

5. Аморфное и жидкое состояние вещества

5.1. Поверхностное натяжение жидкостей

Свободная поверхностная энергия. Жидкое и конденсированное состояние возникает в случае, когда потенциальная энергия притяжения молекул превосходит по абсолютному значению их кинетическую энергию. Силы притяжения между молекулами в жидкости значительны и обеспечивают удержание молекул в объёме жидкости. Таким образом, у жидкости есть поверхность, которая ограничивает её объём. Площадь поверхности, ограничивающей данный объём, зависит от формы. Из геометрии известно, что при заданном объёме минимальной площадью поверхности обладает шар.

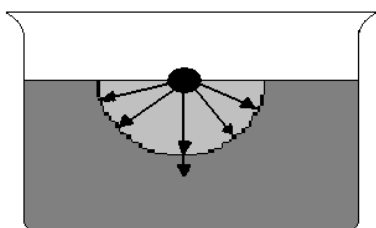


Рис. 5.1

На частицы, находящиеся в тонком слое вблизи поверхности жидкости, действуют со стороны других молекул жидкости силы, равнодействующая которых направлена внутрь жидкости, нормально к её поверхности (рис. 5.1). При увеличении поверхности жидкости некоторое число молекул из объёма жидкости должно быть поднято в поверхностный слой. Для этого необходимо затратить работу, причём если процесс образования поверхности происходит изотермически, то потенциальная поверхностная энергия равна с обратным знаком энергии, затраченной на образование этой поверхности. С другой стороны, при изотермических процессах роль потенциальной энергии играет свободная энергия F , для которой справедливо соотношение

$$dF = -dA, \quad (5.1)$$

где dA – работа, связанная с возникновением свободной энергии dF .

В результате однородности поверхности очевидно, что свободная поверхностная энергия пропорциональна площади поверхности. Поэтому на основании сказанного выше с учётом (5.1) можно написать

$$F = \sigma S, \quad (5.2)$$

где σ – удельная плотность свободной энергии поверхности.

Поверхностное натяжение. Так же как в механике, система стремится достигнуть состояния с наименьшей потенциальной энергией, и лишь это состояние является устойчивым; в термодинамике система в изотермических условиях стремится достигнуть состояния с наименьшей свободной энергией. Поэтому поверхность жидкости стремится сократиться. Благодаря этому вдоль поверхности действуют силы, называемые силами поверхностного натяжения.

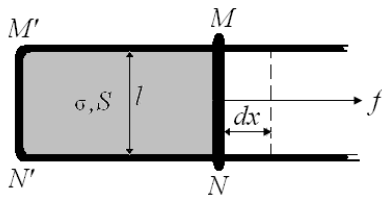


Рис. 5.2

Пусть на вынутой из мыльного раствора проволочной рамке образуется мыльная плёнка (рис. 5.2.). Если одна из проволок MN без сильного трения может скользить вдоль проволок MM' и NN' , то силы поверхностного натяжения увлекают её по направлению к $M'N'$ и площадь плёнки сокращается.

Для того чтобы увеличить площадь плёнки, надо приложить к проволоке MN некоторую силу f . При смещении проволоки на dx совершается работа $dA=f dx$, а площадь мыльной плёнки при этом изменяется на $ds=l dx$. Поэтому (5.2) с учётом (5.1) принимает вид

$$dF = 2\sigma dS = -f dx = -\frac{f dS}{l}, \quad (5.3)$$

где множитель 2 учитывает, что у плёнки две поверхности; $f/(2l)$ – сила, отнесённая к длине MN каждой из поверхностей плёнки и действующая в направлении мыльной плёнки. Численно эта сила равна плотности поверхностной свободной энергии, поскольку $1 \text{ Дж/м}^2 = 1 \text{ Н/м}$. Поэтому σ называется поверхностным натяжением. Оно зависит от свойств жидкости и варьируется в широких пределах. Например, у эфира и ацетона оно равно соответственно $1,71 \cdot 10^{-2} \text{ Н/м}$ и $2,33 \cdot 10^{-2} \text{ Н/м}$, а у ртути $=0,465 \text{ Н/м}$.

Капиллярные явления. При взаимодействии со стенкой сосуда силы поверхностного натяжения стремятся либо поднять уровень жидкости

(рис. 5.3, а), либо опустить его

(рис. 5.3, б). Если стенки сосуда смачиваются, то жидкость в нём подни-

мается (рис. 5.4, а), если не смачива-

ются – опускается (рис. 5.4, б). Дав-

ление столба жидкости в трубке, под-

нятой на высоту h , компенсируется

давлением, создаваемым поверхност-

ным натяжением искривлённой по-

верхности и направленным вверх. В

случае, если поверхность жидкости

сферическая, как показано на рис. 5.4 а, сила давления поверхностного слоя,

действующая на жидкость, направлена вертикально вниз и равна по модулю

$F = 2\pi r\sigma$. Для нахождения добавочного давления, которое создает искрив-

ленная поверхность эту силу нужно разделить на площадь поперечного сече-

ния трубки ($S = \pi r^2$). Полученное выражение $p = 2\sigma/r$ носит название -

формула Лапласа, а давление, создающееся искривленной поверхностью, –

лапласовым давлением. С учётом формулы для давления, которое создаёт ис-

кривлённая поверхность, имеем

$$\rho gh = 2\sigma / R = 2\sigma \cos\theta / r, \quad (5.4)$$

где ρ – плотность жидкости; R – радиус кривизны поверхности жидкости; r – радиус трубки.

