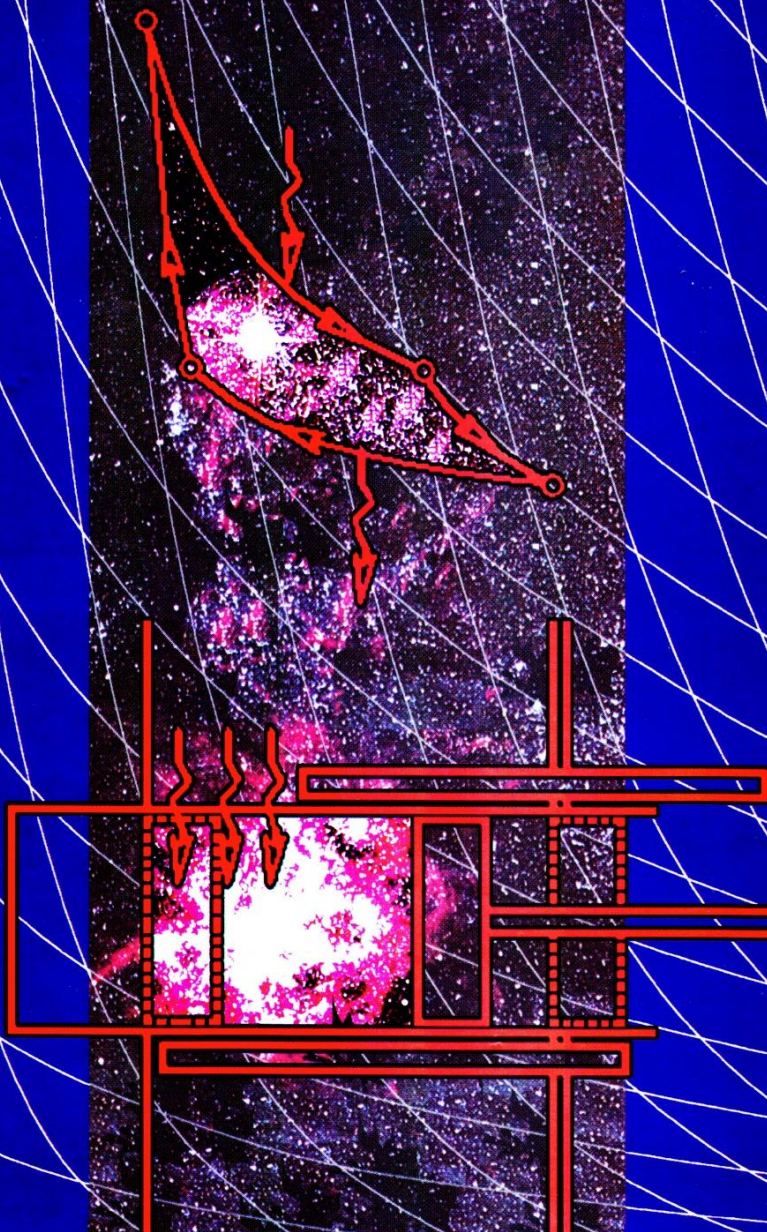


П. Гащук ЕНЕРГІЯ
та упорядкований рух

П. М. Гащук

ЕНЕРГІЯ

та упорядкований
рух



ЕНЕРГІЯ
ТА УПОРЯДКОВАНИЙ
РУХ



Українські технології

П. М. ГАЩУК

ЕНЕРГІЯ
ТА УПОРЯДКОВАНИЙ
РУХ

Львів
2004

ББК 22.317

Г 24

УДК 536

Ідеться про явища й процеси, пов'язані з перетворенням різних форм енергії в природі та техніці. Увагу зосереджено на законах рівноважної та нерівноважної термодинаміки, які теоретично окреслюють кількісні співвідношення між величинами, що характеризують енергію речовини та можливості її перетворення в упорядкований рух. Розглядається енергоперетворення як опосередковане (засобами теплових машин), так і безпосереднє (засобами паливних осередків).

Для студентів технічних спеціальностей та інженерів.

Іл. 300. Табл. 19.

Рецензенти:

Ю. Ф. Гутаревич, доктор технічних наук, професор,
Заслужений діяч науки і техніки України,
(Національний транспортний університет)

О. Л. Становський, доктор технічних наук, професор
(Одеський національний політехнічний університет)

ПЕРЕДНЯ МОВА

Все, що відбувається в Природі, можна (раче слід) розглядати через призму енергоперетворення. Але явище енергоперетворення — чи не найскладніше з огляду на можливості та засоби його пізнання.

Спробуйте, наприклад, пристати на бік одного з таких тверджень:

- 1) електрична енергія поширюється дротами-провідниками;
- 2) електрична енергія в дротах тільки розвіюється; коли провідником тече електричний струм, електромагнетна енергія поширюється в просторі поза провідником.

Або, хіба легко аргументовано — так, щоб в нікого не виникло жодних застережень — відповісти на запитання, чи можна охолодити тіло, нагріваючи його, і навпаки?

Всім відомо, що енергія не виникає і не зникає. Тож її не можна продукувати і знищувати, заощаджувати і витратити, зберігати і розвіювати. Проте такими термінами користуються (як і тут щойно) і ще напевне довго користуватимуться — такою є мовна традиція. При цьому, звісно, мають на увазі не енергію як таку, а певну її форму (енергію в тій чи іншій формі). Тож, доречним є говорити лише про перетворення енергії з однієї форми в іншу.

Такою особливою як енергія є й інша основа Світобудови — матерія. Вона також не виникає і не зникає, її також не можливо ні створити, ні знищити, її також можна тільки перетворювати.

Більшість схильна поважати лише точні знання. Проте відомо, що й філософи, не маючи змоги оперувати точною інформацією і не володіючи засобами експериментального дослідження довкілля, вельми точно в якісному відношенні осягали численні загадки природи. Ще грецький філософ Емпедокл (450 років до н.е.) твердив, що ніщо з нічого не виникає і ніщо ніяк не може бути знищене. Декарт, розвиваючи ідеї Емпедокла, впевнено постулював незнищуваність, вічність матерії і руху — задовго до дослідів, скажімо, Румфорда. І Геракліт твердив, що нічого з нічого не твориться, навіть за велінням богів. Є багато підстав відкинути висловлювану деколи думку, що древні вчені висловлювали всякі твердження, серед яких обов'язково мусили знайтися як абсолютно неправильні, так і протилежні до них — правильні. Перевагою філософії (в дослівному перекладі — любові до мудрості) є вимушена необхідність сприймати світ цілісно, з'ясовуючи істинний зв'язок між явищами і речами, не зважаючи на відсутність — через втрату, або, навпаки, через тимчасову нез'ясованість — подробиць, дециць знання.

Незнищуваність енергії та незнищуваність матерії (маси) вважаються незаперечними фактами — законами Природи (їх традиційно називають законами збереження). Обережніше відносяться до визнання еквівалентності енергії й маси. Прихильники такого визнання посилаються на формулу А. Айнштейна $E = mc^2$: якщо швидкість світла у вакуумі c — світова стала, то енергія E пропорційна масі m . Відповідно до цього вважають доречним говорити про єдиний закон збереження маси-енергії, а не про незалежні закон збереження маси та закон збереження енергії. Зазначмо, що законів збереження дуже мало, і вчений світ ними особливо дорожить; зберігаються заряд, імпульс сили, момент імпульсу сили тощо.

Кажуть, що річ не існує, доки її не названо. Тож, які б слова не використовувалися при оперування поняттям енергії (та й матерії), завжди йдеться про щось таке, що не з'являється і не зникає, і таке, що можна лише перетворювати на догоду собі.

З перетворенням енергії безпосередньо пов'язана агресія людини проти природи й екологічні проблеми. Негативний вплив агресивних технологій на довкілля зумовлений не тільки масштабами втручання людини в природні процеси біосфери, а в значній мірі ще й якісною відмінністю коловороту речовин в екосистемах та антропогенних системах. Коловорот речовин в біогеоценозі доцільно гармонізований, майже замкнений (звісно, цілком замкнені системи — це ідеалізовані системи — такі, які не взаємодіють з іншими, а отже їх не можна розпізнати, отримати про них чи з них інформацію, вивчити). Натомість, людина вперто вважає за непотрібне наслідувати природу: споживаний нею кінцевий продукт її активності становить приблизно 1,5...2 відсотки від маси природної речовини, втягнутої у виробництво, решта — „відходи”, що пригнічують біосферу. Власне ці відходи — визначальна ознака недосконалості засобів формування стосунків людини з природою.

Світом правлять нафта, уран, золото... Якщо б закони Природи не зумовлювали ресурсних обмежень і не ставили перепон щодо продукування й перетворення енергії, то це неодмінно обернулося б трагедією для людства. Споживацька ментальність, пожадливість Людини, прагнення до необмеженого комфорту і свідомість свого тимчасового перебування в нашому Світі спричинили б спустошення та цілковите теплове заневищення довкілля. Нестача ж енергетичних ресурсів в наш час стала предметом зазіхань „цивілізованих” державних утворень на перерозподіл природних багатств та домагання „непересічних прав” на забруднення довкілля з посиленням на свій особливо високий технічний і технологічний розвиток.

Через призму якості енергоперетворення доречно розглядати всі без винятку здобутки людства. В першу чергу це стосується оцінки ефективності й досконалості мобільних машин*. Все на світі — від харчів до діянь — має свій енергетичний еквівалент.

* Див., зокрема, 1) Гашук П. Н. Оптимизация топливно-скоростных свойств автомобиля.— Львов: Вища шк. Изд-во при Львов. ун-те, 1987.— 168 с., 2) Гашук П. Н. Энергетическая эффективность автомобиля.— Львов: Свит, 1992.— 208 с., 3) Гашук П. Н. Энергопреобразующие системы автомобиля: идентификация и анализ.— Харьков: РИО ХГАДТУ, 1998.— 272 с.

Об'єктивною оцінка ефективності енергоперетворення можлива в тому разі, коли до уваги береться весь цикл зміни форм енергії. Наприклад, доволі легко спадає на думку, що надпровідність — це найдосконаліший засіб акумулювання та пересилання енергії.

Зокрема, акумулятор енергії, в основу роботи якого покладено явище надпровідності, в загальних рисах можна уявити собі як надпровідну котушку, в обвивках якої перетікає незгасний струм. Енергія в ньому нагромаджується у формі енергії електромагнетного поля. Це найкомпактніший з відомих способів зберігання енергії, бо власне інтенсивне магнетне поле може бути зосереджене у відносно малому об'ємі. Електричний акумулятор енергії, скажімо, не може бути настільки ж компактним через те, що напруженість електричного поля суттєво обмежується можливістю виникнення електричного пробою. Проте, щільність енергії магнетного поля обмежується допустимим тиском в матеріалі котушки. Тиск виникає через взаємодію струму в котушці з магнетним полем і зростає пропорційно до квадрату індукції магнетного поля. Перевищення механічного навантаження допустимих меж веде, звісно, до руйнування котушок.

Розробка механічно міцних конструкцій котушок — це лише одна з проблем, з розв'язанням яких стає можливим практичне використання надпровідних накопичувачів енергії. Інші проблеми пов'язані з пошуком надпровідників з високими критичними параметрами (таких, які здатні пересилати великі незгасні струми і яким властива висока температура переходу у звичайний, ненадпровідний стан) та зі створенням ефективних кріогенних систем (надпровідність проявляється при дуже низьких температурах, менших за -250°C). Власне створення кріогенних умов потребує додаткових ланцюгів перетворення енергії і може звести нанівець переваги енергоперетворення на основі явища надпровідності.

Подібно, не можна наполягати на перевагах електромобіля щодо автомобіля з двигуном внутрішнього згоряння навіть в чисто екологічному відношенні, допоки не з'ясовано, якою ціною дістається електрична форма енергії. Теплова електростанція, скажімо, має в своєму складі тепловий двигун, якому властиві всі недоліки автомобільного двигуна. А чи є якісь вагомні підстави вирішувати екологічні клопоти в одному куточку Землі так, щоб вони виникли в іншому? Звісно, що ні!

Унаслідок повсякденної практичної та пізнавальної діяльності у людей поступово назбирається небосяги (хмарочоси) розрізнених фактів. Ці факти порівнюються, систематизуються, вивчаються. З усвідомленням результатів пізнавальної активності вислідковуються загальні й особливі властивості об'єктів пізнання, вибудовується певна ієрархія безсумнівних фактів. А це вже є теорія — у спрощеному тлумаченні щось більше за гіпотезу, але менше за закон.

Значення теорії ніколи не вдасться перебільшити. Недарма кажуть: немає нічого практичнішого за хорошу теорію. Особливо поцінуються теоретично обґрунтовані закономірності, які з'ясовують кількісні співвідношення між величинами, що характеризують об'єкт та все пов'язане з ним, внутрішні

причинні зв'язки в самому об'єкті та окреме й спільне у порівнянні з іншими об'єктами. Теорію автомобільного двигуна, скажімо, можна коротко охарактеризувати як цілісну систему наукових знань, що узагальнює практичні та дослідні дані, розкриває сутності та закономірності окремих явищ та процесів в двигунах автомобілів. Теорія автомобільного двигуна поєднує в собі практично всі здобутки технічної механіки, термодинаміки, газодинаміки, термохемії, хемічної кінетики, гідравліки, електротехніки, електроніки тощо.

Теорію застосовують до кожної царини повсякденної людської діяльності. Вона ж здатна провіщати майбутні пізнавальні, технічні, технологійні звершення. На теорію особливо покладаються, коли йдеться про енергоперетворення задля отримання енергії упорядкованого (доладного) руху. Власне тільки енергія упорядкованого (механічного чи електричного) руху безпосередньо може бути використана для виконання роботи.

І дорога за тисячу кілометрів починається з першим кроком. Так от, першим таким кроком в пізнанні світобудови та впорядковуванні прагматичної діяльності має бути власне пізнання законів енергоперетворення. І цей крок — чи не найвагомійший.

1

ХЕМІЧНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ РЕЧОВИН

1.1 Швидкість хемічної реакції

Творення хемічних сполук підпорядковано певним законам. Зокрема чинним є так званий *закон постійності (сталості) складу*: маси хемічних елементів, з яких складається та чи інша хемічна сполука, знаходяться у цілком визначеному співвідношенні. Наприклад 1 г водню, щоб утворити воду, повинен з'єднатись з 8 г кисню. Якщо відношення мас водню і кисню не дорівнює 1:8, то надлишок одного з цих хемічних елементів в реакцію не вступає.

Ще один закон — *закон кратних відношень* — стосується таких реакцій, при яких два хемічних елементи А і В можуть утворювати один з одним не одну, а декілька хемічних сполук. Він стверджує, що маси елемента В, які хемічно з'єднуються з однією і тією самою масою елемента А, знаходяться у відношенні невеликих цілих чисел. Так, водень з киснем можуть утворювати не тільки воду H_2O , а й перекис водню H_2O_2 . Маси кисню, що припадають на одну і ту саму кількість водню в цих сполуках, відносяться як 1:2. Ще один приклад:

- 7 г азоту, реагуючи з 4 г кисню, утворюють 11 г закису азоту N_2O ;
- з 8 г кисню, — 15 г окису азоту NO ;
- з 12 г кисню, — 19 г азотистого ангїдриду N_2O_3 ;
- з 16 г кисню, — 23 г двоокису азоту NO_2 ;
- з 20 г кисню, — 27 г азотного ангїдриду N_2O_5 .

Маси кисню, що припадають на одну і ту саму масу азоту (7 г), в цих сполуках відносяться як

$$4 : 8 : 12 : 16 : 20 = 1 : 2 : 3 : 4 : 5.$$

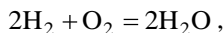
Закон простих кратних відношень відкрив Дальтон в 1803 р.

В 1808 р. Ж. Гей-Люссак відкрив *закон простих об'ємних відношень*. За цим законом, об'єми як газів, що беруть участь в реакції, так і продуктів реакції знаходяться в простих кратних відношеннях. Так поєднання 2 л водню з 1 л кисню дає 2 л водяної пари.

Доречно згадати й *гіпотезу Авогадро*. За Авогадро “...кількісні відношення речовин в з’єднаннях очевидно повинні залежати від відносної кількості молекул, що утворюються з них”. Необхідно, отже, прийняти, що існують також дуже прості співвідношення між об’ємами газоподібних речовин і кількістю молекул, з яких вони складаються. Гіпотеза, яка в цьому випадку напрошується в першу чергу і яка здається єдино прийнятною, полягає в тому, що кількість молекул завжди одна і та сама в однакових об’ємах будь-яких газів або завжди пропорційна об’ємам.

Важливим наслідком гіпотези є *закон Авогадро*: при однакових температурах і тисках однакові об’єми будь-яких газів вміщують одну і ту ж кількість молекул (*стала Авогадро*). Цей висновок закріплює в науці уявлення про дискретну будову речовин. Авогадро вперше показує, що кількість молекул в заданому об’ємі є певною скінченною величиною. На сьогодні стала Авогадро є характеристикою не тільки газів, але й взагалі будь-яких форм речовини (рідкої, твердої, плазми).

З цих законів випливає, зокрема, поняття *стехіометричного рівняння*. *Стехіометричними рівняннями* називають такі чисельні співвідношення між кількостями активних речовин в реакційному просторі, які задовольняють всі так звані закони стехіометрії — закони Авогадро, Гей-Люссака, сталості складу, кратних відношень тощо, або їх наслідки. Стехіометричним є, наприклад, рівняння



яке відбиває в собі ту обставину, що при творенні води H_2O на одну молекулу кисню O_2 повинно припадати дві молекули водню H_2 , і ці кількості молекул O_2 , H_2 , H_2O є найменшими з можливих в даній реакції. Наведене стехіометричне рівняння є окремим випадком рівняння



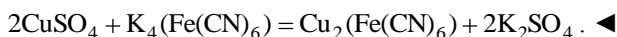
яке засвідчує, що з ϑ_A молекул речовини А і ϑ_B молекул речовини В утворюється ϑ_D молекул речовини D (речовини А, В, D є попарно різними). При цьому ϑ_A , ϑ_B , ϑ_D — цілі (натуральні) числа, бо в даній реакції молекули є найменшими складовими елементами речовин. Параметри ϑ_A , ϑ_B , ϑ_D називають *стехіометричними коефіцієнтами*, якщо вони не мають спільного цілого дільника.

Ще на початку ХХ століття було виявлено, що деякі тверді речовини взаємодіють одна з одною при звичайному перемішуванні (а ще краще при розтиранні). З перебігом реакції зміниться колір суміші, інколи виділяється вода. *Реакції* такого ґтибу дістали згодом назву *механохемічних*. Їх можна здійснити в звичайній ступці з використанням товчачика (макогончика). До реакцій в ступці вдаються і руди, коли треба провести хемічний аналіз мінералів і руд в польових умовах.

Цілком сухі речовини пересічно взаємодіють погано. Але порошки здатні поглинати з повітря певну кількість вологи, цілком достатню для перебігу реакції. Механохемічні реакції вельми чутливі, оскільки реагенти перебувають в концентрованому (не розбавленому розчинником) вигляді. Наведемо приклади деяких механохемічних реакцій.

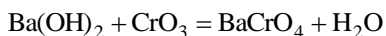
► **Приклад 1** В ступці знаходяться 0,3 г кристалічного сульфату міді CuSO_4 та 0,4 г жовтої кров'яної солі $\text{K}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)$. Треба завбачити, чого слід сподіватися при розтиранні цих компонентів?

— При розтиранні суміш набуватиме червоно-бурого кольору, бо цьому сприятиме утворюваний гексаціаноферрат міді $\text{Cu}_2(\text{Fe}(\text{CN})_6)$, що має власне таке забарвлення:



► **Приклад 2** В ступці — суха суміш 0,3 г гідроксиду барію $\text{Ba}(\text{OH})_2$ та 0,1 г хромового ангідриду CrO_3 . В що може перетворитися суміш при її розтиранні?

— З плином реакції



виділяється вода і суха суміш зволожується. Остаточна вона перетвориться у масу, подібну на мазь. ◀

► **Приклад 3** Окремо розтерто в ступці 1,1 г біхромату калію $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ та 1, 5 г щавлевої (оксалатної) кислоти $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Далі обидва порошки скинуто разом в хемічну склянку і перемішано (без розтирання) скляною паличкою. Чи можна сподіватися якогось ефекту?

— Через деякий час почнеться бурхлива реакція



(реакційна суміш сильно піниться і розігрівається; в решті-решт вона ніби стоплюється у фіолетову масу). ◀

При дослідженні швидкості перебігу реакції прямо чи опосередковано беруться до уваги перелічені тут закони творення хемічних сполук.

У процесі хемічної реакції змінюються кількості речовин: зменшується кількість первісних — реагентів і збільшується кількість кінцевих — продуктів. Швидкість цієї зміни

$$w = \frac{\Delta v}{\Delta \tau}$$

і називається *швидкістю хемічної реакції*, де Δv — зміна кількості речовини; $\Delta \tau$ — відтинок часу. Пересічно, якщо реакція проводиться в розчині, то кіль-

кість речовини відносять до одиниці об'єму реакційного простору V , тоді

$$w = \frac{1}{V} \frac{\Delta v}{\Delta \tau} = \frac{\Delta C}{\Delta \tau},$$

де ΔC — зміна молярної концентрації. Але, наприклад, в реакції



речовина А витрачається вдвічі повільніше, ніж речовина В, і значення швидкості реакції за речовиною А (зміна концентрації речовини А) також буде вдвічі меншою, ніж за речовиною В:

$$w_A = \frac{1}{2} w_B.$$

Тому треба вказувати, за зміною концентрації якої саме речовини виміряється швидкість. Крім того, якщо ця речовина є реагентом, то її кількість зменшується ($\Delta C < 0$), а якщо — продуктом, то збільшується ($\Delta C > 0$). Щоб завжди дотримувалася умова $w > 0$, необхідно вводити відповідний знак

$$w_i = \pm \frac{\Delta C_i}{\Delta \tau},$$

де i — обраний учасник реакції, або писати

$$w_i = \left| \frac{\Delta C_i}{\Delta \tau} \right|.$$

У випадку гетерогенної реакції, тобто реакції, що перебігає на границі між фазами (тверде — тверде, тверде — рідке тощо), кількість речовини, що реагує, відносять до одиниці площі S міжфазної поверхні (спільної границі фаз):

$$w_g = \pm \frac{\Delta v}{S \Delta \tau}.$$

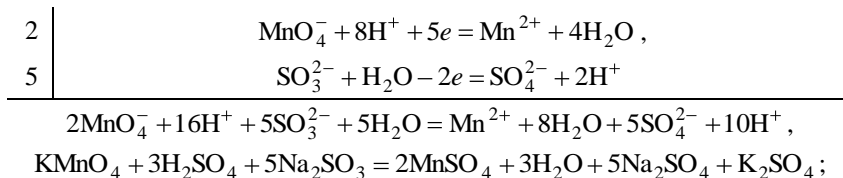
Звернімося тепер до прикладів.

► **Приклад 4** Напишіть вираз для швидкості реакції



за кожною з речовин-учасників і порівняйте їх між собою.

— Зробимо такі операції:



$$w_{\text{KMnO}_4} = -\frac{\Delta C_{\text{KMnO}_4}}{\Delta \tau}, \quad w_{\text{MnSO}_4} = -\frac{\Delta C_{\text{MnSO}_4}}{\Delta \tau},$$

$$w_{\text{KMnO}_4} = \frac{2}{3} w_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{2}{5} w_{\text{Na}_2\text{SO}_3} = w_{\text{MnSO}_4} = \frac{2}{5} w_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 2w_{\text{K}_2\text{SO}_4}.$$

Тут відсутня величина $w_{\text{H}_2\text{O}}$, оскільки H_2O — розчинник і його концентрація за реакцію практично не змінюється. ◀

► **Приклад 5** Чим слід керуватися при виборі речовини, за якою доцільно експериментально визначати швидкість реакції?

— Вибір зумовлюється зручністю, легкістю, точністю визначення кількості речовини, що міститься в реакційній суміші (колір, електропровідність тощо), чи речовини, що полишає реакційну суміш (об'єм газу, що виділяється, маса осаду тощо). ◀

► **Приклад 6** За якою з речовин і як можна визначити швидкість реакції, про яку йшлося в прикладі 1?

— За витратою KMnO_4 (яка супроводжується зменшенням рівня зафарбованості розчину) чи за витратою H_2SO_4 (тобто за зміною кислотності розчину). А в загальному — за будь-якою властивістю розчину, що помітно залежить від його складу. ◀

► **Приклад 7** Наведіть приклади реакцій, які бажано пришвидшувати та сповільнювати, і реакцій, швидкість яких доцільно підтримувати на деякому рівні.

— Сповільнювати необхідно всі реакції, що призводять до руйнування матеріалів: старіння гуми, корозії металів, гниття деревини тощо. Пришвидшувати (але до оптимальної межі) є сенс технологічні реакції одержання корисних речовин і енергії. ◀

► **Приклад 8** Часто можна прочитати, що швидкість гетерогенної реакції тим більша, чим більша поверхня стикання реагентів. Але подивімося на рівняння швидкості гетерогенної реакції (там величина S — у знаменнику). Прокоментуйте.

— Тут використовують різні означення швидкості реакції. Коли кажуть, що швидкість реакції залежить від площі поверхні, мають на увазі вираз

$$w = -\frac{\Delta v}{\Delta \tau}.$$

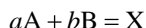
Але швидкість, означена таким чином, залежить і від об'єму! Чим більший об'єм, тим більше речовини зазнає перетворень за одиницю часу. Якщо ж віднести кількість перетвореної речовини до одиниці вимірювання величини реакційного простору (об'єму V в гомогенних і площі S у гетерогенних реакціях), то ні про яку залежність від V і S не може йтися. ◀

1.2 Залежність швидкості реакції від природи речовин-реагентів, концентрації, температури

Залежно від будови молекул і речовин (немолекулярних) вони реагують з іншими речовинами з різною швидкістю. Сотні мільйонів років триває процес перетворення деревини у кам'яне вугілля, за десятки років виріб з заліза перетворюється на безформну іржу, години і хвилини тривають процеси хемічного синтезу, майже миттєво перебігають реакції нейтралізації основи кислотою.

Очевидно, що чим слабкіші хемічні в'язі в речовинах-реагентах, тим швидше вони вступають у реакцію. Так, наприклад, малостійкий (нетривкий) озон O_3 є реакційноспроможніший, ніж кисень O_2 , білий фосфор реакційноспроможніший, ніж червоний тощо.

Акт хемічної взаємодії проходить при зіткненні частинок реагентів (атомів, іонів, молекул). Чим більше таких зіткнень відбувається за одиницю часу, тим вища швидкість реакції. Число зіткнень залежить від кількості наявних у даному об'ємі частинок, тобто від концентрації. Тому швидкість реакції пропорційна концентрації речовин-реагентів (у цьому полягає суть *закоу чинних мас*). Для реакції



(a , b — сталі, стехіометричні коефіцієнти) є сенс писати

$$w = kC_A^m C_B^n,$$

де k — коефіцієнт пропорційності, чи *константа швидкості реакції*; C_A і C_B — концентрації речовин А і В відповідно; m , n — експериментально визначувані (емпіричні) величини (параметри), що вказують на степеневий характер впливу концентрації на швидкість реакції. Якщо реакція перебігає за одну стадію, то показники степенів m і n можна ототожити з відповідними стехіометричними коефіцієнтами: $m = a$ і $n = b$. Одностадійними є, наприклад, прості реакції

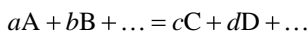


а тому для них відповідно

$$w = C_{H_2} C_{I_2}, \quad w = kC_{NO}^2 C_{O_2}.$$

Найчастіше, проте, $m \neq a$ і $n \neq b$, оскільки більшість реакцій перебігає у декілька стадій. При цьому сумарна швидкість неодностадійної реакції визначається швидкістю найповільнішої стадійної реакції. Показники степенів при концентраціях реагентів називають *порядками реакції* за відповідними речовинами. В загальному випадку порядки реакції можуть набувати дробових або навіть від'ємних значень.

Вивчення тієї чи іншої реакції



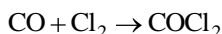
доречно розпочинати з визначення її порядків x , y , ..., тобто значень показників степенів у виразі

$$w = k[A]^x[B]^y \dots$$

При цьому зручно вдаватися до логарифмування:

$$\ln w = \ln k + x \ln[A] + y \ln[B] \dots$$

Наприклад, для реакції



творення фосгену за участю оксиду вуглецю і хлору матимемо:

$$w = k[\text{CO}]^x[\text{Cl}_2]^y,$$

$$\ln w = \ln k + x \ln[\text{CO}] + y \ln[\text{Cl}_2].$$

За сталих $\ln k$, x , підтримуючи в процесі дослідної реакції сталою також і величину $[\text{CO}]$, але змінюючи $[\text{Cl}_2]$, можна побудувати в координатах $(z, \ln[\text{Cl}_2])$ пряму

$$z = \ln w = \alpha + y \ln[\text{Cl}_2],$$

$$\alpha = \ln k + x \ln[\text{CO}] = \text{const}.$$

Величина $\text{tg} \beta$, де β — кут нахилу цієї прямої, власне і визначає y — порядок реакції за Cl_2 . Подібно, змінюючи $[\text{CO}]$ при фіксованому $[\text{Cl}_2]$, можна визначити й x — порядок реакції за CO . У підсумку можна буде побудувати вираз

$$w = k[\text{CO}][\text{Cl}_2]^{\frac{3}{2}}$$

($x = 1$, $y = \frac{3}{2}$). Звідси випливає, наприклад, що збільшення концентрації оксиду вуглецю вдвічі зумовить пришвидшення реакції також удвічі, а подвоєння концентрації хлору пришвидшить реакцію в $\sqrt{2^3} \approx 2,8$ рази.

Вираз $w = k[\text{CO}][\text{Cl}_2]^{\frac{3}{2}}$ засвідчує, що між CO і Cl_2 немає прямої взаємодії. Тому константу швидкості k , яка фігурує в цьому виразі, прийнято називати ефективною. Її розмірність визначається сумарним порядком реакції (в даному разі він становить 2,5).

Ознакою правильності визначення порядків реакції є незалежність константи реакції від концентрацій реагентів:

$$k = \frac{w}{[A]^x [B]^y \dots} = \text{const.}$$

Через те, що константа реакції не залежить від об'єму реакційного простору і концентрацій реагентів, її справедливо вважають визначальною характеристикою реакції.

В газі, наприклад, за нормальних умов кожна молекула зазнає в середньому 10^{10} зіткнень щосекунди. Звичайно, якби кожне зіткнення призводило до реакції, то вона відбувалася б миттєво. Досвід, проте, не підтверджує цього. Наприклад, суміш водню і кисню (гримкий газ) за кімнатної температури можна зберігати цілком спокійно, оскільки занадто мала частка зіткнень виявляється ефективною, тобто веде до реакції.

Але швидкість хемічної реакції збільшується в 2—4 рази за підвищення температури на 10 градусів (*правило Вант-Гоффа*). При цьому кількість зіткнень частинок збільшується незначно.

Отже причина такої ситуації дійсно в тому, що далеко не кожне зіткнення частинок реагентів призводить до хемічної взаємодії. Тільки для того, щоб достатнього зблизити частинки, повинен бути здоланий деякий енергетичний бар'єр. Цей бар'єр визначається, наприклад, силами відштовхування електронних оболонок, протидією руйнуванню гідратних оболонок у водяних розчинах тощо. Тому в реакцію вступають тільки так звані "активні" молекули, що володіють енергією, достатньою для подолання бар'єра. Мінімальна енергія, якою повинні володіти активні молекули, називається *енергією активації* (про це ще йтиметься далі). Молекули з меншою енергією у реакцію не вступають. З підвищенням температури швидко (експоненційно) зростає кількість активних молекул, через що в першу чергу і зростає швидкість реакції.

Загальноновизнаним засобом відображення багатьох закономірностей є

функція густини розподілу $p(x)$ ($\int_{-\infty}^{\infty} p(x) dx = 1$); в загальному випадку x

— n -вимірний вектор. Величину $dP = p(x)dx$ можна тлумачити як імовірність віднайти систему в якусь мить часу t в n -вимірному об'ємі dx — деякому фрагменті n -вимірного простору, що прилягає до заданої точки x . Наприклад, в рамках створеної в 1860 — 1872 роках Максвелом і Больцманом кінетичної теорії газів за об'єкт дослідження правила множина частинок, властивості кожної з яких окремо не підпадають під закони детермінованості, проте множинно (всі разом) вони виявляють імовірнісні закономірності, описувані власне функціями густини розподілу.

При оперуванні густинами розподілу, зрозуміло, не обов'язково спиратись на геометричні аналогії. Часто доцільніше розрізняти поняття елемента і властивого йому (або наявного в ньому) ресурсу. Зокрема, в порції газу за елементи правлять молекули, а за ресурс — кінетична енергія.

В 1926 році американський математик А. Лотка, з'ясував, що функція густини розподілу кількості учених за кількістю x опублікованих ними наукових праць має вигляд

$$p(x) = ax^{-n},$$

де $a = \text{const}$, $2 < n = \text{const} < 3$ (це співвідношення тепер відоме як „рівняння Лотки”, тут вчені — елементи, публікації — ресурс). Ще раніше італійський економіст В. Парето віднайшов ту саму закономірність (так званий „розподіл Парето”, в якому $n \approx 2$), досліджуючи розподіл громадян і підприємств в країнах з розвинутою економікою за величиною доходу (громадяни і підприємства — елементи, дохід — ресурс). Соціолог Г. Сайман, аналізуючи розподіл міст за чисельністю населення, запропонував Світові „розподіл Саймана”, який записується тим самим рівнянням з n , близьким до двох. Ту саму закономірність називають „розподілом Ципфа”, коли йдеться про частість використання різних слів в літературній чи/та розмовній мові. Всі ці розподіли суть одне і те саме — степенева функція розподілу.

Виявляється, натомість, що ресурси багатьох, якщо не всіх, фізико-хімічних систем, що знаходяться в рівноважному стані, — розмір крапель в емульсіях (аерозолях, дощових хмарах), кінетична енергія молекул газу (зірок, зоряних скупчень в Галактиці) тощо — підпорядковані розподілу

$$p(x) = ae^{-kx} \quad (a, k > 0),$$

який доречно називати експонентним (він є різновидом показникової функції).

В степеневому розподілі простежується протиставне розшарування елементів: чим більше ресурсу містить в собі елемент, тим в більшій мірі він схильний до залучення ще додаткового ресурсу (за рахунок, зрозуміло, менш ресурсномісткого елемента). Показниковий, експонентний розподіл відбиває в собі, натомість, схильність елементів системи тяжіти до деякого середнього рівноважного становища в ансамблі. Не дивно, що степеневий розподіл інколи пов'язують з присутністю в явищах людського чинника (навіть земної чи позаземної цивілізації) — така вже репутація „живої субстанції”. Оскільки науковими засобами наполягати на вірності такої ознаки живого не доводиться, то часто це робиться ніби між іншим, сором'язливо, жартома (зі сподіванням, певна річ, на розуміння, що в кожному жарті — тільки частка жартівливого).

Розподіли густин відбивають в собі певні стаціонарні стани систем, а тому їх можна вважати формальним відображенням кінця деякого динамічного процесу.

Нехай стан системи в мить t відбиває функція розподілу $p = p(x, t)$, яка з плином часу змінюється відповідно до інтегро-диференціального кінетичного рівняння больцманівського типу

$$\frac{\partial p(x,t)}{\partial t} = K(x)[R] \frac{\partial p(x,t)}{\partial x} + \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} k(z,u; x, y) p(z,t) p(u,t) dz du - \\ - \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} k(x, y; z, u) p(x,t) p(y,t) dy dz du,$$

де $K(x)$ — швидкість, з якою елемент, що містить кількість x ресурсу, продовжує поглинати ресурс із загального резервуара; $[R]$ — концентрація ресурсу в резервуарі; $k(x, y; z, u)$ — імовірність того, що при взаємодії двох елементів з запасами ресурсу відповідно x і y вони перетворюються у пару елементів з ресурсами z і u (імовірність відповідного перерозподілу ресурсів між елементами). Виявляється, що стаціонарний розв'язок цього рівняння має експонентний вигляд тоді і тільки тоді, коли $K(x) \equiv \text{const}$. Іншими словами, властивий „неживий” фізико-хемічній системі експонентний розподіл простежується тоді, коли швидкість накопичення ресурсу будь-яким з її елементів не залежить від того, як багато ресурсу встиг увібрати цей елемент раніше. Якщо ж $K(x) = \alpha x$, $\alpha = \text{const}$, то стаціонарний розв'язок є степенева функція. Пропорційність між K і x є ознакою наявності в системі позитивного (додатного) зворотного зв'язку: ефективність поглинання ресурсу елементом системи тим вища, чим більше ресурсу він до даної миті встиг накопичити (як у житті: гроші — до грошей, біда біду кличе; як в Новому Заповіті (Євангелії від св. Луки): „Кожному, хто має, то додасться йому, хто ж не має — забереться і те, що він має”). Треба, однак, зазначити, що і в „неживих” системах можна знайти такі, для яких також $K(x) = \alpha x$.

Звернемося до рис. 1.1. Для прикладу розглядається розподіл $p(v)$, $\int_0^{\infty} p(v) dv = 1$, молекул газоподібного азоту за швидкостями його молекул.

З молекулярно-кінетичної теорії випливає, що середньоквадратична швидкість молекул газу залежить від температури відповідно до співвідношення

$$v_{\text{sk}} = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}},$$

де R — універсальна газова стала, $\overline{v^2}$ — середнє значення величини v^2 , T — абсолютна температура газу, M — його молекулярна маса; за нормальних

умов $v_{\text{sk}} = \frac{2610}{\sqrt{M}}$ м/с. Зокрема, за нормальних умов середня квадратична

швидкість молекул азоту становить 493 м/с, але при цьому є молекули, швидкість яких суттєво перевищує значення 493 м/с, а є й такі, що мають нульову швидкість. Стикаючись і обмінюючись енергією, кожна з молекул весь час змінює свою швидкість. Зображені на рис. 1.1 розподіли відбивають в собі закон розподілу Максвела — Больцмана.

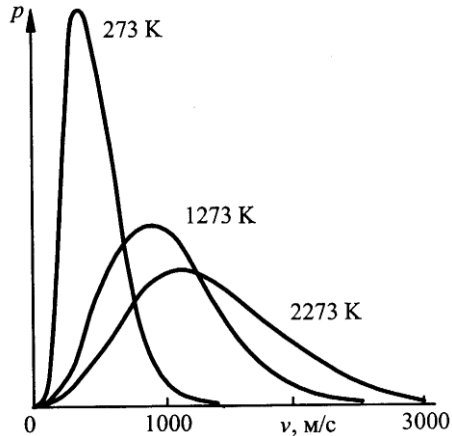


Рисунок 1.1 Розподіли за швидкостями руху молекул газоподібного азоту за різних температурах при тиску 1 атм ($1 \cdot 10^5$ Па).

З наведеного шойно рівняння випливає, що середня квадратична швидкість зростає зі зростанням температури. Отже розподіл, відповідний вищій температурі, обов'язково повинен бути ширшим (див. рис. 1.1), щоб охопити більший діапазон значень швидкостей молекул. Водночас відносна кількість молекул зі швидкостями, близькими до середньоквадратичної, зменшується. Але тут важливим є те, що зростає кількість молекул, активність яких відповідатиме рівню реакційності.

Для реакцій, що перебігають за температур, близьких до кімнатної (енергія активації такої реакції становить 50—150 кДж/моль), справджується *правило Вант-Гоффа*. Це правило може бути записане так:

$$w_2 = w_1 \gamma^{10^{\frac{t_2 - t_1}{10}}},$$

де w_2 і w_1 — швидкості реакції за температур t_2 і t_1 відповідно; γ — термічний коефіцієнт реакції, чи *коефіцієнт Вант-Гоффа* (саме він має приблизне значення 2—4).

І нарешті, зробимо ще таке важливе зауваження (про природну і виняткову чистоту речовин).

В рівняннях реакцій завжди фігурують винятково чисті речовини. Здається цілком нормальним, що свої істинні властивості речовина може проявити, лише перебуваючи в абсолютно чистому вигляді. Але чи завжди про властивості власне чистих речовин ідеться?..

Вода H_2O , температура плавлення (топлення) $0^\circ C$, температура кипіння $100^\circ C$, густина $1,000 \text{ г/см}^3$ при $3,98^\circ C$, — найбільш поширена в природі сполука: в літосфері 1,3—1,4 млрд. км^3 , в гідросфері 1,4—1,5 млрд. км^3 (96% в Світовому океані). На суходолі знаходиться (в млн. км^3): підземна вода — 60,

льодовики — 29, озера — 0,75, ґрунтові води — 0,075, ріки — 0,0012. В атмосфері 13—15 тис. км³ води. В організмах рослин і тварин 50—99% води, в організмі дорослої людини — близько 65%.

Те, що вода замерзає за нульової температури (за Цельсієм) сприймається як незаперечна істина. Проте, це вірно лише для пересічної води, в якій завжди знайдуться мікроскопічні домішки, здатні відігравати роль осередків кристалізації. Вода ж, яка перейшла через фільтри тонкого очищення, замерзає лише за температури -40°C (така вода дуже знадобилася б для систем охолодження двигунів автомобілів).

Вважалось, що осередками кристалізації є перш за все мінеральні часточки та неорганічний пил. Проте їх наявність веде до замерзання води лише за температури, близької до -10°C . Тільки згодом виявилось, що значно дієвішими центрами кристалізації, що сприяють замерзанню води за температури, близької до 0°C , є деякі бактерії. За активну „матрицю” кристалізації води в клітинах рослин править особливий фосфоліпідний білок, яким покриті поверхні деяких бактерійних клітин. Завдяки цьому бактерії мають можливість провокувати замерзання протоплазми рослинних клітин, тим самим руйнувати їх і жити залишками руйнації. Якщо б не ці бактерії, то рослини не потерпали б від помірних заморозків.

