fx}{kT}}$$

и замечая, что  $\frac{dc}{dx} = \frac{F}{kT} c$ , получим

$$j = -\frac{cDF}{kT}.$$

Но в стационарном (равновесном) состоянии никакого переноса вещества в газе не может быть. Это значит, что направленный противоположно полю диффузионный поток  $j$  как раз компенсируется направленным вдоль поля «дрейфовым» потоком ионов; последний равен, очевидно,  $ci = cKF$ . Приравняв оба выражения, получим

$$D = kTK.$$

Это соотношение между подвижностью и коэффициентом диффузии (называемое *соотношением Эйнштейна*), выведенное нами для газов, имеет в действительности общий характер. Оно относится к любым растворенным или взвешенным в газе или жидкости частицам, движущимся под влиянием какого-либо внешнего поля (электрического поля, поля тяжести).

## § 115. Термодиффузия

Говоря о диффузии в газовой смеси, мы до сих пор молчаливо подразумевали, что температура газа (как и его давление) везде одинакова, так что источником диффузии является лишь градиент концентрации смеси. В действительности оказывается, что к возникновению диффузии может приводить также и градиент температуры. В неравномерно нагретой смеси возникают диффузионные потоки, даже если смесь однородна по своему составу; различие в тепловом движении молекул различных компонент смеси (разница в их тепловых скоростях, эффективных сечениях) приводит к тому, что в числах молекул, пересекающих какую-либо площадку в направлениях по и против градиента температуры, обе компоненты входят в различных пропорциях. Возникновение диффузионного потока под влиянием градиента температуры называется *термодиффузией*. Это явление в особенности существенно в случае газов (о котором мы здесь для определенности и говорим), но оно существует, в принципе, и в жидких смесях.

Диффузионный поток при термодиффузии (обозначим его  $j_T$ ) пропорционален градиенту температуры в газе. Его принято записывать в виде

$$j_T = D_T \frac{1}{T} \frac{dT}{dx}.$$

Величину  $D_T$  называют *коэффициентом термодиффузии*. Здесь надо было бы еще уточнить, что именно подразумевается под потоком  $j_T$  (в противоположность обычной диффузии, где коэффициент  $D$  не зависит от способа определения потока); мы, однако, не будем останавливаться здесь на этом. В противоположность всегда положительному коэффициенту диффузии  $D$ , знак коэффициента термодиффузии по самому его существу неопределен и зависит уже от того, о потоке которой из компонент смеси идет речь.

Когда концентрация какой-либо из компонент смеси стремится к нулю, коэффициент термодиффузии должен обращаться в нуль, поскольку в чистом газе термодиффузия, разумеется, вообще отсутствует. Таким образом, коэффициент термодиффузии существенно зависит от концентрации

смеси — снова в противоположность коэффициенту обычной диффузии.

Благодаря термодиффузии в первоначально однородной по своему составу газовой смеси возникают разности концентраций между различно нагретыми местами. Эти разности концентраций в свою очередь вызывают появление обычной диффузии, действующей в обратном направлении, т. е. стремящейся сгладить появившийся градиент концентрации. В стационарных условиях, если в газе поддерживается постоянный градиент температуры, эти два противоположно действующих процесса приведут, в конце концов, к установлению некоторого стационарного состояния, в котором оба потока взаимно компенсируются; в этом состоянии будет существовать определенная разница в составах между «горячим» и «холодным» концами газа.

Рассмотрим наиболее простой случай, когда молекулы двух газов в смеси настолько сильно различаются по своей массе, что тепловая скорость «тяжелых» молекул мала по сравнению со скоростью «легких» молекул. Легкие молекулы, сталкиваясь с тяжелыми молекулами, которые можно считать неподвижными, упруго «отскакивают» от них. В этих условиях достаточно ограничиться рассмотрением диффузионного переноса лишь одной, легкой, компоненты смеси.

Пусть  $n_1$  — число молекул легкой компоненты в  $1 \text{ см}^3$ ,  $v_1$  — их тепловая скорость. Поток этой компоненты вдоль оси  $x$  можно оценить, взяв разность значений произведения  $n_1 v_1$  в точках  $x - l_1$  и  $x + l_1$ , где  $l_1$  — длина пробега молекул. Как и в § 113, эту разность можно заменить на

$$-l_1 \frac{d}{dx} (n_1 v_1).$$

Отсюда видно, что перенос вещества прекратится, т. е. установится стационарное состояние, когда произведение  $n_1 v_1$  станет постоянным вдоль объема газа. Но  $n_1 = cn$ , где  $c$  — концентрация легкой компоненты, а  $n$  — полное число молекул в единице объема; последнее равно  $n = p/kT$ . Поскольку полное давление  $p$  газа везде одинаково, а тепловая скорость  $v_1$  пропорциональна  $\sqrt{T}$ , то условие постоянства произведения  $n_1 v_1$  означает постоянство отношения  $c/\sqrt{T}$ .

Другими словами, в стационарном состоянии концентрация легкой компоненты больше в более нагретых местах.

Такое направление изменения состава вообще имеет место в большинстве случаев: более легкий газ обычно скапливается на «горячей» стороне. Это правило, однако, не является общим и масса молекул — не единственный фактор, определяющий направление термодиффузии.



Явление термодиффузии используется для разделения газовых смесей, в частности, для разделения изотопов. Принципиальная сторона этого метода ясна из следующего устройства простейшей термодиффузионной «разделительной колонки» (рис. 2). Она состоит из длинной вертикальной стеклянной трубки с натянутой вдоль ее оси проволокой, нагреваемой электрическим током; стенки трубки охлаждаются. Теплая газовая смесь поднимается вдоль оси вверх, холодная опускается вдоль стенок вниз. В то же время в радиальном направлении происходит термодиффузионный процесс, в результате которого одна из компонент смеси (обычно — с большим

молекулярным весом) преимущественно диффундирует к периферии, а другая — к оси. Увлекаемые нисходящим и восходящим потоками, эти компоненты накапливаются соответственно внизу иверху трубки.

## § 116. Диффузия в твердых телах

Диффузия может происходить также и в твердых телах, но отличается при этом крайней медленностью. Это явление можно наблюдать, например, наплавив золото на конец свинцового стержня и выдерживая его при высокой температуре, скажем  $300^{\circ}\text{C}$ ; уже по прошествии суток золото проникнет в свинец примерно на сантиметр.

Существует, конечно, и самодиффузия в твердых телах — взаимная диффузия изотопов одного и того же вещества. Ее можно наблюдать с помощью радиоактивных изотопов. Например, осадив некоторое количество радиоактивного изотопа меди на конец медного стержня и через некоторое время разрезав стержень на ряд кусков, можно судить о

количестве продиффундировавшего изотопа по радиоактивности этих кусков.

Медленность диффузии в твердых телах вполне естественна и связана с характером теплового движения атомов в них. В газах и даже в жидкостях хаотическое тепловое движение молекул содержит в себе «поступательную составляющую» — молекулы перемещаются по занимаемому телом объему. В твердых же телах атомы почти всегда находятся вблизи определенных положений равновесия (узлов решетки), совершая вокруг них малые колебания; ни к какому общему перемещению атомов в теле, а потому и к диффузии такое движение привести не может. Принять участие в диффузии могут лишь атомы, покидающие свои места в решетке, переходя от одного узла к другому.

Между тем каждый атом в твердом теле окружен потенциальным барьером. Атом может покинуть свое место, лишь преодолев этот барьер, для чего он должен обладать достаточной энергией. С аналогичной ситуацией мы уже встречались при изучении скорости химических реакций (§ 91) и видели, что число молекул, способных вступить в реакцию, пропорционально «активационному множителю» вида

$$e^{-E/RT}.$$

Множителю такого же вида будет пропорционально и число атомов, могущих принимать участие в диффузии, а потому и коэффициент диффузии. При этом значения энергии активации  $E$ , отнесенные к одному атому ( $E/N_0$ ), обычно составляют от долей до нескольких электрон-вольт. Так, для диффузии углерода в железе  $E$  составляет около 100 кдж/моль (т. е. около 1 эв на атом), для самодиффузии меди — около 200 кдж/моль (около 2 эв на атом).

Таким образом, коэффициент диффузии в твердых телах очень быстро возрастает с увеличением температуры. Так, коэффициент диффузии цинка в медь при повышении температуры от комнатной до 300° С возрастает в  $10^{14}$  раз. Одной из наиболее быстро диффундирующих пар металлов являются упомянутые выше золото и свинец. Коэффициент диффузии золота в свинец при комнатной температуре составляет всего  $4 \cdot 10^{-10}$  см<sup>2</sup>/сек, а при 300° С уже  $1 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/сек. Эти цифры показывают в то же время, насколько медленно идет процесс диффузии в твердых телах.



Ускорение диффузии при повышении температуры лежит в основе метода *отжига* металлов: для достижения однородности состава сплава его выдерживают длительное время при высокой температуре. Этот же прием применяется и для уничтожения внутренних напряжений в металле.

В твердых растворах типа внедрения атомы растворенного вещества занимают места в «междоузлиях» между атомами, находящимися в узлах основной решетки. Диффузия в таких растворах (например, углерода в железе) происходит просто путем перехода «внедренных» атомов из одного междоузлия в другое.

В растворах же типа замещения в идеальном кристалле все допустимые места заняты; диффузия в таком идеальном кристалле должна была бы происходить путем одновременного обмена местами пары различных атомов. В реальном кристалле, однако, всегда имеются незаполненные места — «вакансии» (об этом уже говорилось в § 105). Эти вакансии играют основную роль в фактическом механизме диффузии; она осуществляется путем «перепрыгивания» на вакантные места атомов из соседних занятых узлов.