Аналогично вычисляется и глубина, на которую опускается уровень

(рис. 5.4, б), когда жидкость несмачивающая. Высота её подъёма увеличива-

ется с уменьшением радиуса трубки и велика у достаточно узких трубок, на-

зываемых капиллярами (по аналогии с очень узкими сосудами у растений и животных). Поэтому явления, обусловленные взаимодействием поверхност-

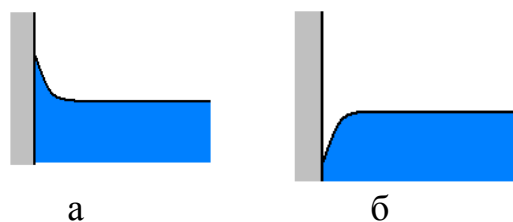


Рис 5.3

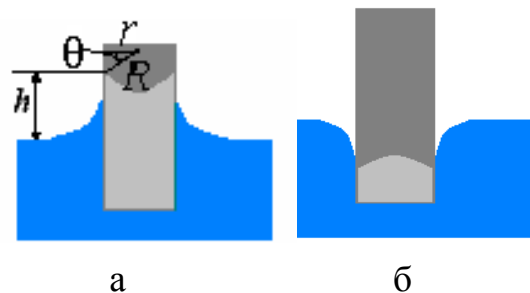


Рис. 5.4

ного натяжения жидкости со стенками трубок, получили название капиллярных.

5.2. Структура жидкостей. Жидкие кристаллы

С помощью парной функции распределения характеризуются ближний и дальний порядки и вычисляется потенциальная энергия взаимодействия молекул. Обсуждается зависимость свойств жидкости от строения молекул. Описываются основные свойства и применение жидких кристаллов.

Парная функция распределения. В газах молекулы совершенно хаотично распределены по пространству. Газ может считаться примером бесструктурной системы. Противоположный пример дают твердые тела, атомы которых располагаются в строго определенных местах пространства, называемых узлами кристаллической решетки. Ясно, что кристаллические

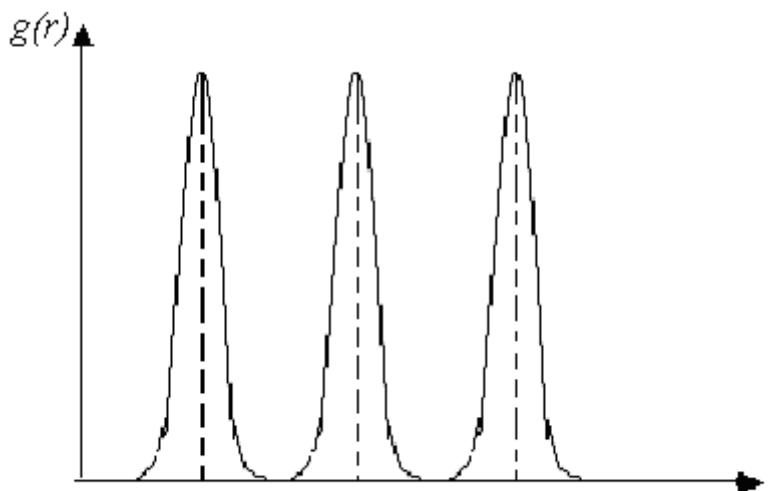


Рис. 5.5. $U \sim r^2 g(r)$

твердые тела имеют четко определенную внутреннюю структуру. Спрашивается: как обстоит дело с жидкостями?

Первоначально считалось, что жидкости по своей структуре уподобляются газу, т.

е. являются бесструктурными образованиями. При таком подходе жидкость в структурном смысле считалась просто достаточно плотным газом. Однако эксперименты показали, что это не так. Существование этих экспериментов состоит в следующем. Если твердое кристаллическое тело облучать рентгеновским излучением, то картина рассеянных твердым телом лучей не является беспорядочной. Она настолько упорядочена, что из ее анализа можно сделать выводы о строении кристаллической решетки твердого тела, т. е. кар-

тина рассеянного рентгеновского излучения отражает структуру кристаллической решетки твердого тела.

При прохождении рентгеновского излучения через газ никаких признаков регулярности в рассеянном излучении обнаружить не удастся. Отсюда делаются заключения, что газ является бесструктурным образованием. Однако при прохождении через жидкость образуется рассеянное рентгеновское излучение, которое не так упорядочено, как в случае твердых тел, но и не так беспорядочно, как в случае газов. Поэтому можно сказать, что жидкости обладают некоторой структурой, которая не так сильно выражена, как у твердых тел, но отличается от структуры газов. По внутренней структуре жидкости занимают промежуточное место между газами и твердыми телами. При рассмотрении ряда вопросов оказалось удобнее представлять жидкость как в некотором смысле разупорядоченное твердое тело. Например, в одном из таких подходов жидкость рассматривается как кристалл, в котором часть ячеек не заполнена.