Знання про крижані бактерії вже знайшли практичне застосування. Розроблено технології спеціального хемічно і біологічно активного обприскування плодових дерев з метою нейтралізації дії крижаних бактерій. Садам в такому разі не загрожують передчасні відносно помірні заморозки. Культуру з убитими (зі збереженням поверхневого білка, зрозуміло) крижаними бактеріями додають до води, за допомогою якої виготовляють штучні снігові покриття на зимових курортах і в центрах зимових різновидів спорту; при цьому заощаджуються значні кількості енергії. Треба зазначити, що нейтралізація дії крижаних бактерій без відповідної перестороги може призвести до зниження температури замерзання природних водойм і непередбачувано позначитись на кліматі Землі.

При замерзанні вода набуває кристалічної структури. Кристали звичайного льоду зовні подібні на гірський кришталь. Але структура льоду відразу зміниться, якщо процес замерзання відбуватиметься за тиску, що перевищує атмосферний. Відомі дев'ять кристалічних модифікацій води, отримуваних за високих тисків. Але за надвисоких тисків лід може перейти і у металевий стан — з діелектрика перетворитися на провідник. За температури -80°C і статичному тиску, що в мільйон разів перевищує атмосферний, поміщений між двома алмазними ковадлами лід набуває яскраво виражених металічних властивостей — його електричний опір зменшується в мільйон разів.

Краплинки розмірами в декілька мікрометрів можна переохолодити навіть до температури -92°C , якщо при цьому їх піддавати стисканню до 200 МПа.

Оскільки мікрокраплинки важко досліджувати, то німецькі вчені-фізики вдалися до охолодження під тиском води в дещо більших об'ємах — в тонких (з діаметром 0,07...0,2 мм) капілярах з протравленими плавиковою

кислотою стінками, щоб усунути найменші нерівності, які б могли стати центрами кристалізації. Їм при тиску приблизно 400 МПа вдалося без замерзання охолодити воду до температури -70°C . Виявилось, що вода з поступовим охолодженням стає все більш в'язкою, наближаючись за консистенцією до меду.

Експерименти з переохолодженням води можуть виявитися вельми корисними для медиків і біологів, які вивчають можливості збереження живих тканин за понижених температур, коли виникання кристаликів льоду супроводжується розриванням живих клітин.

Поглинаючи велику кількість теплоти, вода суттєво не нагрівається. Її питома теплоємність у 5 разів більша за питому теплоємність піску, у 10 разів — за питому теплоємність заліза, у 30 разів — за питому теплоємність ртуті. Теплоємність води залежить від температури. Найменшого в діапазоні температур від 0 до 100°C значення вона набуває за температури $36,79^{\circ}\text{C}$, яка є нормальною температурою людського тіла. Змінюючи температуру води від 0 до 100°C , можна послідовно при 0, 15, 30, 45, 60°C спостерігати п'ять мікрофазових переходів в системі рідина—кристал (вода—лід). Мікрофазовими такого типу перетворення називають тому, що розміри кристалів в системі вода—лід не перевищують 0,2—0,3 нм. Якщо вода за температур, нижчих від 0°C , не замерзає (перебуваючи, наприклад, в дрібнодисперсному стані, коли діаметр краплин води досягає майже 5 мкм), то в околі температури -20°C питома теплоємність води знову набуває мінімального значення.

Ще на початку ХХ століття завдяки зусиллям англійського хеміка Бейкера стали відомими досить вражаючі факти. Виявилось, що після тривалого (впродовж 8—9 років) обезводнювання цих речовин температура їх кипіння суттєво зросла: у бензолу — на 26°C , у чотирьохлористого вуглецю — на 34°C , у бромі — на 55°C , в етилового спирту — на 60°C , у ртуті — на 62°C . Але ще цікавішим є те, що корінним чином змінюються хемічні властивості обезводнених речовин: оксид вуглецю несподівано не горить в кисні; водень на диво не взаємодіє з хлором; суміш водню з киснем, яку називають гримливим газом через схильність до бурхливої взаємодії, раптом не вибухає. Іншими словами, після усунення залишків води перелічені речовини гублять очікувану хемічну активність.

В природі ідеально чистих речовин не буває, бо не існує таких абсолютно інертних речовин, атоми яких в жодному разі не брали б участі в процесах адсорбційної, дифузійної, хемічної взаємодії з оточенням і довкіллям. Через це, навіть якщо припустити технічну можливість ідеального очищення речовини, то все одно доведеться взяти до уваги те, що вберегти надовго чистоту виявиться, скоріш за все, ще важче, ніж її досягнути.

Намагаючись очистити речовину, доведеться вдатися до тієї чи іншої хемічної реакції. А швидкість реакції пропорційна, як відомо, концентрації реагентів — основної речовини і домішок. Поступове видалення домішок веде, зрозуміло, до поступового зменшення їх концентрації і відповідного уповільнення корисної реакції. Неважко збагнути, що ідеальне очищення теоретично мало б тривати нескінченно довго; ідеальна чистота так само недосяжна, як недосяжний нуль абсолютної температури в термодинамічних системах.

Звернімося до прикладів.

► **Приклад 9** Який фізичний зміст константи швидкості реакції?

— При формальному прочитанні рівняння закону чинних мас

$$w = kC_A^m C_B^n$$

напрошується відповідь, що k — це швидкість реакції, коли добуток концентрацій реагентів дорівнює 1. Це неправильно. Для того, щоб переконатися в цьому, варто лише порівняти розмірність величини w (моль/дм³ с), яка наперед окреслена, а отже від m і n принципово не залежить, та розмірність величини k , яка обов'язково залежить від m і n . Якщо добуток концентрацій дорівнює 1, то k чисельно дорівнює w , але k — не швидкість, а коефіцієнт пропорційності. ◀

► **Приклад 10** Яка розмірність константи швидкості реакції?

— Надаючи величині $m + n$ цілих значень, урівняємо розмірності величин у лівій і правій частинах рівняння швидкості

$$w = kC_A^m C_B^n,$$

звідки: якщо $m + n = 1$, то

$$[k] = \frac{1}{\text{с}},$$

якщо $m + n = 2$, то

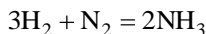
$$[k] = \frac{\text{дм}^3}{\text{моль} \cdot \text{с}},$$

якщо $m + n = 3$, то

$$[k] = \frac{\text{дм}^6}{\text{моль}^2 \cdot \text{с}}$$

тощо. ◀

► **Приклад 11** Чи вірно, що швидкість реакції



можна визначити за формулою $r = kC_{\text{H}_2}^3 C_{\text{N}_2}$?

— Ні, не вірно. Показники степенів при концентраціях пересічно не дорівнюють коефіцієнтам рівняння реакції, яке відбиває в собі лише підсумок процесу. Якщо десь зустрічається ствердна відповідь, то слід бути переконаним, що це помилка. ◀

► **Приклад 12** Чи залежить константа швидкості реакції від температури, концентрації, наявності каталізатора?

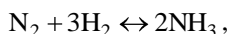
— Речовини, які називають каталізаторами, як відомо, участі в реакції не беруть (в ідеальному випадку), не позначаються на реакції в стані рівноваги, але пришвидшують процес досягнення рівноваги. За наявності каталізатора реакція прямує до того самого стану рівноваги, до якого вона б дійшла без жодного каталізатора. Тож константа швидкості залежить від природи речовин, температури в реакційному просторі і різновиду каталізатора, але не залежить від концентрації.

► **Приклад 13** Чому перемішування пришвидшує реакцію між твердою речовиною і рідиною?

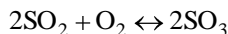
— Швидкість реакції (особливо гетерогенної) часто визначається швидкістю підведення речовин у зону реакції. Перемішування пришвидшує транспортування речовини у зону реакції. ◀

1.3 Оборотність хемічних реакцій

Якщо продукти реакції не полишають реакційного простору (реакція проводиться в закритій посудині), то створюються умови для їх взаємодії між собою, тобто для *зворотної реакції*. Так, на жаль, оборотними процесами в промисловості є синтез амоняку (аміаку)



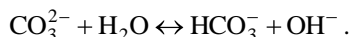
окислення сірчистого газу



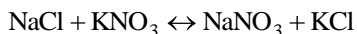
і багато інших. Оборотними є дисоціація слабких електролітів



та гідроліз іонів солей



Як приклад іноді оборотною називають таку реакцію:

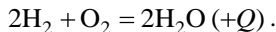


Але давайте запишемо її в йонному вигляді:

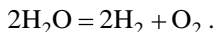


Бачимо, що ліва і права частина відрізняються лише порядком запису йонів. Але ніякої реакції тут немає (немає творення нової речовини — істотної ознаки реакції), так що безглуздо характеризувати те, чого немає.

Реакції можуть бути *оборотними і необоротними* залежно від умов. Наприклад, при горінні водню йде необоротна реакція

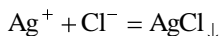


Тут $+Q$ позначає теплоту, яка виділяється в реакції (*реакцію ж називають екзотермічною*). Однак при дуже високій температурі (1500—2000 °C) спостерігається розкладання води, тобто йде зворотна реакція

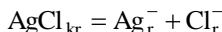


Отже, існують умови, за яких наведена реакція є оборотною.

Реакції можуть вважатися оборотними чи необоротними залежно від кута зору, від сприйняття їх. Наприклад, реакцію



можна розглядати як необоротну, якщо ми хочемо кількісно осадити іони срібла з розчину. Однак AgCl володіє хоча і невеликою, але помітною розчинністю (вона приблизно становить 10^{-5} моль/дм³). Отже, має місце рівновага між осадам і розчином:



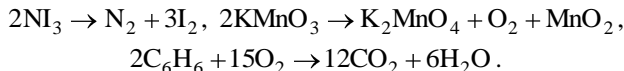
(кр — кристалічна речовина, r — розчин). З огляду на це, реакція оборотна.

Саме з цих позицій можна сформулювати дві *умови необоротності реакцій у розчинах електролітів*:

1) схильність одного з продуктів полишати зону реакції (у виді газу, осаду, слабо дисоційовної речовини);

2) екзотермічність реакції, що супроводжуються творенням більшої кількості (молів) продуктів, ніж первісних речовин.

Існують істинно необоротні реакції (необоротні незалежно від умов), у результаті яких складні речовини екзотермічно перетворюються в простіші. Наприклад,



Безпосередньо з продуктів таких реакцій знову реагенти не можуть бути отримані жодним способом.

► **Приклад 14** Чому реакція синтезу аміаку оборотна “на жаль”?

— Тому що мета реакції — виробництво аміаку. ◀

► **Приклад 15** Оборотна чи необоротна (і коли) реакція $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$?

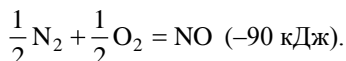
— Ця реакція стає оборотною за високих температур (подібно до синтезу води). ◀

1.4 Теплові ефекти хемічних реакцій

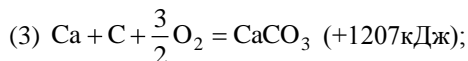
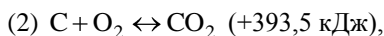
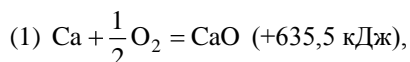
Кожна хемічна реакція супроводжується розривом одних і утворенням інших хемічних в'язей. При цьому енергії первісних і похідних в'язей не збігаються. Різниця енергій в'язей у продуктах реакції і реагентах визначає *енергію хемічної реакції*, у тому числі її теплоту. Реакції, що перебігають з виділенням теплоти, називаються *екзотермічними*. Реакції ж, що перебігають з поглинанням енергії, називаються *ендотермічними*.

У цих означеннях умисно вжито терміни “теплота” і “енергія”, бо в даному разі вони позначають одне і те саме, є синонімами, хоча в загальному випадку “теплота” і “енергія” це далеко не одне і теж: теплота — тільки одна з форм енергії.

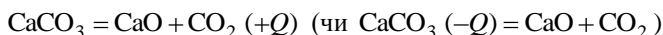
Хемічні *рівняння*, у яких вказується тепловий ефект, називаються “*термохемічними*”. Тепловий ефект очевидним чином залежить від кількості речовин-реагентів. Це відбивають в собі, наприклад, рівняння



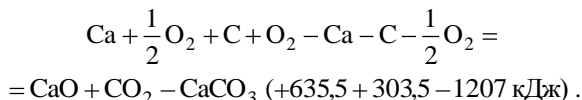
Тому з термохемічними рівняннями, записаними з урахуванням теплових ефектів, можна поводитись як з алгебричними й обчислювати, таким чином, тепловий ефект якої-небудь реакції, якщо відомі теплові ефекти відповідних інших реакцій. Наприклад, нехай відомі теплоти творення таких речовин (тобто теплоти таких реакцій):



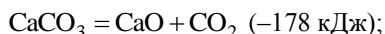
знайдемо теплоту реакції



Для цього формально додамо рівняння (1) та (2) і віднімемо від отриманої суми рівняння (3) (разом з тепловими ефектами, зрозуміло):



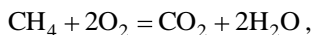
Отже матимемо рівняння реакції



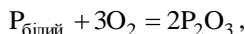
оскільки $Q = -178 \text{ кДж} < 0$, то остання реакція є ендотермічною в прямому напрямі і екзотермічною в зворотному напрямі.

► **Приклад 16** Які види енергії можуть виділятися (поглинатися) в хемічних процесах? Наведіть конкретні приклади.

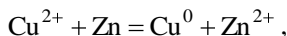
— В реакціях енергія може виділятися у формі теплоти —



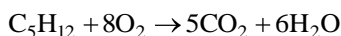
світла —



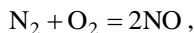
електричної енергії (в гальванічному елементі) —



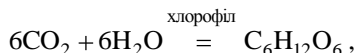
механічної роботи (при розширенні газів з їх нагріванням) —



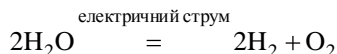
тощо. При хемічних перетвореннях енергія може поглинатися у формі теплоти —



світла —



електроенергії —

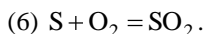
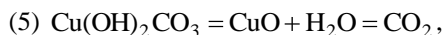
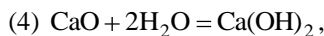
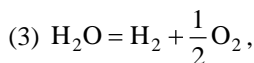
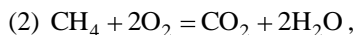
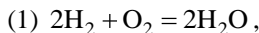


тощо. ◀

► **Приклад 17** Що таке теплота творення речовини?

— Теплота творення речовини — це, за означенням, теплота реакції творення 1 моль цієї речовини з відповідних простих речовин, що складають її. ◀

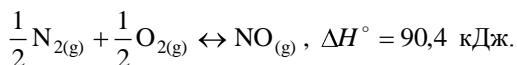
► **Приклад 18** Розділіть наведені далі реакції на екзо- та ендотермічні:



— Екзотермічними є реакції 1, 2, 4 і 6, решта — ендотермічні. ◀

► **Приклад 19** Чому азот атмосфери не згоряє в кисні повітря?

— Тому що реакція творення оксиду азоту NO з азоту N₂ і кисню O₂ може перебігати тільки при безупинному підведенні теплоти:



Вона — ендотермічна (при творенні NO відбувається поглинання теплоти). ◀

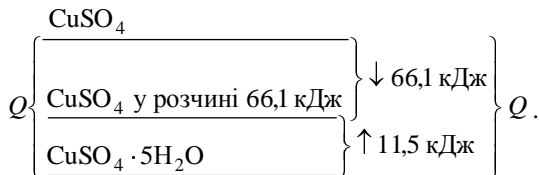
► **Приклад 20** Що таке теплота згоряння речовини?

— Теплота згоряння речовини — це, за означенням, теплота реакції згоряння 1 моль речовини з утворенням оксидів відповідних складових первісної речовини, а у випадку речовин, що містять азот, ще й з виділенням азоту N₂. ◀

► **Приклад 21** Розчинення 1 моль мідного купоросу відбувається з поглинанням 11,5 кДж теплоти, а розчинення 1 моль сульфату міді — з виділенням 66,1 кДж теплоти. Необхідно визначити тепловий ефект реакції гідратації



— Такого роду задачі (коли задано теплоти розчинення чи теплоти згоряння речовин) доречно розв'язувати за допомогою так званої енергетичної діаграми:



Відповідно до неї

$$Q = 66,1 + 11,5 = 77,6 \text{ кДж,}$$

отже реакцію відображає рівняння



1.5 Хемічна рівновага й умови її зсуву

Якщо в якійсь системі виникають умови для перебігу оборотної реакції, то через якийсь час у такій системі встановлюється *хемічна рівновага*, коли швидкості прямої і зворотної реакції стають однаковими. Щоб система знаходилася у стані *хемічної рівноваги*, повинні справджуватися три *ознаки*:

- швидкості прямої і зворотної реакцій є однаковими;
- в системі ніщо фізично і технічно не змінюється;
- система є ізольованою.

Для одностадійної реакції за умов рівноваги $A + B \leftrightarrow X$ швидкість прямої реакції визначаємо за формулою

$$w_{\text{пр}} = k_{\text{пр}} C_A C_B$$

а швидкість зворотної реакції — за формулою

$$w_{\text{зв}} = k_{\text{зв}} C_X.$$

В міру перебігу реакції концентрації C_A і C_B реагентів зменшуються, а отже, спадає швидкість прямої реакції. Одночасно із збільшенням C_X зростає швидкість зворотної реакції. У мить, коли $w_{\text{пр}} = k_{\text{зв}}$ настає хемічна рівновага. Це означає, що

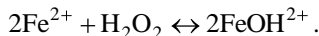
$$k_{\text{пр}} C_A C_B = k_{\text{зв}} C_X, \quad \frac{k_{\text{пр}}}{k_{\text{зв}}} = \frac{C_X}{C_A C_B}.$$

Позначаючи відношення констант швидкостей прямої і зворотної реакції через K і вирізняючи рівноважні молярні концентрації речовин квадратними дужками, запишемо вираз

$$K = \frac{[X]}{[A][B]}$$

і назвемо K константою рівноваги реакції. Це вираз, званий часто законом чинних мас, означає, що за рівноваги в хемічній системі відношення добутку концентрацій продуктів реакції до добутку концентрацій реагентів є величина стала, незалежна від первісних концентрацій.

Як приклад багатостадійної розглянемо реакцію



Вона здійснюється за дві стадії (причому перша стадія приблизно в 1000 разів повільніша за другу). Запишемо константи рівноваги для обидвох стадій:

$$(1) \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{FeOH}^{2+} + \text{OH}^-, \quad K_1 = \frac{[\text{FeOH}^{2+}][\text{OH}^-]}{[\text{Fe}^{2+}][\text{H}_2\text{O}_2]};$$

$$(2) \text{OH}^- + \text{Fe}^{2+} = \text{FeOH}^{2+}, \quad K_2 = \frac{[\text{FeOH}^{2+}]}{[\text{OH}^-][\text{Fe}^{2+}]}.$$

Знайдемо добуток K констант K_1 і K_2 , відповідних окремим стадіям:

$$K = K_1 K_2 = \frac{[\text{FeOH}^{2+}]^2}{[\text{Fe}^{2+}]^2 [\text{H}_2\text{O}_2]}.$$

Бачимо, що і для багатостадійної реакції у виразі константи рівноваги (на відміну від швидкості реакції) концентрації входять зі степенями, які дорівнюють відповідним коефіцієнтам з рівняння реакції.

Якщо $w_{\text{пр}} > k_{\text{зв}}$, то $K > 1$, і тоді кажуть, що рівновага реакції зміщена вправо, і навпаки. Наприклад, для реакції дисоціації оцтової кислоти



маємо:

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,75 \cdot 10^{-5} < 1,$$

а отже рівновага зміщена вліворуч. При дисоціації мурашиної кислоти

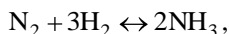


константа дисоціації становить

$$K = \frac{[\text{HCOO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCOOH}]} = 1,77 \cdot 10^{-4} > 1,75 \cdot 10^{-5},$$

а отже, процес дисоціації є сильнішим.

Для реакції синтезу амоніаку (аміаку)



константа

$$K = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}$$

набуває значень $K = 4,6 \cdot 10^5$ за температури 25 °С і $K = 8,2 \cdot 10^{-5}$ за температури 427 °С; отже в першому випадку рівновага зміщена вправо, а в другому — вліворуч.

У вираз для константи рівноваги не входять параметри речовин, концентрації яких або змінюються мало, або взагалі не змінюються в підсумку реакції. Одна з таких речовин — розчинник (у виразах для констант дисоціації кислот — це вода).

Іншою такою може бути речовина, що знаходиться в уособленому стані (а не в розчині), так що вона в процесі реакції не перетворюється, а тільки витрачається. Тому реакції $\text{C} + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO}$ відповідає вираз

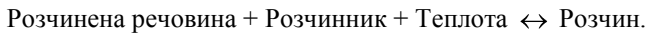
$$K = \frac{[\text{CO}]^2}{[\text{CO}_2]},$$

у якому відсутній множник $[\text{C}]$.

Французьким хеміком-технологом Анрі Луї Ле Шательє (1850—1931) в короткому повідомленні, поданим Паризькою академією наук, було задеклароване емпіричне правило, яке називають *принципом Ле Шательє*: якщо динамічна рівновага в хемічній системі порушується в результаті зміни температури, тиску, концентрації одного з її компонентів (реагентів і продуктів), то стан рівноваги системи зміщується так, щоб протидіяти цій зміні, послабити прояв змін. Зазначимо, що сам Ле Шательє сформулював свій принцип менш

лаконічно і прозоро, але на його думку єдино правильно і точно: “Кожна система, що перебуває у стійкій хемічній рівновазі, яка була піддана зовнішньому впливові, скерованим на зміну її температури чи конденсації (тиску, концентрації, кількості молекул в одиниці об’єму) повсюдно або в деяких її частинах, здатна підлягати лише таким внутрішнім змінам, які, якщо вони перебігають самовільно, повинні призвести до зміни температури чи конденсації, протилежної до тієї, яку спонукав зовнішній вплив”. Загальне формулювання свого принципу А. Ле Шательє здійснив в 1885 році, а в 1887 році Ф. Браун зробив спробу теоретично його обґрунтувати; тому *принцип* часто називають іменем *Ле Шательє — Брауна*.

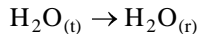
Нехай йдеться про розчин, який перебуває у стані рівноваги з неповністю розчиненою речовиною, причому процес розчинення перебігає ендотермічно, тобто з поглинанням теплоти довкілля. Умова рівноваги має вигляд



В динамічно рівноважній системі прямий і обернений процеси перебігають з однаковою швидкістю.

Якщо в систему надходить теплота, то, відповідно до принципу Ле Шательє, рівновага зміщатиметься в такому напрямі, щоб зменшити вплив надходження теплоти. Тобто стан системи зсуватиметься праворуч, оскільки тільки в такому разі з’являється можливість поглинати теплоту. Підвищення температури, яким супроводжується надходження теплоти, призводить до зростання розчинності. Якщо ж теплота розчинення від’ємна (розчинення — процес екзотермічний), то підвищення температури супроводжуватиметься зменшенням розчинності.

Отже система відгукується на будь-яку зміну чи вплив ззовні так, щоб протидіяти зміні чи зменшити вплив. Якщо нагріти суміш води з льодом, лід розтане; процес



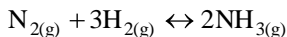
(*l* і *r* — твердий і рідкий стани) йде з поглинанням частини чи всієї (за достатньої кількості льоду) надісланої теплоти, в результаті чого температура суміші підвищиться, але на величину меншу, ніж можна завбачувати за відсутності процесу протидії (процесу поглинання теплоти).

Подібно, якщо в хемічну систему, що перебуває в стані динамічної рівноваги, додати яку-небудь кількість однієї з речовини, що вже входять до її складу (реагенту чи продукту), то реакція зміститься так, щоб настала нова рівновага за рахунок поглинання частини доданої речовини; і навпаки, видалення з рівноважної системи частини якої-небудь речовини призводить до зсуву стану рівноваги у напрямі, відповідному утворенню додаткової кількості даної речовини. Якщо є можливість безперервно видаляти продукти з реакційної суміші, то тим самим виникає можливість постійно утримувати систему у нерівноважному стані. Такий тип реакції можна здійснити, якщо один з її продуктів видаляти з суміші у вигляді газу, конденсувати чи виморожувати з газової фази у рідину чи тверду речовину, вимивати з газової суміші потоком рідини, у якій продукт має підвищену схильність розчинятися або осаджуватися з газу чи розчину.

Наприклад, при продукуванні аміаку (NH_3) з водню (H_2 , отриманого з води і метану) та азоту (N_2 , отриманого з повітря) добавляння у рівноважну суміш H_2 , N_2 , NH_3 водню H_2 призводить до такого зсуву стану рівноваги, щоб тиск водню зменшився у бік первісного його значення. А це можливо тільки у разі утворення додаткової кількості NH_3 ; при цьому дещо зменшиться наявна кількість N_2 . Добавляння N_2 , знову ж, збільшить вихід NH_3 ; при цьому дещо зменшиться наявна кількість H_2 . А от якщо у рівноважну суміш додати аміак NH_3 , то загальна його кількість почне зменшуватися у напрямі первісного значення концентрації NH_3 ; отже деяка частина аміаку, наявного в суміші після операції добавляння, повинна розкластися на H_2 і N_2 . Таким чином, якщо з реакційної системи постійно відбирати утворені в ній продукти, то реакція зсуватиметься у бік творення все нових і нових продуктів. Зріджуючи утворюваний аміак NH_3 , можна суттєво підвищити загальний вихід NH_3 в технологічному процесі; з одночасним видаленням рідкого NH_3 залишкові газоподібні H_2 і N_2 мають можливість брати участь у наступному циклі реакції з утворенням додаткової кількості NH_3 . Якщо реакцію проводити так, щоб при відборі продуктів, рівновага не встигала встановитися, то реакція йтиме практично до кінця однобічно:

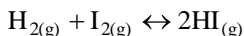
Реагенти \rightarrow Продукти.

Якщо підвищувати повний тиск в системі, що має в своєму складі газ і знаходиться в стані динамічної рівноваги, за рахунок зменшення її об'єму, то система реагуватиме на це зміною стану рівноваги у бік зменшення об'єму, тобто у бік зменшення кількості молів газів в системі. І навпаки, зменшення тиску за рахунок збільшення об'єму системи призведе до переходу системи у новий стан рівноваги, якому властива наявність більшої (додаткової) кількості газу. В реакції



(g — газовий стан) з 4 молів газоподібних реагентів ($1\text{N}_2 + 3\text{H}_2$ в лівій частині рівняння) утворюються 2 молі газу (2NH_3 в правій частині рівняння); отже, підвищення тиску повинно призвести до утворення додаткової кількості NH_3 , бо власне це сприятиме зменшенню загальної кількості молекул газу в системі.

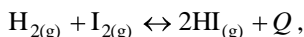
В реакції



зсув стану рівноваги чи вправоруч, чи вліворуч не спричиняє зміни кількості молекул (кількість молекул реагентів дорівнює кількості молекул продукту). Отже зміна тиску в цій системі не повинна впливати на її стан рівноваги

(зміна тиску не позначатиметься на рівноважному стані системи). Нехай реакція водню H_2 з йодом I_2 провадиться при температурі, за якої йод є твердою (кристалічною) речовиною. Тоді збільшення тиску повинно послаблятися дисоціацією HI на H_2 і I_2 (хоча так звана константа рівноваги в даному разі від тиску залежить).

Деколи, щоб спростити алгоритм застосування принципу Ле Шательє, рівняння реакції записують умовно з позначенням теплового ефекту:



де Q — теплота, що виділяється. Тоді легко прочитується, що надсилання в суміш теплоти Q призводить до такого самого ефекту, що й добавляння продукту HI : рівновага зміститься вліворуч.

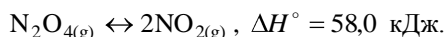
Зміни концентрацій або повного тиску можуть і не викликати зміщення стану рівноваги. Натомість, зміна температури впливає на стан рівноваги майже у всіх реакціях. Звернемося, наприклад, до реакції розкладання диоксиду вуглецю на монооксид вуглецю і кисень



При температурі 25°C теплоти творення $\Delta H_{\text{tv}}^\circ$ газів $\text{CO}_{(\text{g})}$, $\text{CO}_{2(\text{g})}$, $\text{O}_{2(\text{g})}$ відповідно становлять $-110,5$, $-393,5$, $0,00$ кДж/моль; при цьому ΔH° повної реакції, як легко переконалися, становить 566 кДж. Отже, реакція є ендотермічною в прямому напрямі і екзотермічною в протилежному напрямі. За кімнатної чи близьких до неї температур CO_2 не дисоціює на CO і O_2 . Але за високих температур рівновага зміщується праворуч. Коли в систему надходить теплота і зростає температура, рівновага повинна зміститися так, щоб частково усунути вплив додаткової теплоти. Якщо ж теплота підводиться до рівноважної системи, яка є екзотермічною у прямому напрямі перебігу реакції, то рівновага зміщуватиметься у протилежному напрямі — у бік відновлення реагентів.

Отже вірним є правило: якщо до рівноважної системи, що знаходиться за умов сталого тиску, надсилається теплота, то рівновага зміститься у напрямі поглинання теплоти; і навпаки, якщо теплоту відводити з системи, то рівновага зміститься у напрямі виділення теплоти. Рівноважний вихід продуктів можна збільшити підвищенням температури тільки для реакцій, що перебігають з поглинанням теплоти.

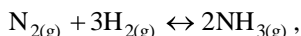
Розглянемо реакцію



Вона є ендотермічною у прямому напрямі (вправоруч). Добавляння у реакційну суміш газу N_2O_4 повинно спричинити процес зменшення концентрації N_2O_4 (стан рівноваги зсувається вправоруч до збільшення концентрації

продуктів). При видаленні NO_2 вмикається механізм утворення нової кількості NO_2 , тобто реакція прямуватиме деякий час вправоруч. При збільшенні тиску в системі запанує новий стан, якому відповідає менший її об'єм (менша кількість молекул), тобто реакція прямуватиме вліворуч, доки не досягнеться в системі новий відповідний стан рівноваги. Збільшення об'єму системи спричинить збільшення кількості молекул газу в ній, тобто рівновага зміститься вправоруч.

Реакція творення аміаку



яка тут і в більшості підручників розглядається як найпростіший приклад застосовності принципу Ле Шательє, одночасно стає прикладом його неспроможності (чи, краще сказати, обмеженої застосовності). Якщо збурення хемічної рівноваги спричинено додаванням незначної кількості азоту N_2 (при сталих температурі і тиску), то виявиться, що напрям ефекту залежить від мольної частки вже наявного азоту. Якщо ця частка менша за 0,5, додавання азоту призводить до утворення дещо більшої кількості аміаку, але якщо мольна частка азоту більша за 0,5, то спостерігатиметься протилежний ефект. Таким чином, принцип Ле Шательє не “спрацьовує”.

Принцип Ле Шательє понад 100 років захоплював і розчаровував, запалював на пошук уточнень і заставляв визнавати поразки. Його формулювання невтомно намагалися “удосконалити”. До нього прикладали зусилля і перед ним відступали багато відомих вчених.

Стан рівноваги залежить від багатьох чинників.

Якщо при зміні умов (концентрації, температури, тиску) в системі, що перебуває в стані хемічної рівноваги, вихід продукту збільшується, то вважають, що рівновага змістилася вправоруч, якщо зменшується, то — вліворуч. При цьому, відповідно до принципу Ле Шательє, при зміні зовнішніх умов хемічна рівновага зміщається у бік тієї реакції (чи прямої, чи зворотної), що послабляє цей зовнішній вплив.

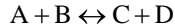
Вплив різних чинників на хемічну рівновагу можна простежити за такою таблицею:

Чинник	Константа рівноваги	Положення рівноваги	Швидкість досягнення рівноваги
Зміна концентрації	Не змінюється	Змінюється	Змінюється
Зміна тиску	Не змінюється	Змінюється	Змінюється
Зміна температури	Змінюється	Змінюється	Змінюється
Внесення каталізатора	Не змінюється	Не змінюється	Змінюється

Вплив температури на стан рівноваги відображає таблиця

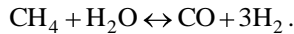
Пряма реакція	Підвищення температури	Зниження температури
Екзотермічна	Рівновага зміщується вліворуч (переважає обернена реакція)	Рівновага зміщується вправоруч (переважає пряма реакція)
Ендотермічна	Рівновага зміщується вправоруч	Рівновага зміщується вліворуч

Оборотність енергоємнісних хемічних реакцій, в яких енергія, поглинена при прямому реагуванні, вивільняється при зворотному реагуванні, може бути ефективно використана для так званого *хемічного акумулювання енергії*. Витрачувана, наприклад, в простій прямій реакції



енергія накопичується в нерівноважній (за умов довкілля) суміші C+D продуктів C і D. Але, щоб запобігти завчасній зворотній реакції, ці продукти необхідно піддати хемічному „гартуванню” (наприклад, швидким їх охолодженням) або ж механічно розділити суміш-продукт на складові, щоб потім транспортувати їх в осередки споживання енергії і вже там зініціювати зворотну реакцію термічно і/чи каталітично в суміші C+D або механічним змішуванням окремих складових C і D. Отримувані в зворотній реакції продукти A і B транспортуються в осередки акумулювання енергії для їх повторного використання.

Оборотність реакцій можна застосувати також для суміщеної з пересиланням енергії каталітичної конверсії речовин — наприклад, метану за реакцією

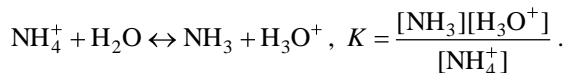


З використанням теплоти від високотемпературних ядерних реакторів можна спочатку здійснити пряму реакцію, а потім суміш CO і H₂ переслати газопроводом на віддаль понад 200 км в пункти, де з неї синтезується аміак CH₄. Особливостями такого підходу є велика енергоємність першої стадії та висока температура екзотермічної стадії (1000...1100 K).

Хемічне акумулювання енергії можна використати і для формування робочих циклів так званих *хемотермічних теплових насосів*, призначених для трансформування теплової енергії низького потенціалу (температурного рівня) в теплову енергію високого потенціалу. Відносного підвищення температури оберненого процесу тут можна досягнути збільшенням тиску в період його реалізації або відведенням з реакційного простору прямої реакції, частини утворених продуктів.

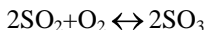
Вдамося до окремих ілюстративних прикладів.

1 Вплив концентрації. У водяному розчині хлориду амонію NH₄Cl встановлюється рівновага реакції гідролізу:

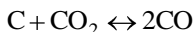


Якщо в цій рівноважній системі знизити концентрацію H₃O⁺, додати луг (H₃O⁺ + OH⁻ = 2H₂O), то для збереження сталості K повинна збільшитися [NH₃] і зменшитися [NH₄⁺], тобто рівновага повинна зміститися вправоруч з виділенням з розчину аміаку:

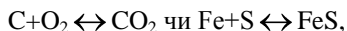


2 Вплив тиску. Рівновага реакції

при підвищенні тиску зміщається вправоруч, а реакції

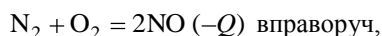
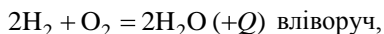


вліворуч, забезпечуючи зменшення об'єму системи. Але тиск не впливає на реакцію



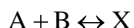
оскільки зсув рівноваги не змінює об'єму цих систем.

3 Вплив температури. Підвищення температури збільшує швидкість як прямої, так і зворотної реакції, але по-різному. Сильніше пришвидшується ендотермічна реакція з поглинанням енергії, відповідно при підвищенні температури зміщається рівновага реакцій



Спробуймо ще відповісти на запитання і виконати завдання.

► **Приклад 22** Навіщо було раніше підкреслювати, що реакція



проходить за одну стадію?

— Якби реакція проходила не за одну стадію, то не можна було б вважати, навіть в першому наближенні, що показники степенів при концентраціях дорівнюють відповідним коефіцієнтам рівняння реакції. ◀

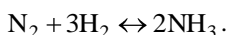
► **Приклад 23** Чому константа K рівноваги реакції не залежить від первісних концентрацій речовин в реакційній суміші?

— Константа рівноваги реакції не залежить від первісних концентрацій речовин в реакційній суміші тому, що за змістом

$$K = \frac{k_{\text{пр}}}{k_{\text{зв}}},$$

а константи швидкостей $k_{\text{пр}}$, $k_{\text{зв}}$ реакцій від концентрації не залежать. ◀

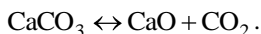
► **Приклад 24** Запишіть вирази для швидкостей прямої і зворотної реакції і для константи рівноваги реакції



— Тому що шлях реакції невідомий (не окреслений умовою задачі), то не існує можливості оперувати виразами для визначення швидкостей реакцій. Але константу рівноваги можна визначити за формулою

$$K = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} \cdot \blacktriangleleft$$

► **Приклад 25** Запишіть вираз для визначення константи рівноваги реакції



— Вірною є формула $K = [\text{CO}_2]$, оскільки “концентрації” твердих речовин CaCO_3 і CaO в процесі реакції змінюватися не можуть. ◀

► **Приклад 26** Що означає вираз “хемічна рівновага зміщена вліворуч, (або ж вправоруч)”?

— Якщо рівновага зміщена вліворуч (вправоруч), то це означає, що за даних умов $K < 1$ ($K > 1$). ◀

► **Приклад 27** Що означає вираз “хемічна рівновага зміщується вліворуч (вправоруч)”?

— Якщо за зміни умов збільшується кількість реагентів у реакційній суміші, рівновага зміщується вліворуч, якщо збільшується кількість продуктів — вправоруч. ◀

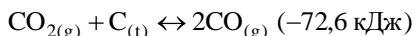
► **Приклад 28** Чому синтез аміаку проводять за підвищених температур, коли рівновага зміщена вліворуч?

— За низьких температур занадто малою є швидкість реакції. ◀

► **Приклад 29** Як впливають температура і тиск на швидкості прямої і зворотної реакцій у процесі синтезу аміаку? Чи зміщується при цьому рівновага?

— І температура, і тиск збільшують швидкості і прямої, і зворотної реакцій, але по-різному! Тому рівновага зміщується. ◀

► **Приклад 30** Які чинники сприяють зсуву рівноваги в реакції



(g — газ, t — тверда речовина) у бік творення оксиду вуглецю(II). Відповідь слід мотивувати на підставі принципу Ле Шательє.

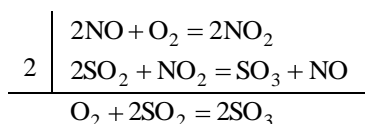
— Відповідно до принципу Ле Шательє для збільшення виходу CO можна вдатися до таких заходів:

- 1) додавати в суміш реагент CO_2 чи(та) відводити продукт CO ;
- 2) підвищити температуру в реакційному об’ємі, оскільки реакція ендотермічна;
- 3) знижувати тиск, оскільки реакція супроводжується збільшенням об’єму. ◀

1.6 Каталіз і каталізатори

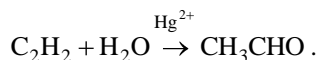
При введенні деяких речовин у реакційну суміш швидкість реакції зростає, хоча кількість доданої речовини залишається сталою, так ніби вона участі в реакції не бере. Така речовина називається *каталізатором*.

Наприклад, реакція $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$ пришвидшується, якщо в газову суміш додати оксид азоту(II). Тоді відбуваються реакції



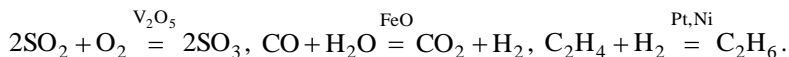
Видно, що оксид азоту NO не витрачається. Але за рахунок того, що реакція йде іншим шляхом (з утворенням проміжного з'єднання NO_2), на якому енергії активації є меншими, швидкість реакції збільшується. Таким чином, NO — каталізатор.

Це приклад *гомогенного каталізу*, коли каталізатор знаходиться чи в розчині, чи в газовій суміші. Ще один приклад — реакція Кучерова, каталізована солями ртуті:



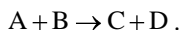
У випадку *гетерогенного каталізу*, за каталізатор править тверда речовина, на поверхні якої адсорбуються молекули реагентів. Адсорбуючись, реагенти змінюються так, що інколи їх реакційна здатність підвищується. Так, у реакції синтезу амоніаку (аміаку) за каталізатор використовується залізо, на поверхні якого адсорбуються молекули азоту, при цьому хемічний зв'язок між атомами азоту слабшає.

Ще приклади гетерогенного каталізу:



Таким чином, роль каталізатора зводиться до того, що за рахунок утворення проміжних сполук (молекул, іонів, адсорбційних сполучень), тобто завдяки зміні шляху реакції, енергія активації може знижуватися і швидкість реакції збільшуватися. Якісно зниження рівня енергії активації на величину ΔE , наприклад, в екзотермічній реакції відображає рис.1.2.

Наведена на рис. 1.2 діаграма унаочнює реакцію



Вона якісно відображає взаємну відповідність енергії U і ступеня хемічного перетворення, характеризуваного так званою координатою x реакції. Умовно вважається, що значення $x = 0$ відповідає системі A + B, значення $x = 1$ — системі C + D, а значення $0 < x < 1$ — системі A + B + C + D з послабленими чи напівзруйнованими зв'язками в молекулах A і B та започаткованими чи напівнаведеними зв'язками, відповідними молекулам C і D.

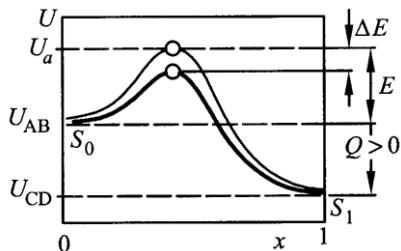
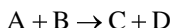


Рисунок 1.2 Вплив каталізатора на енергію активації.