## ВЯЗКОСТЬ

## § 117. Коэффициент вязкости

Рассмотрим поток жидкости (или газа), скорость течения в котором различна в разных местах. Такое состояние жидкости не является равновесным, и в ней будут происходить процессы, стремящиеся выравнять скорость течения. Эти процессы называются *внутренним трением* или *вязкостью*. Подобно тому как при теплопроводности возникает поток тепла из более нагретых в менее нагретые участки среды, так и при внутреннем трении благодаря тепловому движению молекул происходит передача импульса от более быстрых участков потока к менее быстрым.

Таким образом, все три явления — диффузия, теплопроводность и вязкость — имеют аналогичный механизм. Во всех трех случаях происходит выравнивание свойств тела, если это свойство (состав, температура или скорость течения) было первоначально неодинаково в разных местах тела; тем самым происходит приближение к состоянию теплового равновесия. Во всех трех случаях это осуществляется молекулярным переносом некоторой величины из одной части тела в другую. В случае диффузии мы имеем дело с переносом числа частиц различных компонент смеси, в случае теплопроводности — с переносом энергии, а в случае внутреннего трения — с переносом импульса. Все эти явления часто объединяют поэтому под общим названием *явлений переноса*.

Предположим, что жидкость течет везде в одном направлении, т. е. вектор скорости течения (который обозначим буквой *u*) имеет постоянное вдоль всего потока направление. Предположим также, что величина скорости *u* меняется только вдоль одного направления, перпендикулярного

направлению скорости; выберем это направление в качестве оси  $x$ ; тогда  $u = u(x)$ .

Аналогично диффузионному потоку и потоку тепла введем понятие о потоке импульса: это есть полный импульс, переносимый в 1 сек в положительном направлении оси  $x$  через единичную площадку, перпендикулярную оси  $x$ ; обозначим этот поток буквой  $\Pi$ . В полной аналогии с другими процессами переноса можно утверждать, что поток импульса пропорционален градиенту скорости течения  $u$ :

$$\Pi = -\eta \frac{du}{dx}$$

Величина  $\eta$  называется *коэффициентом вязкости* среды.

Размерность потока  $\Pi$  есть размерность импульса, деленного на  $\text{см}^2$  и на  $\text{сек}$ , т. е.  $[\Pi] = \text{г}/\text{см} \cdot \text{сек}^2$ . Размерность же  $du/dx$  есть  $\text{сек}^{-1}$ . Поэтому

$$[\eta] = \frac{\text{г}}{\text{сек} \cdot \text{см}}$$

Единица вязкости (в системе СГС) называется *пуазом* (пз).

Коэффициент вязкости определяет быстроту передачи импульса из одного места потока в другое. Скорость же равна импульсу, деленному на массу. Поэтому быстрота выравнивания скорости потока будет определяться величиной  $\eta/\rho$ , где  $\rho$  — плотность, т. е. масса единицы объема жидкости. Величину  $\nu = \frac{\eta}{\rho}$  называют *кинематической вязкостью*, в отличие от самого коэффициента  $\eta$ , называемого в этой связи *динамической вязкостью*. Легко убедиться в том, что

$$[\nu] = \frac{\text{см}^2}{\text{сек}},$$

т. е. размерность  $\nu$  совпадает с размерностью коэффициентов диффузии и температуропроводности; кинематическая вязкость представляет собой как бы коэффициент диффузии для скорости.

Предположим, что жидкость течет, соприкасаясь с твердой поверхностью (например, жидкость, текущая вдоль стенок трубы). Между поверхностью твердого тела и всякой реальной жидкостью (или газом) всегда существуют силы молекулярного сцепления, приводящие к тому, что непо-

средственно прилегающий к твердой стенке слой жидкости полностью задерживается, как бы «прилипая» к ней. Другими словами, скорость течения обращается в нуль на стенке. По мере удаления от стенки в глубь жидкости ее скорость увеличивается и благодаря вязкости возникает поток импульса по направлению из жидкости к стенке.

С другой стороны, как мы знаем из механики, изменение импульса тела со временем есть сила, действующая на тело. Поэтому импульс  $\Pi$ , переносимый в единицу времени через единицу поверхности и передаваемый, в конце концов, от жидкости к стенке, представляет собой силу трения, действующую на единицу поверхности твердой стенки со стороны протекающей мимо нее жидкости.

По поводу написанной выше простой формулы для потока  $\Pi$  необходимо сделать еще следующее замечание. Хотя между явлениями диффузии, теплопроводности и вязкости и имеется отмеченное выше формальное сходство, однако между ними имеется также и существенное различие, связанное с тем, что концентрация и температура — скалярные величины, между тем как скорость — величина векторная. Мы ограничиваемся здесь простейшим случаем, когда скорость имеет везде одинаковое направление; только в этом случае и справедлива указанная формула для  $\Pi$ . Невозможность применения этой формулы при различном в разных местах направлении скорости  $u$  ясно видна на примере жидкости, равномерно вращающейся как целое вместе с цилиндрическим сосудом вокруг оси последнего. Круговая скорость частиц жидкости увеличивается вместе с расстоянием от оси сосуда. Тем не менее никакого потока импульса, т. е. никаких сил трения, в жидкости не возникает; равномерное вращение жидкости как целого (в отсутствие трения в подвесе сосуда) не нарушает теплового равновесия и могло бы продолжаться неограниченно долго, без выравнивания скоростей.

## § 118. Вязкость газов и жидкостей

Величину коэффициента вязкости газов можно оценить, основываясь на том, что все три процесса — внутреннее трение, теплопроводность и самодиффузия — осуществляются в газе одним и тем же молекулярным механизмом,

В данном случае величиной, аналогичной коэффициенту диффузии, является кинематическая вязкость  $\nu = \eta/\rho$ . Поэтому можно утверждать, что для газа все три величины —  $\nu$ ,  $\chi$  и  $D$  — совпадают по порядку величины; таким образом, имеем  $\nu \sim \nu l$ . Плотность газа  $\rho = nm$ , где  $m$  — масса молекул, а  $n$  — их число в единице объема; поэтому для коэффициента вязкости  $\eta = \rho \nu$  получаем выражение

$$\eta \sim mn\nu l \sim \frac{m\nu}{\sigma},$$

где  $\sigma$  — сечение столкновений.

Мы видим, что коэффициент вязкости, как и коэффициент теплопроводности, не зависит от давления газа. Поскольку тепловая скорость  $v$  пропорциональна  $\sqrt{T}$ , можно считать, что и коэффициент вязкости газа пропорционален корню из температуры. Это заключение, однако, справедливо лишь в той степени, в которой можно считать постоянным сечение столкновений  $\sigma$ . В § 112 указывалось, что сечение несколько возрастает при уменьшении температуры. Соответственно этому вязкость убывает с уменьшением температуры быстрее, чем  $\sqrt{T}$ .

Насколько хорошо соблюдается у газов приближенное совпадение коэффициентов  $\nu$ ,  $\chi$  и  $D$ , видно, например, из значений этих величин для воздуха (при  $0^\circ \text{C}$ ): кинематическая вязкость  $\nu = 0,13$ , температуропроводность  $\chi = 0,19$ , а коэффициент самодиффузии азота и кислорода  $D = 0,18$ .

Приведем значения коэффициентов вязкости газов и жидкостей (при температуре  $20^\circ \text{C}$ ):

Вещество	$\eta$ г/сек·см	$\nu$ см <sup>2</sup> /сек	Вещество	$\eta$ г/сек·см	$\nu$ см <sup>2</sup> /сек
Водород . .	$0,88 \cdot 10^{-4}$	0,95	Вода . . . .	0,010	0,010
Воздух . .	$1,8 \cdot 10^{-4}$	0,150	Ртуть . . . .	0,0155	0,0014
Бензол . .	0,65	0,72	Глицерин . .	15,0	12,0

Интересно отметить, что, в то время как динамическая вязкость воды значительно больше, чем у воздуха, для кинематической вязкости имеет место обратное соотношение.

Вязкость жидкостей обычно убывает с повышением температуры; это естественно, поскольку при этом облегчается

взаимное перемещение молекул. У мало вязких жидкостей, например у воды, это падение хотя и заметно, но не очень значительно.

Существуют, однако, жидкости, преимущественно органические (например, глицерин), вязкость которых убывает с повышением температуры очень быстро. Так, при повышении температуры на  $10^\circ$  (от  $20$  до  $30^\circ \text{C}$ ) вязкость  $\eta$  воды уменьшается всего на  $20\%$ , а вязкость глицерина — в  $2,5$  раза. Убывание вязкости таких жидкостей происходит по экспоненциальному закону — пропорционально множителю вида  $e^{-E/RT}$  (у глицерина  $E \approx 65\,000$  дж/моль). Как мы уже знаем (ср. § 116), такой закон температурной зависимости означает, что протекание процесса (в данном случае взаимное перемещение молекул жидкости) связано с необходимостью преодоления потенциального барьера.

При понижении температуры вязкая жидкость быстро загустевает и превращается в аморфное твердое тело; мы уже отмечали в § 52 тот факт, что разница между жидкостью и аморфным твердым телом имеет лишь количественный характер. Так, канифоль при комнатной температуре является твердым телом, а уже при  $50\text{--}70^\circ \text{C}$  ведет себя как текучее вещество с большой, но вполне измеримой вязкостью  $10^6\text{--}10^4$  пз (отметим для сравнения, что консистенции меда или патоки отвечает вязкость около  $5 \cdot 10^3$  пз).