Количественной характеристикой упорядоченности структуры может служить парная функция распределения $g(r)$, которая определяется следующим образом. Пусть некоторый гипотетический наблюдатель находится в месте положения некоторой молекулы и наблюдает среднюю плотность других молекул в различных малых областях пространства, характеризуемых радиус-вектором r . Распределение этой плотности характеризуется функцией $g(r)$. В случае кристаллической решетки твердого тела плотность отлична от нуля лишь вблизи узлов кристаллической решетки.

Например, если выбрать некоторое направление, проходящее через узлы решетки кристалла, то функция распределения $g(r)$ вдоль этого направления имеет вид, показанный на рис. 5.5. Пики соответствуют узлам решетки, а форма кривых в окрестности пиков является гауссовской, поскольку атом не покоится точно в узле решетки, а движется в окрестности этого узла. Ясно, что для кристалла $g(r)$ зависит не только от абсолютного значения вектора r , но и от его направления. В некотором другом направлении пики нахо-

дятся на других расстояниях друг от друга и от начальной точки. У идеального газа распределение молекул одинаково по всем направлениям и на всех расстояниях от начальной точки, т. е. для газа $g(r) = const$. Как показывают экспериментальные исследования и теоретические соображения, у жидкости парная функция распределения изотропна, но зависит от расстояния (рис. 5.6). Плотность $g(r)$ колеблется вокруг средней плотности и на достаточно больших расстояниях становится равной средней плотности. Это показывает, что молекулы в жидкости распределены не столь беспорядочно, как в газе, хотя и не столь упорядоченнее, как в твердом теле.

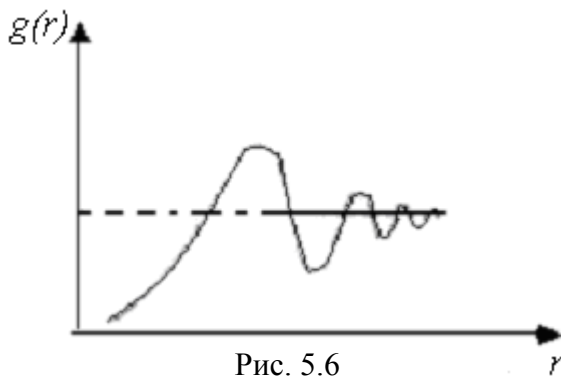


Рис. 5.6

Когда мы говорили о средней плотности, то имели в виду усреднение по времени. Ясно, что это определение можно переформулировать на основе эргодической гипотезы о средних по ансамблю. Зафиксируем положение всех молекул в не-

который момент времени и рассмотрим всевозможные пары молекул. Прочитаем общее число пар молекул, расстояние между которыми заключено между r и $r + dr$ при различных значениях r , и разделим это на общее число пар и dr . Это относительное число пар молекул при различных значениях r в некотором масштабе и будет давать парную функцию распределения $g(r)$. Следовательно, различные расстояния между молекулами в жидкости не равновероятны. Это утверждение и есть количественная формулировка представления о том, что жидкость имеет внутреннюю структуру, причем имеется в виду упорядочение в ближнем порядке.

Необходимость существования некоторой структуры в жидкости может быть понята из такой грубой аналогии. Если в шкафу на большой полке необходимо поставить небольшое число банок, то нет необходимости заботиться о том, как их расположить друг относительно друга, чтобы они все поместились на полке. Если же число банок велико, так что они

с трудом помещаются на полке, то дело обстоит по-другому. Кое-как поставить банки не удастся, а приходится расставлять их определенным способом, обеспечивающим максимальную экономию места. Расставляемые таким образом банки образуют определенную структуру. Хотя, конечно, распределение молекул в жидкости — это не расстановка банок на полке, все же удается из чисто геометрических соображений о возможных взаимных расположениях молекул друг относительно друга в жидкости получить для $n(r)$ кривые, аналогичные изображенным на рис. 5.6.

Вычисление потенциальной энергии. Важность парной функции распределения состоит в том, что с ее помощью можно рассчитать потенциальную энергию взаимодействия, если известна потенциальная энергия взаимодействия $U(r)$. Число пар молекул, между которыми расстояние равно r , пропорционально $r^2 g(r)$, а следовательно, потенциальная энергия взаимодействия пропорциональна интегралу

$$\int_0^{\infty} r^2 g(r) U(r) dr . \quad (5.5)$$

Если $g(r)$ и $U(r)$ известны как функции плотности и температуры, то можно определить все равновесные свойства жидкости.

Зависимость свойств жидкости от строения молекул. Поскольку в жидкости молекулы находятся близко друг к другу, их внутреннее строение и свойства оказывают существенное влияние на свойства жидкости. Например, наличие постоянных дипольных моментов у молекул и их взаимодействие приводят к неравноценности различных взаимных ориентаций молекул. На взаимное движение молекул оказывает существенное влияние их форма. Ясно, например, что длинные молекулы меняют относительные положения по-другому, чем шарообразные, и т. д. Это еще более осложняет описание жидкого состояния.