Зв'язкам в молекулах А і В (при $x = 0$) відповідає сумарна енергія U_{AB} , а зв'язкам в молекулах С і D (при $x = 1$) — сумарна енергія U_{CD} . Щоб відбулося перетворення



зв'язки в молекулах А і В повинні бути зруйновані або, принаймні, істотно послаблені. Для цього потрібна деяка енергія $U > U_{AB}$.

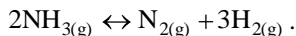
Якщо в хемічній системі знайдеться кількість енергії

$$U_a = U_{AB} + E,$$

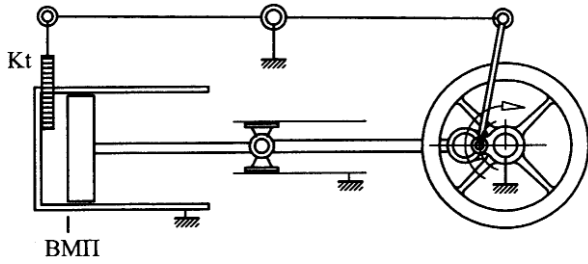
то вона (при деякому $x = x_a$) перетвориться в так званий активований комплекс $A + B + C + D$, схильний без додаткових втручань, самовільно з віддачею енергії перетворюватися в систему $C + D$. Величина E має цілком визначене для кожної реакції значення і називається *енергією активації*.

Каталізатор в жодному разі не впливає на реакцію в стані рівноваги (змінюючи швидкість реакції, він, проте, не змінює концентрації речовин, положення рівноваги; в оборотних реакціях каталізатор в однаковій мірі збільшує швидкість як прямого, так і зворотного перетворень). Якщо б наявність каталізатора якось позначалася на положенні стану рівноваги суміші реакційних газів, то можна було б сконструювати вічний двигун, рис.1.3.

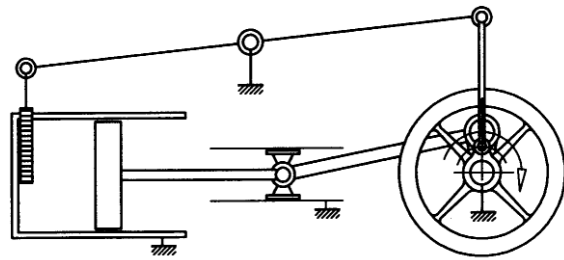
Нехай в циліндрі знаходиться суміш газів NH_3 , H_2 , N_2 , і в неї у певній відповідності з тактами двигуна можна занурювати деякий гіпотетичний каталізатор Kt , який здатен зміщувати вправоруч стан рівноваги в реакції



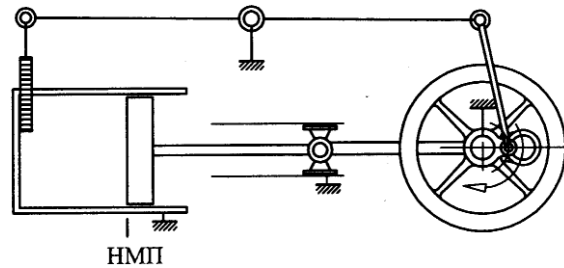
Введення каталізатора в середовище газової суміші, коли толчок (поршень) знаходиться в околі верхнього мертвого положення (ВМП, рис.1.3, а і б) аміак дисоціює на азот та водень; сумарний об'єм газу зростає і толчок вимушений пересуватися вправоруч. Виведення каталізатора з циліндра при розташуванні толчка в околі нижнього мертвого положення (НМП, рис.1.3, в і г) мало б призвести до утворення NH_3 і зменшення об'єму газів. Заперечуючи існування вічного двигуна, доведеться визнати, що каталізатор не може впливати на стан рівноваги.



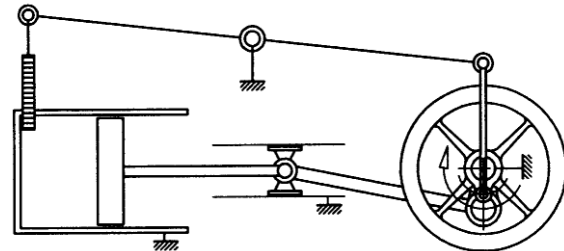
a



б



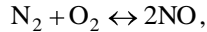
в



2

Рисунок 1.3 Схема „вічного двигуна” на основі каталітичного ефекту.

В автомобільному двигуні перебігає небажана (побічна, та ще й з поглинанням тепла) реакція



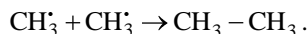
яка започатковує утворення в подальшому інших оксидів азоту і є, по суті, первісною причиною виникання *фотохемічного смогу* (оксид азоту NO в атмосфері легко реагує з новими порціями кисню, через що утворюється бурий газ NO₂). За високих температур в циліндрі двигуна константа рівноваги реакції настільки висока ($K = 2,5 \cdot 10^{-3}$ при $T = 2130^\circ\text{C}$), що утворення значної кількості NO справді є звичайним явищем. Але як тільки NO потрапляє у довілля з температурою 25°C вона набуває значення приблизно 10^{-30} , а це означає, що в атмосфері сполуки NO повинно було б бути зникаюче мало.

Отже охолодження відпрацьованих газів поза циліндром двигуна повинно відразу супроводжуватися самовільним розкладанням NO на N₂ та O₂. Але в насиченій відпрацьованими газами атмосфері цього насправді не відбувається; в ній завжди містяться NO і NO₂. Тому можна стверджувати, що така атмосфера, на жаль, не знаходиться в рівноважних умовах. Зарадити тут можна, власне, використовуючи каталітичний ефект.

Пам'ятаючи про існування енергетичного бар'єру (див. рис. 1.2), можна припустити, що зі зменшенням температури (див. рис. 1.1) все менша частка молекул здатна буде здолати цей бар'єр, а отже будь-яка хемічна реакція уповільнюватиметься. Природно в такому разі вважати, що за температур, близьких до абсолютного нуля, взагалі ніякі реакції не можливі. Проте виявилось, що за температури рідкого гелію (лише на 4 градуси вищої за абсолютний нуль) може відбуватися полімеризація деяких речовин.

Зокрема, твердий формальдегід за дії проникної радіації з доволі високою швидкістю утворює довгі полімерні ланцюги. Так, ніби бар'єр активації зник, рис.1.4. Цікаво, що при цьому швидкість реакції від температури не залежить. Реакція перебігає без затрат теплової енергії — завдяки прояву кванто-механічного *ефекту*, який було названо *тунельним*.

Звернемо увагу на так звані вільні радикали — органічні молекули, в яких є один неспарений електрон (одна вільна валентність). Звичайні вільні радикали — наприклад, радикал метил CH₃• (точкою позначено власне вільний електрон) — надзвичайно швидко (за мільйонні частки секунди) з'єднуються між собою, утворюючи стабільні молекули:



Такий процес називають рекомбінацією. Йому властива нульова енергія активації ($E = 0$), див. рис.1.4.

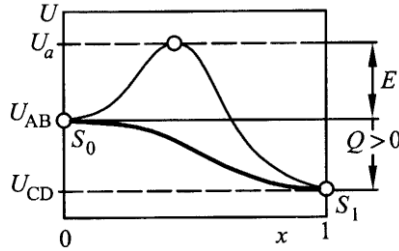


Рисунок 1.4 Тунельний ефект і ефект вільнорадикального процесу.

Існують також і стабільні радикали, валентності кожної пари з яких не схильні взаємно насичуватися. Про такі радикали хеміки кажуть, що їх можна зібрати у банку і поставити на полицю. Але все одно реакції, в яких беруть участь і ці стабільні радикали перебігають з надзвичайно великими швидкостями, особливо у рідкій фазі. Виявилось, що на вільнорадикальні процеси в рідкому середовищі впливають магнетні поля і що в деяких випадках у вільнорадикальних системах випромінюються радіохвилі.

Якщо швидкість перебігу реакції між різними молекулами А і В визначається за формулою

$$w = kC_A C_B,$$

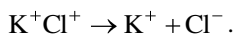
то, очевидно, що однакові частинки С повинні взаємодіяти зі швидкістю

$$w = kC_C^2.$$

При $E = 0$ будь-яке зіткнення частинок повинно призводити до реакції. В такому разі швидкість процесу реагування визначається швидкостями, з якими частинки здатні наблизитися одна до одної, тобто швидкістю дифузії. Наприклад, для звичайних розчинників (таких як вода) теоретична константа швидкості рекомбінації становить приблизно 10^9 $\text{дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$ (для звичайних реакцій органічного синтезу $k \sim 10$ $\text{дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$ 10^9 , для реакцій нейтралізації $k \sim 10^{11}$ $\text{дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$). Ця величина повинна б визначати швидкості всіх тих реакцій, які відбуваються в розчинниках з однаковою в'язкістю і для яких $E = 0$. А от зі збільшенням в'язкості розчинника зменшується швидкість дифузії і сповільнюється процес рекомбінації. Якщо це так, то реакції називають *дифузійно контрольованими*. Проте, часто акт рекомбінації може відбутися тільки тоді, коли частинки стикаються лише певними своїми ділянками. В такому разі швидкоплинність реакції визначається не лише дифузиею.

Прикладом практичного використання швидкоплинних реакцій з дифузійно контрольованою оборотною рекомбінацією є так зване *фотохромне скло*, яке пересічно виготовляють з полімерів з додаванням особливих речовин, що при освітленні схильні утворювати вільні радикали. Прозоре при надто яскравому світлі фотохромне скло миттєво темніє від дії яскравого світла, а потім відновлює прозорість при зменшенні інтенсивності освітлення (фотохромні окуляри здатні захистити очі навіть від дії спалаху ядерного вибуху).

Розпад будь-яких молекул на іони також є хемічним перетворенням, яке пов'язане з руйнуванням хемічних в'язей, а отже потребує значних енергій. Але, потрапляючи в такі хемічні реакції, часто молекула не чекає якихось енергетичних надходжень, а самотужки знаходить можливість подолати існуючий енергетичний бар'єр. Доречно припустити, що сприятливою є ситуація, коли розщеплення молекули відбувається в середовищі з великою діелектричною проникністю (наприклад, у воді), — відповідно до закону Кулона сила притягання між утворюваними іонами обернено пропорційна власне діелектричній проникності. Це досить природно, коли розчинювана речовина має переважно іонні в'язі, наприклад, цілком природною є реакція



А от речовини з ковалентними в'язями (скажімо, $\text{CH}_3\text{—Cl}$ чи навіть H—I) дисоціюють далеко не у всіх розчинниках навіть з великою діелектричною проникністю. Розчинник повинен бути власне таким, щоб йому було під силу зруйнувати ковалентну в'язь.

Запис всім відомої реакції кислотної дисоціації



ігнорує ту обставину, що розчинник є реальним учасником реакції. Дисоціацію водного, наприклад, розчину HI доречніше формалізувати так:



Тут вода витісняє I^- , зв'язаний з H^+ , і сама зв'язується з H^+ замість I^- ; розривання в'язі H—I відбувається одночасно з утворенням в'язі O—H . Енергія, яка виділяється при утворенні в'язі O—H , спрямовується на розривання в'язі H—I . Цим пояснюється те, що в даному разі енергія ззовні не потрібна.

Але все одно, розпадання ковалентної в'язі на іони залишається примусовим актом, а не таким, що перебігає сам по собі. Примус іде від напрямленої дії елементів (частинок) активної речовини — розчинника — на певні місця руйнованої молекули. Причому активність розчинника може бути спрямована на будь-який з атомів, що формують в'язь. То ж, розчинник не можна тлумачити як якість сприятливе, проте пасивне середовище.

Таким чином, механізм розкладання на іони (реакція заміщення) не є чимось особливим — це, по суті, той самий широко декларований в хемії механізм витіснення.

Деякі речовини, потрапляючи в реакційну суміш, можуть і сповільнювати реакцію. Такі речовини називаються *інгібіторами*. Так, уротропін (гексаметилентетрамін $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$), доданий до соляної кислоти, перешкоджає взаємодії її з металами; хромат-іони CrO_4^{2-} у водяному розчині гальмують корозію заліза в ньому.

Дія інгібітора найчастіше полягає в його адсорбуванні на поверхні твердого тіла й ізоляції його поверхні від реагентів.

Тепер не складатиме труднощів відповісти на запитання і виконати завдання такого змісту.

► **Приклад 31** Що таке шлях реакції?

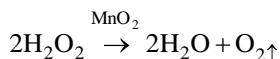
— Шлях реакції — це сукупність проміжних реакцій і низка проміжних сполук, що утворюються в цих реакціях. ◀

► **Приклад 32** Наведіть приклад реакції, у якій за каталізатор править вода.

— Вода каталізує, зокрема, реакції за участю галогенів. Добре, що вона не каталізує багато інших можливих реакцій, бо в іншому разі наш світ був би цілком іншим. ◀

► **Приклад 33** Для розкладання пероксиду водню в його водяний розчин додають діоксид (двооксид) марганцю MnO_2 . Гомогенним чи гетерогенним каталізатором є MnO_2 ?

— Двооксид марганцю MnO_2 — тверда речовина, в реакції



він править за гетерогенний каталізатор. ◀

1.7 Окремі приклади

Для початку з'ясуємо, як зміщується рівновага $2\text{NO}_2 \leftrightarrow \text{N}_2\text{O}_4$ зі зміною тиску (мономер NO_2 — бурого кольору, а димер N_2O_4 — прозорий). Твердять, що реакція зі зростанням тиску зміщується у бік творення димера (тобто вправоруч), а зі спаданням тиску — у бік творення мономера (тобто вліворуч). Цей висновок ніби випливає з принципу Ле Шательє: система власне так може протидіяти зміні зовнішніх умов.

Але відомо, що спочатку, відразу після зростання тиску, реакційна суміш буріє, а вже потім поступово встановлюється колір, не набагато густіший за первісний. Напрошується висновок, що такий перебіг реакції — ознака повільності налаштування рівноваги. Проте, чи так воно?

Енергія зв'язку $\text{O}_2\text{N}-\text{NO}_2$ між атомами азоту в димері доволі мала — 58 кДж/моль проти 306 кДж/моль енергії зв'язку $\text{O}-\text{NO}$ в молекулі мономера. Тому дисоціація N_2O_4 навіть за кімнатної температури перебігає вельми швидко. За температури 25°C константа цієї реакції становить $5 \cdot 10^4 \text{ c}^{-1}$, звідки випливає, що при зсуві рівноваги у бік дисоціації димера вона знову відновиться приблизно за одну десятитисячну частку секунди, як на людське око — миттєво. Хіба що за температури -70°C , перебіг реакції

розтягнувся б на декілька секунд. До таких висновків веде формула

$$\tau_{1/2} = 10^{3050/T-15,3},$$

у якій $\tau_{1/2}$ [с] — час напіврозпаду N_2O_4 , T — температура за абсолютною шкалою.

Обернена реакція — димеризація диоксиду азоту — перебігає швидше за реакцію дисоціації N_2O_4 (рекомбінація двох вільних радикалів не потребує енергії активації і здійснюється надзвичайно швидко). Отже димеризацію диоксиду азоту при зменшенні об'єму реакційної суміші людське око сприймає як мить.

Таким чином, швидкоплинність прямої та оберненої реакцій усуває підстави говорити про тривале усталення рівноваги. Доречно шукати ще якийсь чинник, який позначається на зміні кольору реакційної суміші.

Швидке стискання суміші (зменшення її об'єму) є термодинамічним процесом, близьким до адіабатного, а тому

$$TV^{\gamma-1} = \text{const},$$

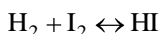
де V — об'єм реакційної суміші, $\gamma \approx 1,25$ — відношення теплоємності газу при сталому тиску до теплоємності газу при сталому об'ємі. Можна визначити, що зменшення об'єму, наприклад, втричі повинно супроводжуватися підвищенням температури суміші від кімнатної 20°C (293K) до 113°C ($T = 293 \cdot 3^{1,25-1} = 386\text{K}$). Отже, N_2O_4 дисоціює швидко і практично повністю — газ миттєво буріє. Крім того, зі зменшенням об'єму зростає (об'ємна) концентрація NO_2 , а отже насиченість бурого кольору. А далі, миттєво нагріта суміш охолоджується до кімнатної відносно поволі — продовж кількох секунд; частина диоксиду при цьому знову димеризується.

Нехай скляна трубка об'ємом 250 мл разом з толоком (поршнем) має масу 100 г і нехай вона містить 0,7 г газу, що відповідає атмосферному тиску. Теплоємність скла — приблизно 0,9, а суміші — 0,6 Дж/(г град). Отже охолодження газу від 113 до 20°C призведе до зростання температури скляного пристрою з толоком на пів градуса, що можна і не помітити при проведенні досліду.

При висуванні толока, навпаки, суміш швидко охолоджується. Це зумовить миттєву і майже повну димеризацію NO_2 в безколірний (прозорий) газ — димер N_2O_4 .

Далі розглянемо ще інші приклади-задачі.

► **Приклад 34** Суміш водню і парів йоду знаходиться в замкненій посудині, вміщеній у термостат, причому створено умови, за яких реакція



перебігає практично необоротно. Необхідно знайти початкову об'ємну частку водню, яка забезпечує найвищу швидкість перебігу реакції.

— Знайдемо оптимальну об'ємну частку x водню в початкову мить реакції, вважаючи, що в суміші міститься також об'ємна частка y інертної речовини. Необхідно дослідити функцію

$$w = kC_{\text{H}_2}C_{\text{I}_2},$$

де k — константа швидкості реакції (не залежна від температури, а отже стала за умов задачі), $C_{\text{H}_2} = x$ і C_{I_2} — концентрації (об'ємні частки) водню і йоду. Беручи до уваги, що $C_{\text{H}_2} + C_{\text{I}_2} + y = 1$, матимемо:

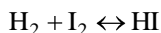
$$w = kx(1 - x - y) = -\left(x - \frac{1-y}{2}\right)^2 k + \left(\frac{1-y}{2}\right)^2 k.$$

З останнього виразу видно, що величина w максимальна, якщо залежна від x від'ємна її складова $-\left(x - \frac{1-y}{2}\right)^2 k$ набуває нульового значення, тобто якщо $x = C_{\text{H}_2} = \frac{1-y}{2}$. В такому разі і

$$C_{\text{I}_2} = \frac{1-y}{2}.$$

Таким чином швидкість реакції $\text{H}_2 + \text{I}_2 \leftrightarrow \text{HI}$ в початкову мить найвища, якщо в цю мить вона відповідає умовам стехіометричності $C_{\text{H}_2} = C_{\text{I}_2}$ (незалежно від кількості інертних речовин у суміші).

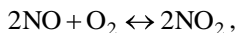
Розглянемо реакцію



в довільну мить часу. Умова необоротності реакції дає підстави тлумачити продукт HI як інертну речовину. Отже стехіометричність складу суміші за компонентами H_2 і I_2 гарантує найвищу швидкість реакції $\text{H}_2 + \text{I}_2 \leftrightarrow \text{HI}$ в кожен мить часу. Зазначимо, що отриманий результат не залежить від константи реакції k , а отже є вірним за будь-якої температури. ◀

► **Приклад 35** В суміш з оксиду азоту (II) і інертних газів додається повітря. Необхідно з'ясувати, при якій об'ємній частці кисню в суміші швидкість окислення оксиду азоту (II) буде найвищою і який об'єм повітря треба для цього додати.

— Отже йдеться про реакцію



швидкість якої визначатимемо за формулою

$$w = kC_{\text{NO}}C_{\text{O}_2},$$

де k — константа швидкості реакції, $C_{\text{NO}} = a$ і C_{O_2} — концентрації (об'ємні частки) NO і O_2 в суміші з NO і O_2 .

Позначмо через z об'ємну кількість повітря, що додається до одиниці об'єму суміші, через b — об'єм кисню, що потрапляє в суміш з цим повітрям, через c — об'єм інших речовин, що входять до складу цього повітря ($b + c = z$). Оскільки до складу повітря за об'ємом входить приблизно 21 % кисню, то

$$c = \frac{100-21}{21}b \approx 3,8b,$$

а тому $b = \frac{z}{4,8}$.

Об'ємні частки NO і O_2 в суміші, що містить NO , O_2 і повітря, відповідно становитимуть

$$x = \frac{a}{1+z}, \quad y = \frac{b}{1+z} = \frac{z}{4,8(1+z)},$$

і, отже, при $z > 0$

$$w = \frac{ka^2}{4,8} \frac{z}{(1+z)^3}.$$

Знайдемо похідні:

$$\begin{aligned} \frac{dw}{dz} &= \frac{ka^2}{4,8} \frac{1-2z}{(1+z)^4}, \\ \frac{d^2w}{dz^2} &= -\frac{ka^2}{0,8} \frac{1-z}{(1+z)^5}. \end{aligned}$$

Перша похідна дорівнює нулю при $z = \frac{1}{2}$. Друга похідна при $z = \frac{1}{2}$ є від'ємною:

$$\frac{d^2w}{dz^2} = -\frac{ka^2}{0,8} \frac{2^4}{3^5} < 0.$$

Отже величина w при $z = \frac{1}{2}$ набуває найбільшого значення.

Таким чином, швидкість окислення NO буде найвищою, якщо до одного об'єму суміші додавати $\frac{1}{2}$ об'єму повітря. В такому разі об'ємна концентрація кисню в суміші становитиме

$$y = \frac{\frac{1}{2}}{4,8 \left(1 + \frac{1}{2}\right)} = \frac{1}{14,4} \approx 0,07,$$

тобто приблизно 7 відсотків, причому незалежно від концентрації NO в суміші початкового складу.

Якщо в початкову мить в реакційному просторі міститься чистий NO , тобто

$$a = 1, c = 0,$$

то

$$b = z.$$

Тому якщо до оксиду азоту (II) додається чистий кисень, то для забезпечення найбільшої швидкості реакції повинно дотримуватися співвідношення

$$\frac{x}{y} = 2. \blacktriangleleft$$

► **Приклад 36** Замкнута посудина розділена перегородкою на дві однакові частини. В одній частині знаходиться кисень, а в другій — оксид азоту (II). Температура — 40°C , тиск — 100 кПа. Необхідно визначити тиск в посудині і об'ємні частки складових суміші після усунення перегородки і усталення початкової температури, якщо відомо, що утворюється газова суміш з густиною 25 за воднем.

— З закону Авогадро випливає, що в обидвох половинах посудини знаходяться однакові кількості молів газів; позначмо їх через n . Усунення перегородки призведе до необоротної реакції творення диоксиду азоту:

Формула реакції	$2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$		
Кількості молів речовин на початок реакції	n	n	—
Кількості молів речовин, що прореагували і утворилися	n	$0,5n$	n
Кількості молів речовин, що склали суміш на кінець реакції	—	$0,5n$	n

В такому разі середня молекулярна маса суміші не перевищувала б 46 . А за умови задачі вона повинна складати за воднем 25 , тобто $2 \cdot 25 = 50$. Отже має перебігати ще якась реакція — з утворенням більш крупних частинок. А власне, відбувається димеризація диоксиду азоту, яка залишається оборотною за температур, що не перевищують $140\text{—}150^\circ\text{C}$:

Формула реакції	$2\text{NO}_2 \leftrightarrow \text{N}_2\text{O}_4$	
Кількості молів речовин на початок реакції	n	—
Кількості молів речовин, що прореагували і утворилися	αn	$0,5\alpha n$
Кількості молів речовин, що склали суміш на кінець реакції	$(1 - \alpha)n$	$0,5\alpha n$.

Тут α — частка молекул NO_2 , що підпадають під димеризацію.

Отже після двостадійного хемічного перетворення суміш повинні складати $0,5n$ моль O_2 , $(1-\alpha)n$ моль NO_2 та $0,5\alpha n$ моль N_2O_4 ; разом $(1,5-0,5\alpha)n$ моль. Середня молекулярна маса такої суміші за умовою задачі становить

$$16 \cdot 2 \frac{0,5n}{(1,5-0,5\alpha)n} + (14+16 \cdot 2) \frac{(1-\alpha)n}{(1,5-0,5\alpha)n} + (14+16 \cdot 2) \cdot 2 \frac{0,5\alpha n}{(1,5-0,5\alpha)n} = 50.$$

З останньої рівності випливає, що $\alpha = 0,52$. Отже 52 % диоксиду азоту падає під димеризацію.

Загальна кількість молів до реакції становить $2n$, а після реакції —

$$(1,5 - 0,5 \cdot 0,52)n = 1,24n.$$

Відповідно до рівняння Клапейрона $pV = \nu RT$ (p — тиск, V — об'єм, ν — кількість молекул, R — газова стала, T — абсолютна температура) за сталого об'єму і однакових температур на початку і в кінці реакції тиск є пропорційним кількості молів:

$$\frac{100 \text{ кПа}}{p \text{ кПа}} = \frac{2n}{1,24n}.$$

Звідси $p = 62 \text{ кПа}$.

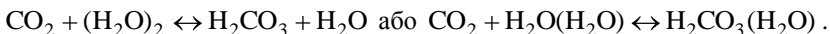
Суміш після хемічних перетворень матиме об'ємний склад:

$$\frac{0,5n}{1,24n} \cdot 100\% \approx 40\% \quad O_2, \quad \frac{(1-\alpha)n}{1,24n} \cdot 100\% = \frac{1-0,52}{1,24} \cdot 100\% \approx 39\% \quad NO_2,$$

$$100\% - (40 + 39)\% = 21\% \quad N_2O_4. \quad \blacktriangleleft$$

Користуючись нагодою, можна наголосити ще на одній обставині, коли ігнорувати димерність нема сенсу.

Звично, що вуглекислий газ з'єднується з водою, і при цьому утворюється вугільна кислота, яка не дуже стійка і може знову розпадатися на газ і воду: $CO_2 + H_2O \leftrightarrow H_2CO_3$. Засобами квантової хемії було з'ясовано, що для з'єднання молекули вуглекислоти з молекулою води потрібно здолати енергетичний бар'єр величиною 218 кДж/моль. Натомість експериментально виміряна енергія активації при розчиненні вуглекислоти у чистій воді становить лише 74 кДж/моль. Але в рідкій воді містяться здебільшого не окремі молекули H_2O , а з'єднані водневими в'язями димери, тримери, тетраметри... Припускаючи, що в реакції беруть участь не окремі молекули води, а димери $(H_2O)_2$, теоретики отримали досить близьку величину — 65 кДж/моль. Отже, якщо бути точним, то реакцію слід було б записувати у вигляді

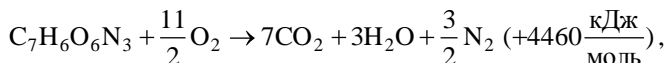


2.1 Вибухові речовини

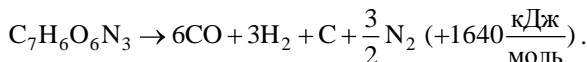
Речовини, реакція яких з киснем супроводжується великим тепловиділенням є *пожежо-небезпечними*. До таких відноситься більшість органічних речовин. *Речовини*, тепловий ефект творення яких — велика від’ємна величина (тобто творення яких відбувається з поглинанням значної кількості теплоти), є *вибухонебезпечними*, бо при їх розкладанні на прості речовини теплота творення, зрозуміло, вивільняється назад у довкілля. Кількість таких речовин відносно невелика. Серед них особливо можна вирізнити: озон O_3 (–142 кДж/моль), ацетилен (–227), азот трихлористий NCI_3 і трійодистий NI_3 (–230), азотистоводнева кислота HN_3 (–264), тротил, який називають також толлом або тринітротолуолом (–980), тетрил (–1410), нітрогліцерин (–1430); тротил, тетрил, нітрогліцерин — це чисто вибухові речовини.

Пожежо- і вибухонебезпечність завжди є відносними. Озон утворюється при проходженні ультрафіолетових променів ртутно-кварцевих ламп через повітря; він застосовується, наприклад, для дезинфекції води. Ацетилен широко використовується при газовому зварюванні металевих конструкцій. З трійодистим азотом NI_3 навіть “жартують”: розсіпані підлогою крупинки йодистого азоту вибухають під подошвами тих, “проти кого спрямований” цей сумнівний жарт. Тол можна плавити і підпалювати, не остерігаючись вибуху. Але при цьому, зрозуміло, з пожежо- і вибухонебезпечними речовинами треба поводитися тільки за певними правилами.

Одна і та сама речовина може спокійно горіти, а може вибухати (надзвичайно швидко хемічно перетворюватися). Це при тому, що при горінні теплоти може виділитися в загальному підсумку більше, ніж при вибуху (йдеться про деяку однакову в обох випадках кількість речовини). Наприклад, реакція горіння толу має вигляд

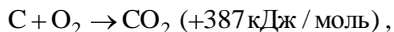


а вибухові відповідає реакція



Вибуховому процесу властиве дуже швидке виділення великої кількості енергії, що супроводжується різкою зміною стану речовин. Речовини (гази), що утворюються при вибуху здатні здійснювати значну механічну роботу над довкіллям.

Такі поняття, як “швидкий” (плин процесу) і “великий” (викид енергії), звісно, відносні. При згорянні одного кілограму вугілля, відповідно до рівняння



в повітрі виділяється біля тридцяти мільйонів джоулів теплоти. Цієї теплоти достатньо, щоб нагріти продукти горіння до температури в багато тисяч градусів. Таким температурам за звичайної густини газу відповідають тиски в тисячу МПа. Таким чином, з енергетичної точки зору система вугілля—кисень має достатній запас енергії для виникнення вибуху. Проте вугілля не вибухає, а спокійно горить.

Цілком безпечно мінеральне добриво — аміачна селітра роками може зберігатися у великих кількостях на складах або навіть під відкритим небом. Проте...

У січні 1953 року в Червоному морі вибухнув і затонув гвинтовий пароплав “Тирренія” водотоннажністю чотири тисячі тон. В історії морського судноплавства відомі і більш великі катастрофи — вибухи і пожежі на танкерах і судах, що перевозили боєприпаси. Але “Тирренія” йшла, на перший погляд, з безпечним у вибуховому відношенні вантажем — аміачною селітрою. Якщо б це був поодинокий факт, то причину вибуху можна було б шукати у випадковому збігу обставин. Проте в Реєстрі судноплавства Ллойда, що фіксує всі достатньо великі морські катастрофи, відзначено кілька десятків пожеж та вибухів, пов’язаних з аміачною селітрою. Почастішали вони в сорокові—п’ятидесяті роки, коли темпи промислового виробництва цієї речовини різко зросли. Рекордним виявився 1947 рік — в процесі завантаження суден у різноманітних портах відбулися три потужних вибухи, що призвели до великої кількості людських жертв.

Тим часом аміачна селітра (азотнокислий амоній, або нітрат амонію, NH_4NO_3) вже давно використовується у великих кількостях у техніці та сільському господарстві. Щорічне виробництво її складає десятки мільйонів тон. Нітрат амонію містить багато азоту, причому пов’язаного в два найбільш добре засвоюваних рослинами іони — аміачний і нітратний. Тому аміачна селітра — одне з найбільш цінних мінеральних добрив. А наявність великої кількості кисню зумовлює друге, не завжди мирне застосування нітрату амонію в якості окислювача при виробництві різних видів пороху і вибухових речовин. Без домішок органіки, металів, нітрат амонію не вибухає. Він часто використовується в демонстраційних хемічних дослідах. Суміш же NH_4NO_3 із тротилом або алюмінієм — сильна вибухова речовина.

Горіння вугілля починається з поверхні, а прошарки, що лежать глибше, починають горіти лише після того, як вони прогріються за рахунок тепла, що виділилося при реакції в поверхневому прошарку. Підігрів, а також підвід кисню відбуваються настільки повільно, що продукти горіння встигають розширитися, і істотного збільшення тиску не виникає.

Проте є такі речовини, хемічне перетворення яких можливе і без підводу окислювача ззовні. Приклад — тверді ракетні палива, динаміт тощо. До них належить і тринітротолуол. Якщо тротил підпалити з поверхні, він легко займається і стійко горить. При цьому внутрішність речовини повільно прогривається. Та незважаючи на те, що теплота згоряння цієї речовини набагато менша, ніж у звичайних палив (усього 4 МДж/кг), тротил може вибухнути. Для цього потрібно збільшити температуру у всьому об'ємі речовини. Зробити це можна різними способами, наприклад, стискуванням. Реакція перебігатиме в усьому об'ємі і до того ж так швидко, що утворювані газоподібні продукти за час реакції не встигатимуть істотно розширитися. Перебуваючи приблизно в тому самому об'ємі, що й вихідний заряд, але набуваючи вельми високої температури, ці газоподібні продукти створюють тиск у десятки чи навіть сотні тисяч атмосфер. Подальше швидке розширення газів мусить призвести, зрозуміло, до руйнації оточення — відбувається вибух.

2.2 Енергетика хемічних в'язей

Важливим в теорії хемічних перетворень є поняття *хемічного зв'язку*, під яким розуміють силу, що утримує разом два чи більше атомів, іонів, молекул або довільну комбінацію з них. Ця сила електростатична за своєю природою і є проявом ефекту взаємного притягання між негативно зарядженими електронами та позитивно зарядженими ядрами. Її величина в першу чергу визначається електронною конфігурацією зовнішньої оболонки атомів. Шляхетні гази, наприклад, не дуже схильні утворювати хемічні зв'язки власне через те, що мають досить стійкі зовнішні електронні оболонки. Натомість, елементи, атоми яких в зовнішній оболонці мають тільки один електрон, легко утворюють зв'язки. Типовий приклад таких елементів — водень.

Коли два атоми водню, наприклад, наближаються один до одного на деяку малу відстань r , вони починають взаємно притягатися. Проте, якщо відстань між ядрами атомів стане надто малою, виникне протилежний ефект — взаємне відштовхування. Тільки на деякій віддалі r_0 , яку називають довжиною зв'язку, ефекти притягання та відштовхування врівноважуються. Унаочное висловлене так звана (потенціальна) крива Морзе, рис. 2.1, яка відображає залежність потенційної енергії U взаємного впливу атомів від віддалі r між їх ядрами. На рис. 2.2 для порівняння наведено потенціальні криві для ковалентного зв'язку між атомами водню і ван-дер-ваальсової взаємодії між атомами гелію. Довжина зв'язку Н–Н в молекулі водню H_2 становить $0,74 \text{ \AA}^{***}$, тоді як рівноважна віддаль між атомами He, зв'язаних ван-дер-ваальсовою взаємодією, становить 3 \AA („молекула” He–He виявляється на $76,1 \text{ Дж/моль}$ більш стійкою, ніж два ізольовані атоми He).

* Зв'язки між атомами в молекулі, утворені за рахунок усупільнення електронів, називаються ковалентними.

** Миттєві флуктуації електронів в атомах молекул викликають ефект взаємодії між собою самих молекул подібно до того, як взаємодіють атоми в молекулі. Така взаємодія молекул є відносно слабкою і називається ван-дер-ваальсовою на відміну від сильної хемічної взаємодії атомів, яка веде до утворення самих молекул.

*** Один ангстрем (Å) дорівнює 10^{-10} метра (м).

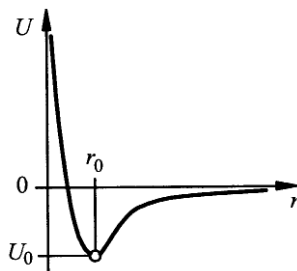


Рисунок 2.1 Крива потенціальної енергії притягання між двома атомами водню.

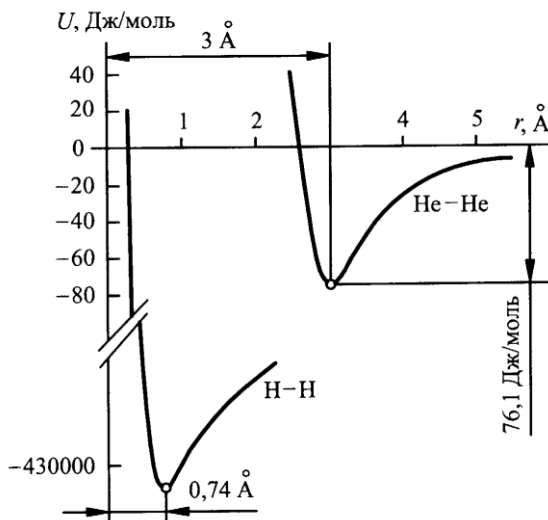


Рисунок 2.2 Потенціальні криві для ван-дер-ваальсового притягання між двома атомами водню та гелію.

Енергія, яка необхідна для того, щоб роз'єднати атоми (віддалити їх так далеко, щоб взаємне притягання не простежувалося), називається *енергією зв'язку* (або енергією дисоціації зв'язку). Зокрема, для роз'єднання двох атомів гелію, що знаходяться на рівноважній віддалі ван-дер-ваальсової взаємодії, потрібно енергії лише 76,1 Дж/моль, а для руйнування ковалентного зв'язку в молекулі водню H_2 необхідна енергія 431000 Дж/моль.

Хемічна реакція — це, як вже зазначалося, перетворення одних молекул в інші. При цьому руйнуються одні зв'язки між атомами і виникають нові. Якщо нові зв'язки міцніші за старі, то реакція відбувається з виділенням тепла (екзотермічний процес). Але перед тим, як утворити нові зв'язки (нехай навіть і міцніші), потрібно зруйнувати старі, а отже витратити енергію. Міцність будь-якої складової системи (атома, молекули, ядра) характеризується, як зазначалося, енергією зв'язку. Вона дорівнює тій роботі, яку потрібно

учинити, щоб розкласти систему на складові її частини. Наприклад, енергія зв'язку молекули водню становить $7,2 \cdot 10^{-19}$ Дж. Таку енергію потрібно затратити, щоб отримати два атоми водню, і, навпаки, така сама кількість енергії виділиться при утворенні молекули водню з атомів. Різниця між енергіями зв'язків продуктів і зв'язків первісних речовин називається *тепловим ефектом реакції* (найчастіше внутрішня енергія молекул у результаті реакції переходить власне у тепло). Тепловий ефект, що припадає на одиницю маси або об'єму речовини, називається *теплотою згоряння*.

Атоми гелію — типовий приклад інертних елементів. Вони не хочуть з'єднуватися в сполуки з іншими навіть найбільш активними елементами. Довший час їх не вдавалося з'єднати і у гелієві молекули. Коли ж все-таки молекулярний гелій був синтезований, то він, природно, виявився метастабільним. Метастабільність означає, що кожна молекула сполуки знаходиться в стані нестійкої рівноваги. Достатньо невеликого теплового, електричного, механічного впливу для того, щоб молекула розпалася на атоми. Але дуже важливим є те, що при розпаді молекули гелію на атоми виділяється велика кількість енергії — до 850 кДж на грам молекулярного гелію, що в 40 разів перевищує тепловий ефект такої бурхливої реакції, як сполучення водню з фтором. Тому не дивно, що визріли бажання використати молекулярний гелій як ракетне паливо, що може дати тягу більшу, ніж будь-яке інше паливо (за винятком хіба-що ядерного). До того ж, це паливо — екологічне, оскільки продуктом реакції вивільнення енергії є інертний гелій.

Згадаймо викладене в розділі 1, див. рис. 1.2. Нехай йдеться про реакцію $A + B \rightarrow C + D$. Для унаочнення міркувань оперуватимемо наведеними на рис. 2.3 діаграмами, які якісно відображають взаємну відповідність енергії U і ступеня хемічного перетворення, характеризуваного так званою координатою x реакції (про таку діаграму вже йшлося). Умовно вважається, що значення $x = 0$ відповідає системі $A + B$, значення $x = 1$ — системі $C + D$, а значення $0 < x < 1$ — системі $A + B + C + D$ з послабленими чи напівзруйнованими зв'язками в молекулах A і B та започаткованими чи напівнаведеними зв'язками, відповідними молекулам C і D .

Зв'язкам в молекулах A і B (при $x = 0$) відповідає сумарна енергія U_{AB} , а зв'язкам в молекулах C і D (при $x = 1$) — сумарна енергія U_{CD} . Щоб відбулося перетворення $A + B \rightarrow C + D$ зв'язки в молекулах A і B повинні бути зруйновані або, принаймні, істотно послаблені. Для цього потрібна деяка енергія $U > U_{AB}$.

Якщо в хемічній системі знайдеться кількість енергії

$$U_a = U_{AB} + E,$$

то вона (при деякому $x = x_a$) перетвориться в так званий активований комплекс $A + B + C + D$, схильний без додаткових втручань, самовільно з віддачею енергії перетворюватися або в систему $A + B$, або в систему $C + D$. Величина E має цілком визначене для кожної реакції значення і називається *енергією активації*.

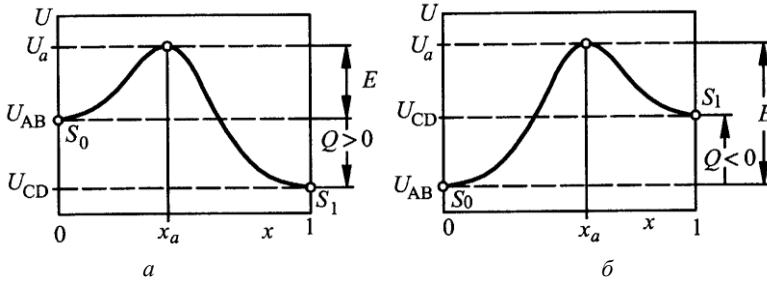


Рисунок 2.3 Енергія активації E і тепловий ефект Q реакції $A+B \rightarrow C+D$ — екзотермічної (а) та ендотермічної (б).

Якщо

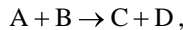
$$U_{AB} > U_{CD},$$

то перетворення активованого комплексу $A+B+C+D$ в систему $C+D$ супроводжуватиметься (рис. 2.3, а) виділенням енергії Q назовні системи — екзотермічна реакція; якщо ж (рис. 2.3, б)

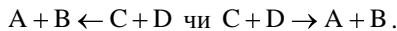
$$U_{AB} < U_{CD},$$

то енергія Q має бути залучена ззовні — екзотермічна реакція.