Механические свойства таких жидкостей, как глицерин и канифоль, интересны еще и в другом отношении (для определенности будем говорить о канифоли). Характерным отличием твердого тела от жидкости является сопротивление изменению формы (характеризуемое модулем сдвига), отсутствующее у жидкости. Можно сказать, что молекулярная структура жидкости как бы мгновенно «подстраивается» под измененную форму; у типичных жидкостей это происходит за время порядка периодов тепловых колебаний молекул ( $10^{-10}\text{--}10^{-12}$  сек). У жидкой же канифоли такая «подстройка» требует большего времени и при очень быстро меняющемся деформирующем воздействии может не успевать произойти (у канифоли при температурах  $50\text{--}70^\circ \text{C}$  характерное время составляет  $10^{-4}\text{--}10^{-5}$  сек). Поэтому по отношению к очень быстро меняющимся воздействиям (создаваемым, например, звуковыми колебаниями) такое вещество

будет вести себя как упругое твердое тело, обладающее определенным модулем сдвига; по отношению же к медленно меняющимся воздействиям оно ведет себя как обычная текучая жидкость, обладающая определенной вязкостью.

### § 119. Формула Пуазейля

Применим формулу  $\Pi = -\eta \frac{du}{dx}$  для решения некоторых простых задач, связанных с течением вязкой жидкости.

Начнем с вычисления силы трения, возникающей между двумя движущимися друг относительно друга параллельными твердыми плоскостями, промежуток между которыми заполнен жидкостью с вязкостью  $\eta$ . Пусть  $u_0$  есть скорость этого движения, а  $h$  — расстояние между плоскостями (на рис. 1 нижняя плоскость покоится, а верхняя движется со скоростью  $u_0$ ). «Примыкающая» к стенкам

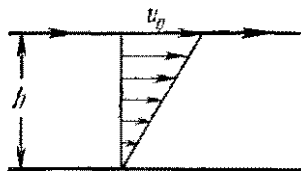


Рис. 1.

жидкость увлекается ими, так что скорость течения жидкости у нижней и верхней стенок равна соответственно нулю и  $u_0$ . В промежутке между стенками скорость  $u$  меняется по линейному закону

$$u = \frac{u_0}{h} x,$$

где  $x$  — расстояние от нижней стенки (этот закон получается так же, как в совершенно аналогичной задаче о теплопроводности в плоском слое, см. § 110). Искомая сила трения, действующая на  $1 \text{ см}^2$  поверхности каждой из твердых плоскостей и стремящаяся замедлить их относительное движение, дается величиной потока импульса  $\Pi$ , как это было объяснено в § 117. Она равна

$$\Pi = \frac{u_0 \eta}{h},$$

т. е. пропорциональна скорости плоскостей  $u_0$  и обратно пропорциональна расстоянию между ними.

Рассмотрим, далее, течение жидкости по цилиндрической трубке с радиусом  $a$  и длиной  $L$ . Давления  $p_1$  и  $p_2$ ,

поддерживаемые на концах трубки, различны; жидкость течет по трубке под влиянием перепада давлений  $\Delta p = p_2 - p_1$ . Скорость  $u$  течения жидкости направлена везде вдоль оси трубки, а по величине меняется в перпендикулярном оси (радиальном) направлении в зависимости лишь от одной координаты — расстояния  $r$  от оси. Мы можем поэтому написать для потока импульса, переносимого в радиальном направлении, выражение

$$\Pi = -\eta \frac{du}{dr}.$$

Рассмотрим объем жидкости, ограниченный проведенной внутри трубки коаксиальной с ней цилиндрической поверхностью некоторого радиуса  $r$ . Полный поток импульса через эту поверхность (площадь которой есть  $2\pi rL$ ) равен

$$2\pi rL\Pi = -2\pi rL\eta \frac{du}{dr}.$$

Это и есть сила трения, действующая на рассматриваемый объем жидкости со стороны остальной жидкости. Она компенсируется силой перепада давлений (приложенных к основаниям цилиндра), равной  $\pi r^2 \Delta p$ . Приравнявая эти силы, получим уравнение

$$\frac{du}{dr} = -\frac{r}{2L\eta} \Delta p,$$

откуда

$$u = -\frac{r^2}{4L\eta} \Delta p + \text{const.}$$

Произвольная постоянная определяется из условия равенства нулю скорости на самой поверхности трубки, т. е. при  $r=a$ . Окончательно получаем

$$u = \frac{\Delta p}{4L\eta} (a^2 - r^2).$$

Таким образом, текущая в трубке жидкость имеет, как говорят, параболический профиль скоростей: скорость меняется по квадратичному закону от нуля на стенке до максимального значения ( $u_{\text{макс}} = a^2 \Delta p / 4L\eta$ ) на оси трубки (рис. 2).

Определим количество (массу  $M$ ) жидкости, вытекающей в единицу времени из трубки. Обозначим через  $V(r)$  объем жидкости, вытекающей в единицу времени через цилиндр



радиуса  $r$ . Очевидно, что дифференциал этой функции

$$dV(r) = u(r) dS,$$

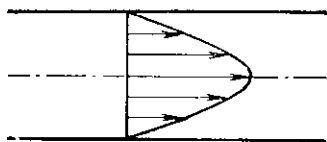
где  $u(r)$  — скорость жидкости на расстоянии  $r$  от оси, а  $dS$  — площадь кольца радиуса  $r$  и ширины  $dr$ . Поскольку  $dS = 2\pi r dr$ , то

$$dV(r) = 2\pi r u dr = \frac{\pi \Delta p}{2L\eta} (a^2 - r^2) r dr = \frac{\pi \Delta p}{4L\eta} (a^2 - r^2) d(r^2).$$

Отсюда

$$V(r) = \frac{\pi \Delta p}{4L\eta} \left( a^2 r^2 - \frac{r^4}{2} \right)$$

(произвольная постоянная положена равной нулю, поскольку должно быть  $V(0) = 0$ ). Полный объем жидкости, вытекающей из трубки за 1 сек, есть значение  $V(r)$  при  $r = a$ . Умножив его на плотность жидкости  $\rho$ , найдем искомую массу



$$M = \frac{\pi \Delta p}{8L\nu} a^4.$$

Рис. 2.

Эта формула называется *формулой Пуазейля*. Мы видим,

что количество вытекающей из трубки жидкости пропорционально четвертой степени радиуса трубки.

Рассмотренные примеры относятся к числу стационарных течений жидкости — скорость жидкости в каждом месте потока постоянна во времени. Упомянем здесь один пример нестационарного движения.

Предположим, что погруженный в жидкость диск совершает крутильные колебания в своей плоскости; увлекаемая диском жидкость тоже приходит в колебательное движение. Эти колебания, однако, затухают по мере удаления от диска, и возникает вопрос о порядке величины расстояния, на котором происходит существенное затухание. Этот вопрос формально не отличается от рассмотренного в § 111 аналогичного вопроса для тепловых колебаний, создаваемых пластинкой с переменной температурой. Мы получим искомую «глубину проникновения»  $L$  колебательного движения в жидкость, заменив в найденной в § 111 формуле коэффициент температуропроводности  $\chi$  кинематической

вязкостью жидкости  $\nu$ :

$$L \sim \sqrt{\frac{\nu}{\omega}},$$

где  $\omega$  — частота колебаний.

## § 120. Метод подобия

Мы рассмотрели простейшие задачи о движении жидкости. В более сложных случаях точное решение задачи наталкивается обычно на очень большие математические трудности и, как правило, оказывается невозможным. Например, не может быть решена в общем виде задача о движении в жидкости тела даже такой, казалось бы, простой формы, как шар.

В связи с этим при исследовании различных вопросов о движении жидкости приобретают большое значение простые методы, основанные на соображениях о размерности тех физических величин, от которых это движение может зависеть.

Рассмотрим, например, равномерное движение твердого шара через жидкость, и пусть задача заключается в определении испытываемой шаром силы сопротивления  $F$ . [Вместо того чтобы говорить о движении тела через жидкость, можно было бы говорить и о вполне эквивалентной задаче об обтекании неподвижного тела потоком жидкости; такая постановка задачи отвечает наблюдениям над обтеканием тел потоком газа в аэродинамической трубе.]

Физические свойства жидкости, определяющие ее течение или движение в ней посторонних тел, характеризуются всего двумя величинами: ее плотностью  $\rho$  и коэффициентом вязкости  $\eta$ . Кроме того, в рассматриваемом случае движение зависит еще от скорости шара  $u$  и от его радиуса  $a$ .

Таким образом, в нашем распоряжении имеется всего четыре параметра со следующими размерностями:

$$[\rho] = \frac{г}{см^3}, \quad [\eta] = \frac{г}{см \cdot сек}, \quad [u] = \frac{см}{сек}, \quad [a] = см.$$

Составим из них безразмерную величину. Прежде всего, исключить размерность  $г$  можно лишь одним способом — разделив  $\eta$  на  $\rho$ , т. е. образовав отношение  $\nu = \eta/\rho$  с размерностью  $[\nu] = см^2/сек$ . Далее, для исключения размерности

сек делим  $u$  на  $v$ :  $[u/v] = 1/\text{см}$ . Безразмерную величину мы получим, умножив отношение  $u/v$  на радиус  $a$ . Эту величину обозначают символом  $Re$

$$Re = \frac{ua}{v} = \frac{\rho ua}{\eta}$$

и называют *числом Рейнольдса*; она является очень важной характеристикой движения жидкости. Очевидно, что всякая другая безразмерная величина может быть только функцией числа Рейнольдса.

Вернемся к определению силы сопротивления. Она имеет размерность  $г \cdot \text{см}/\text{сек}^2$ . Величиной с такой размерностью, составленной из тех же параметров, является, например,  $\rho u^2 a^2$ . Всякая другая величина той же размерности может быть представлена в виде произведения  $\rho u^2 a^2$  на некоторую функцию безразмерного числа Рейнольдса. Поэтому можно утверждать, что искомая сила сопротивления выражается формулой вида

$$F = \rho u^2 a^2 f(Re).$$

Разумеется, неизвестная функция  $f(Re)$  не может быть определена из соображений размерности. Но мы видим, что с помощью этих соображений нам удалось свести задачу об определении функции четырех параметров — силы  $F$  в зависимости от  $\rho$ ,  $\eta$ ,  $u$  и  $a$  — к задаче об определении всего одной функции  $f(Re)$ . Эта функция может быть определена, например, экспериментально. Измерив силу сопротивления, испытываемую каким-либо одним шариком в какой-либо одной жидкости, и построив по полученным данным график функции  $f(Re)$ , мы тем самым получим возможность узнать силу сопротивления для движения любого шара в любой жидкости.