Жидкие кристаллы. Таким образом, жидкость имеет определенную структуру, хотя и не так ярко выраженную, как кристаллическая структура твердого тела. Однако имеется много случаев, когда жидкость

имеет еще более ярко выраженную структуру, чем просто наличие структуры ближнего порядка. Оказывается, для многих веществ, особенно для органических материалов, вообще нельзя говорить о переходе из твердого состояния в жидкое как об одном переходе. У них переход из твердого состояния в жидкое состоит из последовательности переходов, при каждом из которых изменяются состояние и строение вещества, и нельзя сказать, что оно находится либо в жидком, либо в твердом состоянии. Механические свойства и структура веществ в этих промежуточных состояниях являются промежуточными между жидким и кристаллическим состояниями. Вещество в таких промежуточных состояниях называется жидким кристаллом.

Виды жидких кристаллов. Особенностью жидкостей является отсутствие какого-либо пространственного упорядочения и изотропия их свойств. Наиболее существенной чертой кристаллической структуры твердых тел является наличие трехмерного упорядочения. Жидкие кристаллы проявляют упорядоченность, которая является промежуточной между упорядоченностью жидкости и твердых тел, приводящей к соответствующей анизотропии их свойств. В соответствии с этим жидкие кристаллы делятся на две группы. Первая группа жидких кристаллов, называемых смектиками, характеризуется одномерной пространственной упорядоченностью. Жидкость представляется состоящей из параллельных жидких слоев, регулярно следующих друг за другом и отличающихся друг от друга упорядоченностью структуры. Вторая группа жидких кристаллов, называемых нематиками, не имеет пространственной упорядоченности, а характеризуется ориентационной упорядоченностью их молекул. Молекулы неметаллов сильно вытянуты, и ориентационная упорядоченность возникает из-за преимущественной ориентации этих длинных молекул. У смектиков молекулы также сильно вытянуты. Поэтому можно сказать, что особенностью жидких кристаллов с молекулярной точки зрения является вытянутая структура их молекул,

приводящая к анизотропии свойств.

Смектики. Смектики делятся на три типа. Обозначим их А, В, С. У смектиков типов А и С слои жидкости ведут себя как двумерная жидкость, центры масс молекул которой в слое описываются бинарной функцией распределения. У смектиков типа В слои жидкости по своим свойствам ближе к двумерному твердому телу. В пределах слоев имеются периодичность и жесткость, характерные для твердого тела. Благодаря этому, в частности, наблюдается дифракция рентгеновских лучей на твердотельной упорядоченности внутри каждого слоя. В отличие от смектиков типов А и С, у которых слои, как правило, искривлены, слои смектиков типа В являются плоскими. Толщина слоев смектика типа А близка к длине молекул, направленных



Рис. 5.7



Рис. 5.8

в среднем перпендикулярно поверхности раздела между слоями (рис. 5.7). Локальные свойства системы слоев аксиально-симметричны относительно оси вращения, перпендикулярной поверхности раздела между слоями, причем оба направления вдоль перпендикуляра эквивалентны. Отсюда следует, что в оптическом отношении смектика типа А проявляют свойства одноосного кристалла.



Рис. 5.9



Рис. 5.10

Толщина слоев смектика типа С меньше длины молекул, и естественным является предположение, что молекулы у него направлены под углом к поверхности раздела (рис. 5.8). Благодаря этому локальные свойства не являются аксиально-симметричными относительно оси, перпендикулярной поверхности раздела. Смектики типа С обладают типичными свойствами двуосных кристаллов. Если длинные молекулы, образующие смектик С, оптически активны, причем правые и левые формы молекул присутствуют не в одинаковом количе-

стве, то его структура усложняется. В этом случае при переходе от слоя к слою направление наклона осей молекулы прецессирует вокруг перпендикуляра к поверхности раздела между слоями (рис. 5.9).

Кроме смектиков А, В и С существуют также смектики других типов (Н, D, E, ...), которые здесь не рассматриваются.

Нематики. Они не обладают пространственной упорядоченностью. Анизотропия их свойств возникает из-за ориентационной упорядоченности их длинных молекул (рис. 5.10), а дальний порядок в расположении центров масс молекул отсутствует, как это характерно для бинарной функции распределения жидкости. Выделенным направлением служит линия ориентации молекул нематика. Эта линия является осью симметрии свойств нематика, причем оба направления вдоль линии являются эквивалентными. Если молекулы обладают дипольным моментом, то ориентация диполей в обоих направлениях равновероятна: дипольные моменты одной половины молекул ориентированы в одном направлении, а у другой половины — в противоположном. Поэтому в оптическом отношении нематик является одноосным кристаллом, причем оптическая ось совпадает с выделенным направлением. Нематики встречаются лишь среди веществ, у которых правые и левые формы молекул совпадают. Если они различны, то присутствуют в одинаковом количестве (рацемическая система).