Таким чином, хід хемічного процесу в початковій стадії енергетично завжди утруднений. Молекули, що вступають в реакцію, повинні володіти достатньою тепловою енергією, щоб подолати „бар’єр” заввишки E . Наведені на рис. 2.3 діаграми можна прочитувати як вправоруч (від точки S_0 до точки S_1), що відповідає аналізованій реакції



так і вліворуч (в напрямі від точки S_1 до точки S_0), що відповідатиме оберненій реакції



При цьому за енергію активації в оберненій реакції править величина $E_{ob} = E + Q$.

Руйнація або ослаблення хемічних зв’язків може відбутися від дії теплового (поступального або коливального) руху атомів і молекул. Природа улаштована так, що енергія теплового руху за помірних температур пересічно набагато менша за енергію активації. Середня енергія теплового руху набуває значень порядку kT , тобто приблизно $4 \cdot 10^{-21}$ Дж, у той час як енергія активації в сотні разів більша (k — стала Больцмана). В цьому причина настільки незначної кількості ефективних (таких, що ведуть до хемічного перетворення) співударянь. Хемічна реакція йде лише між тими молекулами, теплова енергія яких набагато перевищує середню. А цих молекул дуже мало.

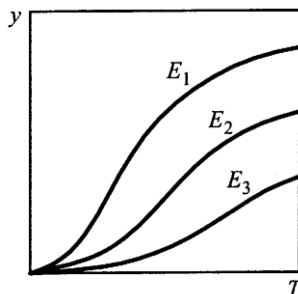


Рисунок 2.4 Частка активних молекул за різних значень $E_1 < E_2 < E_3$ енергії активації в залежності від температури T .

Кількість молекул, що володіють енергією теплового руху E за температури T , визначається за простою формулою

$$y = e^{-E/kT}.$$

Якісний вигляд залежності y від T за різноманітних значень енергії активації E відображає рис. 2.4.

2.3 Теплова діаграма

Швидкість хемічної реакції, тобто кількість речовини (вимірювана в кілограмах, молях, кількості частинок), що прореагувала за одиницю часу в одиниці об'єму, може бути записана у вигляді

$$w = ze^{-E/kT},$$

де величина z визначається або кількістю зіткнень (в газах), або кількістю молекулярних зв'язків, руйнування яких призводить до хемічного перетворення (в конденсованих тілах). Розмірність величин w і z одна і та сама: $\text{кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{с})$, $\text{моль}/(\text{м}^3 \cdot \text{с})$ або $1/(\text{м}^3 \cdot \text{с})$.

► **Приклад 1** Швидкість газофазної реакції $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$ водню з йодом визначається як

$$w = \chi n_{\text{H}_2} n_{\text{I}_2} e^{-E/kT}$$

(тут $z = \chi n_{\text{H}_2} n_{\text{I}_2}$, $\chi = 10^{-10} \text{ см}^3/\text{с}$, $E = 2,69 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$; n_{H_2} і n_{I_2} — концентрації відповідно водню і йоду). Вважаючи, що концентрації первісних речовин становлять

$$n_{\text{H}_2} = n_{\text{I}_2} = n = 1,35 \cdot 10^{19} \text{ 1/см}^3$$

(нормальні умови), знайдемо час, за який прореагує 1% суміші за температур а) 273 К, б) 600 К, в) 800 К.

— Отже йдеться про вельми малу зміну концентрацій первісних речовин (малий ступінь перетворення). Це дає підстави вважати швидкість реакції незмінною з плином часу. Шуканий час τ визначається із співвідношення $n\tau = 10^{-2} n$:

$$\tau = \frac{10^{-2}}{zn} e^{E/kT} = 7 \cdot 10^{-12} e^{E/kT} \text{ [c]}.$$

Підставляючи значення енергії активації та температури, отримуємо:

- $\tau_{273} = 7 \cdot 10^{19} \text{ c} = 2 \cdot 10^{12}$ років — час, більший за вік Всесвіту! (без перебільшення газу суміш при такій температурі можна вважати інертною);
- $\tau_{600} = 700 \text{ c} \approx 10$ хвилин — повільний перебіг реакції;
- $\tau_{800} = 0,3 \text{ c}$ — швидка реакція.

Таким чином, збільшення абсолютної температури суміші лише удвічі (від 273 до 600 К) змінює швидкість хемічної реакції аж на сімнадцять порядків! ◀

Якщо реакція відбувається з виділенням тепла, то речовина повинна б нагріватися. З підвищенням температури речовини зростає швидкість хемічних перетворень. Це, в свою чергу, призводить до ще більш інтенсивного виділення енергії. Раніше чи пізніше має настати мить теплового самозаймання речовини. На можливість такого прогресивного, із самовільним пришвидшенням, перебігу хемічної реакції, вказував ще наприкінці позаминулого століття знаменитий голландський хемік Вант-Гофф*).

Проте, з реакційного простору частина продукованого тепла може потрапляти у довкілля. В такому разі на нагрівання речовини витратиметься тільки певна частка тепла, що виділяється в процесі реакції. Різні співвідношення між інтенсивностями процесу тепловиділення та процесу відведення тепла може призводити до найрізноманітніших сценаріїв поведінки системи, схильної до хемічних змін із самопришвидшенням.

Нехай у деякому об'ємі V перебігає реакція з теплотою згорання $Q \cdot \text{Дж/кг}$. За одиницю часу в усьому об'ємі виділяється тепло

$$P^+ = zQVe^{-E/kT} \text{ (Дж/с)}, \quad (2.1)$$

де T — температура речовини в реакційному об'ємі V . І нехай реакційний об'єм охоплюється довкіллям, температура T_0 якого є стала. Довкілля вилучає з реакційного об'єму теплоту з інтенсивністю, пропорційною різниці $T - T_0$ температур і площі S поверхні, що обмежує об'єм V . Отже, щосекунди речовина віддає довкіллю кількість тепла

* В 1984 році в Амстердамі вийшла книжка Я. Г. Вант-Гоффа „Нариси хемічної кінетики”. В ній, зокрема, безпідставно припускалося, що явище раптового самозаймання (теплового вибуху) при деякій температурі пов'язане з тим, що крива Арреніуса (див. рис. 2.4) інколи губить свою неперервність.

$$P^- = \alpha S(T - T_0) \quad (\text{Дж/с}), \quad (2.2)$$

де $\alpha = \frac{K\lambda}{r}$ — так званий *коефіцієнт тепловіддачі*, який формально відбиває в собі спроможність речовини проводити тепло і деякий характерний розмір r (для кулі, наприклад, r відповідає її радіусу; те, що розмір r фігурує у знаменнику, означає, що при одній і тій самій різниці температур потік тепла між двома точками тіла — кількість тепла, що проходить за одиницю часу через одиницю площі — тим менший, чим більша відстань між цими точками); λ — коефіцієнт теплопровідності; K — коефіцієнт, що характеризує вплив форми тіла на обсяги тепловіддачі.

Зобразимо на рис. 2.5 функцію тепловиділення $P^+(T)$ і декілька функцій (паралельних прямих) тепловідведення $P^-(T)$, що відповідають різним температурам T_0 довкілля ($T_0 = T_{0(0)}, T_{0(1)}, T_{0(2)}$; $T_{0(1)} < T_{0(0)} < T_{0(2)}$). Функції $P^+(T)$ і $P^-(T)$ мають спільні точки — корені рівняння

$$P^+(T) = P^-(T).$$

Ці точки відображають *стаціонарні режими перебігу реакції*, коли інтенсивності тепловиділення і тепловідведення є однакові — вся енергія, що виділяється, із системи відводиться у довкілля.

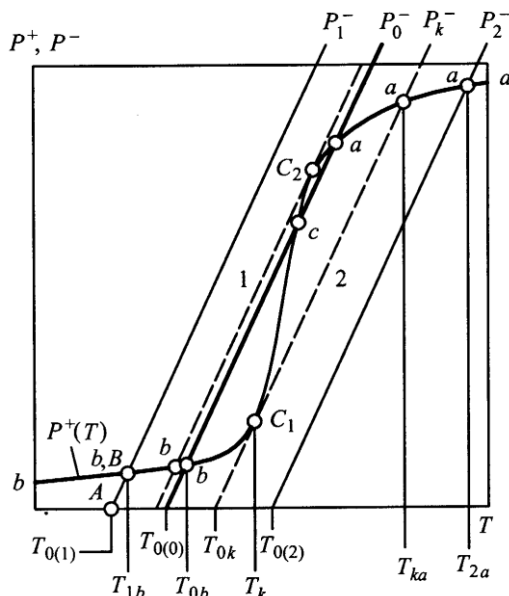


Рисунок 2.5 Залежність тепловиділення P^+ та тепловідведення P^- від температури T .

За достатньо низьких і високих температур докільля T_0 (наприклад, за температур $T_{0(1)}$ і $T_{0(2)}$) є тільки один стаціонарний режим (один режим теплової рівноваги); за деяких інших значень T_0 (наприклад $T_{0(0)}$) можуть існувати три стаціонарні режими. Паралельним переміщенням якої-небудь прямої тепловідведення можна побудувати дотичні (штрихові прямі 1 і 2 на рис. 2.5) до кривої тепловиділення в точках C_1 і C_2 . Точки C_1 і C_2 ділять лінію $P^+(T)$ тепловиділення на три ділянки: ділянки bC_1 (без точки C_1) і C_2a (без точки C_2), відповідні стійким стаціонарним режимам (в кожній з точок a і b цих ділянок справджується умова

$$\frac{dP^+(T)}{dT} < \frac{dP^-(T)}{dT}$$

та ділянку C_1C_2 , точки c якої відповідають нестійким стаціонарним режимам.

Розпізнати стійкість-нестійкість того чи іншого стаціонарного режиму можна, керуючись такими міркуваннями. Нехай ідеться про яку-небудь з точок a . Якщо через дію деякого збурювального чинника температура речовини зростає на зникаюче малу величину ΔT , то система перейде у нестационарний режим, в якому тепловідведення виявиться зникаюче інтенсивнішим за тепловиділення. Це, зрозуміло, призведе до відновлення первісної температури стаціонарного режиму, відповідного точці a . Навпаки, зменшення температури на ΔT призведе до переважання тепловиділення над тепловідведенням, а отже температура речовини знову ж таки мусить відновитися. Отже точка a відображає стійкий стаціонарний режим. Подібно можна переконатися у стійкості режимів, відображуваних точками b , і нестійкості режимів, яким відповідають точки c .

В принципі, можливий випадок, коли стійкими є всі без винятку стаціонарні режими. Знайдемо, рис. 2.6, на графіку $P^+(T)$ точку перегину C , в якій, як відомо,

$$\frac{d^2P^+(T)}{dT^2} = 0,$$

і проведемо в ній дотичну Dt . Якщо довільна пряма $P^-(T)$ паралельна до дотичної Dt (наприклад, пряма α_0), або утворює з віссю абсцис ще більший кут (наприклад, пряма α_1 на противагу, скажімо, прямій α_2), то за будь-якого T_0 всі стаціонарні режими є стійкими; завжди дотримується умова

$$\frac{\partial P^+(T)}{\partial T} < \frac{\partial P^-(T)}{\partial T}.$$

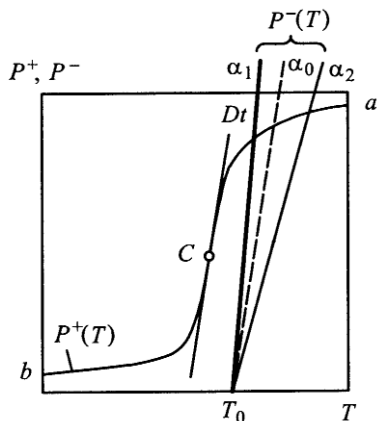


Рисунок 2.6 Випадки, коли існують і не існують нестійкі стаціонарні режими.

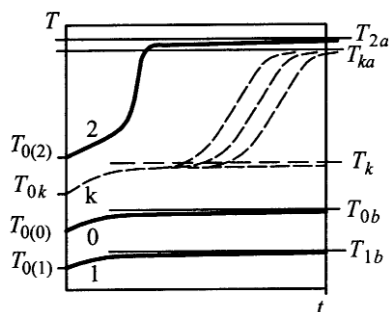


Рисунок 2.7 Зміна температури в часі для докритичного (криві 1 і 0), критичного (крива k з множиною додаткових гілок) та надкритичного (крива 2) режимів.

Нехай у початкову мить $t = 0$ речовина мала температуру $T_{0(1)}$, відповідну температурі довкілля (точка A на рис. 2.5). Оскільки в цю мить $P_+ > P_-$, то речовина почне нагріватися, намагаючись набути параметрів, відповідних точці B стійкого стаціонарного режиму.

На рис. 2.7 процес зміни температури речовини якісно відображає крива 1, що асимптотично наближається до горизонтальної прямої T_{1b} (темпи зростання температури згодом сповільнюються через те, що поступово зменшується різниця $P_+ - P_-$). Подібний перебіг температури в часі спостерігатиметься і для більш високої початкової температури $T_{0(0)}$ (крива 0 на рис. 2.7); система намагатиметься набути дещо більшої температури T_{0b} , прямуючи у відповідний стійкий стан.

Підвищуючи і далі температуру доквілля (а відповідно і початкову температуру речовини), можна віднайти якісно цілком інший процес розігрівання речовини. При деякій температурі доквілля T_{0k} (пряма $P^-(T)$ в даному разі дотикається до кривої $P^+(T)$, рис. 2.5) графік $T(t)$ повинен був би асимптотично наближатися до горизонтальної прямої T_k (крива k на рис. 2.7). Але в будь-яку мить, коли поточне значення T близьке до T_k , достатньо велике збурення може спричинити зростання T понад T_k і тим самим спровокувати прямування системи до іншого стійкого стану — відповідного точці a на прямій $P_k^-(T)$ (рис. 2.5); режим, відображуваний точкою C_1 , доречно назвати однобічно стійким. Тоді температура речовини почне інтенсивно наближатися до значення T_{ka} , значно більшого за T_k (серія кривих на рис. 2.7 суттєво відхиляється від асимптотичної кривої k).

За температури доквілля $T_{0(2)}$ виникне процес виділення енергії, що як і в попередньому випадку само пришвидшується, але без додаткового збурення (крива 2 на рис. 2.7). Таке теплове самопришвидшення екзотермічної хемічної реакції доречно назвати *тепловим вибухом*.

З проведеного тут аналізу випливає, що плавна зміна T_0 за певних умов призводить до різкої якісної зміни поведінки системи. Існують температурно-часові залежності $T(t)$ двох типів — або повільне розігрівання речовини, або різке (після тимчасового плавного) зростання температури — тепловий вибух.

2.4 Критерії вибуху

Вибухові процеси виникають тоді, коли температура доквілля набуває значення T_{0k} , або більшого за нього. Тому величину T_{0k} є сенс вирізняти як критичну температуру доквілля. За критичної температури доквілля функції $P^+(T)$ і $P^-(T)$ мають точку дотику при деякому $T = T_k$ (див. рис. 2.5), яка ідентифікується умовами

$$P^+(T_k) = P^-(T_k),$$

$$\left. \frac{dP^+(T)}{dT} \right|_{T=T_k} = \left. \frac{dP^-(T)}{dT} \right|_{T=T_k}, \quad \left. \frac{d^2P^+(T)}{dT^2} \right|_{T=T_k} > 0.$$

На підставі перших двох рівностей, беручи до уваги (2.1) і (2.2), знайдемо співвідношення

$$T_k = T_0 + \frac{kT_0^2}{E}, \quad (2.3)$$

(тут під T_0 слід розуміти критичну температуру T_{0k}), а з нерівності випливає, що $\frac{E}{kT_k} > 2$. Формально умову *теплого вибуху* можна записати у вигляді

$$P^+(T_k) \geq P^-(T_k),$$

або (див. (2.1)—(2.3))

$$\frac{zQV}{\alpha S} \frac{E}{kT_0^2} e^{-\frac{E}{kT_0 \left(1 + \frac{kT_0}{E}\right)}} \geq 1.$$

Отже було з'ясовано, що реакційна система може мати три стаціонарні стани (a , b , c , див. рис. 2.5). Два з них (a і b) є стійкими, один (c) — нестійким. Нестійкість стану c означає, що тільки-но набувши його система „втече” або в a , або в b . Але цю втечу не можна видавати за тепловий вибух чи заглухання (хоча й спостерігатиметься різке зростання чи спадання температури). Загнати систему в нестійкий стан c зовсім не просто, вона опиратиметься цьому, надаючи перевагу станам a та b . І взагалі, тепловий вибух чи заглухання сприймаються власне як такі тільки на тлі умов, що змінюються вельми повільно.

Нехай система знаходиться в стані b (див. рис. 2.5). Якщо температура доквілля повільно зростає, то пряма тепловідведення паралельно сама до себе зсувається вправо. Точки b і c при цьому повільно прямують назустріч одна одній, аж поки не зіллються в одну точку C_1 дотику ліній тепловиділення і тепловідведення. Аж тепер найменше зростання температури доквілля призведе вже до різкого збільшення температури в реакційному просторі (чи займанні) і зміни режиму з C_1 на a . Подібно, якщо система знаходиться в стані a , то при повільному спаданні температури доквілля пряма тепловідведення зсувається вліворуч. Точки a і c при цьому прямують назустріч одна одній, аж поки не зіллються в одну точку C_2 дотику ліній тепловиділення і тепловідведення. Найменше подальше спадання температури доквілля призведе вже до різкого зменшення температури в реакційному просторі і зміни режиму з C_2 на b , система (реактор) заглохне. Очевидно, що якщо лінії тепловиділення і тепловідведення завжди мають тільки одну точку перетину, то жодних різких змін в перебігу реакцій годі сподіватися. Отже причина вибухання чи заглухання зовсім не в існуванні якогось винятку в законі Арреніуса (як припускав Я. Г. Вант-Гофф).

На мові математики точки взаємного дотику C_1 і C_2 кривих тепловиділення (Арреніуса) і тепловідведення є точками біфуркації (від латинського *bifurcus*, що означає роздвоєність). За найменшого „поруху” системи, за найменшої зміни у взаємному розташуванні її характеристик точка біфуркації розпадається на дві, або зовсім зникає. Отже *тепловий вибух* — це наслідок біфуркації. Такі наслідки прийнято називати в математиці катастрофами.

Автором *теорії катастроф* вважають французького математика Р. Тома, який угледів змістовні аналогії в абстрактній роботі американського математика Х. Уїтні, присвяченій відображенням площини на площину. Р. Тома запропонував термін „теорія катастроф” на початку сімдесятих років минулого століття. Але задля справедливості згадаймо Володимира Галактіоновича Короленка, який ще в 1908 році написав есе „Сильна влада і катастрофи”. Воно було присвячене аварії 1888 року царської яхти „Штандарт” в фінських шхерах та аварії царського поїзда в 1907 році. З впорядкованої Короленком низки фактів логічно випливає, що сильна влада наділена гіпнотичною дією, що веде до катастрофи. В цій катастрофі може загинути також і сам носій влади. Таку логіку речей він власне і назвав „теорією катастроф”.

Таким чином в теорії вибуху завжди поруч повинні йти поняття стійкості і катастрофи. До того ж було б добре, якби вони могли тлумачитися також і в математичному сенсі.

В різних задачах поняття стійкості тлумачать по-різному. Мова може йти про стійкість за зміни початкових умов чи параметрів, про структурну стійкість, про стійкість на окресленому чи нескінченному відтинку часу, про стійкість за збурень, які або зникають, або діють постійно тощо. Але найбільшого поширення набуло розуміння стійкості сенсі Ляпунова.

В теорії стійкості особливі місця посідають *перша* (про стійкість „в малому”) та *друга* (про стійкість „у великому”) *теореми Ляпунова*. Різниця між цими теоремами не тільки у відношенні до збурень (причин) — малих і великих, але й у сутності підходу до аналізу властивостей систем.

„Мала” теорема покликана дати оцінку стійкості стаціонарного стану динамічної системи за лінеаризованими диференціальними рівняннями, які достатньо якісно описують динаміку системи лише в дуже малому околі стану рівноваги (за дії зникаюче малих збурень). Ляпунов довів правомірність використання лінійних наближень для дослідження стійкості динамічних систем та окреслив умови, коли це є ефективним. Відтоді лінійні диференціальні рівняння набули статусу засобів для добування точних висновків, а не лише для вивчення Світу в першому наближенні.

Другий метод Ляпунова (який називають також прямим, оскільки він не передбачає звертання до проміжної операції лінеаризації) зводить дослідження на стійкість до пошуку деякої функції (функції Ляпунова), яка й окреслює межі області стійкості. Цей метод за змістом є вельми вишуканим, але використання його — раче мистецтво, аніж наука (за висловом американських математиків Ж. Ла-Салля та С. Лефшеця). Тому перший метод пересічно застосовується як обов’язковий, а другий — за сприятливої нагоди.

Пересічно надають перевагу двом означенням стійкості: стійкості власне за Ляпуновим та стійкості асимптотичної.

Стаціонарна точка x_0 автономної системи

$$\frac{dx}{dt} = a(x)$$

називається *стійкою за Ляпуновим*, якщо для будь-якого як завгодно малого $\varepsilon > 0$ можна вказати таке $\delta > 0$, що за будь-яких початкових умов з δ -околу

точки x_0 відповідна траєкторія не вийде за межі ε -околу цієї точки. Тут наведене диференціальне рівняння вважається векторним, еквівалентним системі n скалярних рівнянь

$$\frac{dx_i}{dt} = a_i(x_1, x_2, \dots, x_n).$$

Іншими словами, якщо x_0 — стаціонарна точка окресленої векторної системи, а $x(t)$ — розв'язок (траєкторія), відповідна початковим умовам $x(t_0) = \tilde{x}_0$, то з нерівності

$$|\tilde{x}_0 - x_0| < \delta$$

випливає нерівність

$$|x(t) - x_0| < \varepsilon$$

при всіх $t > t_0$. В протилежному разі точка x_0 називається нестійкою.

За приклад стійкого в сенсі Ляпунова може слугувати рух вздовж еліпсів, рис. 2.8. Якщо за ε взяти велику піввісь деякого еліпса, то, щоби рухома точка не вийшла за межі цього ε -околу точки нуль (точки O), за $\delta(\varepsilon)$ необхідно взяти малу піввісь того самого еліпса. Якщо рух точки здійснюється колами, то можна прийняти $\delta = \varepsilon$. Така стійкість (за Ляпуновим) нейтральна.

Стаціонарна точка x_0 називається *асимптотично стійкою*, якщо вона стійка за Ляпуновим і до того ж

$$\lim_{t \rightarrow \infty} x = x_0.$$

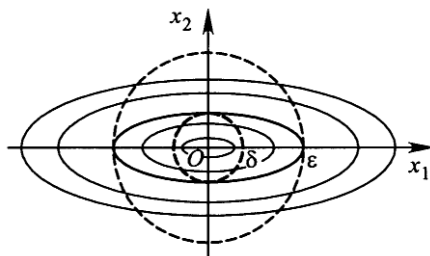


Рисунок 2.8 Приклад стійкого за Ляпуновим руху точки на площині.

Ідея функції Ляпунова бере свій початок від ідеї Пуанкаре щодо циклів без контакту. Нехай задано на площині векторне поле

$$\mathbf{v}(x, y) = \begin{bmatrix} P(x, y) \\ Q(x, y) \end{bmatrix}.$$

Замкнута крива l називається циклом без контакту, якщо векторне поле $\mathbf{v}(x, y)$ в жодній точці не дотикається до цієї кривої. Це означає, що всі век-

торні лінії перетинають криву l , а отже або всі входять всередину l , або ж всі виринають з l ; якщо б частина кривих входила, а частина виринала, то обов'язково десь спостерігалось би дотикання, а отже l була б циклом з контактом, рис. 2.9. За Пуанкаре l на рис. 2.9 — цикл без контакту, оскільки всі траєкторії збираються всередині l , а l_1 не є циклом без контакту — деякі траєкторії входять в l , а інші виходять.

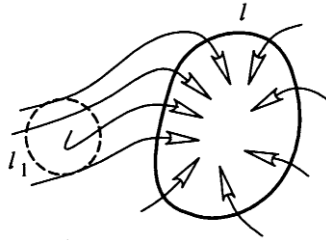


Рисунок 2.9 Цикли без контакту і з контактом.

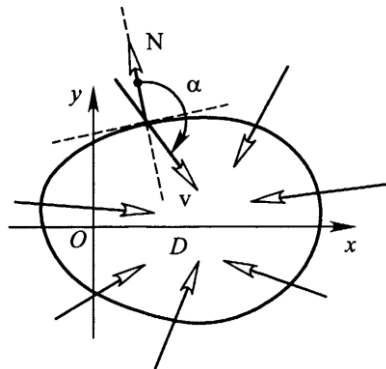


Рисунок 2.10 Збирання траєкторій в обмеженій області.

Таким чином, цикл без контакту править за пастку для відповідних траєкторій, коли вони всі збігають всередину l ; в l знаходиться зтік траєкторій. Цикл без контакту є джерелом траєкторій, якщо вони виходять з l .

Нехай задано на площині систему

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= P(x, y), \\ \frac{dy}{dt} &= Q(x, y), \end{aligned} \quad (2.4)$$

Розгляньмо деяку функцію $F(x, y)$, лінія рівня $F(x, y) = c$ якої утворює замкнутий контур l , що охоплює область D (рис. 2.10).

Визначимо похідну від $F(x, y)$ в силу системи (2.4):

$$\frac{dF}{dt} = \frac{\partial F}{\partial x} \frac{dx}{dt} + \frac{\partial F}{\partial y} \frac{dy}{dt} = \frac{\partial F}{\partial x} P(x, y) + \frac{\partial F}{\partial y} Q(x, y) = (\mathbf{N}, \mathbf{v}),$$

де

$$\mathbf{N} = \text{grad}F = \left\{ \frac{\partial F}{\partial x}, \frac{\partial F}{\partial y} \right\}, \quad \mathbf{v} = \begin{bmatrix} P \\ Q \end{bmatrix}.$$

Звідси видно, що якщо $\frac{dF}{dt} < 0$, то всі траєкторії, що перетинають лінію l , потрапляють всередину області D , оскільки кут α між зовнішньою нормаллю \mathbf{N} і вектором \mathbf{v} в даному разі тупий.

Припустимо тепер, що віднайдена така функція F , лінії рівня якої охоплюють досліджувану стаціонарну точку (рис. 2.11). Задамо ε — радіус того круга, який траєкторія не повинна полишати. Побудуємо лінію рівня функції F таку, яка цілком знаходиться в цьому крузі і охоплює деяку область F . Всі траєкторії прямують тільки всередину побудованої області F . Всередині лінії $F(x, y) = c$ дотично до неї тепер побудуємо новий круг, радіус якого набуває деякого значення δ . Всі траєкторії, які починаються всередині δ -круга не можуть полишити область F , а тим паче ε -круг. Функція $F(x, y)$ з окресленими властивостями власне і називається функцією Ляпунова.

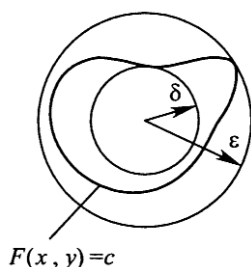


Рисунок 2.11 Побудова околів стійкості.

Для систем

$$\frac{dx}{dt} = a(x),$$

у яких стаціонарною точкою є початок координат, функцію Ляпунова часто шукають у вигляді додатно означеної квадратичної форми

$$L(x) = \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^n l_{ik} x_i x_k \geq 0.$$

Додатно означена квадратична форма справді може бути функцією Ляпунова, якщо

$$\frac{dL}{dt} < 0$$

в достатньо малому околі початку координат ($L(x) = 0$ тоді і тільки тоді, коли всі x_i та x_k дорівнюють нулю).

Якщо для системи існує функція Ляпунова, то очевидно, що стаціонарна точка стійка. Справді, на площині, наприклад, лінії $L = \text{const}$ є еліпсами; кожний розв'язок, який починається в довільній точці такого еліпса, при всіх $t > 0$ залишатиметься строго всередині нього. Зрозуміло, все це є узагальненням ідеї циклу без контакту (дотику); тут йдеться не про один цикл без контакту, а про низку таких циклів, вкладених один в один.

Побудова функції Ляпунова L можлива, якщо стаціонарна точка стійка. В такому разі додатна визначеність функції L , а також те, що вона спадає (зменшуються її значення) в силу рівнянь руху, означає, що існує „прес” з еліпсів, який спрямовує траєкторію в початок координат (стаціонарну точку).

Коли ж виявляє себе нестійкість, то знайти додатну і монотонну спадну функцію не вдасться — таких функцій просто не існує. Четаєв запропонував відкинути ознаку додатності, а залишити лише вимогу монотонності. Якщо потрібна функція виявиться знакосталою, то виникне ситуація Ляпунова, якщо ж ні, виникають підстави довести нестійкість.

Нехай йдеться, наприклад, про відкриту систему, в якій перебігає проста екзотермічна хемічна реакція $A \rightarrow B$, відображається системою диференціальних рівнянь

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= -xe^{-\frac{1}{y}} + \alpha(x_0 - x) = P(x, y), \\ \frac{dy}{dt} &= xe^{-\frac{1}{y}} + \beta(y_0 - y) = Q(x, y), \end{aligned} \quad (2.5)$$

в якій x — концентрація реагенту; y — температура в реакторі; $xe^{-\frac{1}{y}}$ — член рівняння, який характеризує кінетику реакції; $\alpha(x_0 - x)$ і $\beta(y_0 - y)$ — відповідно матеріальний і тепловий потоки між довіллям і реактором; x_0 і y_0 — початкові значення величин x і y . Ця система рівнянь описує збурений стан реактора.

В стаціонарних точках (x_s, y_s) швидкість системи (кажуть фазова швидкість) дорівнює нулю:

$$\frac{dx}{dt} = 0, \quad \frac{dy}{dt} = 0; \quad x = x_s = \text{const}, \quad y = y_s = \text{const}.$$

Отже ці точки є точками перетину кривих

$$P(x, y) = 0, \quad Q(x, y) = 0.$$

Ті самі точки належать до особливих точок, коли йдеться про диференціальне рівняння першого порядку

$$\frac{dy}{dx} = \frac{Q(x, y)}{P(x, y)}.$$

Отож про стани рівноваги системи можна говорити як особливі точки на фазовій площині.

Переходячи до змінних

$$\xi = x - x_0, \quad \eta = y - y_0$$

і вважаючи $P(x, y)$, $Q(x, y)$ аналітичними функціями перепишемо (2.5) у вигляді

$$\frac{d\xi}{dt} = a\xi + b\eta + (p_{11}\xi^2 + 2p_{12}\xi\eta + p_{22}\eta^2 + \dots),$$

$$\frac{d\eta}{dt} = c\xi + d\eta + (q_{11}\xi^2 + 2q_{12}\xi\eta + q_{22}\eta^2 + \dots),$$

де

$$a = \frac{\partial P(x_s, y_s)}{\partial x}, \quad b = \frac{\partial P(x_s, y_s)}{\partial y}, \quad c = \frac{\partial Q(x_s, y_s)}{\partial x}, \quad d = \frac{\partial Q(x_s, y_s)}{\partial y}$$

тощо.

Обґрунтований Ляпуновим метод дослідження стійкості дозволяє зignorувати нелінійні члени в правих частинах останніх диференціальних рівнянь і зводиться до аналізу лінеаризованої системи диференціальних рівнянь зі сталими коефіцієнтами

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{\partial P(x_s, y_s)}{\partial x} \xi + \frac{\partial P(x_s, y_s)}{\partial y} \eta = a\xi + b\eta,$$

$$\frac{d\eta}{dt} = \frac{\partial Q(x_s, y_s)}{\partial x} \xi + \frac{\partial Q(x_s, y_s)}{\partial y} \eta = c\xi + d\eta$$

або еквівалентного лінійного рівняння другого порядку зі сталими коефіцієнтами

$$\frac{d^2\xi}{dt^2} - \sigma \frac{d\xi}{dt} + \Delta\xi = 0,$$

де

$$\sigma = a + d, \quad \Delta = ad - bc.$$

Останньому рівнянню відповідає характеристичний визначник

$$\begin{vmatrix} a - \lambda & b \\ c & d - \lambda \end{vmatrix}$$

з власними числами (чи характеристичний тричлен $\lambda^2 - \sigma\lambda + \Delta$ з коренями)

$$\lambda_{1,2} = \frac{\sigma}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\sigma}{2}\right)^2 - \Delta}.$$

Взагалі кажучи, ці власні числа (корені) нема сенсу обчислювати при дослідженні стійкості. За теоремою Ляпунова система може бути стійкою в тому разі, коли дотримуються умови

$$\sigma = \lambda_1 + \lambda_2 < 0, \quad \Delta = \lambda_1 \lambda_2 > 0.$$

(умови від'ємності дійсних частин власних чисел). Границі області стійкості в такому разі описуються рівняннями

$$\sigma = 0, \quad \Delta = 0$$

(рис. 2.12).

Петля $\sigma = 0$ на рис. 2.12, *a* охоплює область беззастережно нестійких станів, вихід за її межі означає набуття системою стійкості, а вхід в неї — втрату стійкості. Внутрішні точки (x_0, y_0) клиноподібної області, охопленої лінією $\Delta = 0$ (рис. 2.12, *б*), відповідають трьом стаціонарним станам (серед яких є нестійкий), а точки її границі — одному. Власне на границі відбуваються біфуркації, що ведуть до катастроф, про що йшлося раніше. Біфуркація веде до зародження нових стаціонарних станів, або до зникання їх (тобто до „замовкання”, „смерті” реактора).

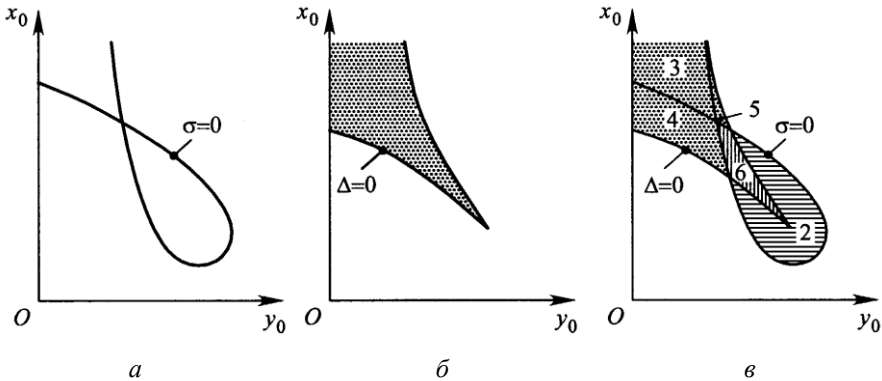


Рисунок 2.12 Границі стійкості-нестійкості реакційної системи, визначені методом Ляпунова.

Суміщаючи лінії $\sigma = 0$ та $\Delta = 0$, рис. 2.12, *в*, можна вирізнити шість областей: область 1 відповідає існуванню одного-єдиного і до того ж стійкого стаціонарного стану; область 2 відповідає існуванню одного-єдиного але нестійкого стану; області 3, 4, 5 окреслюють початкові значення x_0, y_0 величин x, y , за яких існують три стани з різним виявом стійкості-нестійкості; область 6 — це область існування трьох і всіх нестійких станів (методом, яким досліджувалися умови виникання вибуху, область 6 віднайти не вдалося б).

2.5 Поняття про критичну кількість речовини

Якщо взяти до уваги, що $kT/E \ll 1$, то вираз $1/(1+kT_0/E)$ можна з задовільною точністю замінити на $1-kT_0/E$ і критерій вибуху записати у вигляді

$$\frac{zQV}{\alpha S} \frac{E}{kT_0^2} e^{-E/kT_0} \geq \frac{1}{e} \quad (2.6)$$

(подібно, при необхідності обчислити T_k вираз $\sqrt{1-4kT_0/E}$ можна було б замінити його наближенням $1-2kT_0/E-2(kT_0/E)^2$).

Відношення $V/\alpha S$ пропорційне квадрату лінійного розміру масиву речовини r^2 . Тому критерій теплового вибуху (2.6) можна записати через так званий критичний розмір масиву речовини r_k :

$$r \geq r_k = \left(\frac{C\lambda kT_0^2}{zQE} e^{E/kT_0} \right)^{1/2} \quad (2.7)$$

(стала C характеризує форму тіла). Таким чином, за розмірами та формою об'єму, що охоплює речовину з відомими фізико-хімічними властивостями, можна передбачити, відбудеться тепловий вибух чи ні. В даному разі цілком природно постає поняття критичної кількості речовини.

Нехай за досліджувану речовину править аміачна селітра.

Значення параметрів, що входять у вираз (2.7), відомі з різним ступенем точності. Теплота згоряння нітрату амонію становить 1 МДж/кг; коефіцієнт теплопровідності — $\lambda = 0,17$ Дж/(м·с град). Кінетичні константи z і E відомі наближено: $z = (3\dots 5) \cdot 10^{16}$ кг/(м³·с), $E = (2,4\dots 2,7) \cdot 10^{23}$ Дж (більш точно їх визначити не вдається ні експериментально, ні, тим паче, теоретично). В такому разі мова може іти не про визначення конкретних критичних розмірів r_k масиву речовини, а лише про оцінку області можливих значень r_k при зміні кінетичних параметрів в тих межах, які щойно окреслені.

Найпомітніше впливають на критичний розмір енергія активації і температура довкілля — вони входять у показник експоненти; на їхньому тлі вплив інших параметрів можна вважати несуттєвим. Зобразимо на графіку залеж-

ність $r_k(T_0)$ для чотирьох значень енергії активації (рис. 2.13; $E_1 = 2,4 \cdot 10^{-23}$, $E_2 = 2,5 \cdot 10^{-23}$, $E_3 = 2,6 \cdot 10^{-23}$, $E_4 = 2,7 \cdot 10^{-23}$ Дж). При зменшенні енергії активації критичний розмір спадає.

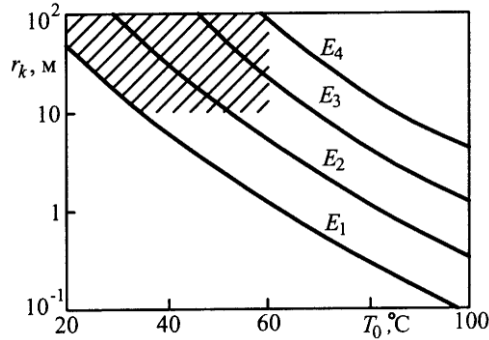


Рисунок 2.13 Залежність критичного розміру r_k масиву речовини від температури T_0 довкілля для нітрату амонію за різних значень енергії активації.

Як зазначалося раніше, серія вибухів нітрату амонію на суднах почалася з моменту суттєвого розширення промислового виробництва. Прискорення технологічного процесу виготовлення селітри (нейтралізацією азотної кислоти аміаком), цілком імовірно, могло здійснюватися за рахунок скорочення процесу охолодження готової продукції. Через це на судно міг завантажуватися продукт з дещо підвищеною температурою. Крім того, для запобігання злежування добрив їх гранули покривали воском і упаковували в паперові мішки. А добавка органіки знижує енергію активації. Ці чинники загалом сприяють виникненню теплового вибуху.

З рис. 2.13 видно, що характерні розміри вантажних відсіків суден (порядку десятків метрів) потрапляють в область критичних значень r_k за правдоподібних значень енергії активації і початкової температури. Таким чином тепловий вибух нітрату амонію не тільки можливий, а необхідно реальний. Тепловий вибух — це процес самовільного прямування системи до такого рівноважного стану, якому відповідає температура речовини, суттєво більша за температуру довкілля; новий рівноважний стан знаходиться вельми далеко від початкового стану речовини.

Опрацьовані в теорії теплового вибуху засоби аналізу, часто стають у нагоді при дослідженні усіх тих процесів, у яких істотну роль відіграють нелінійні (за температурою) джерела тепла: термоядерні реакції, тепловий пробій діелектриків, критичні явища при русі в'язкої рідини (“гідродинамічний тепловий вибух”) тощо.

2.6 Особливі хемічні перетворення

В практиці морських перевезень відомі приклади самозаймання зерна. Причиною такого типу пожеж є особливі мікроби, що інтенсивно розмножуються в товщі зерна, живлячись його жировим вмістом і сприяючи своєю біологічною активністю поступовому зростанню температури в своєму оточенні. Отже зерно може виявитися пожежонебезпечним вантажем. А от чи може статись так, щоб пожежа на судні спричинилася від вантажу заліза?..

В 1979 році в американському порту Нью-Хайвен склалася особлива ситуація з грецьким вантажним судном „Агіос Гюргіс”, більша частина трюмів якого за двадцять днів перед тим була в чикагському порту завантажена пористими гранулами з великим вмістом чистого заліза — напівфабрикату для виробництва сталі. В порту Нью-Хайвена виявилось, що температура в трюмах перевищила 65 градусів, а ще через кілька годин вона сягнула 100 градусів, в наступні дні — 540 градусів. Щоб не допустити підвищення температури до 700 градусів — межі, небезпечної для обшивки судна, — терміново вивантажили три трюми, температура, в яких була найвищою, а решту трюмів залили водою. Температура поступово спала до 90 градусів і судно взяло курс на найближче місто Нью-Арк, в порту якого воно було вивантажене. Гранули, що більше десяти днів знаходилися під водою, на відкритому повітрі знову почали тліти і диміти.

В гавань міста Вішакхапатнам, розташованого на східному побережжі Індії, в 1981 році з такими самими клопатами, з таким самим вантажем зайшло панамське вантажне судно „Сенікс Ейс”. Залити трюми водою тут не було можливості, оскільки судно й так виявилось перевантаженим. Вивантаживши все, що було можливо, судно відтягли за межі порту. Залишені в трюмах п'ятсот тон гранул заліза тліли ще місяць. Звичні засоби гасіння пожеж — вода, вогнегасні піна й порошок — виявилися малоефективними.

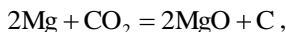
З одного боку, схильність заліза горіти (а точніше надмірно нагріватися без полум'я і іскор) дивує, але з іншого, всім відомі досліди з розжареним сталевим дротиком, який вміщують в середовище кисню — він горить. В повітрі знаходиться приблизно 20 % кисню. Тому, щоб в середовищі повітря залізо швидко окислювалося з виділенням великої кількості тепла, необхідно до певного рівня збільшити площу реакційного контакту. Якраз цій умові задовольняють згадані раніше гранули, які виготовляються прямим відновленням заліза з руд в середовищі відновлювальних газів — частіше водню або оксиду вуглецю: 50...75 % об'єму гранул займають пори.