Изложенные соображения имеют общий характер и относятся, конечно, к стационарному движению в жидкости тел не только шарообразной, но и любой другой формы. Под величиной  $a$  в числе Рейнольдса надо при этом понимать какой-либо линейный размер тела заданной формы, и мы получаем возможность сравнивать течения жидкости вокруг геометрически подобных тел, отличающихся лишь своими размерами.

Движения, отличающиеся значениями параметров  $\rho$ ,  $\eta$ ,  $u$ ,  $a$  при одинаковом значении числа Рейнольдса, называют

*подобными*. Вся картина движения жидкости в таких случаях отличается лишь масштабами всех своих характеристик: расстояний, скоростей и т. д.

Хотя мы для краткости говорим все время о жидкости, но все сказанное относится и к газам. Единственное условие, которое подразумевается выполненным, — что плотность среды (жидкости или газа) в процессе движения не испытывает сколько-нибудь заметного изменения, так что ее можно считать постоянной; в таких случаях движущуюся среду называют *несжимаемой*. Хотя с обычной точки зрения газ является легко сжимаемой средой, но те изменения давления, которые возникают в газе при его движении, обычно недостаточны для сколько-нибудь существенного изменения его плотности. Газ перестает вести себя как несжимаемая среда лишь при скоростях, сравнимых со скоростью звука.

## § 121. Формула Стокса

Вернемся снова к силе сопротивления  $F$ , испытываемой движущимся в жидкости (или газе) телом.

При достаточно малых скоростях движения сила сопротивления всегда пропорциональна первой степени скорости. Для того чтобы получить такую зависимость из формулы

$$F = \rho u^2 a^2 f(\text{Re}),$$

мы должны считать, что при малых скоростях функция  $f(\text{Re})$  имеет вид  $f(\text{Re}) = \text{const}/\text{Re}$ . Тогда мы получим

$$F = \text{const} \eta a u.$$

Мы видим, что из пропорциональности силы сопротивления скорости движения автоматически следует также и ее пропорциональность линейным размерам тела (и коэффициенту вязкости жидкости).

Определение коэффициента пропорциональности в этом законе требует более детальных вычислений. Для движения шара в жидкости оказывается, что  $\text{const} = 6\pi$ , т. е.

$$F = 6\pi \eta a u,$$

где  $a$  — радиус шара (эта формула называется *формулой Стокса*).

Изложенное выше рассуждение позволяет указать более точно, что именно подразумевается под «достаточной малостью» скорости движения, обеспечивающей применимость формулы Стокса. Поскольку речь идет о виде функции  $f(\text{Re})$ , то искомое условие должно относиться к значениям числа Рейнольдса, а поскольку число  $\text{Re}$  и скорость  $u$  (при заданных размерах тела) пропорциональны друг другу, то ясно, что условие малости скорости должно быть выражено в виде условия малости безразмерного числа  $\text{Re}$ :

$$\text{Re} = \frac{au}{\nu} \ll 1.$$

Отсюда видно, что условие «достаточной малости» скорости имеет относительный характер. Фактическая величина допустимых скоростей зависит от размеров движущегося тела (и от вязкости жидкости). При очень малых размерах (например, для взвешенных в жидкости мельчайших частиц, совершающих броуновское движение) формулу Стокса можно применять и для скоростей, которые с других точек зрения уже нельзя было бы считать малыми.

Если шар движется в жидкости под влиянием действующей на него внешней силы  $P$  (например, силы тяжести с учетом частичной потери веса в жидкости), то, в конце концов, установится равномерное движение с такой скоростью, при которой сила  $P$  как раз компенсирует силу сопротивления. Из равенства  $P = F$  находим, что эта скорость равна

$$u = \frac{P}{6\pi a\eta}.$$

Этой формулой часто пользуются для определения вязкости жидкости по измерению скорости падения в ней твердого шарика. Вязкость можно определять и с помощью формулы Пуазейля, измеряя скорость вытекания жидкости из трубки, по которой она прогоняется определенной разностью давлений.

С формулой Стокса связан метод измерения элементарного заряда, впервые примененный Милликенем для измерения заряда электрона. В этих опытах мельчайшие капельки, получаемые путем распыления жидкого масла, вводились в пространство между горизонтальными обкладками плоского конденсатора. Капельки несут на себе заряд, при-

обрутаемый ими в результате электризации при распылении или путем поглощения ионов из воздуха. Наблюдая в микроскоп падение капельки под действием одного только ее веса и определив ее скорость, с помощью формулы Стокса можно вычислить радиус, а с ним и массу капельки (плотность которой известна). Подбирая затем надлежащую разность потенциалов на обкладках конденсатора, можно добиться остановки капельки — направленная вниз сила тяжести компенсируется направленной вверх электрической силой, действующей на заряженную капельку. Зная вес капли и напряженность электрического поля, можно вычислить заряд капли. Такие измерения показывают, что заряд капелек всегда оказывается равным целому кратному от некоторой определенной величины: эта величина, очевидно, и представляет собой элементарный заряд.

## § 122. Турбулентность

Рассмотренное в § 119 течение жидкости по трубе характерно своей упорядоченностью и плавностью: каждая частица жидкости движется по определенной прямолинейной траектории и вся картина течения представляет собой как бы движение различных слоев жидкости с различными скоростями друг относительно друга. Такое правильное, стационарное движение жидкости называют *ламинарным* («слоистым»).

Оказывается, однако, что такой характер течение жидкости сохраняет лишь при не слишком больших числах Рейнольдса. Для течения по трубе последнее можно определить формулой  $Re = ud/v$ , где  $d$  — диаметр трубы, а  $u$  — средняя скорость движения жидкости. Если, например, увеличивать скорость течения (по трубе заданного диаметра), то в некоторый момент характер движения совершенно меняется. Оно становится крайне неупорядоченным. Вместо плавных линий частицы жидкости описывают запутанные, извилистые, непрерывно меняющиеся траектории. Такое движение называется *турбулентным*.

Различие между обоими типами движения очень ясно проявляется при наблюдении течения в стеклянной трубке, если ввести в поток через узкую трубочку немного окрашенной жидкости. При малых скоростях окрашенная жидкость

увлекается основным потоком в виде тонкой прямой нити. При больших же скоростях эта нить как бы разрывается и окрашенная жидкость быстро и почти равномерно перемешивается по всему потоку.

Если следить за изменением скорости жидкости со временем в какой-либо определенной точке турбулентного потока, то мы обнаружим нерегулярные, хаотические колебания (или, как говорят, пульсации) скорости вокруг некоторого среднего значения. Средние значения скорости описывают картину движения жидкости, в которой сглажены нерегулярные турбулентные пульсации. Эту усредненную скорость и имеют обычно в виду, когда говорят просто о скорости турбулентного потока жидкости.

Турбулентное перемешивание жидкости представляет собой гораздо более эффективный механизм передачи импульса, чем процесс молекулярной передачи путем внутреннего трения в ламинарном потоке. По этой причине профиль скоростей по сечению трубы в турбулентном потоке существенно отличается от распределения скоростей при ламинарном течении. В последнем скорость постепенно возрастает от стенки к оси трубы. При турбулентном же течении скорость почти постоянна вдоль большей части площади сечения трубы и лишь в тонком пристеночном слое быстро падает до нуля (как должно быть на самой стенке).

Малая роль вязкости по сравнению с турбулентным перемешиванием имеет и более общие последствия: вязкость вообще не оказывает непосредственного влияния на свойства турбулентного движения. Эти свойства определяются поэтому меньшим числом величин, чем при ламинарном течении, — среди них отсутствует коэффициент вязкости жидкости. Возможности составления комбинаций величин той или иной размерности из остающихся величин становятся гораздо более ограниченными и в связи с этим применение метода подобия может сразу дать более конкретные результаты.

Пойдем, например, зависимость между средней скоростью течения по трубе  $u$  и градиентом давления, под влиянием которого это течение происходит (т. е. отношением  $\Delta p/L$ , где  $\Delta p$  — разность давлений на концах трубы,  $L$  — ее длина). Величина  $\Delta p/L$  имеет размерность  $г \cdot см^{-2} \cdot сек^{-2}$ . Единственной комбинацией такой размерности, которую можно составить из имеющихся в нашем распоряжении ве-

личин (скорости  $u$ , диаметра трубы  $d$  и плотности жидкости  $\rho$ ), является  $\rho u^2/d$ . Поэтому можно утверждать, что

$$\frac{\Delta p}{L} = \text{const} \frac{\rho u^2}{d},$$

где const — численный коэффициент. Таким образом, при турбулентном течении по трубе градиенту давления пропорционален квадрат средней скорости, а не ее первая степень, как при ламинарном течении. [Этот закон, однако, выполняется лишь приближенно, так как в нем не учтено влияние пристеночного слоя, в котором происходит очень быстрое падение скорости и вязкость играет существенную роль.]

Мы уже сказали, что течение по трубе становится турбулентным при достаточно больших значениях числа Рейнольдса. Опыт показывает, что для этого  $Re$  должно быть не меньше 1700. При меньших значениях  $Re$  ламинарное течение вполне устойчиво. Это значит, что при возмущении потока какими-либо внешними воздействиями (сотрясение трубы, неровности на входе в трубу и т. п.) возникающие нарушения плавности течения быстро затухают. Наоборот, при  $Re > 1700$  возмущения потока приводят к срыву ламинарного режима и к возникновению турбулентности. Принимая особые меры предосторожности для уменьшения неизбежно возникающих возмущений, можно, однако, отодвинуть переход к турбулентному режиму до еще больших значений  $Re$ ; удавалось наблюдать ламинарное течение по трубе даже при  $Re = 50\,000$ .