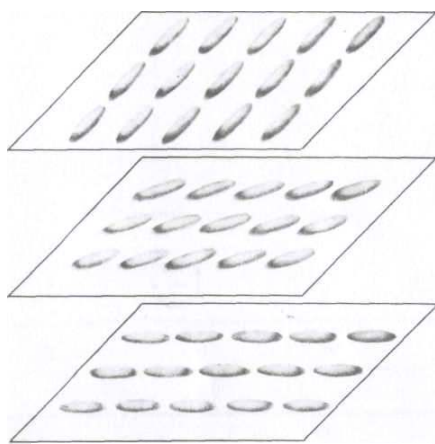


Рис. 5.11

Холестерики. Если в нематике создать избыток правых или левых молекул, то структура нематической фазы искажается, а именно появляется спиральное искажение. Оно наблюдается, в частности, у чистого эфира холестерина. Поэтому возникающая при этом спиральная фаза называется холестерической. Распределение центров масс молекул при этом, так же как и в нематической фазе, не обнаруживает дальнего порядка, а локальные свойства в каждой области характеризу-

ются направлением ориентации молекул в ней. Однако в отличие от нематиков при переходе от одной области к другой направление преимущественного ориентирования молекул изменяется, в результате чего возникает спиральная структура (рис. 5.11). Спирали могут быть как правого, так и левого вращения в зависимости от того, какие молекулы присутствуют в избытке. Ясно, что холестерики могут существовать лишь у веществ, правые и левые формы молекул которых различны и присутствуют в разных пропорциях (нерацемические системы).

Свойства и применение жидких кристаллов. Жидкие кристаллы обладают очень важными оптическими свойствами, которые обеспечили их многочисленное применение и большой интерес к их изучению. Как нематики, так и смектики типа А являются одноосными кристаллами, свойства которых легко и в широких пределах изменяются внешними воздействиями. Это открывает широкие возможности управления световыми потоками с помощью жидких кристаллов.

Холестерики вследствие спиральной периодичности их структуры проявляют дифракционные свойства в видимой части спектра. Поскольку шаг спирали изменяется под влиянием внешних воздействий, например температуры, то с помощью этих внешних воздействий также можно управлять световым потоком.

На свойства жидких кристаллов большое влияние оказывают электрические и магнитные поля. Изучение этих влияний является в настоящее время предметом интенсивных научных исследований, а получаемые результаты используются в практике. Широко известны цифровые указатели на жидких кристаллах, дисплеи. Разработан метод визуализации изображений в ультрафиолетовом излучении. Большими преимуществами жидкокристаллических пленок являются их сравнительная дешевизна и малая величина используемых мощностей и электрических напряжений.

5.3. Явления переноса в твердых телах

Обсуждается механизм диффузии и теплопроводности в твердых телах. Выясняется смысл энергии активации диффузии. Рассматривается внешняя теплопроводность.

Диффузия. В жидкостях и твердых телах также имеют место явления переноса, но механизм этих явлений отличается от механизма в газах. Это обусловлено тем, что, во-первых, в жидкостях и твердых телах теряет смысл представление о длине свободного пробега и, во-вторых, силы взаимодействия между молекулами очень велики и оказывают постоянное влияние на их движение.

В твердых телах наблюдается как самодиффузия, так и взаимодиффузия. Наиболее наглядно это демонстрируется фактом взаимопроникновения вещества двух тел, находившихся достаточно долгое время в тесном контакте друг с другом.

Самодиффузия осуществляется главным образом с помощью трех следующих механизмов. Если в узле кристаллической решетки имеется вакансия, то один из соседних атомов может совершить переход из своего узла в вакантный узел. Этот переход эквивалентен движению вакансии. Для того чтобы имел место процесс самодиффузии, обусловленный движением вакансий, необходимо, чтобы в решетке присутствовало неравномерное распределение вакансий, т. е. градиент плотности вакансий. При создании вакансий важную роль играют дислокации.

Для осуществления диффузии посредством движения вакансий необходимо одновременное наличие двух условий: существование вакансии и образование у одного из соседних атомов достаточно большой энергии колебаний, чтобы он смог покинуть свой узел. Если у атома в узле кристаллической решетки образовалась достаточно большая энергия колебаний, то он покидает свой узел. Если по соседству нет вакансии, то он располагается между узлами и затем движется в междоузлиях. Может произойти обмен атомами в соседних узлах решетки. Этот механизм диффузии не связан с движением

дефектов кристаллической решетки.

Диффузия в твердом теле описывается уравнением Фика, однако коэффициент диффузии D определяется другими факторами. Главную роль в диффузии играет движение вакансий. Обозначим: τ — среднее время «оседлой» жизни атома в узле решетки, $\langle d \rangle$ — смещение атома при перескоке. Ясно, что $\langle d \rangle$ примерно равно основным периодам кристаллической решетки. Средняя скорость движения атомов при перескоках $\langle v \rangle = \langle d \rangle / \langle \tau \rangle$. Атом может равновероятно сделать перескок $\langle d \rangle$ по шести независимым направлениям. Следовательно,

$$D = \langle v \rangle \langle d \rangle / 6 = (\langle d \rangle^2 / (6 \langle \tau \rangle)). \quad (5.6)$$

Для осуществления перескока необходимо, чтобы имелась вакансия и соседний атом имел достаточную энергию для совершения перескока в вакансию.