Вуглекислим газом (вуглекислою), як відомо, гасять пожежі. Внесений у його середовище запалений сірник обов'язково згасне. Але за інших обставин вуглекислий газ здатен цілком ефективно підтримувати горіння. Вуглекислий газ (вуглекислота) не перешкоджає (власне не перешкоджає!) горінню чорного пороху — суміші калієвої селітри, сірки і вугілля. Якщо в середовище вуглекислого газу внести запалений магній (у вигляді смужки, наприклад), то він згорить майже без залишку.

У всьому цьому, проте, нічого особливого немає. Горіння сірника полягає в реалізації процесу окислення атмосферним киснем. А вуглекислий газ (який, підкреслимо, є важчим за повітря) ізолює сірник від нових надходжень атмосферного кисню; отже раніше чи пізніше процес повинен зупинитися.

Для горіння ж пороху кисень зовсім не потрібний, бо в його складі є свій окислювач — селітра. Тому порох здатен горіти навіть у безповітряному просторі.

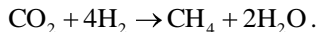
Горіння магнію — це реакція



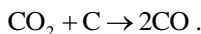
механізм якої має одну важливу особливість. Теплота творення оксиду магнію MgO становить 601,7 кДж/моль тоді, як вуглекислого газу CO₂ — 395,4 кДж/моль. Тому перехід кисню від вуглецю до магнію є енергетично вельми вигідним, так що окислювально-відновлювальний процес цілком природно супроводжується виділенням тепла і світла. Власне таке явище і називають горінням.

Через ту саму причину вуглекислий газ править за окислювач і для інших електропозитивних металів — калію, цезію, алюмінію, лантану чи лантанодів. Ці та ще деякі метали в ньому горять.

Та й деякі неметали можуть бути активними в середовищі вуглекислоти. Водень реагує з нею вже при температурі 200 °С за присутності оксиду дво-валентної міді, яка править за каталізатор:



При нагріванні вуглекислота окислює також бор, кремній, фосфор, вуглець тощо. Наприклад, реакції окислення фосфору і вуглецю мають вигляд



Але в перелічених тут випадках ознак горіння вже немає.

Тверді речовини реагують між собою вельми неактивно через те, що не створено відповідних умов для пришвидшення дифузії молекул чи іонів. Процес дифузії, проте, можна прискорити у багато мільярдів разів, створюючи належно високий тиск.

Кристали п'ятиводного сульфату міді (мідного купоросу) під пресом не подають ознак хемічної активності поти, поки тиск не досягне 750 МПа (7,5·10³ бар). Якщо ж при цьому тиску створити у взірці солі напруги зсуву, то раптово відбувається вибух і ковадлю пресу вкривається сугою (поволокою) міді. Подібно ведуть себе і багато інших гідратів: при тиску 5000—15000 бар звично абсолютно стійкі речовини за звичайної температури починають розкладатися з величезною швидкістю. Безводні солі, натомість, зберігали пасивність навіть, коли тиск був на порядок вищим. Але вибух можна було все-таки викликати добавлянням до кожної з них трохи її ж гідрату.

Вважається, що при вибуху відбувається відновлення солей сталлю, з якої виготовлено ковадло. Але загалом механізм перетворення енергії з механічної безпосередньо в хемічну належно не вивчений.

За високого тиску змінюються й інші властивості солей. Зокрема, якщо верхню і нижню частини ковадла з'єднати з джерелом струму, то на пресі стане можливим перевірити електропровідні властивості солей. Виявляється, що під тиском, дещо меншим за „вибуховий”, твердий купорос з типового діелектрика перетворюється на провідник. Незначний спочатку струм починає з часом експонентно зростати (за незмінної напруги).

Якщо дві хемічно активні одна до одної (за звичайних умов) речовини — наприклад метилциклогексан і хлор — рідким азотом заморозити до температури 77 К, то вони перетворюються у склоподібну масу, у якій жодні реакції не відбуваються. Реакцію не спровокує й опромінення склоподібної маси ультрафіолетом. Масу можна охолодити до температури 4,2 К рідкого гелію, але знову реакції не дочекатись. Проте якщо останню операцію здійснити швидко, то відбудеться вибух. Реакцію в даному разі провокує не нагрівання (!), а охолодження, причому швидке.

Перевірено, що якщо „скломасу”, утворену з метилциклогексану і хлору повільно відігрівати від температури 4,2 К до температури 77 К, то реакція не відбудеться, навіть тоді, коли вдається до гамма-опромінення. В даному разі, якщо хоча б що-небудь якось залежало від температури, то активні радикали, які виникають в результаті опромінення, не повинні б проминути можливості ініціювати реакцію. Але якщо процес відігрівання здійснити ледь швидше — рівно настільки швидше, щоб на поверхні скломаси з'явилися тріщини, то виникає бурхлива реакція.

Ще один експеримент: попередньо опромінену масу повільно відігріли до температури рідкого азоту, а потім знову швидко охолодили. Виникла реакція. Нарешті, коли в масу вморозили тонкий металевий стрижень і при тій самій температурі 4,2 К (без відігрівання) повернули цей стержень, знову запрацював механізм реакції. Залишилося зробити висновок, що реакція в твердій фазі провокується тріщинами (завдяки або чимось особливими умовами на зламах скломаси, або локальним зростанням температури абошо).

2.7 Модель горіння з фотонним зворотним зв'язком

Спеціальними дослідженнями було з'ясовано, що молекули здатні поглинати фотони. Якщо енергетичні накопичення такого штибу перевершують енергію міжатомних зв'язків, то молекула розпадається на своєрідні друзки — фрагменти (наприклад, радикали і простіші молекули OH , CH , CO , C_2 , CO_2 , H_2O , HCO , CN , NO_x ...).

Та чи інша молекула схильна перш за все поглинати опромінення певного, резонансного для неї, частотного діапазону. Але збуджена резонансною частотою вона далі вже здатна поглинати енергію і нерезонансного опромінення. Наприклад молекула азоту поглинає опромінення в діапазоні довжин хвиль 300—400 нм.

Особливою ознакою звичайного процесу згоряння є полум'я. Тому виникають підстави вважати (за Г. Шимонаєвим), що фрагментація молекул пальної суміші в дополум'яній зоні — це наслідок багатофотонного поглинання широкочастотного (в діапазоні довжин хвиль 200—1000 нм) випромінювання полум'я.

Врешті-решт згоряння можна розглядати як *саморегульований хемічний процес з фотонним зворотним зв'язком*, рис. 2.14. Із зони реагентів пальна суміш потрапляє в дополум'яну реакційну зону, де зазнає первісних хемічних перетворень. В дополум'яну зону спрямований і потік фотонних випромінювань з полум'яної реакційної зони, який провокує інтенсивну фрагментацію молекул пальної суміші. Потік продуктів первісних хемічних перетворень та молекулярних фрагментів (друзок) фотохемічних передполум'яних перетворень — це прямий зв'язок в зазначеному саморегульованому хемічному процесі.

В реакційних зонах одночасно відбуваються багато різноманітних паралельних і послідовно-паралельних (з різним ступенем розгалуженості) реакцій. Всі ці реакції перебігають з різними швидкостями, від яких залежить загальна швидкість перетворення реагентів у продукти (швидкість згоряння). Додатний зворотний зв'язок (фотонний) примусово забезпечує такі швидкості перебігу окремих реакцій, щоб швидкість перебігу процесу горіння в цілому була якнайвищою за існуючих умов.

Описана модель горіння вірно пояснює, чому швидкість поширення полум'я в середовищах з різними пальними рідинами і тим більша, чим подібнішими за хемічною будовою є фрагменти молекул, що потрапляють з передполум'яної зони в полум'яну, та частинки, що випромінюють. За більшої подібності молекулярних друзок, зокрема, простіше відбувається резонансне поглинання випромінювання полум'я, одноріднішими та стабільнішими стають прямі і зворотні зв'язки.

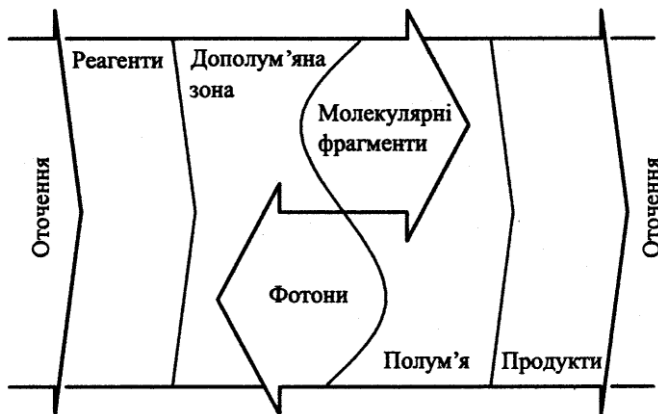


Рисунок 2.14 Схема процесу згоряння.

Рис. 2.15 ілюструє наскільки суттєво позначається енергія випромінювання полум'я на його ж швидкості поширення. В 1881 році П. Берглю і А. Ле Шательє, вивчаючи процес поширення полум'я в циліндричних трубах виявили, що після запалювання пальної суміші швидкість полум'я самовільно зростала і досягала несподівано великих значень — 1500—3800 м/с, які перевищували значення швидкості звуку в тій самій суміші. Це явище назвали *детонацією* (франц. *détonation* — постріл, вибух від лат. *detonare* — прогрімити).

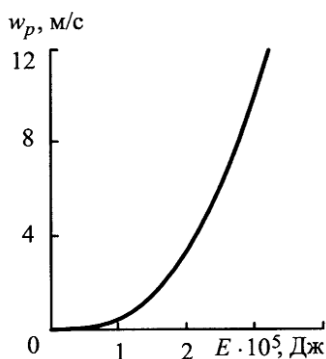


Рисунок 2.15 Залежність нормальної швидкості w_p поширення полум'я в суміші CO і O_2 від енергії E випромінювання полум'я.

Зазначимо, що класична теорія запалювання та горіння (нормального, турбулентного, детонаційного) спирається здебільшого на фізичне тлумачення цих явищ. В її рамках найважливішу роль відіграють фізичні процеси тепло-масопересилання. Відповідно ж до викладеного тут, в тлумаченні явищ горіння і вибуху поряд з тепловими та дифузійними процесами рівноправне місце повинно посідати і явище фотохімічних перетворень.

Окиснюватися пальне може і без видимого полум'я. Реакція цього разу повинна відбуватися на поверхні каталізатора — відносно повільно, але з виділенням такої самої кількості теплоти, як і при звичайному згорянні. Скажімо, як і при звичайному згорянні 1 кг бензину виділятиметься 44 МДж теплоти.

Безполум'яне (тихе) згорання доречно використовувати в спеціальних обігрівачах та нейтралізаторах. Такі автономні каталітичні обігрівачі та нейтралізатори відпрацьованих газів потрібні, наприклад, для автомобілів. Вони вельми корисні в кліматичних районах з низькою температурою: за температур, нижчих за -30°C , крихкими і ламкими стають зварювальні електроди, втрачають корисні властивості точні прилади, самовільно зменшується напруга електроакумуляторів, понад допустимий рівень спадає тиск в газових балонах...

Для безполум'яних обігрівачів необхідні універсальні каталізатори, здатні окиснювати (та ще й повністю) всі вуглеводні, наявні в якому-небудь найпоширенішому пальному, наприклад в бензині, який, до того ж, містить значну кількість „отрут” для каталізатора. Виявляється, що за каталітичною активністю з надто дорогою платиною в даному разі можуть конкурувати суміші окисів кобальту з окисом хрому з деякими добавками. Такі каталізатори ефективні для безполум'яного спалювання не тільки нестильованого бензину, але й дизельного пального, газу тощо. У разі „отруєння” вони відносно легко регенеруються прогріванням в полум'ї.

► **Приклад 2** Необхідно завбачити результати такого досліду. Верхню частину гноту заправленої спиртівки ретельно розрихлюють і обсипають її якомога щедрише дрібним сухим порошком оксиду марганцю (IV). Потім цей порошок акуратно втирають у волокна гноту. Нарешті, спиртівку запалюють, а через 15—20 с, коли гніт добре розігрівся, її накривають ковпачком так, щоб полум'я згасло, але гніт залишився гарячим. Чого ж слід сподіватися далі (знаючи чи просто здогадуючись, що оксид марганцю — каталізатор в реакції окиснення спирту)?

— Справді, оксид марганцю (IV) є каталітичною речовиною. Далі окиснення спирту відбуватиметься без полум'я — спирт окиснюватиметься на розжарених частинках оксиду. Якщо посилити надходження кисню до гноту (наприклад, швидко пересуваючи спиртівку в повітрі), то його свічення збільшуватиметься. Безполум'яне каталітичне згоряння триватиме доти, поки в спиртівці не вичерпається весь спирт. ◀

2.8 Модель кінетики згоряння в автомобільному двигуні

Випадково чи закономірно перебігає згоряння в часі? Виявляється, що за багатьма ознаками — цілком закономірно. Важливою характеристикою процесу згоряння, наприклад, в теплових двигунах є так званий *кінетичний закон згоряння*

$$z = F(t),$$

який аналітично визначає зміну з часом t частки z згорілого палива з тієї його дози, яку було надіслано в робочий простір (наприклад, в циліндр) двигуна.

Паливо, що спалюється у двигунах, — це пересічно суміш різних вуглеводнів. Численними ж дослідженнями з'ясовано, що вуглеводні окиснюються і згоряють у процесі так званих ланцюгових реакцій. Отже, змістовно розкрити кінетичний закон згоряння палива можна власне через кінетику перебігу ланцюгових реакцій.

Ланцюгові хемічні перетворення — це величезна різноманітність непересічних явищ-процесів, частина яких корисна — полімеризація, крекінг, окиснення, галоїдування, а частина шкідлива — завчасна окисна деструкція (руй-

нування) полімерних матеріалів, окисне старіння мастильних матеріалів, крекінг-бензинів, харчових жирів. Фізики виявили ланцюгову реакцію поділу ядер урану і плутонію на півтора десятиліття пізніше, ніж був відкритий подібний механізм хемічних перетворень. Хоча, зрозуміло, йдеться про принципово різні процеси. В хемії — це перетворення молекул первісних речовин в молекули продуктів реакції за участю активних центрів — „дружок” молекул або вільних радикалів, але без жодних перетворень ядер атомів. Натомість ланцюгова ядерна реакція — це процес ділення ядер атомів за дії нейтронів — активних центрів ланцюгової ядерної реакції.

При дослідженні запалювання суміші парів фосфору і кисню М. М. Семєнов виявив, що спалахування виникає практично миттєво, коли тиск кисню досягає деякого критичного значення. При тисках, нижчих за критичне значення, процес окиснення практично зовсім не йде. При тисках, вищих за критичне значення, процес окиснення розвивається настільки швидко, що сприймається як спалахування. Спалахування виникає і за нижчих тисків, але за більших розмірів реакційного простору. В посудинах, діаметр яких менший за деяке критичне значення спалахування взагалі не виникає. Отже простежується аналогія з поняттям критичної маси ядерного палива.

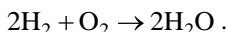
Процес окиснення парів фосфору — це типовий приклад ланцюгової розгалуженої реакції, здійснюваної за активною участю вільних радикалів, які виникають в ході реакції. Кожен радикал реагує з молекулами первісних речовин, породжуючи молекули продуктів реакції а також нові вільні радикали. Процес, у якому з одного вільного радикала утворюються декілька (три) нових вільних радикалів доречно було назвати розгалуженням ланцюга, бо кожен новий радикал ніби започатковував новий ланцюг реакцій.

Виявилось, що існують і повільні, і швидкі ланцюгові розгалужені реакції. Якщо швидкі ланцюгові перетворення здійснюються за соті частки секунди, то повільна ланцюгова лавина може розгортатися декілька секунд, хвилин і навіть годин. Важливу роль відіграє поняття ланцюгової реакції в розкритті механізму особливого режиму горіння — детонаційного, коли виникають руйнівні тиски та температури, які значно перевищують пересічні температури полум'я. При детонації газ запалюється через практично миттєве його стискування ударною хвилею. Важливе значення має вивчення детонації вибухових речовин. Стійка детонація можлива лише в тому разі, якщо час реакції у фронті детонаційної хвилі менша за час розкиду вибухової речовини під впливом надвисоких тисків, що виникають в зоні вибуху. Оскільки час розкиду залежить від діаметру заряду, то стає зрозумілим існування критичного діаметру: в разі, коли діаметр заряду менший за критичний, детонація взагалі неможлива.

Отже, *ланцюговими реакціями* називають процеси хемічного перетворення деяких (первісних) речовин у інші (продукти реакції), здійснювані багатократним відтворенням декількох елементарних реакцій (актів), що перебігають зі збереженням вільної валентності. Сукупність послідовних елементарних актів реакції, які багатократно повторюються в ланцюговій реакції, називають *ланкою ланцюга*. Ланки, що складають ланцюги, можуть бути трьох видів: стаціонарні, розгалужування та обривання.

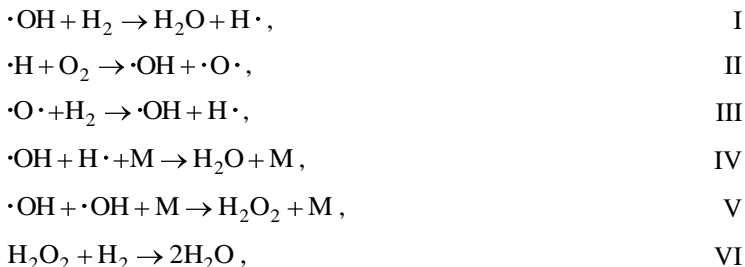
Зародженням реакційних ланцюгів, або ініціюванням ланцюгової реакції, називається початкова стадія ланцюгової реакції, яка призводить до виникнення вільних радикалів з валентно-насичених молекул. Ініціювання ланцюгової реакції в двигуні можна здійснити запалюванням пальної суміші електричною іскрою. Прикладами радикалів з вільною валентністю є гідроксил $\cdot\text{OH}$, метил $\cdot\text{CH}_3$, атомарні кисень $\cdot\text{O}$, водень $\text{H}\cdot$ тощо (крапка позначає вільну валентність). Вільні радикали є тими активними частинками або, як їх називають, активними центрами, що зумовлюють початок і розвиток ланцюгової реакції.

Для прикладу розглянемо ланцюгову реакцію згоряння водню



Ця всім відома формула підсумовує лише баланс хемічної реакції: вона відбиває в собі тільки те, що в реакції дві молекули водню з'єднуються з однією молекулою кисню і в результаті виникають дві молекули води. В дійсності механізм цієї ланцюгової реакції значно складніший.

Припустимо, що тим чи іншим чином з валентно-насичених молекул зародилися вільні радикали, серед яких, наприклад, гідроксил $\cdot\text{OH}$. Це може стати причиною виникнення реакційних ланцюгів. Далі запишемо низку елементарних реакцій:



де M — довільна „третя” молекула, необхідна лише для відводу енергії, що вивільняється в реакції.

Тут I — елементарна реакція, здійснювана зі збереженням вільної валентності, яка забезпечує продовження ланцюга, а II та III — елементарні реакції, що йдуть з примноженням вільної валентності, і які зумовлюють розгалуження ланцюга. Ці три послідовні елементарні реакції I, II та III разом складають закінчену ланку ланцюга (*цикл реакції*). Дана ланка ланцюга починається з одного вільного радикала $\cdot\text{OH}$, а завершується двома вільними радикалами $\cdot\text{OH}$ і одним вільним радикалом $\text{H}\cdot$, кожний з яких породжує нові ланцюги. Сукупність цих трьох послідовних елементарних процесів називається *розгалужувальною ланкою ланцюга*.

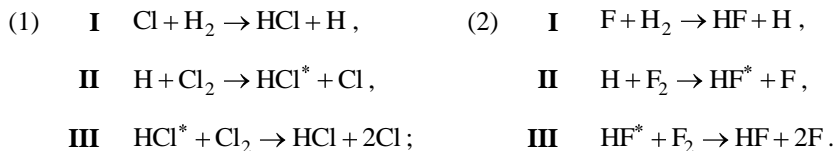
Якщо до елементарних реакцій I, II, III додати елементарну реакцію IV, то отримаємо стаціонарну ланку I—II—III—IV ланцюгової реакції. Елементарна реакція IV здійснена за потрійних зіткнень реакційних часток. Отже вона відбувається рідше, ніж перші три, оскільки ймовірність потрійних зітк-

вень є набагато меншою, ніж подвійних. Молекула води, що утворюється в цьому випадку, не дисоціює, адже „третя” молекула М бере на себе частину надлишкової енергії і тим самим стабілізує процес творення води. Стационарні ланки реакції перебігають без творення нових активних центрів.

Окреслимо тепер ланку обривання ланцюгової реакції. Дві стационарні ланки I—II—III—IV завершуються виникненням двох активних часток $\cdot\text{OH}$. За деяких умов можуть ініціюватися реакції V і VI, у яких вільні валентності не виникають, і ланцюгова реакція вимушено повинна обірватися.

Підкреслимо таке. Спочатку вважалося, що множення активних частинок, необхідних для підтримання розгалужено-ланцюгових реакцій, можливе лише в реакціях з участю атомів і вільних радикалів (як, наприклад, в найдетальніше вивченій реакції взаємодії водню і кисню, де розгалуження реакційного ланцюжка виникає з участю атомарного водню). Але згодом була з’ясована можливість участі в актах розгалуження також і енергетично збуджених молекул.

Розгляньмо для прикладу дві реакції:



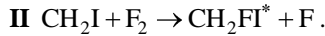
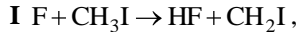
В ланці II реакції (1) виділяється 188 кДж/моль енергії, значна частина якої витрачається на коливальне збудження молекул хлористого водню. При зіткненні збуджених молекул HCl^* з молекулами хлору Cl_2 стає можливим акт розгалуження (ланка III реакції (1)). Реакції такого ґтибу будуть дійсно ланцюговими і розгалуженими тільки в тому разі, коли збуджені молекули народжуватимуться в самому процесі — в одній з ланок реакційного ланцюга. Але легко збагнути, що енергії збудження молекули HCl^* недостатньо, щоб розкласти молекулу хлору Cl_2 , міцність міжатомних зв’язків в якій становить 238 кДж/моль. Тому розгалуження ланцюгів в реакції (1) хлорування водню відстежити не вдається.

Зате в реакції (2) енергія збуджених молекул HF^* становить приблизно 250 кДж/моль, а енергія зв’язку F—F в молекулі F_2 — 155 кДж/моль. Тому розмножування активних частинок в системі (2) відповідно до реакції III стає цілком реальним.

Ланцюгові розгалуження, зумовлені енергією збудження молекул, цілком резонно були названі енергетичними.

З’ясувалося також, що існують й інші шляхи використання енергії елементарного екзотермічного акту для розгалуження реакційних ланцюгів. Деколи нема необхідності пересилати енергію збудження від молекули до молекули; цілком достатньо, щоб в самій збудженій молекулі знайшовся атом, слабко пов’язаний з іншими. В такому разі збуджена молекула розпадається на атом і радикал, множачи таким чином активні частинки.

Звернімо увагу, наприклад, на процес фторування йодистого метилу:



В реакції **II** виділяється близько 290 кДж/моль, що приблизно на 60 кДж/моль більше, ніж потрібно для розривання зв'язку С—І в молекулі CH_2FI . Якщо значна частина теплоти в реакції **II** буде використана для збудження молекул CH_2FI , то розгалуження ланцюга, розпад молекули на радикал CH_2F і атом I , стануть неминучими.

Декілька ланок реакції розвиваються паралельно (рис. 2.16), і можна знайти елемент часу dt , коли одночасно відбуваються всі ті елементарні реакції, які сукупно за своїм ефектом еквівалентні розгалужувальній ланці I—II—III. Цю сукупність можна назвати *ефективним актом реакції*.

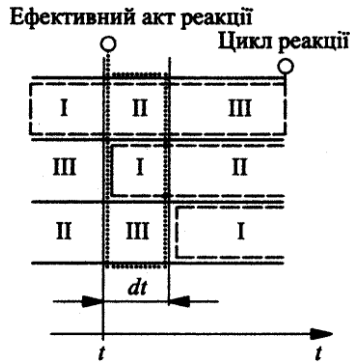


Рисунок 2.16 Схема розвитку ланцюгової хемічної реакції.

Таким чином, ефективні акти ланцюгової реакції — це найпростіші закінчені сукупності елементарних реакцій, що перебігають одночасно і результатом яких є перетворення первісних речовин у продукти і такі активні центри, які здатні спровокувати і очолити наступні ефективні акти реакції (такою є частка $\cdot\text{OH}$ у наведеному вище прикладі). Активні центри, які очолюють ефективні акти, доречно називати *ефективними центрами ланцюгової реакції*.

Між кількостями молекул основної первісної речовини, які вступають в хемічну реакцію в проміжку часу $[t, t + dt]$, і кількостями утворених ефективних центрів, згідно з висунутими тут уявленнями, існує прямий пропорційний зв'язок

$$-dN = ndN_e,$$

де dN — кількість молекул основної первісної речовини, яка вступила в реакцію за час dt (знак “—” означає, що кількість молекул первісної речовини

зменшується); dN_e — кількість ефективних центрів; n — коефіцієнт пропорційності. Тому можна писати

$$-\frac{dN}{dt} = n \frac{dN_e}{dt}. \quad (2.8)$$

Використовуючи поняття відносної густини ефективних центрів

$$\rho = \frac{\frac{dN_e}{dt}}{N} \left[\frac{\frac{\text{моль ефективних центрів}}{\text{секунда}}}{\text{моль основної первісної речовини}} \right],$$

вираз (2.8) можна подати у вигляді

$$-\frac{dN}{dt} = n\rho N.$$

Вважаючи густину ефективних центрів функцією від часу, розділимо змінні:

$$\frac{dN}{N} = -n\rho dt.$$

За припущення $n = \text{const}$ матимемо:

$$\ln \frac{N}{N_0} = -n \int_0^t \rho dt.$$

Потенціюванням останній вираз зведемо до вигляду

$$\frac{N}{N_0} = e^{-n \int_0^t \rho dt}, \quad (2.9)$$

де N_0 — кількість молекул основної первісної речовини перед реакцією; $\frac{N}{N_0}$ — частка речовини, що не прореагувала до миті t .

Позначмо частку первісної речовини, яка прореагувала до миті t , через z :

$$z = 1 - \frac{N}{N_0}.$$

На підставі (2.9)

$$z = 1 - e^{-n \int_0^t \rho dt}. \quad (2.10)$$

Рівняння (2.10) — це загальне кінетичне рівняння ланцюгових хемічних перетворень. Диференціюючи (2.10), знайдемо вираз для визначення питомої швидкості реакції

$$v = \frac{dz}{dt} = n\rho e^{-n \int_0^t \rho dt} = n\rho(1 - z).$$

Кінетичні рівняння ланцюгових реакцій стають в нагоді при розв'язуванні конкретних задач аналізу процесу згоряння в двигуні тоді, коли аналітично відображено програму $\rho = \rho(t)$ зміни в часі густини ефективних центрів. Замість $\rho = \rho(t)$ можна оперувати, зрозуміло, і функцією

$$f(t) = n \int_0^t \rho dt, \quad (2.11)$$

яка входить у загальні кінетичні рівняння ланцюгових реакцій

$$z = 1 - \frac{1}{e^{f(t)}}, \quad (2.12)$$

$$v = \frac{dz}{dt} = \frac{n\rho(t)}{e^{f(t)}}. \quad (2.13)$$

Очевидно, що функції $f = f(t)$ повинно бути властивим таке:

- 1) $z = 0$ при $t = 0$, і відповідно до (2.12) $f(0) = 0$;
- 2) в ході реакції величина ρ , залишаючись додатною, змінюється в часі плавно (без стрибків), а тому $f(t)$ — гладка монотонно зростаюча функція (опукла догори, лінійна, опукла донизу, рис. 2.17);
- 3) в ході реакції z монотонно змінюється від 0 до 1, і відповідно до (2.11) $f(t)$ монотонно змінюється від 0 до ∞ ;
- 4) умова $\lim_{t \rightarrow \infty} f(t) = \infty$ досягається при $t \rightarrow \infty$.
- 5) $f(0) = 0$ при $t = 0$, і відповідно до (2.13) початкова швидкість реакції набуває деякого значення $v_0 = n\rho_0$. Для отто-двигунів та більшості дизельних двигунів початкова густина ефективних центрів настільки мала, що можна беззастережно покласти

$$\rho_0 \approx 0 \text{ і } v_0 = 0.$$

Проте, для деяких дизелів (з нерозділеними коморами згоряння за відсутності організованого завихрення повітря) $\rho_0 \approx 0$, але $v_0 > 0$. Таким чином, функція $f = f(t)$ повинна містити параметр, оперуючи яким можна було б при $t = 0$ завбачити значення швидкості згоряння $v_0 = 0$ або $v_0 > 0$.);

6) реакція повинна асимптотично згасати, у зв'язку з чим слід покласти, що $v \rightarrow 0$ при $t \rightarrow \infty$;

7) площа під графіком питомої швидкості згоряння $v = v(f(t))$ повинна дорівнювати одиниці:

$$\int_0^{\infty} v dt = 1;$$

8) швидкість v згоряння повинна мати локальний максимум.

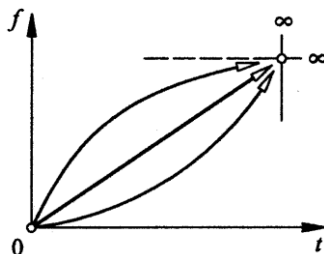


Рисунок 2.17 Умове зображення можливого перебігу функції $f = f(t)$.

Аналізуючи та узагальнюючи дослідні дані щодо кінетики згоряння в двигунах внутрішнього згоряння та враховуючи умови, яким повинна задовольняти функція $\rho = \rho(t)$, можна дійти висновку, що залежність відносної густини ефективних центрів від часу може бути задана степеневою функцією:

$$\rho = kt^m, \quad (2.14)$$

де m — параметр згоряння, покликаний однозначно визначати характер перебігу процесу згоряння в часі; k — коефіцієнт пропорційності.

Підставляючи (2.14) в (2.11), матимемо:

$$f(t) = nk \int_0^t t^m dt = \frac{K}{m+1} t^{m+1}, \quad (2.15)$$

де $K = nk$. На підставі (2.15) рівняння (2.12) можна записати у вигляді

$$z = 1 - e^{-\frac{K}{m+1} t^{m+1}}. \quad (2.16)$$

Пам'ятаючи, що $z = 1$, коли $t = \infty$ (реакція ніколи не завершується), доречно ввести поняття умовної тривалості реакції (тривалості реакції в рамках робочого простору). До миті t_z умовного завершення згоряння (завершення згоряння в деякому обмеженому об'ємі)

$$z_z = 1 - e^{-\frac{K}{m+1} t_z^{m+1}}, \quad (2.17)$$

де t_z — умовна тривалість згоряння; z_z — частка палива, яка згоріла за час t_z (рис. 2.18)

На підставі (2.16) і (2.17)

$$\ln(1 - z) = \ln(1 - z_z) \left(\frac{t}{t_z} \right)^{m+1},$$

звідки

$$z = 1 - e^{\ln(1 - z_z) \left(\frac{t}{t_z} \right)^{m+1}} = 1 - e^{a \left(\frac{t}{t_z} \right)^{m+1}}, \quad (2.18)$$

де $a = \ln(1 - z_z)$ — стала.

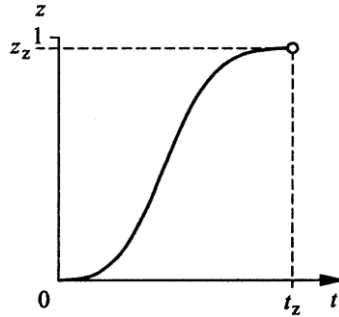


Рисунок 2.18 Графік згоряння в обмеженому об'ємі.

Якщо покласти, наприклад,

$$z_z = 0,999,$$

то матимемо

$$a = \ln(1 - z_z) = \ln(1 - 0,999) = -6,908,$$

і вираз (2.18) набуде вигляду

$$z = 1 - e^{-6,908 \left(\frac{t}{t_z}\right)^{m+1}}. \quad (2.19)$$

Рівність (2.19) — це *напівемпіричне рівняння згоряння палива в двигунах внутрішнього згоряння*. Відповідно до (2.19) аналог швидкості згоряння палива визначатиметься за формулою

$$v_a \equiv \frac{v}{t_z} = \frac{dz}{d\left(\frac{t}{t_z}\right)} = 6,908(m+1) \left(\frac{t}{t_z}\right)^m e^{-6,908 \left(\frac{t}{t_z}\right)^{m+1}},$$

де t/t_z — абстрактний безрозмірний час, його можна замінити на відношення φ/φ_z відповідних кутів повороту вала двигуна.

Для дизелів $m = 0 \dots 1,0$, $\varphi_z = 60 \dots 100$ (та навіть і більше) градусів повороту вала двигуна; для бензинових двигунів $m = 3 \dots 4$, $\varphi_z = 45 \dots 55$ градусів. Оптимальними ж є підстави вважати значення $m_{\text{опт}} = 1,5$ та $\varphi_{z\text{опт}} = 50 \pm 10$ градусів повороту вала двигуна.

Загальна тривалість $t_z = t(\varphi_z)$ процесу згоряння палива в межах робочого простору двигуна в певній мірі характеризує середню v_s швидкість згоряння (рис. 2.19).

$$v_s = \frac{z_z}{t_z} = \frac{0,999}{t_z} \approx \frac{1}{t_z}.$$

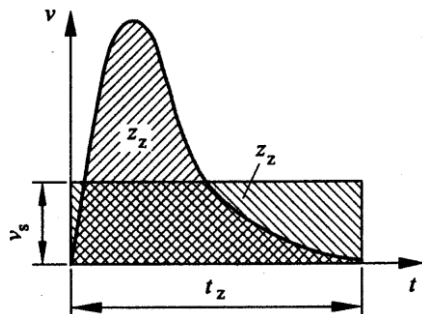
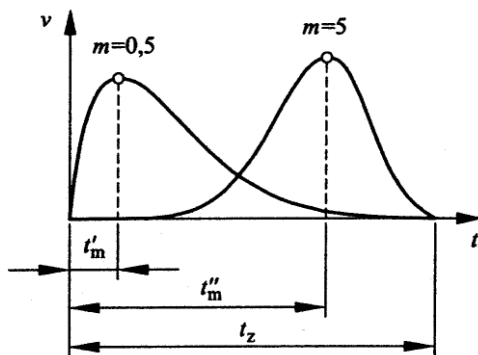


Рисунок 2.19 До поняття середньої швидкості згоряння.

Рисунок 2.20 Криві зміни швидкості згоряння для двох значень параметра m : якщо малому $m = 0,5$ відповідає деяке значення параметра $t_m = t'_m$, то більшому $m = 5$ відповідає деяке обов'язково більше t''_m .

Як відомо, статистичними засобами розкриваються властивості явища чи процесу за великою кількістю однорідних (випадкових) подій, що розглядаються не індивідуально, а сукупно. В даному разі такими однорідними подіями є ефективні акти реакції. Під таким кутом зору графік швидкості згоряння можна тлумачити як криву густини розподілу ефективних актів реакції; максимум швидкості згоряння відповідає найбільшій густині ефективних актів реакції в якусь мить t_m часу. Очевидно (рис. 2.20), що різним m однозначно відповідають різні значення параметра t_m/t_z — абстрактного безрозмірного часу (більшим — більші, меншим — менші):

$$\left(\frac{t_m}{t_z} \right)^{m+1} = -\frac{m}{a(m+1)} \quad (a < 0).$$

(Значення t_m/t_z змінної t/t_z , при якому густина розподілу досягає найбільшого значення, в статистиці прийнято називати модою.)

Рівняннями кінетики згорання можна описувати й процес теплотворення. Справді, рівняння

$$z = 1 - \exp a \left(\frac{t - t_p}{t_k - t_p} \right)^{m+1} = 1 - e^{a\tau^{m+1}}$$

чи еквівалентне йому рівняння

$$z = 1 - e^{\tau^{m+1} \ln(1-z_k)} \quad (2.20)$$

ніщо не заважає тлумачити як аналітичний запис закону теплотворення, якщо покласти:

$$z = \frac{Q_{tt}}{Q_{tts}}$$

— відносне теплотворення; Q_{tt} — поточне теплотворення; Q_{tts} — сумарне теплотворення за робочий цикл; t — поточний час; t_p і t_k — мить початку і мить завершення процесу згорання;

$$\frac{t - t_p}{t_k - t_p} = \tau$$

— абстрактний безрозмірний час; a — стала; $z_k = z(t_k)$. Зокрема, як і раніше при $z_k = 0,999$ матимемо

$$a = \ln(1 - z_k) = \ln(1 - 0,999) = -6,908;$$

якщо ж $z_k = 0,99$ чи $z_k = 0,95$, то $a = -4,605$ чи $a \approx -3,0$. Відповідно до (2.20) інтенсивність теплотворення визначає співвідношення

$$\frac{dz}{dt} = -\frac{\tau^m (1 - z_k)(m+1)}{\tau_0} e^{\tau^{m+1} \ln(1-z_k)} = -\frac{a(m+1)}{\tau_0} \tau^m e^{a\tau^{m+1}},$$

де $\tau_0 = t_k - t_p$. Оскільки

$$\frac{dz}{dt} = \frac{dz}{d\tau} \frac{d\tau}{dt} = \frac{dz/d\tau}{\tau_0},$$

то інтенсивність теплотворення можна охарактеризувати також величиною

$$\frac{dz}{d\tau} = \tau_0 \frac{dz}{dt} = -a(m+1) \tau^m e^{a\tau^{m+1}} = a(m+1) \tau^m (z-1).$$

Для випадку $a = -6,908$ залежності

$$z = z(\tau, m) \text{ та } \frac{dz}{d\tau} = \frac{dz(\tau, m)}{d\tau}$$

наведено на рис. 2.21.

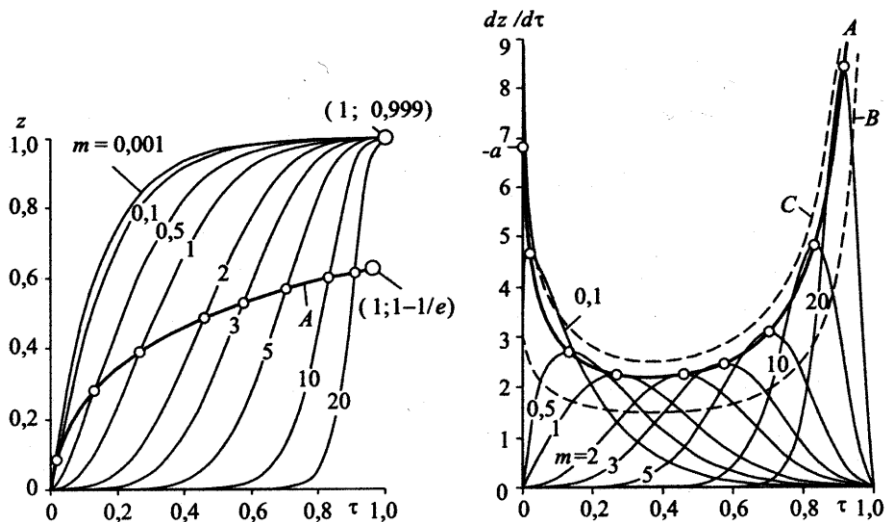


Рисунок 2.21 Теоретичні закони теплотворення.

Величина $\frac{dz}{d\tau}$ набуває максимальних значень при

$$\tau = \tau^* = \left(-\frac{m}{a(m+1)} \right)^{\frac{1}{m+1}}.$$

Всі точки кривих A на рис. 2.21 є власне тими точками, що відповідають максимальним значенням величини $\frac{dz}{d\tau}$. Вони, як легко довести, задовольняють рівняння

$$z^* = z(\tau^*) = 1 - \exp\left(-\frac{m}{m-1}\right),$$

$$\frac{dz^*}{d\tau} = \frac{z(\tau^*)}{d\tau} = (-a)^{\frac{1}{m+1}} (m+1) \left(\frac{m}{m+1}\right)^{\frac{m}{m+1}} \exp\left(-\frac{m}{m+1}\right).$$

Зміну швидкості теплотворення можна описувати, звичайно, й іншими емпіричними рівняннями. Корисною може виявитися, наприклад, аналітична залежність

$$\frac{dz}{d\varphi} = \frac{Z_1}{\varphi_1^2} (\varphi - \varphi_p) \exp\left(-\frac{\varphi - \varphi_p}{2\varphi_1^2}\right) + \frac{Z_2}{\varphi_2^2} (\varphi - \varphi_p) \exp\left(-\frac{\varphi - \varphi_p}{2\varphi_2^2}\right),$$

яка описує процес теплотворення як двоетапний (φ_1 і φ_2 — вимірювані

кутом повороту вала двигуна тривалості процесу згоряння палива відповідно на першому і другому етапах згоряння від миті t_p початку теплотворення; Z_1 — частка теплоти, що виділилась на першому етапі процесу теплотворення (унаслідок швидкого згоряння пального); Z_2 — частка теплоти, що виділилась при подальшому згорянні і догорянні пального; $\varphi_p = \varphi(t_p)$.