Турбулентность характерна вообще для течений при очень больших числах Рейнольдса. Она возникает не только при течении по трубе, но и при обтекании жидкостью (или газом) различных твердых тел (или, что то же самое, при движении этих тел через жидкость). Остановимся более подробно на картине такого обтекания.

В силу разъясненного в § 120 закона подобия несущественно, что именно приводит к большому значению числа Рейнольдса: большие ли значения размеров тела  $a$  или скорости движения  $u$ , или же малые значения вязкости  $\eta$ . В этом смысле можно сказать, что при очень больших числах Рейнольдса жидкость ведет себя так, как если бы она обладала очень малой вязкостью. Это относится, однако, лишь к



жидкости, текущей вдали от твердых стенок. Около же самой поверхности твердого тела образуется тонкий *пограничный слой*, в котором скорость убывает от значения, соответствующего движению без трения, до значения нуль, соответствующего прилипанию вязкой жидкости к стенке. Пограничный слой тем тоньше, чем больше число Рейнольдса. Внутри этого слоя скорость изменяется очень быстро, и поэтому в нем вязкость жидкости играет определяющую роль.

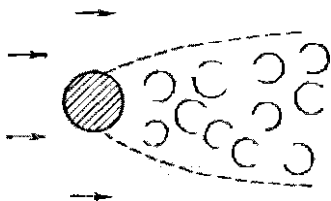


Рис. 3.

Свойства пограничного слоя приводят к важному явлению так называемого *отрыва течения* при обтекании тел.

При обтекании тела жидкость движется сначала вдоль его передней, расширяющейся, части. При этом струи жид-

кости как бы сжимаются, скорость же их соответственно возрастает, а давление убывает, как это следует из уравнения Бернулли (см. § 61). При течении же вдоль задней, сужающейся, части тела струи как бы расширяются, скорость в них падает, а давление соответственно возрастает. Таким образом, в этой части потока давление возрастает в направлении движения, т. е. возникает перепад давлений, противодействующий движению жидкости. Этот перепад давления, возникающий в основном потоке, действует также и на жидкость в пограничном слое, замедляя ее. Частицы жидкости в пограничном слое, движущиеся медленнее жидкости во внешнем потоке, начинают двигаться еще медленнее, а при достаточном повышении давления (по мере продвижения вдоль обтекаемого тела) даже останавливаются и затем начинают двигаться в обратном направлении. Таким образом, около поверхности тела возникает возвратное движение, несмотря на то, что основной поток продолжает по-прежнему двигаться вперед. По мере дальнейшего продвижения вдоль обтекаемого тела возвратный поток становится все шире и, в конце концов, совсем отесняет внешний поток — происходит отрыв течения от стенки.

Но такое движение с возвратным потоком оказывается совершенно неустойчивым и сразу же турбулизуется. Тур-

булентность распространяется вперед по течению жидкости и в результате позади обтекаемого тела возникает длинная полоса турбулентно движущейся жидкости — так называемый *турбулентный след* (как это схематически изображено на рис. 3). Для шара, например, он возникает примерно со значения  $Re \approx 1000$  (причем  $Re = \frac{du}{\nu}$ , где  $d$  — диаметр шара).

При очень больших числах Рейнольдса образование турбулентного следа является основным источником сопротивления, испытываемого движущимся в жидкости телом. В этих условиях для опреде-

ления закона сопротивления можно снова воспользоваться соображениями размерности. Испытываемая телом (определенной

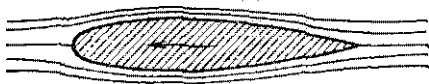


Рис. 4.

формы) сила сопротивления  $F$  может зависеть лишь от размеров тела  $a$ , его скорости  $u$  и от плотности жидкости  $\rho$ , но не от ее вязкости. Из этих трех величин можно составить лишь одну комбинацию с размерностью силы — произведение  $\rho u^2 a^2$ . Поэтому можно утверждать, что

$$F = \text{const } \rho u^2 a^2,$$

где  $\text{const}$  — коэффициент, зависящий от формы тела. Таким образом, при очень больших числах Рейнольдса сила сопротивления пропорциональна квадрату скорости (это обстоятельство известно как *закон сопротивления Ньютона*). Она пропорциональна также квадрату линейных размеров тела или, что то же, площади его поперечного сечения (которое само пропорционально  $a^2$ ). Наконец, сила сопротивления оказывается пропорциональной плотности жидкости. Напомним, что в обратном случае малых чисел Рейнольдса сопротивление жидкости пропорционально ее вязкости и не зависит от плотности. В то время как при малых значениях  $Re$  сопротивление определяется вязкостью жидкости, при больших  $Re$  на первый план выдвигается влияние инерции (массы) жидкости.

Сопротивление при больших числах Рейнольдса очень сильно зависит от формы тела. Формой тела определяется

место отрыва течения, а тем самым и ширина турбулентного следа. Чем уже след, тем меньше связанное с ним сопротивление. Это обстоятельство определяет выбор формы тела, при которой оно испытывало бы по возможности малое сопротивление (такую форму называют *хорошо обтекаемой*).

Хорошо обтекаемое тело должно быть закруглено спереди и удлинено сзади, плавно заостряясь к своему концу, как это изображено на рис. 4 (рисунок может представлять собой профиль продольного сечения удлиненного тела вращения, но может быть и сечением «крыла» большого размаха). Стекающие вдоль такого тела потоки жидкости как бы плавно смыкаются у его конца, не поворачивая сильно где-либо; этим устраняется быстрое повышение давления в направлении потока. Отрыв течения происходит лишь у самого заостренного конца, в результате чего турбулентный след очень узок.

Говоря о сопротивлении при больших скоростях движения, необходимо напомнить, что все сказанное относится лишь к скоростям, малым по сравнению со скоростью звука, когда жидкость можно рассматривать как несжимаемую.

## § 123. Разреженные газы

Все сделанные в §§ 113 и 118 заключения о процессах переноса в газах справедливы лишь до тех пор, пока газ не слишком разрежен. Именно, длина пробега молекул должна быть мала по сравнению с размерами рассматриваемых тел (сосуда, в котором находится газ; тел, движущихся через газ, и т. п.). Между тем уже при давлении в  $10^{-3}$ — $10^{-4}$  мм рт. ст. длина пробега возрастает до 10—100 см, сравниваясь или даже превосходя обычные размеры приборов. С аналогичной ситуацией мы встречаемся и в вопросах, связанных с полетами в околоземном пространстве: уже на высоте около 100 км длины пробегов частиц в находящемся там низованном газе составляют десятки метров.

Мы будем называть здесь разреженными такие газы, в которых длина пробега молекул велика по сравнению с размерами тел. Этот критерий зависит не только от состояния самого газа, но и от размеров фактически рассматриваемых

мых тел. Один и тот же газ может поэтому вести себя в разных условиях и как разреженный, и как неразреженный.

Рассмотрим теплопередачу между двумя твердыми пластинками, нагретыми до различных температур и погруженными в газ. Механизм этого процесса в неразреженных и разреженных газах совершенно различен. В первом случае передача тепла от более к менее нагретой стенке осуществляется путем постепенной «диффузии энергии», передаваемой от молекулы к молекуле при их взаимных столкновениях. Но если длина пробега  $l$  молекул газа велика по сравнению с расстоянием  $h$  между стенками, то молекулы в пространстве между пластинками практически не испытывают столкновений друг с другом и, отражаясь от одной пластинки, свободно движутся до столкновения с другой. При рассеянии от более нагретой пластинки молекулы приобретают от нее некоторую энергию, а затем при столкновении с менее нагретой отдают ей часть своей энергии.

Говорить о градиенте температуры газа в пространстве между пластинками в этих условиях, разумеется, не имеет никакого смысла. Но по аналогии с выражением  $q = -\kappa \frac{dT}{dx}$  для потока тепла определим теперь «коэффициент теплопроводности» разреженного газа соотношением

$$q = -\kappa \frac{T_2 - T_1}{h},$$

где  $T_2 - T_1$  — разность температур пластинок. Оценить этот коэффициент по порядку величины можно непосредственно по аналогии с выведенным в § 113 выражением для обычной теплопроводности

$$\kappa \sim \frac{v l n c}{N_0}.$$

Не повторяя заново всех рассуждений, достаточно заметить, что поскольку вместо столкновений молекул друг с другом мы имеем теперь дело со столкновениями прямо с пластинками, то длину свободного пробега  $l$  в этой формуле надо заменить расстоянием между пластинками  $h$ :

$$\kappa \sim \frac{v h n c}{N_0}$$

(напомним, что  $c$  — молярная теплоемкость газа,  $v$  — тепловая скорость молекул,  $n$  — число молекул в  $1 \text{ см}^3$ ). Подставив сюда  $n = p/kT$  и заменив произведение  $N_0 k$  газовой постоянной  $R$ , получим

$$\kappa \sim \rho h \frac{vc}{RT}.$$

Мы видим, что «коэффициент теплопроводности» разреженного газа пропорционален его давлению, в противоположность теплопроводности неразреженного газа, не зависящей от давления. Надо, однако, подчеркнуть, что этот коэффициент не является теперь величиной, характерной для газа самого по себе, — он зависит также и от расстояния  $h$  между обоними телами.

Уменьшение теплопроводности разреженного газа с давлением лежит в основе использования откачанного пространства для теплоизоляции, например, в так называемых дьюаровских сосудах для хранения сжиженных газов (сосуды с двойными стенками, между которыми откачан воздух). По мере откачивания теплопроводность воздуха сначала не меняется, и лишь после того, как длина пробега сравнивается с расстоянием между стенками сосуда, она начинает быстро падать.