Обозначим ε_B энергию, при приобретении которой атом покидает обязательно свой узел, в результате чего образуется вакансия. В соответствии с распределением Гиббса вероятность образования вакансии равна

$$\mathcal{P}_B = A_B \exp[-\varepsilon_B / (kT)]. \quad (5.7)$$

С другой стороны, обозначая ε_{II} энергию, которую должен иметь атом, чтобы совершить перескок в имеющуюся вакансию, можно для вероятности перескока при наличии вакансии написать

$$\mathcal{P}_{II} (\text{перескок-вакансия}) = A_{II} \exp[-\varepsilon_{II} / (kT)]. \quad (5.8)$$

Отсюда для вероятности \mathcal{P} того, что одновременно будет иметься вакансия и совершится перескок в эту вакансию) можем написать

$$\mathcal{P} = \mathcal{P}_B \mathcal{P}_{II} (\text{перескок-вакансия}) = A \exp[-(\varepsilon_B + \varepsilon_{II}) / (kT)] = A \exp[-W / (kT)], \quad (5.9)$$

где $A = A_B A_{II}$ — постоянная; $W = \varepsilon_B + \varepsilon_{II}$ — энергия активации диффузии, оп-

ределяемая свойствами вещества.

Очевидно, что частота перескоков прямо пропорциональна вероятности перескока, т.е. $1/\langle \tau \rangle = \mathcal{P}$. Подставляя это выражение для $\langle \tau \rangle$ в формулу (4.1), находим

$$D = D_0 \exp[-W/(kT)], \quad (5.10)$$

где $D_0 = (1/6)(\langle d \rangle)^2 A$ — постоянная, определяемая свойствами вещества.

Коэффициент диффузии в твердых телах очень мал (неизмеримо меньше, чем для газов). Например, для золота он равен 10^{-35} м²/с, в то время как для кислорода в атмосфере он равен примерно 10^{-5} м²/с.

Теплопроводность. Она осуществляется не тем, что молекулы перемещаются в твердом теле, а посредством взаимодействия между молекулами, в результате которого их тепловое движение приобретает коллективный характер. В результате этого тепловое движение молекул в твердом теле описывается как идеальный газ фононов.

Для описания теплопроводности можно повторить рассуждения о процессах переноса в газах, имея в виду, что вместо движения молекул понимается движение фононов. Для потока теплоты получается формула

$$I_q = -\lambda \frac{dT}{dx},$$
 а для теплопроводности на основании формулы для коэффициента теплопроводности можно записать выражение

$$\lambda = \rho v_{зв} \langle l_\phi \rangle c_v / 3, \quad (5.11)$$

где $v_{зв}$ — скорость звука в твердом теле; $\langle l_\phi \rangle$ — средняя длина свободного пробега фононов, вычисление которой является не простой задачей. Оно показывает, что $\langle l_\phi \rangle = const / T$. Константа определяется свойствами вещества.

Теплопроводность твердых тел во много раз превосходит теплопроводность газов. В то время как теплопроводность газов при нормальных условиях имеет порядок 1 мВт/(м · К), значения теплопроводности твердых тел нередко имеют порядок 1 кВт/(м · К), т. е. в сотни тысяч и миллионы раз боль-

ше.

В металлах помимо решеточной теплопроводности необходимо учитывать также и теплопроводность за счет переноса теплоты свободными электронами. Для оценки ее роли необходимо принять во внимание свойства электронного газа.

При высокой температуре электронная теплопроводность очень существенна. Именно ею объясняется высокая теплопроводность металлов по сравнению с неметаллами. При более низкой температуре начинает преобладать решеточная теплопроводность, а при самой низкой температуре, когда решеточная теплопроводность очень мала, снова начинает преобладать электронная теплопроводность.

Внешняя теплопроводность. Если твердое тело окружено средой с другой, чем у тела, температурой, то через поверхность тела идет поток теплоты. Температура на поверхности тела испытывает скачок от температуры T тела до температуры T_0 среды. Как показывает опыт, при небольших разностях температур $T - T_0$ нормальная компонента потока теплоты пропорциональна этой разности:

$$I_{qn} = \alpha(T - T_0), \quad (5.12)$$

где α — внешняя теплопроводность. Уравнение (4.7) было впервые введено И. Ньютоном (1701). Коэффициент α находится из эксперимента.

Пример. Найти распределение температуры в сферическом слое тела, внутренняя поверхность которого радиуса r_1 поддерживается при температуре T_1 , а внешняя радиуса r_2 — при температуре T_2 .