Однак, формула (2.20) на противагу багатьом іншим гармонійно поєднує в собі якісну змістовність, кількісну адекватність, достатню загальність та очевидну зручність використання, особливо, коли йдеться про двигуни з яскравим запаленням. Часто виникає необхідність відмовитись від жорсткого тлумачення параметрів, що мають відношення до функції (2.20). Зокрема під Q_{tzt} доречно було б розуміти потенційно можливе теплотворення, яке впливає із наявної в циліндрі двигуна кількості палива чи пальної суміші. Величину τ_0 варто б тлумачити як деяку сталу часу, що характеризує асимптотичність процесу теплотворення, а не розглядати її як фактичну тривалість процесу згоряння пального (процес згоряння повинен був би тривати безмежно довго). Параметр a мав би характеризувати повноту згоряння пального, а не набувати конкретного фіксованого значення, зокрема значення $a = -6,908$.

Якщо параметру a надати, наприклад, значень -3 та -10 замість $-6,908$, то залежність $\frac{dz^*}{d\tau^*} = \frac{dz^*(\tau^*)}{d\tau^*}$ відобразиться на рис. 2.21 відповідно кривими B та C , які розташовані відносно далеко від кривої A . Отже, якщо відмовитись від жорсткого тлумачення параметра a , то в поле зору додатково потрапить значна кількість ліній теплотворення, екстремальні точки яких заповнюють область між лініями B та C .

Доречно наголосити на тому, що носієм потенційної теплоти є не стільки паливо, як пальна суміш — суміш палива з повітрям. Почнімо з означення деяких найважливіших вимірників складу пальної суміші.

За вимірник ступеня наповнення циліндра двигуна свіжим зарядом (повітрям) пересічно беруть коефіцієнт

$$\lambda_{\text{pv}} = \frac{m_{\text{pv}}}{m_{\text{pvt}}},$$

де m_{pv} — маса повітря, яке фактично потрапило в циліндр двигуна, m_{pvt} — (теоретична) маса повітря, яке могло б заповнити робочий об'єм циліндра, маючи ту саму густину, що і в довкіллі (чи на входе в двигун). Поряд з коефіцієнтом λ_{pv} наповнення циліндра за повітрям можна розглядати й коефіцієнт наповнення циліндра за паливом:

$$\lambda_{\text{pl}} = \frac{m_{\text{pl}}}{m_{\text{plt}}},$$

де m_{pl} — маса палива, що фактично потрапило в циліндр; m_{plt} — маса

палива, необхідна для утворення стехіометричного складу суміші з теоретичною масою повітря $m_{pv(t)}$. За допомогою цих коефіцієнтів так званий коефіцієнт лишку повітря можна записати як

$$\lambda = \frac{m_{pv}}{m_{pv(st)}} = \frac{m_{pv}}{m_{pl} \frac{m_{pv(t)}}{m_{pl(t)}}} = \frac{m_{pv}}{m_{pv(t)}} \frac{m_{pl(t)}}{m_{pl}} = \frac{\lambda_{pv}}{\lambda_{pl}},$$

де $m_{pv(st)}$ — маса повітря, необхідного для утворення стехіометричної його суміші з тим паливом, що фактично потрапило в циліндр. Величина

$$\chi = \frac{1}{\lambda} = \frac{\lambda_{pl}}{\lambda_{pv}},$$

обернена до λ , має зміст коефіцієнта лишку палива.

Використання χ замість λ має такі переваги: коефіцієнт χ безпосередньо характеризує вміст палива в суміші, до того ж зміна маси палива відповідає зміні χ з однаковим множником; χ — адитивна величина в тому сенсі, що значення χ для всього двигуна дорівнює сумі значень χ для окремих його циліндрів. Коефіцієнт лишку палива χ характеризує склад суміші по відношенню до стехіометричного і за змістом є відповідником англomовному поняттю equivalence ratio.

Іншими важливими питомими показниками є середній ефективний тиск p_e [бар чи Па] та питома витрата палива $g_e = Q_t / N_e$ [г/(кВт·год)]; Q_t — швидкість витрати палива, N_e — реалізовувана двигуном потужність. До них варто долучити також здійснювану в двигуні роботу W_e [Дж] та ефективний коефіцієнт корисної дії η_e (безрозмірна величина). Відношення W_e до iV_h (i — кількість циліндрів, V_h — робочий об'єм одного циліндра) визначає питому роботу, вимірювану в Дж/дм³ чи Вт·с/дм³.

Оскільки $1 \text{ Дж/м}^3 = 1 \text{ Н} \cdot \text{м/м}^3 = 1 \text{ Н/м}^2 = 1 \text{ Па}$, то величину $w_e = W_e / (iV_h)$ в певному сенсі можна вважати еквівалентом p_e . Подібно, еквівалентом g_e можна вважати величину

$$\eta_e = \frac{1}{g_e} \frac{1}{H_u},$$

де H_u — теплота згоряння палива.

Без сумніву, при ідентифікації енергоперетворювальних властивостей двигунів внутрішнього згоряння перевагу доречно було б віддавати вимірникам χ , w_e , η_e перед відповідно λ , p_e , g_e . Зазначмо також, що ефективний тиск p_e на відміну від індикаторного є фіктивною, не піддатною прямому вимірюванню величиною (так само, як індикаторний обертовий момент на відміну від ефективного).

Поряд з поняттям теплотворної здатності H_u палива, є сенс розглядати й поняття теплотворної здатності $H_{u(sm)}$ пальної суміші. При $\lambda \geq 1$ все наявне в циліндрі паливо має можливість згоріти, а тому теплотворну здатність пальної суміші можна визначити за формулою

$$H_{u(sm)\lambda \geq 1} = \frac{m_{pl}H_u}{m_{pl} + m_{pv}} = \frac{H_u}{1 + \frac{\lambda m_{pv(st)}}{m_{pl}}} = \frac{H_u}{1 + \frac{\lambda l_0 m_{pl}}{m_{pl}}} = \frac{H_u}{1 + \lambda l_0},$$

де l_0 — кількість повітря в одиницях маси, необхідна для створення стехіометричної суміші з одиницею маси палива. При $\lambda < 1$ для повної реалізації теплотворної здатності палива не вистачає повітря; згоріти зможе лише кількість палива $m_{pl0} = m_{pv}/l_0$, а тому

$$H_{u(sm)\lambda < 1} = \frac{\frac{m_{pv}}{l_0}H_u}{m_{pl} + m_{pv}} = \frac{H_u}{\frac{l_0 m_{pl}}{m_{pv}} + l_0} = \frac{H_u}{\frac{m_{pv(st)}}{m_{pv}} + l_0} = \frac{H_u}{\frac{1}{\lambda} + l_0}.$$

Очевидно, що і $H_{u(sm)\lambda \geq 1}$, і $H_{u(sm)\lambda < 1}$ набувають одного і того самого максимального значення

$$H_{u(sm)} = \frac{H_u}{1 + l_0}$$

за однієї і тієї самої умови $\lambda = 1$.

Для різних палив величини H_u та $H_{u(sm)}$ мають у відносних відсотках такі значення:

1 Бензин	H_u , %=100	$H_{u(sm)}$, %=100	l_0 , кг/кг=14,9
2 Бензол для двигунів	93	103,5	13,3
3 Спирт етиловий (безводний)	63	100	9,0
4 Спирт метиловий (безводний)	45	95	6,5
5 Дизельне пальне	91...101	99	14,5
6 Гас	96	98	14,7

(за 100 % взято значення величин $H_u = 44,0$ МДж/кг та $H_{u(sm)}$, відповідні бензинові).

Поняття теплотворної здатності пальної суміші (зокрема й стехіометричної) є змістовнішим за поняття теплотворної здатності лише пального. Якщо вже доводиться говорити про теплоту згоряння палива, то з тим самим правом можна говорити й про “теплову енергію, наявну в повітрі”. Але найкоректнішим є все-таки поняття теплотворної здатності пальної суміші.

Цікавим є ще такий порівняльна інформація ($\lambda = 1$):

Паливо	$H_{u(sm)}$		Паливо	$H_{u(sm)}$	
	$\frac{\text{кДж}}{\text{кг}}$	$\frac{\text{кДж}}{\text{м}^3}$		$\frac{\text{кДж}}{\text{кг}}$	$\frac{\text{кДж}}{\text{м}^3}$
Бензин	83 860	3 739	Пропан	79 130	3 534
Дизельне пальне	84 150	3 755	Природний газ	76 200	3 404
Гас	83 900	3 747	Генераторний газ:		
Етиловий спирт	81 180	3 626	деревний	52 335	2 324
Бутан	80 180	3 580	антрацитний	58 010	2 587

(віднесена до 1 м^3 теплота згоряння суміші визначається при температурі 0°C і тиску $0,1013 \text{ МПа}$).

Взагалі кажучи, спалювання палива — вельми руйнівний в екологічному відношенні процес: для згоряння одного кг, наприклад, бензинового (дизельного) пального, потрібно майже 15 (14,5) кг повітря. Тому завжди доречно відстоювати концепцію заощадження як палива, так і повітря (залишаючись при цьому, звісно, поза суто економічними категоріями).

Припустимо, що циліндр при розташуванні поршня в нижньому мертвому положенні вщерть заповнений паливом масою m_{pl} з густиною ρ_{pl} і повітрям масою m_{pv} з густиною ρ_{pv} . Паливо і повітря в такому разі займатимуть відповідно об'єми

$$V_{pl} = \frac{m_{pl}}{\rho_{pl}}, \quad V_{pv} = \frac{m_{pv}}{\rho_{pv}},$$

до того ж

$$V_{pl} + V_{pv} = \frac{m_{pl}}{\rho_{pl}} + \frac{m_{pv}}{\rho_{pv}} = V_c + V_h = V_a,$$

де V_c та V_a — об'єм комори згоряння та повний об'єм циліндра.

Рідке паливо можна вважати абсолютно нестисливим, через що ступінь його стиску завжди дорівнює одиниці: $\varepsilon_{pl} = 1$. Повинна справджуватися умова

$$V_{pl} = \frac{m_{pl}}{\rho_{pl}} \leq V_c,$$

бо інакше поршень не зможе досягнути свого верхнього мертвого положення.

Натомість, повітря вважатимемо абсолютно стискуваним, таким, що не змінює свого агрегатного стану за хоч би якого високого тиску. Ступінь стиску повітря визначається за формулою

$$\varepsilon_{pv} = \frac{V_{pv}}{V_c - V_{pl}} = \frac{m_{pv}}{\rho_{pv}(V_c - m_{pl}/\rho_{pl})}.$$

Зрозуміло, що при $V_{pl} = V_c$ справджується умова $\varepsilon_{pv} = \infty$.

Ступінь стиску системи “нестисливе паливо — абсолютно стисливе повітря” визначається лише параметрами циліндра:

$$\varepsilon_{\text{plv}} = \frac{V_{\text{pl}} + V_{\text{pv}}}{V_c} = \frac{V_a}{V_c} = 1 + \frac{V_h}{V_c} = \varepsilon$$

(ε — конструктивний ступінь стиску).

Кількість повітря, необхідна для “стехіометричного” згорання наявного в циліндрі палива, становить

$$m_{\text{pv(st)}} = l_0 m_{\text{pl}}$$

Якщо

$$m_{\text{pl}} = \rho_{\text{pl}} V_c$$

(об’єм палива, що знаходиться в циліндрі у рідкому стані, дорівнює об’єму комори згорання), то

$$\varepsilon_{\text{pv}} = \infty$$

та

$$m_{\text{pv(st)}} = l_0 \rho_{\text{pl}} V_c,$$

$$V_{\text{pv(st)}} = \frac{m_{\text{pv(st)}}}{\rho_{\text{pv}}} = l_0 V_c \frac{\rho_{\text{pl}}}{\rho_{\text{pv}}}.$$

На підставі отриманих формул легко визначити ступінь стиску, при якому паливо, що має можливість у рідкому стані зайняти весь об’єм комори згорання, знаходиться в стехіометричній пропорції з надісланим в циліндр повітрям:

$$\varepsilon^* = 1 + \frac{V_{\text{pv(st)}}}{V_c} = 1 + l_0 \frac{\rho_{\text{pl}}}{\rho_{\text{pv}}}.$$

Нехай паливо та повітря потрапили в циліндр двигуна з тими ж самими густинами, які вони мали у доквіллі ($\rho_{\text{pl}} = 0,72 \dots 0,77$ кг/дм³ для бензину та $\rho_{\text{pl}} = 0,80 \dots 0,86$ кг/дм³ для дизельного пального; при тиску $p_0 = 0,1$ МПа і температурі $T_0 = 288$ К можна прийняти $\rho_{\text{в}} = 1,21$ кг/м³). Тоді для бензинового двигуна (при $l_0 = 15$) будемо мати $\varepsilon^* = 8927 \dots 9545$, а для дизельного (при $l_0 = 14,5$) — $\varepsilon^* = 9588 \dots 10307$.

Система величин $\varepsilon_{\text{pl}} = 1$, $\varepsilon_{\text{pv}} = \infty$, $\varepsilon^* \approx 10^4$, звісно, є цілком тривіальною як за фізичними, так і технічними ознаками. На підставі проведених міркувань виникає необхідність дещо інакше поставити питання про доцільний ступінь наповнення циліндра свіжим зарядом.

У разі заданих ρ_{pl} , ρ_{pv} наповнення циліндра двигуна, здавалося б, найменш теоретично (ігноруючи, зокрема, умови міцності деталей циліндра) є сенс вважати гранично раціональним в тому разі, якщо в циліндрі міститиметься максимальна кількість палива, відповідна об'єму комори згоряння, за дотримання умови повноти згоряння та умови досяжності поршнем свого верхнього мертвого положення. Але, якщо поставити собі за мету спалити деяку задану кількість пального

$$m_{pl} = \rho_{pl} V_c,$$

то загальний об'єм циліндра V_a повинен у неприйнятну кількість разів ε^* перевищувати об'єм V_c комори згоряння. Якщо при деякому $\varepsilon \geq \varepsilon^*$

$$m_{pl} = m_{pl}^0 = \rho_{pl} V_c,$$

$$m_{pv} = m_{pv}^0 = \rho_{pv} V_h,$$

то можна вважати, що одиниця абсолютного та одиниця робочого об'ємів циліндра здатні сприйняти теплотворну енергію відповідно в кількостях

$$h_{ua} = \frac{m_{pl} H_u}{V_a} = \rho_{pl} \frac{1}{\varepsilon} H_u,$$

$$h_{uh} = \frac{m_{pl} H_u}{V_h} = \rho_{pl} \frac{1}{\varepsilon - 1} H_u.$$

При $\varepsilon < \varepsilon^*$ умовою гранично раціонального наповнення циліндра є лише стехіометричність пропорцій між кількостями палива та повітря. В цьому випадку

$$m_{pl} = m_{pl}^0 = \frac{\rho_{pl} \rho_{pv}}{l_0 \rho_{pl} + \rho_{pv}} V_a,$$

$$m_{pv} = m_{pv}^0 = l_0 \frac{\rho_{pl} \rho_{pv}}{l_0 \rho_{pl} + \rho_{pv}} V_a,$$

$$h_{ua} = \frac{m_{pl} H_u}{V_a} = \frac{\rho_{pl} \rho_{pv}}{l_0 \rho_{pl} + \rho_{pv}} H_u,$$

$$h_{uh} = \frac{m_{pl} H_u}{V_h} = \frac{\rho_{pl} \rho_{pv}}{l_0 \rho_{pl} + \rho_{pv}} \frac{\varepsilon}{\varepsilon - 1} H_u,$$

чи

$$h_{uh} = \rho_{pl} \frac{1}{\varepsilon - 1} \frac{\varepsilon}{\varepsilon^*} H_u.$$

Очевидно, що h_{ua} набуває одного і того самого значення

$$h_{ua} = \frac{\rho_{pl}\rho_{pv}}{l_0\rho_{pl} + \rho_{pv}} H_u$$

за будь-якого значення конструктивного ступеня стиску $\varepsilon \leq \varepsilon^*$. Тобто здатність одиниці об'єму циліндра сприймати теплотворну енергію залежить суто від параметрів хемічно активних речовин. Величина h_{ua} формально зростає при збільшенні ρ_{pl} та ρ_{pv} , оскільки

$$\frac{\partial h_{ua}}{\partial \rho_{pl}} = \left(\frac{\rho_{pv}}{l_0\rho_{pl} + \rho_{pv}} \right)^2 H_u > 0$$

та

$$\frac{\partial h_{ua}}{\partial \rho_{pv}} = l_0 \left(\frac{\rho_{pl}}{l_0\rho_{pl} + \rho_{pv}} \right)^2 H_u > 0,$$

а також при збільшенні H_u та зменшенні l_0 .

3

РЕЧОВИНА ТА ЕНЕРГІЯ НА ЗЕМЛІ

3.1 Основне означення кількості речовини

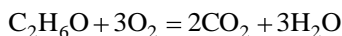
Згадаймо низку означень...

В міжнародній системі одиниць (СІ, що означає „система інтернаціональна”; в міжнародному позначенні SI — Systeme International) *кількість речовини* — це фізична величина, визначувана кількістю структурних елементів. За одиницю кількості речовини править моль (кіломоль, мілімоль, мікромоль...). *Моль* — це кількість речовини, що містить стільки структурних елементів (атомів, молекул, іонів, радикалів, електронів), скільки атомів міститься в 12 г ізотопу вуглецю ^{12}C , а власне — $6,0220941(53) \cdot 10^{23}$. Цифра в дужках (53) означає, що наведене число відоме з такою точністю, що в останніх трьох знаках можлива похибка оцінюється в 53 одиниці (інакше кажучи, насправді останніми можуть бути цифри і 888, і 994, і будь-які проміжні); можлива відносна похибка тут менша за мільйонну від вимірної величини. Число

$$N_A = 6,0220941(53) \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$$

названо *числом Авогадро* (в 1811 році Амадео Авогадро вперше висунув припущення, що кількості молекул різних газів однакові в однакових їх об'ємах). То ж можна говорити про моль атомів, моль молекул, моль йонів (моль катіонів, моль аніонів), моль електронів. Є сенс говорити також і про моль елементів в молі сполуки. Наприклад, 1 моль нітрату натрію NaNO_3 містить в собі $6,022 \cdot 10^{23}$ молекул, 1 моль ($6,022 \cdot 10^{23}$) натрій-іонів, 1 моль ($6,022 \cdot 10^{23}$) атомів азоту і 3 молі ($18,066 \cdot 10^{23}$) атомів кисню.

Отже поняття кількості речовини в даному разі не зводиться до поняття маси. Але кількість речовини і маса речовини поєднуються в понятті *мольної (молярної) маси*, яка позначається через μ (або M) і вимірюється в кг/моль. Наприклад, відповідно до реакції



при згорянні одного моля етилового спирту $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ утворюється 2 молі дво-

оксиду вуглецю CO_2 , або з 46 кг/моль $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ утворюється $2 \cdot 44 = 88$ кг/моль CO_2 . Таким чином, якщо n — кількість моль речовини, а m — маса цієї кількості речовини, то справджується співвідношення

$$m = \mu n.$$

Для газоподібних речовин (відповідно до рівняння Клапейрона)

$$\mu = \frac{mRT}{Vp},$$

де T — абсолютна температура, V — об'єм, який займає газ, R — газова стала, p — тиск. В СІ за одиницю тиску править паскаль. Один паскаль (Па) — це тиск, викликаний нормальною до поверхні площею 1 м^2 рівномірно розосередженою силою 1 Н ; відповідно до цього $1 \text{ атм} = 760 \text{ мм ртутного стовпа} = 10,1 \cdot 10^4 \text{ Па}$, або $1 \text{ мм ртутного стовпа} = 1,33 \cdot 10^2 \text{ Па}$. Газова стала набирає значення

$$R = 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{К} \cdot \text{моль}}.$$

Наведемо досить показові значення мольної маси окремих речовин: магній — $\mu = 24$ г/моль, титан — 48, залізо — 56, цукор $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ — 342, насичений вуглеводень гептаконтан $\text{C}_{70}\text{H}_{142}$ — 982, яєчний альбумін (овальбумін) — 46000, білок вірусу жовтухи шовковика — 916 000 000. Тоді, як моль ідеального газу (газу, який складається з частинок, що не мають об'єму — матеріальних точок) за нормальних умов займає об'єм $22,4 \text{ дм}^3$, моль твердої речовини — яєчного альбуміну (білка з молекул середнього розміру) — дозволяє собі займати значно більший об'єм

$$V = \frac{45000 \text{ г}}{1,3 \text{ г/см}^3} \approx 34600 \text{ см}^3 \approx 34,6 \text{ дм}^3$$

($1,3 \text{ г/см}^3$ — приблизна густина білку).

► **Приклад (задача) 1** Візьмімо газову суміш азоту N й оксиду азоту (II) NO об'ємом $V_p = 40 \text{ см}^3$ і змішаймо її зі 100 см^3 повітря. Після змішування об'єм суміші становить $V_v = 135 \text{ см}^3$. Визначити відсотковий вміст оксиду азоту (II) у первісній суміші, вважаючи, що в повітрі міститься за об'ємом 20 % кисню і 80 % азоту.

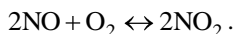
— Ця задача дотична до закону Авогадро стосовно хемічної системи, яку складають гази. При змішуванні первісної газової суміші (азоту й оксиду азоту (II)) з повітрям (об'єм повітря — $V_{pv} = 100 \text{ см}^3$) вторинна газова суміш займатиме об'єм $V_v = 135 \text{ см}^3$, менший за сподівану величину

$$V_p + V_{pv} = 100 + 40 = 140 \text{ см}^3.$$

Об'єм виявився меншим на величину

$$\Delta V = V_p + V_{pv} - V_v = 140 - 135 = 5 \text{ см}^3.$$

через хемічну активність суміші, яка полягає в тому, що кисень повітря вступає в реакцію з оксидом азоту (II) первісної суміші відповідно до рівняння



Баланс об'ємів речовин можна записати у вигляді рівності

$$V_{\text{N}(0)} + V_{\text{NO}(0)} + V_{\text{O}_2(0)} + V_{\text{NO}_2(0)} = V_{\text{N}(1)} + V_{\text{NO}(1)} + V_{\text{O}_2(1)} + V_{\text{NO}_2(1)} + \Delta V$$

(індекси (0) і (1) позначають об'єми речовин відповідно до і після змішування). Оскільки азот в хемічних перетвореннях участі не бере ($V_{\text{N}(0)} = V_{\text{N}(1)}$) і в первісній суміші двооксид азоту відсутній ($V_{\text{NO}_2(0)} = 0$), то цю рівність можна записати у вигляді

$$(V_{\text{NO}(0)} - V_{\text{NO}(1)}) + (V_{\text{O}_2(0)} - V_{\text{O}_2(1)}) - V_{\text{NO}_2(1)} = \Delta V. \quad (3.1)$$

Відповідно до стехіометрії реакції

$$V_{\text{NO}(0)} - V_{\text{NO}(1)} = 2(V_{\text{O}_2(0)} - V_{\text{O}_2(1)}) = V_{\text{NO}_2(1)}. \quad (3.2)$$

То ж, з (3.1) і (3.2) випливає, що

$$V_{\text{O}_2(0)} - V_{\text{O}_2(1)} = \Delta V \text{ і } V_{\text{NO}(0)} - V_{\text{NO}(1)} = V_{\text{NO}_2(1)} = 2\Delta V. \quad (3.3)$$

За умовою задачі з повітрям у суміш потрапляє $V_{\text{O}_2(0)} = 20 \text{ см}^3$ кисню. Припустімо, що оксиду азоту є в надлишку. В такому разі $V_{\text{O}_2(1)} = 0$ і, відповідно до (3.3),

$$V_{\text{O}_2(0)} = \Delta V = 20 \text{ см}^3,$$

$$V_{\text{NO}(0)} - V_{\text{NO}(1)} = V_{\text{NO}_2(1)} = 2V_{\text{O}_2(0)} = 2\Delta V = 2 \cdot 20 = 40 \text{ см}^3.$$

Але ж насправді об'єм суміші виявився меншим на 5 см^3 . Отже в надлишку є не оксид азоту, а кисень. То ж, $V_{\text{NO}(1)} = 0$ і

$$V_{\text{O}_2(0)} - V_{\text{O}_2(1)} = \Delta V,$$

$$V_{\text{NO}(0)} = V_{\text{NO}_2(1)} = 2\Delta V.$$

Тому

$$\delta_{V\%} \text{NO} = 100 \frac{V_{\text{NO}(0)}}{V_p} = 100 \frac{2\Delta V}{V_p} = 100 \frac{2 \cdot 5}{40} = 25 \% . \blacktriangleleft$$

3.2 Маса

Маса є дуже важливою фізичною величиною. Строго кажучи, *масою* характеризують різні властивості тіла.

1) Маса править за вимірник кількості речовини. Тут вона є адитивною величиною (адитивність означає, що коли треба знайти масу цілого за відомими масами його складових, то маси складових слід додати).

2) Дорожній знак, на якому написано „12 т”, означає, що автомобіль, маса якого перевищує 12 т (12000 кг), спричиняє силу притягання до землі, яка може викликати руйнування даної ділянки дороги (маса править, по суті, за вимірник сили; це є первісно гравітаційна маса).

3) У диференціальному рівнянні, яке описує траєкторію руху протона в пришвидшувачі, маса пов’язана з пришвидшенням. Там маса первісно є мірою інертності протона — інертною масою.

Відповідно до *закону всесвітнього тяжіння* сила притягання між двома матеріальними точками визначається як

$$F = \gamma \frac{m_1 m_2}{r^2}, \quad (3.4)$$

де m_1 і m_2 — маси матеріальних точок, r — віддаль між ними, γ — гравітаційна стала. Маса m фігурує також і в законі динаміки

$$F = ma, \quad (3.5)$$

який окреслює взаємозв’язок між силою F , що діє на тіло, і пришвидшенням a його руху.

У виразі (3.4) маса характеризує поле тяжіння, яке створює матеріальна точка, та визначає силу, з якою це поле діє на іншу матеріальну точку. Значимо, що відповідно до третього закону динаміки, який стверджує, що дія дорівнює протидії, не важливо, яку масу (m_1 чи m_2) вважати тією, що створює поле, а яку — тією, на яку це поле діє. Масу, що входить в закон тяжіння, називають тяжіючою, *гравітаційною*. Маса ж, що входить в вираз (3.5), визначає інерційність матеріальної точки і тому її називають *інертною*. Значних інтелектуальних зусиль вартувало з’ясувати, що гравітаційна і інертна маси є одним і тим самим. Цей факт є великим законом природи, який пересічно означають як *принцип еквівалентності гравітаційної і інертної мас*.

Гравітаційне поле точкової маси можна зобразити ізотропною сукупністю радіальних силових ліній, рис. 3.1, кількість яких пропорційна величині маси. Якщо навколо точкової маси як навколо центра провести сферу, то точки перетину з нею силових ліній розташуються на її поверхні рівномірно. Гравітаційне пришвидшення у будь-якій точці простору спрямоване вздовж силової лінії, що проходить через цю точку у напрямі до маси, яка є джерелом гравітаційного поля. Таке зображення гравітаційного поля є абсолютно умовним, оскільки очевидно, що через кожну точку, у якій гравітаційне пришвидшення не дорівнює нулю, повинна проходити своя силова лінія (силові лінії розосереджені неперервно).

Припустимо, що кількість силових ліній, що впираються у дану масу, дорівнює $4\pi n$. В кожній точці поверхні сфери радіуса r , описаної навколо точкової маси, щільність, густина силових ліній становить

$$4\pi n / 4\pi r^2 = n / r^2.$$

Оскільки n пропорційне масі m , то остання рівність ніби відбиває в собі величину гравітаційного пришвидшення.

Поле двох точкових мас якісно зображено на рис. 3.2: гравітаційне поле в кожній точці спрямоване вздовж силової лінії, що проходить через цю точку; кількість силових ліній, що закінчується в даному об'ємі простору, пропорційна масі, охоплюваної границею цього об'єму (кількість силових ліній, що впираються в ту чи іншу масу, пропорційна величині цієї маси); щільність силових ліній в даній точці пропорційна гравітаційному пришвидшенню в цій точці (коефіцієнт пропорційності дорівнює кількості силових ліній, що припадає на одиницю маси); на достатньо великій віддалі від точкових мас m_1 і m_2 силові лінії розташовані майже рівномірно і майже радіально, так, ніби поле створює деяка точкова маса $m = m_1 + m_2$, розташована в центрі мас M ; на відрізку, що з'єднує точки m_1 і m_2 , існує деяка точка N , у якій сила гравітаційної взаємодії дорівнює нулю і через яку не проходить жодна силова лінія.

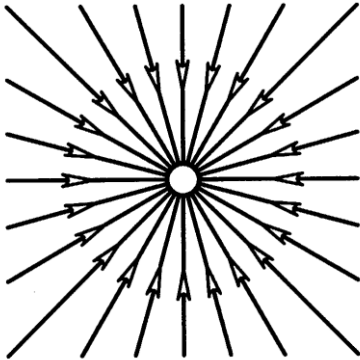


Рисунок 3.1 Гравітаційне поле точкової маси.

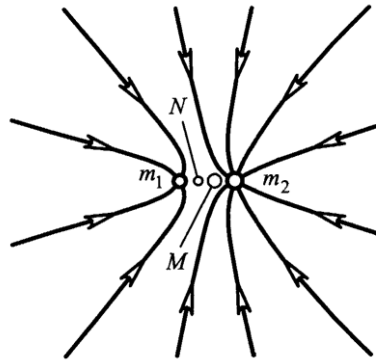


Рисунок 3.2 Гравітаційне поле двох точкових мас m_1 і $m_2 > m_1$.

Одиницю вимірювання маси вибирають так, щоб в законі динаміки (3.5) не було числового коефіцієнта. В такому разі з'являється числовий коефіцієнт γ в законі (3.4). Ситуацію можна штучно змінити на протилежну, якщо покласти, що маса — це величина $m' = \sqrt{\gamma} m$.

Потенціальна енергія гравітаційної взаємодії тіл визначається за формулою

$$E_p = -\gamma \frac{m_1 m_2}{r}.$$

Остання формула охоплює як окремий випадок всім відому формулу для визначення зміни потенціальної енергії

$$\Delta E_p = mg \Delta h,$$

де m — маса тіла, що взаємодіє з Землею, знаходячись поблизу її поверхні; g — пришвидшення вільного падіння тіла; Δh — мале (у порівнянні з радіусом R_z Землі) переміщення тіла. Справді: легко з'ясувати, що

$$\Delta E_p = \left(-\gamma \frac{mM_z}{R_z + \Delta h} - \left(-\gamma \frac{mM_z}{R_z} \right) \right) = \gamma \frac{mM_z \Delta h}{(R_z + \Delta h)R_z} \approx m \frac{\gamma M_z}{R_z^2} \Delta h,$$

де M_z — маса Землі; отже, оскільки з закону всесвітнього тяжіння випливає, що

$$\frac{\gamma M_z}{R_z^2} = g,$$

то $\Delta E_p = mg \Delta h$.

Виявилось, що однорідний за густиною сферичний шар притягається іншими зовнішніми тілами і (відповідно до закону динаміки „дія дорівнює протидії“) притягає інші зовнішні тіла точно за законом всесвітнього тяжіння і так, ніби вся його маса зосереджена в центрі. А от всередині сферичного шару гравітаційні сили не діють. Тому закон тяжіння для точкових мас поширюється і на кулі, якщо вважати, що r — відстань між їх центрами.

З закону всесвітнього тяжіння випливає, зокрема, що траєкторіями планет є еліпси, а траєкторіями комет — гіперболи.

Поряд з законом всесвітнього тяжіння доречно згадати *закони Кеплера*:

1) кожна планета рухається еліпсом, в одному з фокусів якого знаходиться сонце, рис. 3.3;

2) радіус-вектор планети за однакові проміжки часу описує однакові площі, рис. 3.4;

3) квадрати періодів T обертання планет відносяться як куби великих півосей R їх орбіт; те саме відбивають формули

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{R_1^{3/2}}{R_2^{3/2}}$$

чи

$$\frac{r_1^3}{T_1^2} = \frac{r_2^3}{T_2^2} = \dots = \text{const}. \quad (3.6)$$

Величина

$$R_{\text{gr}} = 2\gamma \frac{M}{c^2}$$

називається *гравітаційним радіусом тіла* масою M (як і раніше, c — швидкість світла). Наприклад, гравітаційний радіус Сонця — 3 км, а Землі — 7 мм. Тепер відомо, що закон тяжіння залишається вірним доти, поки віддаль між тілами набагато більша за гравітаційний радіус тіла, що притягає.

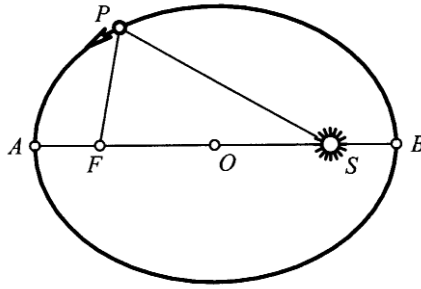


Рисунок 3.3 До першого закону Кеплера: орбіта кожної планети P — еліпс з фокусами F і S , причому в одному з фокусів, наприклад в S , знаходиться Сонце; сума $PF + PS$ віддалей від будь-якої точки P еліпса до фокусів F і S незмінна і дорівнює великій осі AB ($AB/2 = R$ велика піввісь); характеристикою еліпса є ексцентриситет OS/OB .

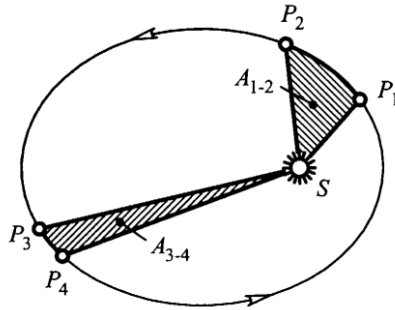


Рисунок 3.4 До другого закону Кеплера: лінія SP , що з'єднує планету P з Сонцем S , за однакові проміжки часу описує сектори з однаковими площами ($A_{1-2} = A_{3-4}$); дуги P_1P_2 і P_3P_4 планета долає за однакові проміжки часу.

Якщо m_1 є планетою m_2 , то F надає їй пришвидшення (див. (3.4) і (3.5))

$$a = \gamma \frac{m_2}{r^2}.$$

Отже пришвидшення тіла, що рухається в полі тяжіння, не залежить від його маси, але, природно, залежить від маси тіла, що створює це поле.

Подібним до закону тяжіння є закон Кулона

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e_1 e_2}{r^2}$$

(e_1 і e_2 — електричні заряди, що взаємодіють; r — віддаль між центрами зарядів; $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м — електрична стала). Якщо позначити напруженість електричного поля через \mathbf{E} , то сила, що діятиме на заряд, визначати-

меться як

$$e\mathbf{E}.$$

Рівняння динаміки набуде вигляду

$$m\mathbf{a} = e\mathbf{E},$$

звідки

$$\mathbf{a} = \frac{e}{m}\mathbf{E}.$$

В даному разі пришвидшення заряду в електричному полі залежить від величини заряду.

Звернімо увагу на те, що електричний заряд e визначає силу, з якою поле діє на частку, а інертна маса — пришвидшення, що виникає за дії цієї сили. В гравітаційному ж полі сила визначається тією самою масою, яка визначає й пришвидшення; інертна маса водночас відіграє роль „гравітаційного заряду”. Тому формально можна твердити, що поле — гравітаційне, коли відношення

$\frac{e}{m}$ є одиницею:

$$\frac{e}{m} = 1.$$

Фундаментальність сталих γ , c , e , h полягає в тому, що їх значення не змінюються ні з часом, ні з місцем в просторі. Зокрема, фізики були переконані, що ці сталі не змінювалися хоча б якось помітно впродовж мільярдів років розвитку Всесвіту. Довший час і гравітаційну сталу

$$\gamma = 6,6732(31) \cdot 10^{-11} \text{ Нм}^2/\text{кг}^2 \text{ (м}^3/(\text{кг} \cdot \text{с}^2))$$

фізики вважали фундаментальною у зазначеному сенсі, подібно до швидкості світла в порожнечі (вакуумі) c , заряду електрона e , маси електрона m_e , сталої Планка h . Але на початку 1975 року було експериментально підтверджено висунуту свого часу П. Діраком гіпотезу, що гравітаційна стала щороку зменшується приблизно на $0,5 \cdot 10^{-10}$ від свого значення.

Підкреслимо, що швидкість світла в середовищі є меншою, ніж у вакуумі. Наприклад, проведені в 1998 році спеціальні вимірювання засвідчили, що швидкість світла в ультраохолодженій газовій системі атомів натрію досягає лише приблизно 60 км/год (замість звичного для вакууму приблизного значення 300 000 000 м/с). Виявляється, що світло можна навіть „зупинити”, звести групову швидкість світлового імпульсу до нуля (експерименти 2000 року на атомах рубідію).

Відомі спроби створити теорію квантової гравітації, яка б поєднала в собі дві чи найважливіші теорії XX сторіччя — теорію відносності і квантову фізику.

3.3 Світові сталі

Людство завжди прагнуло звести невичерпну різноманітність конкретних явищ до якомога меншої кількості „начал” чи „сил”. На сьогодні вдається все пояснити дією чотирьох сил: гравітаційних, електромагнетних, ядерних сильних, слабкої взаємодії ядерних частинок. Хоча, нема жодних підстав вважати, що інших поки що невідомих „сил” не існує чи не повинно існувати. Величини і співвідношення цих чотирьох сил дають можливість пояснити всі відомі світові закони та властивості доквілля. Для кількісної характеристики перелічених взаємодій довелося залучити відповідно чотири так звані *фундаментальні (універсальні, світові) сталі*:

- гравітаційну (сталу тяжіння) γ — для сил гравітації;
- заряд електрона e — для електромагнетних сил;
- константу g_s — для сильних ядерних сил;
- спеціальну сталу Фермі g_f — для слабких взаємодій.

Для описання властивостей матерії необхідними виявилися ще декілька фундаментальних констант:

- стала Планка \hbar ,
- швидкість світла c ,
- маси елементарних частинок — електрона m_e і протона m_p .

Фундаментальні сталі мають розмірності; зокрема,

$$e = -1,60218 \cdot 10^{-19} \text{ Кл.}$$

Але всі ці розмірності в значній мірі є суб’єктивними.

Нехай ідеться про два протони, що знаходяться на віддалі r . Протони — заряджені частинки, а отже вони взаємодіють електромагнетно з енергією

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

Протони мають також масу, а тому між ними існує гравітаційна взаємодія з енергією

$$E_g = \gamma \frac{m_p^2}{r}.$$

Оскільки вони входять в склад атомного ядра, то між ними існує ще й ядерна взаємодія. Тому до електромагнетної і гравітаційної енергії (точніше форми енергії) треба долучити ще енергії (форми) слабкої і сильної взаємодій всередині ядра, які піддаються обліковуванню.

Таким чином, чотирьом природним силам можна поставити у відповідність одну і ту саму міру — енергію. Кожну з перелічених енергій можна співвіднести з якою-небудь одною універсальною, наприклад, з енергією частинки світла — фотона:

$$E_f = \frac{\hbar c}{\lambda},$$

де λ — довжина хвилі. Нехай $\lambda = 2\pi r$. Тоді, поділивши кожну з енергій на енергію фотона, можна отримати числа, безрозмірні величини — константи взаємодії:

— для електромагнетної взаємодії

$$\alpha_e = \frac{e^2}{\hbar c} = \frac{1}{137};$$

— для гравітаційної взаємодії

$$\alpha_g = \gamma \frac{m_p}{\hbar c} = 5,9 \cdot 10^{-39};$$

— для слабкої взаємодії

$$\alpha_w = g_F \frac{m_p^2 c}{\hbar^3} = 7,1 \cdot 10^{-6};$$

— для сильної взаємодії

$$\alpha_s = g_F \frac{g_s^2}{\hbar c} \approx 1$$

(константи взаємодії подано наближено). Порівнюючи отримані числа, можна з'ясувати, що електромагнетна взаємодія приблизно в 100, а слабка в 1000 разів слабкіші за сильну; натомість гравітаційна взаємодія зникаюче мала. Тим не менш, ці сталі, якими б вони не були різними за значеннями, сукупно (і тільки сукупно, без найменшої переваги одної над іншою) визначають структуру Всесвіту. Більш того, вони не можуть набувати інших значень, бо будь-яка мала зміна будь-якої з констант змінить світ не кількісно, а якісно, в певному сенсі катастрофічно.

3.4 Маса й енергія

Ледве не головною тезою фізики XX століття є визнання еквівалентності маси й енергії. Принцип еквівалентності, який, до речі, простежується у формулі

$$E = mc^2$$

Альберта Айнштейна, робить цілком умовним поділ фізичної реальності на речовину і поле (E — енергія, m — маса, c — швидкість світла в порожнечі). Покладаючись на нього, речовину можна розглядати як такі області в просторі, де поле надзвичайно концентроване. Будь-що матеріальне — це величезна концентрація енергії в порівняно малому просторі.

Маса сприймається як адитивна величина поти, поки ми ділимо тіло на частини, що майже не взаємодіють між собою. Але такий стан речей зберігається, доки подрібнювання не досягне певної критичної межі.

Атоми складаються з елементарних частинок — електронів, протонів, нейтронів. При утворенні ядра (з протонів і нейтронів) виділяється енергія E (ту саму енергію E доведеться надати ядру, щоб воно розпалося на протони і нейтрони). Згідно з теорією відносності маса ядра зменшиться на величину

$$\Delta m = \frac{E}{c^2}$$

у порівнянні з сумою мас протонів і нейтронів, які складають це ядро (так зване *явище дефекту маси*). Це, зокрема, означає, що масу атома не можливо в принципі визначити за кількістю частинок, які його складають.

Нехай, наприклад, йдеться про атом водню, який складають протон і електрон. Щоб відірвати електрон — іонізувати атом, — необхідно витратити енергію 13,5 електрон-вольтів (тобто до системи протон — електрон прикласти різницю потенціалів 13,5 В). Оскільки 1 електрон-вольт дорівнює $1,6 \cdot 10^{-19}$ джоулів, то дефект маси становитиме

$$\Delta m = 2,4 \cdot 10^{-35} \text{ кг.}$$

Порівнюючи це число з масою протона

$$M_p = 1,6726623(10) \cdot 10^{-27} \approx 1,7 \cdot 10^{-27} \text{ кг,}$$

дійдемо висновку, що в даному разі зі зникаюче малою похибкою (яка простежується аж у восьмому знаку) масу можна вважати адитивною величиною. Отже з великою точністю масу атома водню можна визначити як суму мас протона і електрона. Але у разі аналізу ядерних реакцій дефектом мас, виявляється, нехтувати вже не можна.