Аналогичный характер имеет также и внутреннее трение в разреженных газах. Рассмотрим, например, две твердые поверхности, между которыми находится слой разреженного газа, движущиеся друг относительно друга со скоростью  $u$ . «Коэффициент вязкости» газа определим соотношением

$$\Pi = \eta \frac{u}{h},$$

где  $\Pi$  — действующая на твердые поверхности сила трения (отнесенная к  $1 \text{ см}^2$ ), а  $h$  — расстояние между ними. Заменив в полученной в § 118 формуле  $\eta \sim n m v l$  длину пробега  $l$  на  $h$ , находим

$$\eta \sim n m v h.$$

Положив здесь  $n = p/kT$  и  $kT \sim m v^2$ , окончательно получим

$$\eta \sim \frac{\rho h}{v}.$$

Таким образом, «коэффициент вязкости» разреженного газа тоже пропорционален давлению. Как и коэффициент тепло-

проводности, эта величина зависит не только от свойств самого газа, но и от характерных размеров, фигурирующих в рассматриваемой задаче.

Применим полученное для  $\eta$  выражение, чтобы оценить силу сопротивления  $F$ , испытываемую телом, движущимся в разреженном газе. В этом случае под  $h$  надо понимать линейные размеры тела  $a$ . Сила трения, действующая на  $1 \text{ см}^2$  поверхности тела,

$$\Pi \sim \eta \frac{u}{a} \sim \frac{\rho u}{v}$$

( $u$  — скорость тела). Умножив ее на площадь поверхности тела  $S$ , получим

$$F \sim \frac{\rho S u^2}{v}.$$

Таким образом, оказываемое разреженным газом сопротивление пропорционально площади поверхности тела, в отличие от сопротивления в неразреженном газе, пропорционального линейным размерам тела.

Остановимся еще на некоторых интересных явлениях, связанных с вытеканием разреженного газа через маленькие отверстия, размеры которых малы по сравнению с длиной пробега молекул. Такое вытекание (его называют *эффузией*) совершенно непохоже на обычное вытекание через большие отверстия, через которые газ вытекает струей, как сплошная среда. При эффузии молекулы покидают сосуд независимо одна от другой, образуя «молекулярный пучок», в котором каждая молекула движется с той скоростью, с которой она подошла к отверстию.

Скорость вытекания газа при эффузии, т. е. число молекул, выходящих за  $1 \text{ сек}$  из отверстия, по порядку величины равна  $Snv$ , где  $S$  — площадь отверстия. Поскольку  $n = p/kT$ ,  $v \sim \sqrt{kT/m}$ , то

$$Snv \sim \frac{\rho S}{\sqrt{mkT}}.$$

Отметим, что скорость эффузии уменьшается с увеличением массы молекул. Поэтому при эффузии смеси двух газов вытекающий газ будет обогащен более легкой компонентой. На этом явлении основан один из употребительных методов разделения изотопов.

Представим себе два сосуда, содержащих газы с различными температурами  $T_1$  и  $T_2$  и соединенных между собой маленьким отверстием (или трубочкой малого диаметра). Если бы газы были неразрезанными, то в обоих сосудах установились бы одинаковые давления так, чтобы в отверстии силы, с которыми оба газа действуют друг на друга, были одинаковыми. Для разреженных же газов это соображение теряет смысл, так как молекулы свободно проходят через отверстие, не сталкиваясь друг с другом. Давления  $p_1$  и  $p_2$  установятся теперь так, чтобы числа молекул, проходящих через отверстие в обе стороны, были одинаковыми. Согласно полученной для скорости вытекания формуле это значит, что должно выполняться условие

$$\frac{p_1}{\sqrt{T_1}} = \frac{p_2}{\sqrt{T_2}}.$$

Таким образом, в обоих сосудах установятся различные давления, причем в сосуде с более высокой температурой будет и более высокое давление. Это явление называется *эффектом Кнудсена*. Оно должно, в частности, учитываться при измерении очень малых давлений: разница в температурах исследуемого газа и газа в измерительном приборе приводит также и к соответствующей разнице в давлениях.

## § 124. Сверхтекучесть

Мы уже упоминали о том, что жидкий гелий представляет собой исключительный по своим свойствам физический объект — «квантовую жидкость», свойства которой не могут быть поняты на основании представлений классической механики. Это проявляется уже в том факте, что гелий остается жидким при всех температурах вплоть до абсолютного нуля (§ 72).

Гелий переходит в жидкое состояние при  $4,2^\circ \text{K}$ . При температуре же около  $2,2^\circ \text{K}$  гелий, оставаясь жидким, претерпевает еще одно превращение — фазовый переход второго рода (см. § 74). Жидкий гелий при температурах выше точки превращения получил название гелия I, а ниже — гелия II. Описываемыми ниже свойствами обладает гелий II.

Одно из этих свойств состоит в огромной скорости теплопередачи в жидком гелии. Разность температур между концами заполненного гелием капилляра выравнивается чрезвычайно быстро, так что гелий II оказывается как бы наилучшим из известных нам проводников тепла. Это свойство, кстати, объясняет изменение, бросающееся в глаза при визуальном наблюдении превращения гелия I в гелий II: поверхность непрерывно кипящей жидкости при достижении точки перехода внезапно становится совершенно спокойной и гладкой. Причина состоит в том, что благодаря очень быстрому отводу тепла от стенок сосуда на них не образуются характерные для кипения пузырьки пара и гелий II испаряется только со своей открытой поверхности.

Основным, первичным, свойством жидкого гелия является, однако, другое его свойство — так называемая *сверхтекучесть*, открытая П. Л. Капицей. Речь идет о вязкости жидкого гелия.

Вязкость жидкости может измеряться по скорости ее протекания через тонкие капилляры. Но в данном случае такой способ непригоден и требуется метод, допускающий протекание большего количества жидкости, чем пропускает тонкий капилляр. Это достигается в опыте, в котором гелий II протекает по очень узкой (около 0,5 мкм) щели между двумя шлифованными стеклянными дисками (рис. 5). Однако и в этих условиях у жидкого гелия не удается обнаружить никакой вязкости, что свидетельствует о ее точном равенстве нулю. Об отсутствии вязкости у гелия II и говорят как о его сверхтекучести.

Со сверхтекучестью гелия II непосредственно связано также явление образования им «ползущей пленки». Уровни жидкого гелия, налитого в два разделенных перегородкой сосуда, с течением времени самопроизвольно выравниваются. Это перетекание происходит по тонкой (толщиной в несколько сотен ангстрем) пленке, образуемой жидким гелием на стенках; пленка играет при этом роль сифона (рис. 6). Сам по себе факт образования пленки не является

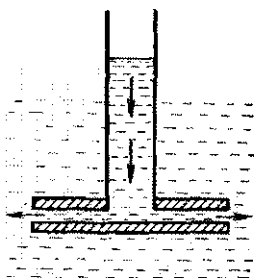


Рис. 5.



особым свойством, присущим только гелию II. Пленки образуются всякой жидкостью, смачивающей твердую поверхность. В обычных жидкостях, однако, образование пленки и ее распространение по поверхности происходят чрезвычайно медленно из-за вязкости жидкости. Образование же и движение пленки у гелия II происходят быстро в силу его сверхтекучести. Скорость ползущей пленки достигает десятков сантиметров в секунду.

Мы говорили выше о вязкости гелия, измеренной по скорости протекания жидкости по тонкой щели. Но вязкость жидкости можно измерять и другим способом. Если подвешенный в жидкости диск (или цилиндр) совершает крутильные колебания вокруг своей оси, то мерой вязкости служит испытываемое диском трение, приводящее к торможению его колебаний. Оказывается, что при таких измерениях гелий II обнаруживает хотя и небольшую, но отнюдь не равную нулю вязкость (порядка  $10^{-5}$  пуаз).

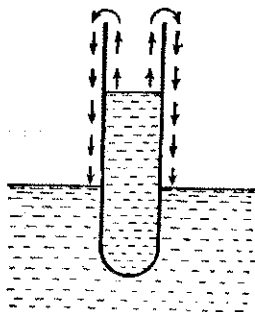


Рис. 6.

Теория, объясняющая эти парадоксальные свойства жидкого гелия (она была дана Л. Д. Ландау) не может быть изложена здесь, до изложения основ квантовой механики. Мы опишем, однако, ту физическую картину, к которой приводит эта теория.

Обычно представляется само собой разумеющимся, что для описания движения жидкости вполне достаточно указать ее скорость в каждом месте потока. Но уже это положение оказывается несправедливым для движения той квантовой жидкости, которой является гелий II.

Оказывается, что гелий II может совершать два движения одновременно, так что для описания его течения необходимо указать в каждой точке потока значения не одной, а сразу двух скоростей. Для наглядности представим себе, что гелий II является смесью двух жидкостей, двух компонент, которые могут двигаться независимо «друг через друга», не испытывая при этом никакого взаимного трения. Но в действительности все же жидкость всего одна, и необхо-

димо подчеркнуть, что эта «двухжидкостная» модель гелия II является не более как удобным способом описания происходящих в нем явлений. Как и всякое описание квантовых явлений в классических терминах, оно не вполне адекватно, — естественная ситуация, если вспомнить, что наши наглядные представления являются отражением того, с чем мы сталкиваемся в обыденной жизни, между тем как квантовые явления проявляются обычно лишь в недоступном нашему непосредственному восприятию микромире.

Каждое из двух одновременно происходящих в жидком гелии движений связано с перемещением определенной массы жидкости. В этом смысле можно говорить о плотностях обеих «компонент» гелия II, хотя снова надо подчеркнуть, что такая терминология ни в коем случае не означает реального разделения атомов вещества на две категории. Каждое из двух движений является коллективным свойством большого числа одних и тех же атомов жидкости.