Задача аксиально-симметрична, и поток теплоты направлен по радиусу. В стационарном состоянии тепловой поток сквозь поверхность сферы любого радиуса между r_1 и r_2 постоянен. Следовательно, имеем

$$\lambda \left(\frac{dT}{dr} \right) 4\pi r^2 = \text{const}. \quad (5.13)$$

Общее решение этого уравнения

$$T = \frac{A}{r} + B, \quad (5.14)$$

где A и B — постоянные интегрирования. Они определяются начальными условиями

$$T_1 = \frac{A}{r_1} + B, \quad T_2 = \frac{A}{r_2} + B,$$

откуда $A = \frac{(T_1 - T_2)r_1 r_2}{(r_2 - r_1)}$, $B = T_1 - \frac{(T_2 - T_1)r_2}{(r_2 - r_1)}$, и решение (5.14) записывается в

виде

$$T(r) = \frac{(T_1 - T_2)r_1 r_2}{(r_1 - r_2)r} + \frac{(T_2 r_2 - T_1 r_1)}{(r_2 - r_1)}. \quad (5.15)$$

5.4. Явления переноса в жидкостях

Диффузия. Механизм диффузии в жидкостях аналогичен механизму диффузии в твёрдом теле (см. §4). Молекула скачками меняет своё окружение и переходит в другую точку. Если среднее время осёдлой жизни молекулы между скачками обозначить $\langle \tau \rangle$, то, повторив рассуждения п.4.5, можно получить выражение для коэффициента диффузии:

$$D = \frac{(\langle \Delta \rangle)^2}{6\langle \tau \rangle}, \quad (5.16)$$

где $\langle \Delta \rangle$ - среднее расстояние, на которое перескакивает молекула при изменении своего окружения.

Время $\langle \tau \rangle$ в жидкости также определяется через вероятность перескока. При определении вероятности перескока надо принять во внимание требуемую энергию и вероятность того, что молекула обладает этой энергией, а также вероятность того, что в окружении молекул имеются условия для совершения перескока. В результате коэффициент диффузии определяется сле-

дующей формулой:

$$D = D_0 \exp\left[-\frac{W}{kT}\right]. \quad (5.17)$$

Энергия активации W молекулы, так же как и D_0 , определяется свойствами жидкости.

Коэффициент диффузии у жидкостей много меньше, чем у газов, но много больше, чем у твёрдых тел. Типичный порядок его 10^{-9} м²/с.

Теплопроводность. Так же как и в твёрдых телах, теплопроводность в жидкости осуществляется передачей теплового движения от одних молекул к другим в результате взаимодействия. Однако простой картины в виде движения фононов в жидкости не получается, и вся теория становится чрезвычайно сложной и громоздкой, когда дело доходит до попыток получить количественные результаты. Поэтому ограничимся сделанными качественными замечаниями и отметим, что теплопроводность жидкостей в несколько раз превосходит теплопроводность газов при нормальных условиях, но в несколько десятков или сотен раз меньше, чем у твёрдых тел. Исключения – жидкие металлы, у которых теплопроводность численно близка к теплопроводности твёрдых металлических тел. Это объясняется наличием у них электронной структуры.

Вязкость. Механизм возникновения вязкости не удаётся представить столь просто, как в разреженных газах, когда картина сводится к переносу импульса упорядоченного движения слоёв газа при переходе молекулы из одного слоя в другой в результате молекулярного движения. Если принять эту картину и применить механизм «скачков» молекулы из «осёдлого» положения в одном слое в «осёдлое» положение в другом, как это делалось в п. 4.5, то для динамической вязкости η получается противоречащая эксперименту зависимость от температуры: $\eta \sim \exp(-b/T)$, в то время как эксперимент обнаруживает зависимость вида $\eta \sim \exp(b/T)$.

Картина «перескоков» молекулы из одного «оседлого» положения в другое может быть в определённых пределах сохранена, но необходимо рас-

смаатривать эти перескоки в направлении действия силы, т.е. перпендикулярно градиенту скорости. При этом процесс оказывается зависимым от конкретных межмолекулярных сил. Молекуле приходится «вырываться» из своего окружения, чтобы передвинуться в направлении действия силы. Связи между молекулами, которые приходится преодолевать, аналогичны тем, которые преодолеваются при испарении. Расчёт процесса чрезвычайно сложен. Оказывается, что динамическая вязкость зависит от внешней силы, хотя эта зависимость не всегда существенна. В частности, для обычных жидкостей при не очень больших значениях внешних сил эта зависимость несущественна.

Динамическая вязкость достаточно хорошо описывается формулой вида

$$\eta \approx Ae^{b/T}, \quad (5.18)$$

где A и b определяются свойствами жидкости. Существенным следствием из формулы (5.18) является характер зависимости динамической вязкости от температуры: при повышении температуры она сильно уменьшается (в отличие от газов, у которых при повышении температуры наблюдается рост динамической вязкости).

Динамическая вязкость обычных, не очень вязких жидкостей имеет порядок 1 мПа·с. У вязких же жидкостей она возрастает в тысячи раз. Например, динамическая вязкость воды при 20⁰С равна 1,002·10⁻³ Па·с, а глицерина – 1480 Па·с.