Отже за Айнштайном гравітаційна маса, інертна маса і енергія — цілком еквівалентні поняття, різні назви одного і того самого. Маса (або енергія) — але не речовина — є тим незнищеним, з чого зроблено світ.

Правда, існує й принципово інше бачення співвідношення між масою і енергією. Твердять таке: про перетворення, наприклад, маси в енергію можна було б говорити лише в тому разі, коли б в якомусь процесі маса зникала і зі зниканням інертних властивостей з'являлася б енергія, якої раніше не було, а такі процеси не можливо спостерегти чи уявити собі; в усіх процесах енергія зникає в одній формі, щоб з'явитися в іншій, зберігаючи при цьому своє значення; подібно, форма існування маси також змінюється, але її значення знову-таки зберігається; співвідношення $E = mc^2$ стверджує, що які б взаємоперетворення форм енергії і взаємоперетворення форм маси не відбувалися в природі, між ними завжди існує власне таке співвідношення.

В загальноприйнятій системі відліку три названі величини пов'язані між собою співвідношеннями

$$E = mc^2, \quad M = \gamma m.$$

Але можна ввести і так звану „природну” систему відліку, в якій

$$c = \gamma = 1, \quad m = M = E.$$

Оскільки

$$c \approx 3 \cdot 10^8 \text{ м/с і } \gamma = 7 \cdot 10^{-14} \text{ м}^3/\text{Г} \cdot \text{с}^2,$$

то в „природних” одиницях

$$1 \text{ с} \approx 3 \cdot 10^8 \text{ м і } 1 \text{ Г} \approx 10^{-30} \text{ м}.$$

Отже час, віддасть, масу (енергію) можна виміряти в одних тих самих одиницях.

Таким чином, можна стверджувати, що шлях до скорочення кількості первинних фізичних сутностей пролягає через методологію вибору основних одиниць вимірювання. Маса, що є вимірником зазвичай матеріального, може бути виражена, проте, не тільки в кілограмах, а й у інших, навіть чисто „польових” одиницях.

Важливим кроком у пізнанні світу було також поєднання в одне ціле електризму і магнетизму. Електричні і магнетні характеристики поля взаємозумовлені відповідно до рівнянь Дж. К. Максвела

$$\begin{aligned} \text{rot} \mathbf{H} &= \frac{4\pi}{c} \mathbf{j}, \quad \text{div} \mathbf{D} = 4\pi\rho, \\ \text{rot} \mathbf{E} &= -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \quad \text{div} \mathbf{B} = 0, \end{aligned} \quad (3.7)$$

де \mathbf{H} — напруженість магнетного поля, \mathbf{j} — густина електричного струму, \mathbf{E} — напруженість електричного поля, \mathbf{B} — вектор магнетної індукції. Фізичний зміст цих рівнянь доволі прозорий: перше рівняння відбиває в собі те, що джерелом магнетного поля є струм; третє рівняння висловлює в математичній формі явище електромагнетної індукції (електричне поле з’являється тільки тоді, коли відбувається зміна з часом магнетного поля, $\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \neq 0$); друге рівняння відображає аналітично зв’язок між густиною ρ електричних зарядів та електричною індукцією \mathbf{D} і тим самим відбиває в собі той фізичний факт, що джерелом електричного поля є електричні заряди; четверте рівняння засвідчує, що магнетні заряди відсутні. Систему рівнянь (3.7) доречно доповнити двома рівняннями, що враховують електричні та магнетні характеристики середовищ:

$$\mathbf{D} = \varepsilon \mathbf{E}, \quad \mathbf{B} = \mu \mathbf{H}, \quad (3.8)$$

де ε — діелектрична стала, μ — магнетна проникність.

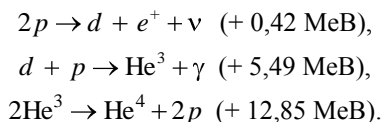
Наголосимо на такому історичному факті, який засвідчує теоретичну глибину рівнянь Максвела (3.7)— (3.8). Фізично неосмислений коефіцієнт c Максвелл ввів спочатку чисто формально, щоб погодити розмірності правих і лівих частин рівнянь. Але згодом, застосовуючи свої рівняння до розв’язування конкретних задач, він теоретично визначив значення $c = 3 \cdot 10^8$ м/с, яке збіглося зі значенням швидкості світла. Звідси важлива гіпотеза, яка в подальшому знайшла повне підтвердження: світло є електромагнетною хвилею.

3.5 Енергія на Землі

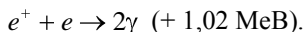
Сонце здалеку — таке собі небесне світило, гладка однорідна газова світна куля. Але насправді воно є дуже складною системою, в багатьох аспектах непіддатною повному розумінню. Невідомо, наприклад, як Сонце генерує магнетні поля, безпосередньо пов'язані з його активністю. Не передбачувані спалахи, наслідком яких є магнетні бурі, викликають потужні порушення радіозв'язку на Землі. Не зрозуміло також, чому магнетні поля зосереджені в так званих сонячних плямах, темних місцях Сонця, співрозмірних із Землею, але з магнетним полем, у тисячі разів сильнішим. Важко збагнути, чому активність Сонця суттєво спадає а потім знову зростає кожні одинадцять років.

Чи не найважливішим є те, що майже вся енергія, яку можна черпати на Землі, не вдаючись до штучного ядерного перетворення, має сонячне походження. Термоядерні реакції, що перебігають в надрах Сонця, перетворюються в сонячне випромінювання, частина якого досягає Землі. Результатом перетворення енергії сонячного випромінювання є і хемічна енергія викопних палив, і енергія води, і енергія вітру тощо.

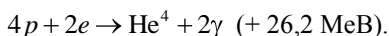
Визначальний ланцюг реакцій, що перебігають в надрах сонця, можна подати схемою:



Тут p — протон, d — дейтрон (тобто ядро, яке складається з протону та нейтрону), He^3 і He^4 — ядра гелію, що містять відповідно три і чотири нуклони (нуклон — це протон або нейтрон), e^+ — позитрон, ν — нейтрино, γ — фотон (1 електрон-вольт (eV) = $1,6 \cdot 10^{-19}$ Дж). Енергія записаних в правій частині рівнянь частинок, перетворюється в теплову і надходить на поверхню Сонця, а потім випромінюється. Винятком є тільки нейтрино, яке відразу полишає межі Сонця, забираючи з собою енергію, що дорівнює 0,26 Мев. Позитрон вступає в реакцію анігіляції з електроном, що призводить до утворення двох фотонів та виділення додаткової енергії:



Очевидно, що за суму перелічених реакцій править реакція



(Енергія кожного електрона становить 0,51 MeV). Отже, кожний протон дозволяє отримати енергію в кількості 6,3 MeV.

Звільнена в результаті цих термоядерних реакцій енергія полишає поверхню Сонця у вигляді випромінювання. Видимий поверхневий шар Сонця, з якого випромінюється більша частина енергії (цей шар називають фотосферою; від грецького photos — світло), має товщину порядку 1000 км (радіус Сонця 700000 км). Температура фотосфери 5780 К.

Поверхню Сонця з задовільною точністю можна вважати абсолютно чорним тілом з температурою приблизно 5800 К. Абсолютним чорним, як відомо, називають тіло, поверхня якого поглинає все випромінювання, яке на нього падає. Нагріте чорне тіло випромінює електромагнетні хвилі, причому довжини хвиль, що відповідають максимуму енергії цього випромінювання, тим менші, чим вища температура тіла. Повний потік випромінювання з поверхні абсолютно чорного тіла на всіх довжинах хвиль визначається *законом Стефана — Больцмана*:

$$j = \sigma T^4$$

(j — потік випромінюваної енергії, T — абсолютна температура поверхні,

$$\sigma = 5,69 \cdot 10^{-12} \frac{\text{Вт}}{\text{см}^2 \cdot \text{К}^4} \text{ — стала Стефана — Больцмана}).$$

Отже енергія j_s , що випромінюється з одиниці поверхні Сонця за одиницю часу, відповідно до закону Стефана — Больцмана, становить

$$j_s = \sigma T^4 = 6,4 \frac{\text{кВт}}{\text{см}^2}.$$

Цей потік енергії надзвичайно великий за нашими земними мірками. Природно постає питання, як же ж довго Сонце здатне віддавати стільки енергії.

Протони складають частку $\eta = \frac{5}{6}$ від загальної кількості частинок усередині Сонця, а ядра гелію — $\frac{1}{6}$ (кількість важчих часток незначна). Отже кількість протонів всередині Сонця дорівнює

$$\frac{M_s \eta}{\eta m_H + (1 - \eta) m_{\text{He}}} = 6,6 \cdot 10^{56}.$$

Тут $m_H = 1,67 \cdot 10^{-24}$ г — маса атому водню, $m_{\text{He}} = 6,64 \cdot 10^{-24}$ г — маса атому гелію, $M_s = 2 \cdot 10^{33}$ г — маса Сонця.

Вважатимемо, що енергія всередині Сонця виробляється тільки через ядерне перетворення водню в гелій (насправді ж можливе подальше перетворення гелію у важчі елементи з виділенням енергії). То ж, оскільки з одним протоном пов'язано виділення енергії 6,3 МеВ, повний запас енергії Сонця становить $6,3 \cdot 6,6 \cdot 10^{56} \text{ МеВ} = 6,7 \cdot 10^{44} \text{ Дж}$. Щосекунди з поверхні Сонця випромінюється енергія $j_s \cdot 4\pi R_s^2 = 3,9 \cdot 10^{26} \text{ Вт}$, де

$$j_s = 6,4 \frac{\text{кВт}}{\text{см}^2}$$

— потужність випромінювання з одиниці сонячної поверхні, $R_s = 7 \cdot 10^{10} \text{ см}$ — радіус Сонця. Звідси випливає, що при незмінній величині енергії, що

випромінює Сонце за одиницю часу, ядерних запасів сонячної енергії вистачить на 55 мільярдів років. Отже у людства нема причин для повсякденного хвилювання.

На поверхні Сонця вся потужність випромінювання припадає на площу $4\pi R_S^2$, а на відстані l від Сонця — на площу $4\pi l^2$. Отже, потік енергії сонячного випромінювання на відстані l від Сонця дорівнює $j_S \frac{R_S^2}{l^2}$, де j_S — потік енергії на поверхні Сонця. Звідси знаходимо потужність променевої енергії, що падає на поверхню Землі:

$$\pi R_Z^2 \cdot j_S \frac{R_S^2}{d_S^2} = 1,75 \cdot 10^{17} \text{ Вт,}$$

де

$$R_Z = 6,4 \cdot 10^8 \text{ см}$$

— радіус Землі,

$$d_S = 1,5 \cdot 10^{12} \text{ см}$$

— середня відстань від Землі до Сонця.

Звернімо увагу на таку обставину.

Чіткий зовнішній край Сонця є примарним. Він лише вирізняє межу, до якої газ є видимим, а далі прозорим. Сонячну атмосферу називають короною. Невидима корона сягає за межі планет. І що цікаво, температура корони вище фотосфери перевищує 10^6 К, а видима поверхня сонця, згадаймо, має температуру тільки 5780 К. Отже теплота з фотосфери не може просто так пересилатися назовні (перетікання теплоти з холоднішої в гарячішу зону не має сенсу та й перечить другому закону термодинаміки). То ж повинен існувати інший механізм пересилання енергії з фотосфери чи з-під неї назовні до корони. З холодних до гарячих областей може пересилатися кінетична та електромагнетна енергії. Так можна пояснити викиди газу з поверхні та переміщення магнетних полів. Таким чином розглянута модель є в значній мірі наближеною навіть в якісного відношенні.

На поверхню Землі потрапляє дуже мала частка потужності сонячного випромінювання (менша за мільярдну частку), але за земними мірками ця потужність все одно значна. Для наочності можна навести такий приклад. Основна частина енергії, що використовується людиною, виділяється при спалюванні викопних палив (нафти, газу, вугілля). Якщо спалити всі земні запаси викопних палив, можна отримати приблизно $2 \cdot 10^{23}$ Дж. Від Сонця ж Земля отримує таку саму енергію менш як за 14 діб. Отже легко збагнути, що вельми мала частина сонячної енергії, що продовж тривалого часу посилається на поверхню Землі, була перетворена в земну енергію викопних палив.

Тепер про енергією сонячного випромінювання, що потрапляє на поверхню Землі... Частина її відбивається від поверхні Землі, а частина поглинається поверхнею та атмосферою Землі і перетворюється в інші види (форми) енергії.

Маса Землі — $M_Z = 6 \cdot 10^{27}$ г, а середня питома її теплоємність — $0,5 \frac{\text{Дж}}{\text{г} \cdot \text{град}}$. Тож для нагрівання Землі на один градус потрібна енергія

$3 \cdot 10^{27}$ Дж. Таку енергію поверхня і атмосфера Землі поглинає, виявляється, приблизно за 1000 років. Таким чином, сонячна енергія, що поглинається Землею впродовж її існування (4,5 млрд. років), не накопичується, а в основному розвіюється у довкілля.

Існують два способи розвіювання енергії Землі: пов'язаний з відходом атомів і молекул за межі атмосфери, та зумовлений випромінюванням поверхні Землі. Щоб молекула покинула межі поля тяжіння Землі, її швидкість перпендикулярно до поверхні Землі, повинна перевищити другу космічну швидкість $\sqrt{2gR_Z} \approx 11 \frac{\text{км}}{\text{с}}$. Для молекули азоту, наприклад, це відповідає енергії

$$\frac{mv^2}{2} = mgR_Z = 2,9 \cdot 10^{-20} \text{ Дж}$$

(m — маса молекули). За кімнатної температури середня кінетична енергія молекул становить $2 \cdot 10^{-21}$ Дж. В атмосфері Землі швидких молекул мало. І якщо вони і з'являються поблизу поверхні Землі, то, зіткнувшись з іншими молекулами, віддають надлишок енергії і через це не можуть вийти за межі земної атмосфери. Переконаємося, що механізм розвіювання енергії, пов'язаний з відходом атомів і молекул за межі земної атмосфери, є неефективним. Отже до уваги залишається взяти другий спосіб вертати в довкілля сонячну енергію — випромінювання.

Температура поверхні Землі (приблизно 300К) значно менша за температуру сонячної поверхні (6000 К). Максимуму енергії сонячного випромінювання відповідає довжина хвиль з видимої частини спектру, а довжина хвиль випромінювання Землі лежить у віддаленій інфрачервоній ділянці.

З'ясуємо, яку температуру мала би Земля, якби вона випромінювала енергію потужністю 10^{17} Вт як абсолютне чорне тіло. Відповідно до закону Стефана — Больцмана, потужність випромінювання Землі в даному разі дорівнює $\sigma T_Z^4 4\pi R_Z^2$. При цьому температура Землі повинна становити 240 К. Отримана величина від реальної температури поверхні Землі відрізняється не так вже й сильно, особливо коли взяти до уваги, що Земля випромінює не як абсолютно чорне тіло.

Зрозуміло, що енергія Сонця вздовж поверхні Землі розосереджується далеко не рівномірно. В зв'язку з цим в земній атмосфері з'являються потоки енергії від тепліших її ділянок до холодніших: виникає вітер. У вітрі зосереджено приблизно 2 % потужності променевої енергії, що поглинає Земля. Більша частина променевої енергії (приблизно $4 \cdot 10^{16}$ Вт) витрачається на випаровування води. Водяна пара легко підпадає під вплив напрямлених атмосферних потоків, і тому кількість випареної води і кількість тієї, що

випадає у вигляді осадів (дощу, снігу, граду), в жодній точці Землі не збігаються. Це вимушено компенсується потоками води на поверхні Землі — річками, які несуть в собі чимало потужності — приблизно $3 \cdot 10^{15}$ Вт.

Вода поглинає не тільки значну кількість сонячної енергії. Молекули води ефективно поглинають ще й випромінювані поверхнею Землі фотони. Цим, зокрема, пояснюється існування двох помітно відмінних типів клімату — морського та континентального. В умовах морського клімату чимала атмосфера волога затримує випромінювання енергії з поверхні Землі, і тому вночі (за відсутності сонячного випромінювання) поверхня не встигає сильно охолонути. Через це в умовах морського клімату денна і нічна температури відрізняються не дуже сильно. В умовах континентального клімату, коли в атмосфері вологи мало, сонячна променева енергія набагато швидше перетворюється в енергію випромінювання Землі. Отже земна поверхня за ніч охолоджується сильніше, а тому різниця між денною та нічною температурами завжди більша, ніж в умовах морського клімату.

Уявімо собі, що починаючи з деякої миті промениста енергія Сонця перестала потрапляти на поверхню Землі. Земля ж продовжуватиме випускати довгохвильове випромінювання, і оскільки притік енергії на її поверхню ззовні припинився, то поверхня Землі холонутиме. Існує часовий проміжок, за який інтенсивність випромінювання Землі змінюється у певну кількість разів. Назвімо його характерним часом перетворення сонячної променистої енергії в енергію випромінювання Землі. Оцінити характерний час можна, беручи до уваги, що потік сонячного випромінювання в ту чи іншу точку Землі припиняється вночі на деякий час τ , і за цей час температура знижується на величину ΔT проти денної температури. Це відповідає зміні потоку випромінювання з поверхні Землі

$$\Delta j = \sigma T^4 - \sigma (T - \Delta T)^4 \approx 4\sigma T^3 \Delta T.$$

Отже порядок величини характерного часу перетворення сонячної променистої енергії дорівнює

$$\tau \frac{j}{\Delta j} \sim \tau \frac{T}{4\Delta T},$$

де $j = \sigma T^4$ — потік випромінювання з поверхні Землі. Покладаючи, що величина ΔT має порядок декількох градусів, τ — порядок декількох годин, і беручи $T \approx 300\text{К}$, знаходимо, що характерний час перетворення сонячної променистої енергії в енергію випромінювання Землі має порядок 100 год.

Цей час перетворення променистої енергії в повсякденному житті часто намагаються збільшити. Наприклад, при закладанні парника його накривають склом або плівкою, які пропускають сонячне випромінювання, але відбивають перероблене довгохвильове випромінювання. Через це вихід енергії з парника затримується і температура всередині парника вища, ніж ззовні. Так само охороняються плодіві дерева при різкому настанні заморозків. Для цього розводять багаття, а дим не пропускає довгохвильове випромінювання. Тому поверхня Землі охолоджується значно повільніше.

Земля й сама по собі є джерелом тепла. При спусканні в копальню з кожними 100 метрами температура зростає приблизно на три градуси. Спочатку ця обставину пояснювали тим, що колись Земля була розжареною кулею, яка остигаючи природно залишалася гарячішою всередині. Але коли в середині XIX століття Вільям Кельвін підрахував, що час остигання є надто малим — меншим за 100 млн. років, біологи і геологи розгубилися. Зокрема Чарльза Дарвіна це цілком не влаштовувало через те, що для еволюції видів потрібні значно більші проміжки часу, до того ж на вже охолодженій Землі. Геологів для незаперечного пояснення спостережуваних фактів влаштовував час існування охолодженої Землі, що у десятки разів перевищував би величину Кельвіна. То ж фізики, біологи, геологи на тривалий час втягнулися у безплідну суперечку, яка сама собою згодом якось згасла.

До цієї проблеми повернулися лише після відкриття явища радіоактивності. З'ясувалося, що якщо б у кожному грамі земної кулі містилося принаймні 10^{-13} г радю, то цього цілком би вистачило для підтримання внутрішньої температури Землі на сталому рівні за рахунок радіоактивного розпаду. Аналізи засвідчили, що в кожному грамі земної кори міститься 10^{-13} г урану і, отже, $3 \cdot 10^{-13}$ г радю, тобто більше, ніж потрібно. Тепер геологи схильні вважати, що Земля не тільки не охолоджується, а навпаки, зсередини розігрівається. Загальний витік тепла від розпаду радіоактивних елементів на поверхню Землі становить $3 \cdot 10^{13}$ Вт, тобто приблизно втричі перевищує потужність всієї рукотворної енергетики Землі.

До того ж з'явилась можливість оцінити вік Землі за рівнем відносної концентрації свинцю в урановій руді: в найдавніших уранових рудах приблизно п'ята частина урану розпалася до свинцю, а це означає, що вік взятих до аналізу порід не може бути меншим за мільярд років.

3.6 Черпання енергії на Землі

Продукт традиційної світової енергетики — це, по суті, перероблена енергія викопного палива. До найуживаніших доречно віднести нафту, газ, вугілля. Ці копалини є сенс вважати взаємно супровідними в Природі. Візьмемо, наприклад вугілля...

Класична схема творення вугілля — „рослинність — торф — буре вугілля — камінне вугілля — антрацит” — не містить в собі нафту в якості проміжного елемента. Але підраховано, що для утворення бурого вугілля так званий коефіцієнт ущільнення торфу повинен в середньому сягати значень 5—10, а інколи — 15—20; з метрового шару торфу, таким чином, може утворитися пласт бурого вугілля товщиною лише в один дециметр. Звідси випливає, що унікальний вугільний пласт Хет-Крік в Канаді потужністю 450 м мусив би брати свій початок від торф'яного пласту товщиною 2—4 км. Породи ж, що оточують торф'яні поклади, мають значно меншу здатність до ущільнення (глини, наприклад, ущільнюються лише на 20—30 %). Тому поклади вугілля

повинні залягати у вельми глибоких „скринях”, чого в дійсності немає. Ця обставина (та й багато інших аргументів) спонукують пристати на версію нафтового походження вугілля. Оскільки нафта у порівнянні з вугіллям сприймається як найпринадніший для використання носій енергії, то можна казати, що людство в значній мірі прогавило зручний час для просування до технократичного „процвітання”.

Катастрофічне зменшення запасів нафти, спонукало, перш за все, до активного пошуку технологій нового застосування традиційних носіїв енергії. Наприклад, для живлення автомобільного двигуна в Фінляндії свого часу була використана суміш гасу та скипидару покращеного очищення, причому вміст скипидару в суміші був переважним. Та сама причина спонукала й до активного пошуку технологій створення штучних палив. Зокрема, увагу привернула технологія синтезу рідкого палива на основі метанолу (CH_2OH) — деревного спирту. Його ж отримують неповним окисненням метану CH_4 — заміщенням в ньому одного з атомів водню Н на гідроксильну групу ОН. Доти, поки синтез пального доводилося здійснювати за високих температур, технологія потребувала складного обладнання, а процес був занадто енергоємним. Але потім виявилось, що перокситрифтороцтова кислота, за присутності двовалентних йонів паладію, що правлять за каталізатор, окиснює метан до трифторацетата метилу, а вже той легко гідролізується в метанол. Весь процес перебігає за температури 90°C і атмосферного тиску.

Не можна оминати й чисто технічні підходи до вирішення проблеми енергозабезпечення. В університеті Едмонтон (Канада) висунута одна з ідей використання розвіяної у довкіллі теплоти для продукування електроенергії. В пристрої для енергоперетворення теплоносіїв (аміак) циркулює в замкненому контурі. В „холодній” частині контуру, що розташована на повітрі, аміак конденсується і переходить у рідкий стан. В „теплій” частині контуру, зануреній у воду, він випаровується і приводить в дію турбогенератор. Отже аміак бере участь у звичайному паротурбінному циклі, а пристрій виконує функції теплового насосу. Він здатен приносити корисну енергію, якщо різниця температур повітря і води перевищить хоча б сім градусів.

В Англії сконструйовано механічний засіб для пересування у вибухонебезпечних місцях — в копальнях, в коморах зберігання лакофарбових та паливо-мастильних матеріалів, на нафтопереробних заводах тощо. За енергоносіїв в машині править рідкий азот, який активно кипить за температур, що перевищують -196°C . Випари азоту скеровуються в робочий циліндр машини, подібної до парової. Запасів азоту на борту засобу пересування може вистачити на одну годину. В даному разі різні етапи термодинамічного перетворення енергії рознесено в часі і просторі: спочатку в перетворенні енергії бере участь теплова машина — холодильник, яка знаходиться поза бортом машини.

Але проблема енергоносіїв виглядає по-особливому, якщо пам’ятати, що первісним джерелом енергії на Землі є випромінювання Сонця.

Існує чимало способів використання енергії Сонця, серед яких особливе місце посідає *біологічна конверсія*, тобто перетворення сонячної енергії в приховану енергію хемічних з'єднань, що формують біомасу рослин за посередництва створеного мільйонами років еволюції механізму фотосинтезу. Завдяки фотосинтезу рослини, використовуючи енергію Сонця, з неорганічних продукують органічні з'єднання, які стають їжею всім іншим живим організмам; через механізм фотосинтезу формувалася атмосфера Землі; зрештою, вся енергія викопного палива — це енергія продуктів фотосинтезу рослин, що жили на Землі колись дуже давно. Те, що накопичувалося мільйонами років, тепер вичерпується надмірно високими темпами без можливості поновлення.

На даний час всі рослини планети залучають у процес фотосинтезу лише біля 0,1 % сонячного випромінювання, що потрапляє на Землю, в сільському господарстві ця частка наближається до 1 % досяжної для культивованих рослин сонячної радіації, а за оптимальних для рослин умов вона не перевищує 4—6 %. Проте навіть за такої відносно низької ефективності фотосинтезних процесів щорічно на Землі накопичується у вигляді рослинної біомаси в 10 разів більше енергії, ніж споживає її людство. В деревині дерев, що ростуть зараз на Землі, міститься стільки само енергії, скільки й у всіх досяжних запасах вугілля, нафти, газу. За приблизними ж підрахунками рослини потенційно здатні використовувати до 30 % досяжної їм сонячної енергії. То ж можливості енергозабезпечення людства є надзвичайно великими.

Довший час об'єктивною ознакою слаборозвиненої країни було те, що посеред споживаних різновидів палива особливе місце посідали звичайні дрова, а не нафта, газ чи вугілля. Проте тепер ця ознака помітно знівельована: з одного боку, інтенсивніше прогресують відсталі держави, а з іншого, індустріальні країни почали активно налягати на залучення в процес енергоспоживання успішно забутої біомаси.

Американська фірма „Дженерал електрик” не проминула навіть можливості дослідити в якості носія енергії водорості. Подрібнена водоростева біомаса в процесі ферментації в спеціальному чані виділяє велику кількість пального газу, близького за властивостями до метану. Водоростеві плантації біля побережжя Каліфорнії справляли враження надійних поновлюваних енергозапасів. Особливу увагу привернули величезні за розмірами рослини, які що два дні виростали в довжину на півметра. З одного гектара щорічно можна було б отримати таку кількість біомаси, яка здатна виділити 40 тис. м³ газу.

Подекуди покладаються на цукрову тростину, подекуди — на кукурудзу чи земляну грушу. Великі надії пов'язують зі створенням гібриду цукрового і кормового буряків.

В США пробують промислово переробляти нестандартну картоплю різних сортів: основний продукт — паливо, а побічний — корм для худоби, вирощуваної на місцевих фермах; гній з цих ферм перетворюється у газ для енергетичних потреб того самого заводу, на якому переробляється картопля у паливо. Натомість в Австралії селекціонерами створено особливий сорт картоплі (спеціально для переробки у паливо), який дозволяє отримати з гектара до 10 тис. л спирту. Перепона для його використання — піддатливість поширеному там вірусному захворюванню та можливість вирощування тільки в певному районі.

Значний тягар відлагодження біотехнології продукування енергії взяла на себе Бразилія. Тут близько 30 % всієї енергії отримують з біомаси, і за основний носій енергії править біомаса цукрової тростини, яка мікробіологічним шляхом перетворюється на етиловий спирт. Він призначений перш за все двигунів автомобілів. В Бразилії значних зусиль докладають і в галузі підвищення продуктивності рослин, здатних давати великі кількості біомаси, перш за все евкаліптів, які дуже швидко ростуть і легко розмножуються вегетативним способом. Засобами селекції там вивели клони, що ростуть надзвичайно швидко і дають до 5 тонн сухої біомаси на рік (в 10 разів більше, ніж звичайні).

Більшість етанольних програм в світі дають можливість забезпечити енергоносіями автомобільні двигуни, що працюють на легкому пальному. Але існують реальні перспективи отримання „рослинного” палива і для дизельних двигунів. За таке паливо може слугувати соняшникова, соєва та оливкова олії, ступінь рафінованості яких повинен бути належно високим (двигун вибагливіший в цьому відношенні навіть за живий організм). Але один гектар соняшника чи сої, наприклад, дає олії лише близько тонни, що занадто мало. Натомість західноафриканська маснична пальма дає до 4—6 тонн з гектара, а спеціально виведені її сорти мають продуктивність навіть 14—16 тонн з гектара.

Для України найповажнішим рослинним енергоносієм міг би бути ріпак — доволі північна олійна культура надзвичайних можливостей. Урожайність озимого ріпаку 100...900 центнерів зеленої маси з гектару. Корінь в нього веретеноподібний, гілчастий. Стебло також гілчасте, заввишки 50...250 см. Суцвіття — гроно з 25...40 дрібних, жовтих, деколи — білих квітів. Опилують ріпак в основному бджоли та джмелі, але квіти можуть і самі опилуватись. Стручок у ріпаку довгий (5...10 см), вузький (3...4 мм). Насіння дзвоноподібні, дрібні, діаметром 1,7...2,5 мм, кольори — від світло-коричневого до чорного, маса 1000 зерен — 3...6 г. У насіннях — 33...40% жиру (ярий ріпак) та 40...50% (озимий ріпак). Висіяний восени ріпак дає розетку великого листа, розпластаного по землі. Ранньою весною відразу ж іде в ріст. Доволі швидко з'являється велике суцвіття. Якщо його не зірвати, стебло почне розгалужуватись, з'являться нові суцвіття. Вони смачні та поживні. Але, в їжу придатні й сочисті листя та стебла. У вареному та смаженому вигляді — це чудовий гарнір до м'яса. За поживними властивостями ріпак рівноцінний білокачанній капустаї, з тією перевагою, що його можна їсти ранньою весною, коли мало свіжих овочів. Суцвіття доцільно заготовляти й на запас — засолювати чи/та сушити. Ріпакова макуха, натомість, вважається якісним концентрованим кормом, особливо для свиней. До цвітіння ріпак добрий на зелений корм та для силосування. На корм придатна й запарена солома та полова ріпаку. Ріпак сприяє ранньому розвитку бджіл та стимулює їх діяльність. За вмістом олії ріпак перемагає серед усіх хрестоцвітних культур. З ярих олійних культур найближчим до озимого ріпаку є соняшник, який навіть дещо переважає його за врожайністю насіння та кількістю калорій з гектару. Як не дивно, дикий ріпак поки не знайдено, зате його посіви відомі за 4000 років до нашої ери. Ріпакова олія використовується у маргариновій, миловарній, шкіряній, текстильній, медичній, гумовій та навіть у сталеливарній промисловості (в якості мастила).

До Жовтневого перевороту посіви ріпаку в Україні за площею утрое-четверо перевищували землі, відведені під соняшник. Світове виробництво ріпакової олії не занепало — щорічний виробіток біля 2,5 мільйона тонн. Ріпак з завзяттям сіють як в Європі, так і в Канаді, Індії, Китаю. У Західній Європі озимому ріпаку беззастережно віддають перевагу перед іншими олійними культурами тому, що в нього найвища продуктивність за всіма критеріями-ознаками, та насамперед — за вмістом жиру. Гляньмо, як співвідносять олійні культури німецькі фахівці, табл. 3.1.

Таблиця 3.1 Продуктивність олійних рослин

Культура	Сирий жир, %	Сирий білок, %	Врожай насіння, ц/га	Збір, кг/га			Калорії, тис/га
				жир	білок	разом жир та білок	
Озимий ріпак	42	22	16	605	317	922	9569
Соняшник	32	16	18	518	259	777	9905
Мак	44	20	11	436	198	634	6685
Льон олійний	41	24	12	443	259	702	7178
Редька китайська олійна	42	23	12	454	248	702	7178
Ярий ріпак	40	23	12	432	248	680	7062
Озима суріпиця	38	19	12	410	205	615	6946
Гірчиця біла	29	31	15	392	419	810	8045
Гірчиця суріпна	35	27	12	378	292	670	6776
Гарбуз олійний	48	32	9	389	259	648	5641
Льон на волокно	35	25	7	221	158	378	3955
Конопля	33	18	6	178	97	275	3329
Соя	18	38	14	227	479	706	6768
Люпин білий	11	35	18	178	567	745	8103

Найвужчим місцем в схемі втілення „сонячної” програми, рис. 3.5, є, зрозуміло, фотосинтезне перетворення сонячної енергії. Це спонукає до пошуку ефективніших біотехнологічних засобів. Одним з таких вважають біофотоліз води на вільні кисень і водень. Розглянемо приклад застосування двох культур мікроорганізмів: мікроскопічної водорості і термостійкої анаеробної ціанобактерії, знайденої в одному з гарячих джерел Камчатки (система працює за температури 50 °С, прийнятної не для кожної бактерії).

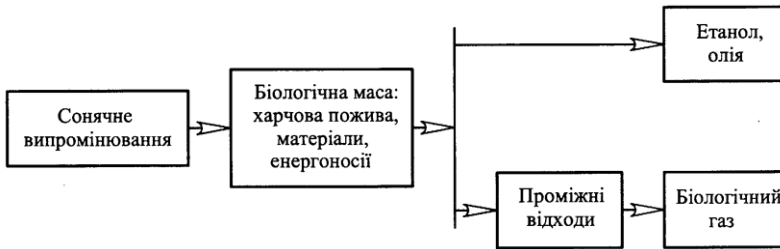


Рисунок 3.5 Схема втілення „сонячної” програми енергозабезпечення.

В загальних рисах робота біологічної системи енергоперетворення полягає в такому. Клітини водоростей на світлі продукують органічні вуглеводневі з’єднання та кисень. Ферментні системи бактерій перетворюють вуглеводневі з’єднання на оцтову кислоту, етанол, вуглекислий газ, водень. То ж в системі постійно виділяються кисень і водень, і це дає підстави вважати, що відбувається фотоліз води.

Найбільший ККД водоростей-фотосинтезаторів в даному разі становить вже 5 %. Проте досягається таке значення ККД при відносно невеликій інтенсивності світлового потоку — приблизно 200 Вт/м². Середня ж інтенсивність сонячної радіації вдвічі вища, і прикро, що використати її раціонально не вдається. Але існує небезпідставна надія на можливість „удосконалити” штами бактерій засобами генної інженерії, щоб підвищити робочу температуру біологічної системи енергоперетворення.

Існують також ідеї перетворення енергії, які принципово розходяться з існуючими науковими парадигмами. Вони можуть або правити за приклади ігнорування законів Природи, або слугувати за підстави для переоцінки знань людства.

Серед енергоносіїв у першу чергу привертають до себе увагу, природно, ті речовини, що є містять в собі енергію високої густини. Наприклад, бензин — речовина-носіє енергії з густиною 11000 Вт год/кг (для порівняння слід зазначити, що густина енергії, яка запасється в таких технічних акумуляторах, як інерційний маховиковий і свинцевий електрохімічний, досягає значень усього лише 80...120 і 30...35 Вт год/кг, відповідно). Натомість водень акумулює в собі енергію з густиною 33000 Вт год/кг, що у тричі вище, ніж у бензину. Тому він є об’єктом багатьох досліджень як дуже перспективний енергоносіє (про водень йтиметься ще в 10).

Однак, властивості водню з погляду збереження його на борту автомобіля дуже далекі від бажаних, через що реальна густина енергії, що акумулюється, різко знижується. Прийнятним, а в деяких відношеннях і вигідним, вважається збереження водню на борту автомобіля в зв'язаному вигляді, що досягається шляхом хемічного насичення ним деяких металевих стопів (сплавів). Зв'язування водню з металами, утворення металогідридів — це термодинамічний процес, що зумовлює виділення теплоти, яку дуже складно утилізувати. Зворотний же процес звільнення водню вимагає, навпаки, підведення теплоти. У зв'язку з цим фактична роботоздатність водню на борту автомобіля виявляється значно нижчою ніж потенційно можлива. Густина енергії в гідридних системах “водень-метал” досягає усього лише 1800 Вт год/кг (гідрид MgH_2 , 5 % H_2).

В 1970 роках в НАСА (США) провадилися дослідження енергетичної ефективності бензино-повітряної суміші. На відміну від звичайного сумішоутворення, застосовуваному, скажімо, в бензинових двигунах внутрішнього згорання, в даному разі повітря турбонагнітачем скеровувалося в спеціальний генератор водню (!). Там стиснуте повітря підігрівалося і змішувалося з парами бензину; за присутності каталізатора — оксиду алюмінію, покритого нікелем — бензино-повітряна суміш перетворювалася на бензино-повітряно-водневу (бензин частково розкладався). За тогочасними повідомленнями таке бензино-водневе паливо, спалюване в двигунах легких службових літаків, дозволяло заощаджувати 15...20 % пального під час крейсерського польоту та 30 % на режимі набирання висоти. В подальшому ці „досягнення” не знайшли інженерного визнання. Проте, тут важливішим є те, що на цьому прикладі виникає можливість зайвий раз підкреслити, що водень природно існує в зв'язаному вигляді дуже багатьма способами.

3.7 Речовини-акумулятори прихованої теплоти

При вилученні теплоти можуть використовуватись процеси випаровування, сублімації, топлення, хемічного перетворення з поглинанням теплоти. Серед цих процесів особливого відношення заслуговують оборотні процеси топлення.

Топлення — ендотермічне фазове перетворення речовини (що супроводжується з поглинанням теплоти на межі твердої і рідкої фаз) — належить до процесів з надійною багатократною оборотністю і циклічною відтворюваністю, такою що забезпечує майже повну незалежність якості функціонування системи охолодження від терміну її експлуатації. Зміна фазового стану речовини при топленні може супроводжуватись поглинанням значної кількості, майже не позначаючись на займаному нею об'ємі робочого простору теплового акумулятора (на протигагу процесам пароутворення і сублімації). Важко, наприклад, залишити поза увагою той факт, що для нагрівання 1 см^3 води на 1 К потрібно 1 кал ($4,187\text{ Дж}$) теплоти, тоді як для топлення 1 см^3 льоду (температура його, звичайно, при цьому не змінюється) потрібно більше

300 кал (4,187 Дж); при атмосферному тиску теплота топлення води-льоду становить 335 кДж/кг чи 18,5 Дж/моль, а теплота пароутворення — 2258 кДж/кг чи 125 Дж/моль). На ефекті топлення майже не позначається дія різноманітних силових полів. Наприклад, щоб зменшити температуру кипіння води на 1 К, достатньо зменшити тиск на 3,6 кПа; натомість, така сама зміна точки топлення льоду потребувала б збільшення тиску на 13130 кПа.

За робоче тіло, що наділене властивістю поглинати-вивільняти скриту теплоту топлення, можуть правити дуже багато речовин, табл. 3.2, 3.3*.

Одну з версій теплового акумулятора, що працює на принципі поглинання-вивільнення скритої теплоти фазових перетворень, втілила у свій час фірма SAAB. За робоче тіло в даному випадку було обрано гідрат оксиду барію ($\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$). Ця сіль розосереджувалась в мідних пластинчатих комірках, поміщених у ємність з надійною теплоізоляцією термосного типу.

Таблиця 3.2 Параметри топлення окремих речовин

Парафін (суміш вуглеводнів $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$)	Температура топлення $t_{\text{ф}} = 40 \dots 56 \text{ } ^\circ\text{C}$	Теплота топлення $r \cdot 10^{-3} = 156 \text{ Дж/кг}$
Кислота лауринова ($\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$)	44	180
Кислота пальмітинова ($\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$)	63	214
Кислота стеаринова ($\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$)	69	200
Зтоп (металів) Вуда	65	35
Кристалічний азотнокислий нікель ($(\text{NiNO}_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	56,7	155
Гідрат оксиду барію ($\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)	78	308
Кристалічний вуглекислий натрій ($\text{NaSO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)	34	328
Нафталін (C_{10}H_8)	79,5	157
Гідрофосфат натрію ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)	36	426
Метилфумарат (CHCO_2CH_3) ₂	102	244
Гексаетилбензол ($\text{C}_{20}\text{H}_{35}$)	129	167

* Див., наприклад: Гащук П. М., Антошків О. В. Взаємозумовленість ресурсних, екологічних та енергоощадних чинників, що визначають досконалість і ефективність систем охолодження автомобільних двигунів// Проектування, виробництво та експлуатація автотранспортних засобів і поїздів. Вип. 5.— Львів.— 2001.

Таблиця 3.3 Термодинамічні властивості окремих речовин

Речовина	Теплоємність фази (рідкої/твердої) C , Дж/(кг·К)	Густина фази (рідкої/твердої) ρ , кг/м ³	Теплопровідність λ , Вт/(м·К)	Коефіцієнт об'ємного розширення α_v , К ⁻¹
Парафін (суміш вуглеводнів C_nH_{2n+2})	2680 / 2350	760 / 780	0,27	0,00106
Кислота пальмітинова ($C_{16}H_{32}O_2$)	2730 / 1800	845 / 855	0,17	0,00102
Кристалічний азотнокислий нікель $((NiNO_3) \cdot 6H_2O)$	2140 / 1800	1980 / 2050	0,56	0,0008
Гідрат оксиду барію $(Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O)$	1050 / 1220	2000 / 2180	0,244	0,00018

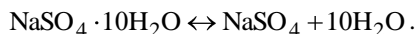
Гаряча робоча рідина зі системи охолодження двигуна, що працює в нормальних режимах, перетікає через ємність-термос, сіль топиться, поглинаючи майже при сталій температурі 78 °С значно більше теплоти, ніж містить в собі робоча рідина у звичайній системі охолодження. Накопиченої теплоти виявляється достатньо, щоб прогріти перед пуском двигун, що знаходився в холодному стані продовж декількох днів.