Оба движения совершенно различны по своим свойствам. Одно из них происходит так, как если бы соответствующая «компонента» жидкости не обладала никакой вязкостью; эта компонента называется *сверхтекучей*. Другая же компонента, называемая *нормальной*, движется как обычная вязкая жидкость.

Этим не исчерпывается различие между двумя видами движения в гелии II. Важнейшее различие заключается также в том, что нормальная компонента переносит при своем движении тепло; сверхтекучее же движение вообще не сопровождается каким бы то ни было переносом теплоты. В известном смысле можно сказать, что нормальная компонента — это и есть само тепло, которое становится в жидком гелии самостоятельным, отрываясь от общей массы жидкости и как бы приобретая способность перемещаться относительно некоторого «фона», находящегося при абсолютном нуле температуры. Эта картина радикально отличается от обычного, классического, представления о тепле как о хаотическом движении атомов, неотделимом от всей массы вещества.

Эти представления сразу позволяют объяснить основные результаты описанных экспериментов. Прежде всего устраняется противоречие между измерениями вязкости жидкости по трению, испытываемому вращающимся диском, и по

протеканию жидкости через щель. В первом случае диск торозится потому, что, вращаясь в жидком гелии, он испытывает трение о его «нормальную» часть, и по существу измеряется вязкость именно этой компоненты. Во втором же случае через щель протекает сверхтекучая часть гелия, а обладающая вязкостью нормальная компонента задерживается щелью, «просачиваясь» через нее весьма медленно; таким образом, в этом опыте обнаруживается отсутствие вязкости у сверхтекучей компоненты.

Но поскольку сверхтекучее движение не переносит тепла, то при вытекании гелия через щель как бы отфильтровывается жидкость без тепла, а тепло остается в сосуде. В идеальном предельном случае достаточно тонкой щели вытекающая жидкость должна была бы находиться при абсолютном нуле. В реальном же опыте она имеет хотя и не равную нулю, но более низкую, чем в сосуде, температуру. Так, при продавливании гелия II через пористый фильтр удается достичь понижения температуры гелия на  $0,3\text{--}0,4^\circ$ ; при температурах, составляющих всего  $1\text{--}2^\circ\text{ K}$ , это — большая величина.

Столь же естественно объясняется огромная скорость теплопередачи в гелии II. Вместо медленного процесса молекулярного переноса энергии в обычной теплопроводности здесь мы имеем дело с быстрым процессом переноса тепла потоком нормальной компоненты жидкости. Связь процесса теплопередачи в гелии II с возникновением движения в нем наглядно демонстрируется опытом, идея которого состоит в следующем. Перед отверстием сосудика, наполненного жидким гелием (и погруженного в жидкий гелий), устанавливается легкое крылышко (рис. 7). При нагревании гелия в сосудике крылышко отклоняется. Это явление объясняется тем, что тепло выходит из сосудика в виде струи вязкой нормальной компоненты, которая и отклоняет стоящее перед отверстием крылышко. Навстречу же этой струе втекает поток сверхтекучей компоненты, так что реальное количество жидкости в сосудике не меняется, он остается полным. Не обладая вязкостью, сверхтекучая компонента не сдвигает обтекаемое ею крылышко.

Наличие двух «компонент» гелия II непосредственно выявляется в опыте, идея которого заключается в том, что при вращении цилиндрического сосуда с жидким гелием

должна увлекаться лишь часть его массы — его «нормальная» часть, испытывающая трение о поверхность стенок; «сверхтекучая» же часть должна оставаться в покое (в реальном опыте вращение сосуда заменяется крутильными колебаниями стопки большого числа тонких дисков, чем увеличивается площадь поверхности, увлекающей с собой жидкость).

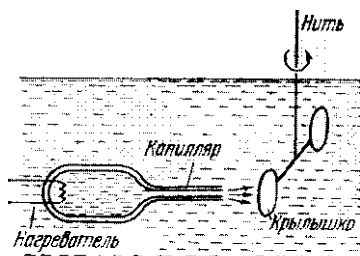


Рис. 7.

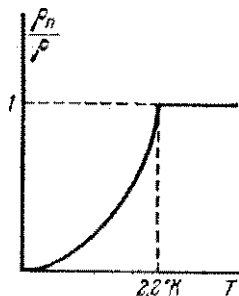


Рис. 8.

При температурах выше точки перехода (гелий I) жидкость целиком находится в нормальном состоянии и целиком увлекается вращающимися стенками. В точке перехода впервые возникает качественно новое свойство жидкости — впервые появляется сверхтекучая компонента; в этом состоит природа фазового перехода второго рода в жидком гелии. По мере дальнейшего понижения температуры доля сверхтекучей компоненты становится все больше, и при абсолютном нуле жидкость должна стать целиком сверхтекучей. На рис. 8 изображен вид температурной зависимости отношения плотности  $\rho_n$  нормальной компоненты жидкого гелия к полной плотности жидкости  $\rho$  (сумма плотностей нормальной  $\rho_n$  и сверхтекучей  $\rho_s$  компонент, разумеется, всегда равна полной плотности  $\rho$ ).

Наконец, остановимся еще на одном явлении в жидком гелии, связанном с распространением в нем звуковых волн. Как известно, звуковые волны в обычной жидкости представляют собой распространяющийся вдоль жидкости процесс периодических сжатий и разрежений. Каждая частица жидкости совершает при этом колебательное движение, двигаясь с периодически меняющейся скоростью около среднего

положения равновесия. Но в гелии II могут происходить одновременно два различных движения с различными скоростями. В связи с этим возникают две существенно различные возможности для движения в звуковой волне. Если обе компоненты жидкости совершают колебательное движение в одном и том же направлении, двигаясь как бы вместе, то мы будем иметь звуковую волну того же характера, что и в обычной жидкости.

Но обе компоненты могут совершать колебания и во взаимно противоположных направлениях, двигаясь навстречу «друг сквозь друга», так что количества массы, переносимой в том и другом направлениях, почти взаимно компенсируются. В такой волне — о ней говорят как о волне *второго звука* — почти не будет происходить сжатий и разрежений жидкости как таковой. Но зато в жидкости будут происходить периодические колебания температуры, поскольку взаимные колебания нормальной и сверхтекучей компонент, по существу, представляют собой колебания тепла относительно «сверхтекучего фона». Таким образом, волна второго звука представляет собой как бы «тепловую волну»; естественно поэтому, что для создания такой волны надо пользоваться источником в виде нагревателя с периодически меняющейся температурой.

Мы говорили здесь все время просто о жидком гелии. Необходимо уточнить, что все сказанное относится к одному из изотопов гелия — обычному изотопу  $\text{He}^4$ . Наряду с ним существует и другой, редкий изотоп —  $\text{He}^3$ . Методами ядерной физики оказывается возможным получить этот изотоп в количествах, достаточных для его сжижения и экспериментирования с ним. Это тоже «квантовая жидкость», но жидкость с совершенно иными свойствами (и, в частности, не сверхтекучая). Хотя химически оба изотопа гелия совершенно тождественны, но между ними имеется чрезвычайно важное отличие, связанное с тем, что ядра атомов  $\text{He}^4$  состоят из четного, а ядра  $\text{He}^3$  — из нечетного числа частиц (протонов и нейтронов). Это отличие и приводит к тому, что квантовые свойства обоих веществ совершенно различны, и с этим же связано и различие в физических свойствах соответствующих жидкостей.

# ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Абсолютная (термодинамическая) шкала температур 159, 161  
Абсолютный нуль 161  
Агрегатные состояния вещества 166  
Адсорбент 300  
Адсорбция 300 и д.  
Азеотропная смесь 264  
Аллотропия 238  
Анионы 283  
Атомный вес 115  
Атомы 115 и д.  
—, химическая насыщенность 124
- Биеция 112
- Весы крутильные 326  
Вечный двигатель второго рода 207  
— — первого рода 207  
Взаимодействие ван-дер-ваальсово 124  
— гравитационное 66 и д.  
— электрическое 53 и д.  
Водородный показатель 287  
Волна тепловая 352  
Второй звук 394  
Вязкость (внутреннее трение) 367 и д.  
— газов и жидкостей 369 и д.  
— динамическая 370  
— кинематическая 368, 370
- Гели 315  
Гидродинамическое подобие 375 и д.  
Гирскоп 90
- Давление 163  
— критическое 226  
— осмотическое 257  
— парциальное 172  
— поверхностное 307  
— приведенное 233  
Движение броуновское 158  
— в однородном поле 28 и д.  
— — центральном поле 50 и д.  
— инфинитное 38  
— кеплерово 73  
— одномерное 37  
— реактивное 16  
— свободное 9  
— твердого тела 77 и д.  
— тепловое 158  
— финитное 38  
Дейтерий 121  
Дейтрон 121  
Деформации 316 и д.  
— кручения 325  
— однородные 320  
— пластические 328, 335 и д.  
— растяжения 316, 322  
— сдвига 323  
— сжатия 317, 320, 323  
— упругие 328  
Дислокация винтовая 332  
— краевая 331  
Дисперсная среда 313  
Диссипация энергии 104  
Диффузия 342 и д.  
— в газах 355 и д.  
— — твердых телах 364 и д.  
Длина свободного пробега 353  
Дросселирование 201