Библиографический список

1. Сивухин Д.В. **Термодинамика и молекулярная физика**: учебное пособие для вузов. /Д.В. Сивухин. 3-е изд., испр. и доп. М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1990. – 592 с.
2. Савельев И. В. **Курс общей физики**: учебное пособие. В 3 т. Т. 2. Электричество и магнетизм. Волны. Оптика. /И. В. Савельев. 3-е изд., испр. М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1988. – 496 с., ил.
3. Матвеев А.Н. **Молекулярная физика**: учебное пособие для вузов. /А.Н. Матвеев. М.: Высшая школа, 1981. – 400 с., ил.
4. Трофимова Т.И. **Курс физики**: учебное пособие для вузов. /Т.И.Трофимова. 3-е изд., испр. – М.: Высш. шк., 1994. 542 с.: ил.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
1. Термодинамика	4
1.1. Молекулярно-кинетическая теория и термодинамика	4
1.2. Масса и размеры молекул	5
1.3. Состояние системы. Процесс.....	8
1.4. Внутренняя энергия системы	10
1.5. Первое начало термодинамики	11
1.6. Работа, совершаемая телом при изменении объема.....	15
1.7. Температура.....	18
1.8. Уравнение состояния идеального газа.....	19
1.9. Опыт Джоуля. Внутренняя энергия и теплоемкость идеального газа.....	22
1.10. Уравнение адиабаты идеального газа.....	28
1.11. Политропические процессы.....	31
1.12. Работа, совершаемая идеальным газом при различных процессах	33
1.13. Скорость звука в газах.....	35
1.14. Ван-дер-ваальсовский газ	37
1.15. Эффект Джоуля-Томсона.....	41
1.16. Равновесие жидкости и насыщенного пара	42
1.17. Критическое состояние	44
1.18. Пересыщенный пар и перегретая жидкость.....	46
1.19. Энтропия как функция состояния. Энтропия идеального газа.....	50
1.20. Макро- и микросостояния. Статистический вес.....	52
1.21. Связь энтропии со статистическим весом. Свойства энтропии	59
1.22. Основные законы термодинамики	60
1.23. Цикл Карно	66

1.24. Фазы в термодинамике.....	72
1.25. Уравнение Клапейрона—Клаузиуса.....	73
1.26. Тройная точка. Диаграмма состояния	75
1.27. Термодинамические потенциалы.....	80
1.28. Химический потенциал	85
1.29. Классификация фазовых переходов по Эренфесту.....	86
2. Статистическая физика	88
2.1. Статистическое описание макросистем. Свойства функции распределения: условие нормировки, правило нахождения средних значений	88
2.2. Микроканоническое и каноническое распределения Гиббса.....	91
2.3. Распределение Максвелла.....	92
2.4. Распределение Больцмана.....	101
2.5. Статистический смысл энтропии	111
2.6. Термодинамические функции идеального газа	113
2.7. Распределение Гиббса для квантовых систем	114
2.8. Связь квантовых и классических распределений Гиббса.....	115
2.9. Парадокс Гиббса	115
2.10. Третье начало термодинамики с точки зрения статисти- ческой физики	116
2.11. Флуктуации.....	119
2.12. Связь флуктуаций с энтропией системы. Распределение Гаусса.....	125
3. Процессы переноса	128
3.1. Явления переноса.....	128
3.2. Средняя длина свободного пробега	133
3.3. Диффузия в газах	138
3.4. Теплопроводность газов.....	141

3.5. Термодиффузия. Радиометрический эффект.....	145
3.6. Вязкость газов	148
3.7. Ультразреженные газы	150
3.8. Эффузия	153
3.9. Уравнение теплопроводности	157
3.10. Уравнение баланса числа частиц	162
3.11. Уравнение баланса импульса. Конвекция Рэлея- Бенара.....	163
3.12. Броуновское движение. Уравнение Ланжевена.....	165
3.13. Уравнение Фоккера-Планка.....	167
4. Основы физики твердых тел.....	173
4.1. Симметрии твердых тел	173
4.2. Кристаллические решетки	176
4.3. Квазикристаллы.....	187
4.4. Дефекты кристаллических решеток.....	196
4.5. Теплоемкость твердых тел.....	198
4.6. Теплоёмкость металлов.....	215
4.7. Тепловое расширение кристаллов.....	217
5. Аморфное и жидкое состояние вещества	220
5.1. Поверхностное натяжение жидкостей.....	220
5.2. Структура жидкостей. Жидкие кристаллы	223
5.3. Явления переноса в твердых телах	231
5.4. Явления переноса в жидкостях	235
Библиографический список.....	238

Учебное издание

Мелких Алексей Вениаминович

Повзнер Александр Александрович

Шумихина Кямаля Арифовна

ОСНОВЫ ТЕРМОДИНАМИКИ И СТАТИСТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

Редактор *Н.П. Кубыщенко*

Компьютерная верстка *Анохиной Н.Н.*

Подписано в печать

05.10.2009

Формат 60× 84 1/16

Бумага типографская

Плоская печать

Усл. печ. л. 13,3

Уч.-изд. л. 11,2

Тираж 100 экз.

Заказ

Редакционно-издательский отдел УГТУ – УПИ

620002, Екатеринбург, Мира, 19

rio@mail.ustu.ru

Ризография НИЧ УГТУ – УПИ

620002, Екатеринбург, Мира, 19