- Закалка металлов 240  
 Закон Авогадро 171  
 — Бойля — Мариотта 171  
 — возрастания энтропии 213  
 — Гей-Люссака 171  
 — Генри 252  
 — Гука 318  
 — Дальтона 172, 258  
 — действующих масс 278  
 — Диолонга и Пти 193  
 — инерции (первый закон Ньютона) 10  
 — Кеплера второй 51  
 — — первый 74  
 — — третий 73  
 — Кулона 53  
 — моментов 87  
 — Ньютона второй 22  
 — — первый 10  
 — — третий (закон равенства действия и противодействия) 24  
 — Паскаля 316  
 — Рауля 260  
 — рациональности граней кристалла 156  
 — соответственных состояний 234  
 — сопротивления Ньютона 383  
 — сохранения заряда 57  
 — — импульса 15  
 — — массы 17  
 — — момента 47  
 — — энергии 33, 82  
 — термодинамики второй 207, 213  
 — — первый 184, 207  
 — тяготения Ньютона 67  
 Заряд электрический 53  
 — элементарный 116  
 Золи 314  
 Идеальный газ 169 и д.  
 — — во внешнем поле 173 и д.  
 Изобара 165  
 Изомерия зеркальная 130  
 Изотерма 165, 198, 230, 301  
 Изотопы 120  
 Изохора 165  
 Импульс системы 15  
 Ион 118  
 Испарение 222 и д.  
 Камера Вильсона 312  
 Капиллярное поднятие жидкости 309  
 Капиллярность 297 и д.  
 Катализ 291  
 Катионы 233  
 Кипение 224  
 Коагуляция 315  
 Колебания 97 и д.  
 —, векторная диаграмма 107  
 —, время жизни 105  
 — вынужденные 107  
 — гармонические 97  
 — —, амплитуда и фаза 98  
 — — малые 99  
 — —, период и частота 97, 98  
 — — собственные 100  
 — затухающие 104 и д.  
 — — аperiodические 106  
 — —, логарифмический декремент затухания 106  
 — крутильные 104  
 — нулевые атомов 163  
 Количество тепла 183  
 Коллоиды 315  
 Конвекция 344  
 Конденсация 225  
 — капиллярная 310  
 — обратная 265, 266  
 Конденсированные тела 190 и д.  
 Константа диссоциации 285  
 — капиллярная 309  
 — химического равновесия 278  
 Концентрация поверхностная 300  
 — растворов 250  
 Коэффициент вязкости 368  
 — диффузии 343, 356  
 — жесткости 99  
 — затухания колебаний 105  
 — поверхностного натяжения 298  
 — полезного действия тепловой машины 209  
 — Пуассона 318  
 — самодиффузии 357  
 — сжимаемости 190  
 — теплового расширения 191  
 — теплопроводности 344  
 — термодиффузии 362  
 — трения 339  
 — — покоя 340

- Криоскопический метод 261  
 Кристаллическая решетка 131 и д.  
 — Браве 132  
 —, основные периоды 132  
 —, трансляции 132  
 —, узлы 131  
 — химических соединений 151 и д.  
 — элементов 146 и д.  
 Кристаллические классы 144 и д.  
 — модификации 237 и д.  
 — плоскости 153 и д.  
 — системы 135 и д.  
 Кристаллы 131 и д.  
 —, дефекты 331  
 — жидкие 247  
 —, упорядоченность 246  
 Масса приведенная 52  
 Маятник математический 101  
 — физический 102  
 — Фуко 10, 96  
 Меншк 305  
 Множитель активационный 289  
 — больцмановский 178  
 Модуль всестороннего сжатия 322  
 — сдвига 324  
 — Юнга 318  
 Молекулы 122 и д.  
 —, симметрия 126  
 Молекулярные пучки 180  
 Момент импульса 46, 84  
 — инерции 80  
 — силы 48  
 Мощность 35  
 Напряжения скалывающие 324  
 — упругие 316  
 Напряженность поля гравитационного 69  
 — электрического 55  
 Нейтрон 119  
 Объем критический 226  
 — приведенный 233  
 Оси симметрии 126  
 Осмос 257  
 Ось винтовая 142  
 — зеркально-поворотная 127  
 Отжиг металлов 365  
 Отпуск металлов 240  
 Пар насыщенный 222  
 — —, упругость 222  
 Пара сил 89  
 Параметрический резонанс 112  
 Перегрев жидкости 225, 232, 238  
 Переохлаждение (пересыщение) пара 225, 232, 238, 311  
 Плечо импульса 47  
 Плоскости кристаллические 143 и д.  
 — симметрии 126  
 — скольжения 335  
 Плоскость зеркального скольжения 142  
 Подвижность 360  
 Поле гравитационное 66 и д.  
 — силовое 28  
 — — однородное и постоянное 28  
 — — центральное 50  
 — электрическое 51 и д.  
 — — заряженного шара 63  
 — — заряженной плоскости 65  
 — — заряженной прямой линией 64  
 — —, свойство суперпозиции 56  
 Полнормфизм 238  
 Постоянная Больцмана 160  
 — газовая 171  
 — гравитационная 67  
 — кристаллической решетки 138  
 — Фарадея 116  
 Потенциал ионизационный 118  
 — электрического поля 59  
 Потенциальная яма 40  
 Потенциальный барьер 40  
 Поток диффузионный 342  
 — стационарный, жидкости и газа 201 и д.  
 — электрического поля 60 и д.  
 Правило рычага 218  
 — сложения скоростей 13  
 — фаз 272  
 Прецессия 90  
 Принцип Ле Шателье 186  
 — относительности движения 11  
 — эквивалентности 71  
 Произведение растворимости 284  
 Пространственные группы 141 и д.  
 Протон 116  
 Процесс адиабатический 195 и д.  
 — Джоуля — Томсона 199



Процесс изотермический 165  
 — расширения газа в пустоту 195  
 — стационарный 199  
 Процессы кинетические 342  
 — круговые 182  
 — необратимые 205  
 — —, вероятность 211  
 — обратимые 205  
 — тепловые 198 и д.  
 Работа 30 и д.  
 Равновесие неустойчивое 39  
 — тепловое 158, 165  
 — устойчивое 39  
 — химическое 275 и д.  
 Размерность физических величин 24 и д.  
 Разреженные газы 384 и д.  
 Распределение Максвелла 175 и д.  
 Растворимость 251  
 Растворы 250 и д.  
 — коллоидные 314, 315  
 — насыщенные 251  
 — разбавленные 252  
 — твердые 255 и д.  
 — —, тип внедрения 256  
 — —, — замещения 255  
 Реакции химические 273 и д.  
 — — бимолекулярные 292  
 — — мономолекулярные 292  
 — — тримолекулярные 293  
 — — цепные 294  
 Рекристаллизация 239, 337  
 Самодиффузия 357  
 Сверхтекучесть гелия 388 и д.  
 Сжимаемость 232  
 Сила 21  
 — восстанавливающая 99  
 — инерции 93 и д.  
 — Кориолиса 94  
 — равнодействующая 88  
 — центробежная 94  
 Силы капиллярные 307 и д.  
 Система единиц физическая 27  
 — — электростатическая 54  
 — замкнутая 14  
 — отсчета 9  
 — — инерциальная 10, 11  
 — — лабораторная 44  
 — центра инерции 19

Скорость 12  
 — дрейфовая 360  
 — космическая вторая 75  
 — — первая 73  
 — секторная 51  
 — тепловая 161  
 — угловая 78  
 Смачивание 305  
 Смеси жидкостей 253 и д., 314, 315  
 Соотношение Эйнштейна 361  
 Статистический вес состояния 213  
 Столкновения 41 и д.  
 — лобовые  
 — неупругие  
 — упругие  
 Сублимация (возгонка) 236  
 Суспензия 314  
 Температура 158 и д.  
 — абсолютного нуля 161  
 — кипения 218  
 — критическая 226  
 — — смешения 254  
 — плавления 218  
 — приведенная 233  
 Температуропроводность 345  
 Теорема Гаусса 61  
 — Нернста 193  
 Тепловая функция (теплосодержание, энтальпия) 186  
 Теплоемкость 185  
 — газов 187  
 — — молярная 187  
 — при постоянном давлении 185  
 — — — объеме 185  
 Теплопроводность 344 и д.  
 — в газах 355 и д.  
 Теплосопротивление 346 и д.  
 Термический анализ 269  
 Термодиффузия 361 и д.  
 Течение ламинарное 377  
 — турбулентное 379  
 Точка инверсии 201  
 — критическая 226  
 — — смешения 254  
 — материальная 12  
 — тройная 235 и д.  
 — эвтектическая 268  
 Трение 104, 339  
 — покоя 340

- Угол краевой 304
- сдвига 324
- Уравнение адиабатического процесса 196
- адиабаты Пуассона 198
- Бернулли 203
- Ван-дер-Ваальса 229
- движения вращающегося тела 86
- — материальной точки 22
- состояния 167
- — идеального газа 170
- Ускорение 19
- силы тяжести 70
- угловое 86
- Фаза вещества 215 и д.
- — дисперсная 313
- Фазовая диаграмма 216, 235
- — воды 238
- — гелия 237
- — серы 238
- — углерода 240
- Фазовые переходы второго рода 241
- — первого рода 215 и д., 242
- —, теплота 219
- Формула барометрическая 174
- Больцмана 174
- Вант Гоффа 258
- Клапейрона — Клаузиуса 221
- Пуазейля 374
- распределения Максвелла 178
- Стокса 377
- Торичелли 204
- Фракционированная перегонка 265
- Центр инерции системы 17
- симметрии 127
- тяжести 89
- Центры активные реакции 295
- конденсации 225, 312
- парообразования 225
- Цикл Карно 209
- Число Авогадро 115
- Ломмонта 171
- массовое 119
- Рейнольдса 376
- Шкала температур Кельвина 161
- — Цельсия 161
- Эквипотенциальные поверхности 60
- Электрические силовые линии 57
- Электролитическая диссоциация 283
- —, степень 285
- Электролиты 283
- Электрон 116
- Эмульсия 314
- Энантиоморфизм 143
- Энергия активации 289
- внутренняя 36
- кинетическая 33, 80, 81
- поверхностная 297
- полная 34, 100
- потенциальная 31, 68, 100
- связи 122
- упругая 319
- центробежная 94
- Энтальпия 186
- Энтропия 213
- Эффект Кнудсена 388
- Эффективное сечение 354
- Эффузия 387
- Явления переноса 367