Перед пуском холодного двигуна робоча рідина додатковим насосом скеровується в акумулятор; омиваючи зовні мідні пластинчаті комірки вона відбирає теплоту у солі, що наповнює комірки; втрачаючи теплоту, сіль частково чи повністю переходить у твердий стан. Нагріта в акумуляторі робоча рідина, повертаючись у свій робочий простір, нагріває двигун, мастило, теплообмінник системи опалення автомобіля (опалювальна система відразу подає тепле повітря в салон, усуваючи, зокрема, задрівання шибок). Після пуску двигуна достатньо п'ятикілометрового пробігу автомобіля, щоб повністю поновити кондиції акумулятора.

Вибір робочого тіла для теплового акумулятора SAAB є далеко не випадковим. Окрім прийнятних термодинамічних параметрів, гідрооксид барію серед кристалогідратів вирізняється якраз тим, що при його дегідратації спостерігається яскраво виражена оборотність реакцій і стабільна відтворюваність циклів топлення-твердіння. В результаті реакції



дегідратації гідрооксиду барію виділяється вода. Аналогічно й при дегідратації інших кристалогідратів, наприклад, кристалічного вуглекислого натрію:



Але в другій з наведених реакцій виділеної води не вистачає для того, щоб розчинити дегідратовану речовину, а тому в дегідратованому середовищі вимушено утворюються дві фази – тверда і рідка. При цьому температура дегідратації і кристалізації може змінюватись в широких межах.

Гідрооксид барію не належить до небезпечних речовин. До того ж, він, ємність-термос та мідні комірки придатні до утилізації.

В коморі згоряння двотактного мотоциклетного двигуна з повітряним охолодженням за малих швидкостей руху мотоцикла часто формуються області з підвищеними температурами, що „провокує” детонаційне згоряння робочої суміші, дошкульні акустичні випромінювання та надмірно занечищений вихлип. Уникнути цих негативних ефектів можна було б, застосовуючи рідинну систему охолодження. Відомі, проте, більш ефективні засоби охолодження — адаптивні, самонастроювальні. Приклад адаптивної системи охолодження наведено схемно на рис. 7.

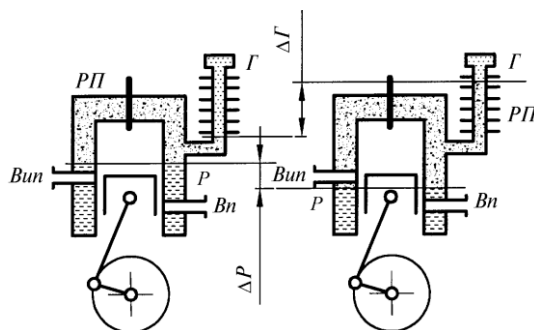


Рисунок 3.6 Схема системи охолодження з тепловою трубкою (Bn, Bun — впускний і випускний канали двигуна).

Тут втілено принципи (фізичний) фазового перетворення та (технічний) теплової трубки. Трубка містить легковипаровувану рідину (P), випари рідини (PP) та неконденсовуваний газ (Г). За низького рівня тепловиділення рідина та її випари зосереджені в основному в тій частині простору системи охолодження, що охоплює циліндр двигуна, і лише частково – в тій частині простору, яка охолоджується доволі широким повітрям і яку за низьких температур займав би пересічно газ, рис. 7, а (через слабку дифузію змішуваність пари і газу є пересічно незначною). Але навіть незначне підвищення температури двигуна через інтенсифікацію тепловиділення в циліндрі спричиняє помітне випаровування рідини і зростання тиску пари. Випаровування деякої частини ΔP рідини призводить до певного зменшення об'єму ΔV , займаного газом (рис. 7, б), а разом з тим інтенсифікується пересилання теплоти від газу

у довкілля та зростає площа дотикання випарів рідини до поверхонь, що контактують з повітрям довкілля; поширення контакту пари з довкіллям, в свою чергу, інтенсифікує її конденсацію; так встановлюється стійка рівновага у системі “двигун — теплова трубка — довкілля”.

Теплова трубка працює достатньо ефективно навіть за малих температурних перепадів. Параметри трубки й тип неконденсованого газу можна підібрати так, щоб за прохолодної погоди не виникала потреба утеплювати двигун механічними засобами.

Експерименти засвідчили, що описана система охолодження дозволяє двигуну працювати ефективно на помітно збіднених паливних сумішах. А це підвищує екологічність і паливну ощадливість мобільних машин, на яких є сенс застосовувати двотактні двигуни (мотоциклах, аеросанях, літальних апаратах тощо).

Зазначмо, що для пересилання теплоти можуть застосовуватись як ґнотові, так безґнотові (переважно термосифонні) теплові трубки. Ґнотові трубки — незамінні теплопересильні пристрої для космічної техніки, що працює в умовах невагомості, а термосифонні трубки, натомість, є вельми ефективними в умовах гравітації (ґнотова структура створює додатковий опір рухові конденсату, через що граничні теплові потоки в ґнотових трубках на 25–58 % менші, ніж в термосифонах; особливо ефективними є двофазні термосифони). В автомобілебудуванні, проте, застосування теплових трубок є явищем в значній мірі епізодичним.

4

ФІЗИЧНІ ВЕЛИЧИНИ І ЇХ РОЗМІРНОСТІ

4.1 Розмірності величин

Числа бувають іменовані та абстрактні. Іменованим стає абстрактне число, коли до нього прикласти певну змістовну розмірність з обраної системи одиниць вимірювання. Наприклад, десять квадратних метрів (10 м^2) є іменованим числом, яке окреслює площу деякої фігури на поверхні. Воно відрізняється якісно від абстрактного числа 10 чи іменованого числа 10 м^3 (10 м , 10 Дж , 10 кг тощо) і кількісно від іменованого числа, наприклад, 20 м^2 . Відношення двох однаково поіменованих чисел завжди є абстрактним числом: наприклад, відношення числа 10 м^2 до числа 20 м^2 є абстрактним числом $1/2$, одним і тим самим в різних системах одиниць вимірювання. Відношення ж двох по-різному іменованих чисел є третім числом з новим ім'ям. Навіть відношення іменованих чисел „1 кг повітря” і „1 кг пального” набуває сенсу іменованого ж числа „1 кг повітря/(кг пального)”.

Можна ділити одне на одне іменовані числа, що виражають цілком різні поняття. Наприклад, ніщо не заважає ділити гривні на квадратні метри. В такому разі отримують нове іменоване число, яке може нести в собі певну змістовність (зокрема, числом з ім'ям „гривні на квадратний метр” можна виражати вартість облицювання стіни керамічною плиткою чи ціну квартирного фонду). Не існує принципових заборон і щодо оберненої до ділення операції — множення по-різному іменованих чисел. Натомість додавати (віднімати), порівнювати є сенс тільки числа з однаковими іменами.

Підкреслимо таке. Одні вважають, що ділення-множення іменованих чисел відбиває в собі операцію ділення-множення фізичних величин. Натомість, Л. Сена твердить, що ділити і множити фізичні величини ніяк не можна. Наприклад, під добутком сторін прямокутника при визначенні його площі слід розуміти таке: число, що виражає площу прямокутника, дорівнює добутку чисел, що виражають його довжину і ширину, за умови, що за одиницю площі обрана площа квадрата, сторони якого дорівнюють обраній одиниці довжини. Або інший приклад: дійсний виклад змісту другого закону динаміки „сила (F) дорівнює добутку маси (m) на прискорення (w)” математично повинен виглядати як співвідношення

$$\frac{F_1}{F_2} = \frac{m_1}{m_2} \frac{w_1}{w_2} .$$

Кожне рівняння чи нерівність в фізиці відбиває в собі певне співвідношення, яке існує в природі об'єктивно, поза нашою волею. І, звичайно, обидві частини цього рівняння чи нерівності повинні виражатися величинами, що вимірюються в одних і тих самих одиницях (мають однакові імена). Одиниці ж вимірювання кожної фізичної величини виражаються через одні і ті самі основні (!) одиниці вимірювання, вибір яких значною мірою умовний. Виразити одиницю вимірювання тієї чи іншої величини через основні одиниці вимірювання, означає розкрити *розмірність* цієї *величини*. Очевидно, що обидві частини кожного фізичного співвідношення повинні мати одну і ту саму розмірність.

Скільки ж основних одиниць вимірювання необхідно і достатньо вибрати? Зокрема, механічний рух описується в термінах відстані (довжини) l і часу t . То ж обов'язково необхідні хоча б еталони цих двох величин. Але їх ще не достатньо. Дійсно, якщо, наприклад, взаємодіють два тіла однакової форми і розмірів, то істотно можуть відрізнятись їх пришвидшення. Пришвидшення ж тіла при дії на нього інших тіл, відповідно до другого закону динаміки, залежить від його маси m . Отже, необхідний принаймні ще один еталон — еталон маси. Поки що не відомі які-небудь фізичні закономірності в механіці, для опису яких потрібні були б додаткові основні еталони поряд з еталонами довжини, часу і маси. Для одиниць вимірювання цих основних величин — довжини, часу і маси — введені відповідні символи L , T і M . Для позначення розмірності якої-небудь величини A користуються символом $[A]$. Таким чином, розмірність довжини позначається як $[l] = L$, розмірність часу — як $[t] = T$, а розмірність маси — як $[m] = M$. Довжину, час і масу називають основними величинами, а всі інші фізичні величини — похідними.

Про розмірність є сенс говорити тільки в рамках певної системи одиниць. Формули для розкриття розмірності однієї і тієї самої фізичної величини в різних системах одиниць можуть бути різними. Тут ідеться про систему одиниць, в рамках якої розмірності величин x розкриваються за допомогою формул

$$[x] = L^\alpha M^\beta T^\gamma$$

зі степеневими правими частинами (α , β , γ — абстрактні числа; розмірність x позначають також як $\dim x$, а запис $[x]$ при цьому використовують для позначення одиниць вимірювання). Таку систему одиниць доречно назвати LMT-системою. Натомість міжнародну систему одиниць є сенс називати LMTIΘJN-системою, оскільки там за основні одиниці правлять: метр (м) — L-одиниця довжини, кілограм (кг) — M-одиниця маси, секунда (с) — T-одиниця часу, ампер (А) — I-одиниця сили струму, кельвін (К) — Θ-одиниця температури, кандела (кд) — J-одиниця сили світла, моль (моль) — N-одиниця кількості речовини. Отже в СІ в загальному випадку розмірність похідної величини розкривається за допомогою формули

$$[x] = L^\alpha M^\beta T^\gamma I^\delta \Theta^s J^p N^q.$$

Такий вигляд формул для розкриття розмірностей (чи просто формул розмірностей) має певний фізичний сенс. Очевидно, що відношення двох числових значень якої-небудь похідної величини не повинно залежати від вибору одиниць вимірювання основних величин. Наприклад, час можна вимірювати в секундах або хвилинах; але відношення двох проміжків часу, виміряних в секундах, повинно бути таким самим, як і відношення цих проміжків часу, виміряних у хвилинах. А ця вимога виконується завжди за умови, що формула розмірності має вигляд степеневого одночлена.

За означенням швидкість v — це зміна відстані (довжини) l за одиницю часу, а пришвидшення w — зміна швидкості v за одиницю часу. Отже, розмірність швидкості визначається за формулою

$$[v] = \left[\frac{l}{t} \right] = \left[\frac{dl}{dt} \right] = \frac{L}{T} = LT^{-1},$$

розмірність пришвидшення — за формулою

$$[w] = \left[\frac{v}{t} \right] = \left[\frac{l/t}{t} \right] = \left[\frac{l}{t^2} \right] = \left[\frac{dv}{dt} \right] = \left[\frac{d^2l}{dt^2} \right] = \frac{LT^{-1}}{T} = LT^{-2},$$

де $d(\cdot)$ ($d^2(\cdot)$) позначає нескінченно малу величину першого (другого) порядку, а $d(\cdot)^2$ — квадрат нескінченно малої. Відповідно до законів динаміки сила F , що діє на тіло, дорівнює добутку маси тіла на його пришвидшення. Отже розмірність сили:

$$[F] = [m][w] = [mw] = \left[\frac{ml}{t^2} \right] = MLT^{-2}.$$

Це приклади визначення розмірностей похідних величин — швидкості v , пришвидшення w , сили F . Легко збагнути, що тут, по суті, розв'язано рівняння розмірностей

$$[F] = [m][w]$$

відповідно до рівняння динаміки

$$F = mw.$$

Наголосимо ще раз: фізичне співвідношення (рівність чи нерівність) має сенс тільки між величинами однієї і тієї самої розмірності.

4.2 Метод розмірностей

Нехай тепер йдеться про взаємодію двох точкових мас m і m_1 відповідно до всесвітнього закону тяжіння в елементарному записі (див. (3.4))

$$F = \gamma \frac{mm_1}{r^2}.$$

Спробуймо знайти період T кругового обертання маси m навколо m_1 , якщо відомий радіус орбіти r .

Оскільки сила тяжіння F для заданих матеріальних точок m і m_1 залежить тільки від відстані між ними, а на круговій орбіті ця відстань не змінюється, то сила F також є сталою за величиною. Саме ця сила надає масі супутнику необхідне доцентрове прискорення. То ж задано сталі сила F розмірності $[F] = \text{MLT}^{-2}$, радіус орбіти r розмірності $[r] = \text{L}$ і маса m рухомого тіла розмірності $[m] = \text{M}$, а треба знайти період обертання T розмірності $[T] = \text{T}$.

Вираз для визначення періоду обертання шукатимемо у вигляді

$$T = AF^x r^y m^z,$$

де x , y , z — невідомі показники степенів (абстрактні числа), A — деяке абстрактне число ($[A] = 1$). Запишемо відповідне рівняння розмірностей

$$[T] = [A][F]^x [r]^y [m]^z = [F]^x [r]^y [m]^z.$$

Оскільки

$$[T] = \text{T} = \text{M}^0 \text{L}^0 \text{T}^1, \quad [F] = \text{M}^1 \text{L}^1 \text{T}^{-2}, \quad [r] = \text{M}^0 \text{L}^1 \text{T}^0, \quad [m] = \text{M}^1 \text{L}^0 \text{T}^0,$$

то рівняння розмірностей можна записати як рівність

$$(\text{M}^0 \text{L}^0 \text{T}^1 = [T]) = ([F]^x [r]^y [m]^z) = (\text{MLT}^{-2})^x \text{L}^y \text{M}^z = \text{M}^{x+z} \text{L}^{x+y} \text{T}^{-2x}.$$

Порівнюючи степені при однакових розмірностях праворуч і ліворуч від знака рівності, одержимо три рівняння з трьома невідомими

$$0 = x + z, \quad 0 = x + y, \quad 1 = -2x,$$

з яких знайдемо

$$x = -\frac{1}{2}, \quad y = z = \frac{1}{2}.$$

Таким чином, шуканий вираз для визначення періоду обертання повинен мати вигляд

$$T = AF^{-1/2} r^{1/2} m^{1/2} = A \left(\frac{mr}{F} \right)^{1/2}. \quad (4.1)$$

Припустімо, що система мас m — m_1 повинна бути моделлю системи Місяць — Земля. Щоб задовольнити цю вимогу, необхідно взяти до уваги рівності

$$F_1 = \gamma \frac{mm_1}{r_1^2}, \quad F_0 = \gamma \frac{m_2 m_0}{r_0^2}$$

(m_2 — маса Місяця, r_0 — радіус його обертання навколо Землі, m — маса сателіта моделі, r_1 — радіус його обертання навколо маси m_1). Підставмо вирази для сил F_1 , F_0 в рівність (4.1):

— для системи Місяць — Земля

$$T_0 = A \left(m_2 r_0 \frac{r_0^2}{\gamma m_2 m_0} \right)^{1/2} = A \left(\frac{r_0^3}{\gamma m_0} \right)^{1/2},$$

— для системи $m - m_1$

$$T_1 = A \left(m r_1 \frac{r_1^2}{\gamma m m_1} \right)^{1/2} = A \left(\frac{r_1^3}{\gamma m_1} \right)^{1/2}.$$

Тоді відношення періодів визначатиме формула

$$\frac{T_0}{T_1} = \left(\frac{m_1 r_0^3}{m_0 r_1^3} \right)^{1/2}.$$

То ж вірною є формула

$$\frac{T_0^2}{T_1^2} = \frac{m_0 r_0^3}{m_1 r_1^3}.$$

Якщо два різних тіла обертаються навколо спільного центру (тобто коли $m_0 = m_1$) як, наприклад, планети сонячної системи, то остання рівність відбиває в собі третій закон Кеплера (в даному разі для кругових орбіт, див. (3.6)): квадрати періодів обертання планет відносяться як куби їх середніх віддалей до Сонця.

Якщо в задачі фігурують немеханічні величини (наприклад, електричний заряд, температура...), то доводиться збільшувати кількість основних одиниць вимірювання. В СІ до основних величин відносять, наприклад, силу струму (вимірюють її в амперах), температуру (вимірюють її в кельвінах)... В загальному випадку вибір основних одиниць здійснюється найрізноманітнішими способами; багато чого залежить від зручності, традицій, домовленостей, стандартів.

4.3 Окремі приклади застосування методу розмірностей

Нехай в задачі необхідно відшукати залежність між N величинами. Припускаючи, що ця залежність є степеневою, її цілком реально ідентифікувати методом розмірностей. Якщо розмірності всіх N величин визначаються через розмірності K основних величин, і якщо при цьому $N - K = 1$, то існує єдина формула, що відбиває в собі степеневу залежність між N величинами, і ця формула може бути віднайдена власне методом розмірностей.

Переконаймося в цьому. Загальний вигляд шуканої залежності, очевидно, можна записати так, щоб у лівій її частині знаходилася одна з величин в степені 1. Тоді в правій частині знаходиться добуток степенів решти

$N - 1$ величин. Отже підлягають визначенню $N - 1$ показників степеня, і для цього потрібно $N - 1$ незалежних рівнянь. Кожне з таких рівнянь випливає з порівняння показників степеня при одній і тій самій основній величині, що знаходяться ліворуч і праворуч від знака рівності в формулі розмірностей, відповідній шуканій степеневій залежності. Ці рівняння лінійні (див. наведені вище приклади). То ж, якщо в задачі фігурують $K = N - 1$ основних розмірностей, то стільки ж виявиться лінійних рівнянь для їх визначення, які разом, за відсутності лінійної залежності між собою, гарантують існування і єдиність розв'язку (це особливість системи $N - 1$ незалежних лінійних рівнянь з $N - 1$ невідомими).

Розглянемо тепер кілька прикладів застосування методу розмірностей.

► **Приклад 1 (задача Релея про коливання сферичної краплі)** Нехай з малого отвору витікає крапля. Природно вважати, що в рівноважному стані крапля має сферичну форму — поверхнева енергія при цьому є мінімальною. Але за найменшої початкової деформації краплі поверхневі сили змусять її періодично змінювати свою форму (пульсувати), рис. 4.1. Визначити частоту (чи період) коливань краплі за припущення, що ефект згасання коливань є зникаюче мале.



Рисунок 4.1 Схема коливання форми краплі.

— Зрозуміло, що частота коливань ω краплі повинна б залежати від її радіуса r , поверхневого натягу рідини σ , густини рідини ρ . Залежність ω від r , σ , ρ шукатимемо у вигляді

$$\omega = A\sigma^x \rho^y r^z.$$

Запишемо розмірності величин, що входять в записану формулу:

$$[\omega] = T^{-1}, [A] = 1, [\sigma] = \left[\frac{F}{l} \right] = MT^{-2}, [\rho] = ML^{-3} [r] = L,$$

або конкретно в СІ

$$[\omega] = c^{-1}, [A] = 1, [\sigma] = N \cdot m^{-1} = (kg \cdot m \cdot c^{-2}) \cdot m^{-1} = kg \cdot c^{-2},$$

$$[\rho] = kg \cdot m^{-3}, [r] = m.$$

Кількість розмірних величин, між якими визначається зв'язок, є на одиницю більшою за кількість основних розмірностей ($N - K = 4 - 3 = 1$). Це означає, що існує єдина формула для визначення частоти.

Укладемо тепер рівняння розмірностей $[\omega] = [\sigma^x][\rho^y][r^z]$:

$$M^0 L^0 T^{-1} = (ML^0 T^{-2})^x (ML^{-3} T^0)^y (M^0 L T^0)^z = M^{x+y} L^{-3y+z} T^{-2x},$$

або конкретно в СІ

$$c^{-1} = (\text{кг} \cdot \text{с}^{-2})^x \cdot (\text{кг} \cdot \text{м}^{-3})^y \cdot \text{м}^z = \text{кг}^{x+y} \cdot \text{м}^{-3y+z} \cdot \text{с}^{-2x}.$$

Звідси випливає система рівнянь

$$0 = x + y, \quad 0 = -3y + z, \quad -1 = -2x$$

з єдиним розв'язком

$$x = \frac{1}{2}, \quad y = -\frac{1}{2}, \quad z = -\frac{3}{2}.$$

Таким чином, шукана формула для визначення частоти коливань краплі має вигляд

$$\omega = A \sqrt{\frac{\sigma}{\rho r^3}}.$$

Для визначення коефіцієнта A можна провести дослід з рідиною, для якої відома величина поверхневого натягу.

В даному разі йшлося, по суті, про просте моделювання фізичного явища (явища коливання форми краплі рідини). Доречно говорити також і про подібність явищ: коливання форми краплі досліджуваної рідини можна змоделювати коливаннями краплі рідини з відомими σ і ρ .

Запишемо знайдену формулу у вигляді

$$\frac{\sigma}{\rho} = Ar^3 \omega^2.$$

Тут в лівій частині рівності знаходяться величини σ і ρ , які можна вважати параметрами рідини (а не краплі як такої) і тому однаковими для крапель різних розмірів. В такому разі легко з'ясувати, що періоди $T_1 = \frac{2\pi}{\omega_1}$ і $T_2 = \frac{2\pi}{\omega_2}$ коливань двох крапель однієї і тієї самої рідини і радіуси r_1 і r_2 цих крапель співвідносяться як

$$\frac{T_1^2}{T_2^2} = \frac{r_1^2}{r_2^2}$$

(простежується непряма аналогія з третім законом Кеплера).

Коливання краплі — це динамічне явище. Отже в його описанні мусить міститися інформація про інерційний чинник (масовий параметр) і силові чинники. Роль інерційного чинника відіграла густина ρ , а за силовий чинник правив поверхневий натяг. Отримане співвідношення є цілком якісним, якщо йдеться про коливання краплі в умовах невагомості. А от в земних умовах на явищі повинна позначатися гравітація.

Але сила тяжіння $F_g \sim \rho g r^3$ (g — пришвидшення у полі земного тяжіння) при малих r стає меншою за силу поверхневого натягу $F_\sigma \sim \sigma r$. То ж можна стверджувати, що при належно малих розмірах крапель впливом сили тяжіння можна знехтувати. Не переймаючись сталими коефіцієнтами, умову належно малих розмірів краплі можна записати у вигляді нерівності

$$r \ll \sqrt{\frac{\sigma}{\rho g}}. \blacktriangleleft$$

► **Приклад 2** Дві кульки радіусом R рухаються назустріч одна одній вздовж прямої, що з'єднує їх центри мас, з однаковими за величиною швидкостями v (рис. 4.2). Необхідно знайти максимальну деформацію x кульок під час абсолютно пружного удару, якщо відомо, що матеріал, з якого виготовлені кульки, має густину ρ і модуль пружності (модуль Юнга) E .

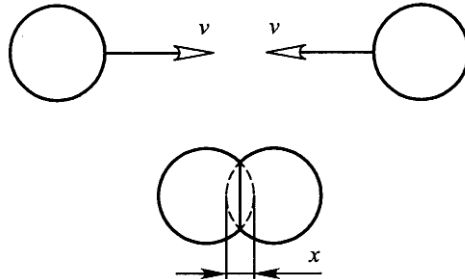


Рисунок 4.2 Схема зіткнення кульок.

— Абсолютна величина сили F , з якою пружні тіла чинять опір зовнішньому впливу, спрямованому на зміну їх форми і розмірів, визначається за законом Гука

$$F = kx,$$

де x — величина деформації, k — коефіцієнт пружності. У разі пружної деформації розтягу (чи стиску) наведений вираз можна переписати конкретніше:

$$F = ES \frac{x}{X}. \quad (4.2)$$

Тут E — модуль пружності (*модуль Юнга* — величина, що характеризує здатність матеріалу чинити опір зовнішньому впливу, вона не залежить від форми і розмірів зразка, що деформується), S — площа перерізу, перпендикулярного до напрямку дії зовнішньої сили, X — довжина тіла, яка при його пружній деформації змінюється на величину x .

Очевидно, що деформація x в процесі пружної ударної взаємодії кульок (див. рис. 4.2) повинна б залежати від всіх перелічених раніше параметрів:

$$x = x(v, \rho, R, E).$$

Будемо шукати цю залежність у вигляді

$$x = Av^p \rho^a R^b E^c, \quad (4.3)$$

де A — безрозмірний коефіцієнт пропорційності ($[A]=1$), p, a, b, c — невідомі поки що безрозмірні показники степеня. Але підкреслимо: допустимість подання шуканої залежності у вигляді степеневі функції кожного разу треба доводити; при строгому використанні методу розмірностей таке припущення заздалегідь не робиться.

Розмірності лівої і правої частин рівності (4.3) повинні бути однаковими:

$$[x] = [v^p][\rho^a][R^b][E^c]. \quad (4.4)$$

Ця обставина накладає певні умови щодо можливих чи допустимих значень показників p, a, b, c .

Формули розмірностей окремих величин є очевидними:

— лінійні розміри

$$[x] = L, \quad [R] = L,$$

— швидкість (див. вище)

$$[v] = LT^{-1},$$

— густина матеріалу (кількість речовини в одиниці об'єму)

$$[\rho] = \frac{M}{L^3} = ML^{-3}.$$

Розмірність модуля пружності можна з'ясувати, вдаючись до закону Гука: з формули (4.2) випливає, що

$$E = \frac{F}{S} \frac{X}{x}.$$

Оскільки (див вище) $[F] = MLT^{-2}$, і очевидно, що $\left[\frac{X}{x}\right] = 1$, $[S] = L^2$, то

$$[E] = \frac{[F]}{[S]} \left[\frac{X}{x}\right] = \frac{MLT^{-2}}{L^2} = ML^{-1}T^{-2}.$$

Отже рівності (4.4) можна поставити у відповідність формулу розмірностей

$$M^0 L^1 T^0 = (L^p T^{-p})(M^a L^{-3a})(L^b)(M^c L^{-c} T^{-2c}) = M^{a+c} L^{p-3a+b-c} T^{-p-2c}.$$

Прирівнюючи показники степеня при однакових символах в лівій і правій частинах, отримуємо систему рівнянь

$$0 = a + c, \quad 1 = p - 3a + b - c, \quad 0 = -p - 2c,$$

з якої знайдемо

$$a = \frac{p}{2}, \quad b = 1, \quad c = -\frac{p}{2}.$$

В такому разі формула (4.3) повинна мати вигляд

$$x = Av^p \rho^{p/2} RE^{-p/2}.$$

Таким чином, виплила рівність

$$\frac{x}{R} = A \left(\frac{\rho v^2}{E} \right)^{p/2}, \quad (4.5)$$

де величина $\frac{x}{R}$ є відносною деформацією кульок. Величини A та p залишилися невідомими.

Оскільки

$$\left[\frac{x}{R} \right] = 1, \quad [A] = 1,$$

то й величина $\frac{\rho v^2}{E}$ є безрозмірною:

$$\left[\frac{\rho v^2}{E} \right] = 1.$$

Отже вираз (4.3), в якому фігурують п'ять розмірних величин x , v , ρ , R , E , вдалося звести до виразу (4.5), який співвідносить дві безрозмірні величини — $\frac{x}{R}$ і $\frac{\rho v^2}{E}$.

Необхідно звернути увагу на те, що коефіцієнт A неможливо визначити методом розмірностей, оскільки він ніяк не пов'язаний з показниками степеня в формулах розмірностей величин. Натомість показник p якимось зумовлений формулами розмірностей, тому за певних обставин його можна було б визначити. В даному разі такої нагоди не трапилося через те, що не дотримана умова $N - K = 1$: в прикладі йшлося про взаємозв'язок між п'ятьма величинами x , v , ρ , R , E ($N = 5$), тоді як основних (системних) величин було тільки три (маса, довжина, час; $K = 3$), а тому $N - K = 5 - 3 = 2 > 1$; власне через це рівнянь для визначення чотирьох невідомих показників степеня p , a , b , c знайшлося тільки три.

Урівняти кількість незалежних визначальних рівнянь і кількість шуканих параметрів (показників степеня) можна тільки двома способами: вибрати систему одиниць вимірювань з чотирма основними одиницями або обґрунтовано зменшити кількість незалежних змінних (а отже кількість невідомих показників степеня). Зосередимося на другому способі.

Припустімо, що ударна деформація залежить тільки від модуля пружності E і кінетичної енергії кульки

$$K = \frac{mv^2}{2},$$

де m — маса кульки. Отже розмір кульки тут фігуруватиме лише у виразі

$$K = \frac{4}{3}\rho\pi R^3 \frac{v^2}{2},$$

що є досить грубим припущенням, оскільки деформація очевидно залежить не тільки від кінетичної енергії, але й від радіуса кулі. Але таке припущення дозволяє приблизно записати:

$$x = A_1 K^{p_1} E^{c_1}.$$

Укладаючи заново рівняння розмірностей і беручи при цьому до уваги розмірність кінетичної енергії

$$[K] = [mv^2] = \text{ML}^2\text{T}^{-2},$$

знайдемо показники степеня p_1 , c_1 і дійдемо до співвідношення

$$\frac{x}{R} = \frac{A_1}{R} \left(\frac{K}{E} \right)^{1/3} = A_2 \left(\frac{\rho v^2}{E} \right)^{1/3}.$$

Показник степеня $1/3 = 5/15$ в останній наближеній формулі досить близький до показника степеня $2/5 = 6/15$ у формулі такої самої структури, отриманій при строгому математичному розв'язуванні задачі про пружне зіткнення кульок.

Як бачимо, метод розмірностей вимагає особливо ретельного ставлення до формулювання задачі, до правильного визначення всіх взаємозалежних величин. ◀

► **Приклад 3** Знайти напругу (напруження) σ в місці стикання двох куль радіуса R , яке виникає за дії стискувальних сил F (рис. 4.3); модуль пружності матеріалу куль — E .

— Є сенс вважати, що σ залежить від F , E , R :

$$\sigma = \sigma(F, E, R).$$

Знову вважатимемо, що ця залежність має вигляд ступеневі функції:

$$\sigma = A_4 F^{n_1} E^{s_1} R^{t_1}.$$

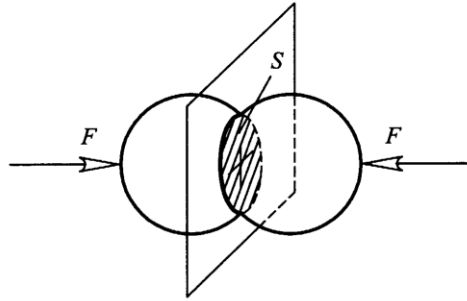


Рисунок 4.3 Схема статичної деформації кульок.

З означення механічної напруги випливає її розмірність

$$[\sigma] = \frac{[F]}{[S]} = \frac{\text{MLT}^{-2}}{\text{L}^2} = \text{ML}^{-1}\text{T}^{-2}$$

(площа стикання куль). В такому разі матимемо:

$$[\sigma] = [F^{n_1}][E^{s_1}][R^{t_1}]$$

і

$$\text{ML}^{-1}\text{T}^{-2} = (\text{MLT}^{-2})^{n_1} (\text{ML}^{-1}\text{T}^{-2})^{s_1} (\text{L})^{t_1}.$$

Отже можна укласти систему рівнянь

$$1 = n_1 + s_1, \quad -1 = n_1 - s_1 + t_1, \quad -2 = -2n_1 - 2s_1.$$

Вона містить в собі пару лінійно залежних рівнянь, а тому єдиного розв'язку тут не існує і шукану залежність доведеться записати в неконкретизованому вигляді:

$$\sigma = A_4 F^{n_1} E^{1-n_1} R^{-2n_1}$$

або

$$\frac{\sigma}{E} = A_4 \left(\frac{F}{ER^2} \right)^{n_1}.$$

В даному разі взаємозалежність між чотирма розмірними величинами σ , F , E , R зведена до співвідношення між двома безрозмірними величинами

$$\frac{\sigma}{E} \text{ і } \frac{F}{ER^2}.$$

В мить зіткнення однакових куль, що рухаються(!) назустріч одна одній зі швидкостями v , виникла б напруга, відповідна співвідношенню

$$\frac{\sigma}{E} = A \left(\frac{\rho v^2}{E} \right)^n.$$

Напруга, яка виникає при зіткненні двох куль з різними радіусами R_1 і R_2 , визначається за формулою

$$\frac{\sigma}{E} = A \left(\frac{\rho v^2}{E} \right)^n \left(\frac{R_2}{R_1} \right)^r. \blacktriangleleft$$

► **Приклад 4** З висоти H вільно падає кулька, яка в початкову мить має горизонтальну швидкість v_0 , рис. 4.4. Віддаль польоту кульки позначмо через x_0 . Треба методом розмірностей пов'язати між собою параметри x_0 , v_0 і H .

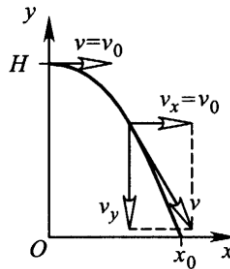


Рисунок 4.4 Траекторія падіння кульки.

— Поряд з v_0 і H в задачі обов'язково повинно фігурувати пришвидження g вільного падіння. А от для маси кульки місця немає, оскільки задача є суто кінематичною. Якщо покласти

$$x_0 \sim v_0^\alpha H^\beta g^\gamma,$$

то виявиться, що чотирьом величинам x_0 , v_0 , H і g ($N = 4$) в суто кінематичній задачі відповідають лише дві розмірності — L і T ($K = 2$). Таким чином

$$N - K = 4 - 2 = 2 > 1$$

і тому годі сподіватися на однозначне її розв'язання.

Проте, можна схитрувати, розрізняючи окремо одиниці для вимірювання віддалі вздовж горизонталі (L_x — вздовж вісі абсцис x , див. рис. 4.4) і віддалі вздовж вертикалі (L_y — вздовж вісі ординат y). Тоді важливі тут величини матимуть розмірності

$$[x_0] = L_x, [v_0] = L_x T^{-1},$$

$$[H] = L_y, [g] = L_y T^{-2}.$$

Тепер $N - K = 4 - 3 = 1$. Формула $x_0 \sim v_0^\alpha H^\beta g^\gamma$ веде до співвідношення

$$L_x = (L_x T^{-1})^\alpha (L_y)^\beta (L_y T^{-2})^\gamma = L_x^\alpha L_y^{\beta+\gamma} T^{-\alpha-2\gamma}$$

і отже до системи рівнянь

$$\alpha = 1, \beta + \gamma = 0, -\alpha - 2\gamma = 0,$$

яка має єдиний розв'язок

$$\alpha = 1, \beta = \frac{1}{2}, \gamma = -\frac{1}{2}.$$

Таким чином

$$x_0 \sim v_0 \sqrt{\frac{H}{g}}. \blacktriangleleft$$

Нехай деяка розмірна величина a є функцією незалежних між собою розмірних величин a_1, a_2, \dots, a_n (серед яких можуть бути як змінні, так і сталі в досліджуваному процесі):

$$a = f(a_1, a_2, \dots, a_k, a_{k+1}, \dots, a_n).$$

Вважатимемо, що цей функційний зв'язок відбиває в собі тільки якість одне фізичне співвідношення, цілком незалежне від одиниць вимірювання. Покладемо також, що перші k величин a_1, a_2, \dots, a_k ($k \leq n$) мають незалежні розмірності. Звісно, кількість k_0 основних одиниць вимірювання не повинна бути меншою за k ($k_0 \geq k$).

Візьмемо k величин a_1, a_2, \dots, a_k за основні і введемо для них розмірності

$$[a_1] = A_1, [a_2] = A_2, \dots, [a_k] = A_k.$$

Розмірності решти величин визначатимуться як

$$[a] = A_1^{m_1} A_2^{m_2} \dots A_k^{m_k}, [a_{k+1}] = A_1^{p_1} A_2^{p_2} \dots A_k^{p_k}, \dots, [a_n] = A_1^{q_1} A_2^{q_2} \dots A_k^{q_k}.$$

Якщо змінити одиниці вимірювання величин a_1, a_2, \dots, a_k відповідно в $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_k$ разів, то в новій системі одиниць величини $a_1, a_2, \dots, a_k, a, a_{k+1}, \dots, a_n$ набудуть відповідно значень

$$a'_1 = \alpha_1 a_1, a'_2 = \alpha_2 a_2, \dots, a'_k = \alpha_k a_k;$$

$$a' = \alpha_1^{m_1} \alpha_2^{m_2} \dots \alpha_k^{m_k} a; a'_{k+1} = \alpha_1^{p_1} \alpha_2^{p_2} \dots \alpha_k^{p_k} a_{k+1}, \dots, a'_n = \alpha_1^{q_1} \alpha_2^{q_2} \dots \alpha_k^{q_k} a_n,$$

а функційна залежність матиме вигляд

$$\begin{aligned} a' &= \alpha_1^{m_1} \alpha_2^{m_2} \dots \alpha_k^{m_k} a = \alpha_1^{m_1} \alpha_2^{m_2} \dots \alpha_k^{m_k} f(a_1, a_2, \dots, a_n) = \\ &= f(\alpha_1 a_1, \alpha_2 a_2, \dots, \alpha_k a_k, \alpha_1^{p_1} \alpha_2^{p_2} \dots \alpha_k^{p_k} a_{k+1}, \dots, \alpha_1^{q_1} \alpha_2^{q_2} \dots \alpha_k^{q_k} a_n). \end{aligned}$$

Остання рівність засвідчує, що функція f є однорідною відносно масштабів $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_k$.

Пам'ятаючи, що співвідношення $a = f(a_1, \dots, a_n)$ не залежить від системи одиниць вимірювання, можна покласти

$$\alpha_1 = \frac{1}{a_1}, \alpha_2 = \frac{1}{a_2}, \dots, \alpha_k = \frac{1}{a_k},$$

і тим самим встановити таку систему одиниць вимірювання, за якої k аргументів функції f перетворюються в одиницю. В цій відносній системі одиниць вимірювання величини a, a_{k+1}, \dots, a_n набувають значень

$$\pi = \frac{a}{a_1^{m_1} a_2^{m_2} \dots a_k^{m_k}}, \pi_1 = \frac{a_1}{a_1^{p_1} a_2^{p_2} \dots a_k^{p_k}}, \dots, \pi_{n-k} = \frac{a_1}{a_1^{q_1} a_2^{q_2} \dots a_k^{q_k}},$$

де a, a_{k+1}, \dots, a_n — значення однойменних величин в первісній системі одиниць вимірювання.

Значення $\pi, \pi_1, \dots, \pi_{n-k}$ мають нульову розмірність, а отже не залежать від вибору первісної системи одиниць вимірювання. Вираз $a = f(a_1, \dots, a_n)$ набуває вигляду

$$\pi = f(1, \dots, \pi_1, \dots, \pi_{n-k}) = \varphi(\pi_1, \dots, \pi_{n-k}).$$

Таким чином, зв'язок між $n+1$ розмірними величинами a, a_1, \dots, a_n , який не залежить від вибору системи одиниць вимірювання, набуває вигляду співвідношення між $n+1-k$ величинами $\pi, \pi_1, \dots, \pi_{n-k}$ — безрозмірними комплексами з $n+1$ розмірних величин. Цей висновок теорії розмірностей відомий під назвою π -теорему.

Якщо кількість основних одиниць вимірювання дорівнює кількості визначальних величин, що мають незалежні розмірності, то функційна залежність визначається вичерпно з точністю до сталого множника. Справді, якщо $n = k$ (всі розмірності є незалежними), то з величин a_1, a_2, \dots, a_n неможливо утворити безрозмірний комплекс, а тому функційну залежність залишається записати у вигляді

$$a = c a_1^{m_1} a_2^{m_2} \dots a_n^{m_n},$$

де c — безрозмірна стала.

Перші k аргументів функції $a = f(a_1, a_2, \dots, a_k, a_{k+1}, \dots, a_n)$ звести до одиниці і побудувати відповідну функцію $\pi = f(1, 1, \dots, \pi_1, \dots, \pi_{n-k})$ можна тільки в тих точках, в яких a_1, \dots, a_k та $1/a_1, \dots, 1/a_k$ відмінні від нуля; в таких точках кількість впливових аргументів функції f може перевищувати число $n - k$.

Кількість основних одиниць вимірювання можна брати довільно великою. Але збільшення кількості цих одиниць потребує введення додаткових фізичних (розмірних) сталих. В загальному випадку число $n + 1 - k$, яке окреслює кількість безрозмірних параметрів, за допомогою яких формується фізичне співвідношення, залишається незмінним. Наприклад, ніщо не заважає в термодинаміці оперувати різними одиницями для вимірювання кількості механічної роботи і кількості теплоти (скажімо, джоулем для вимірювання кількості роботи і калорією для вимірювання кількості теплоти), але в такому разі обов'язково доведеться ввести в аналітичні співвідношення, що віддзеркалюють закони Природи, ще й розмірну фізичну сталу — так званий механічний еквівалент теплоти.

4.4 Розмірність універсальних сталих

Проаналізуємо розмірності деяких універсальних сталих.

Для електромагнетної хвилі з частотою ν вірною є рівність

$$E = h\nu,$$

де E — енергія, що переноситься хвилею, h — стала Планка. Оскільки частота — це кількість коливань за одиницю часу, то ν має розмірність оберненого часу:

$$[\nu] = \left[\frac{1}{t} \right] = T^{-1}.$$

Величину $h\nu$ називають *квантом енергії*. *Стала Планка* h є універсальним коефіцієнтом пропорційності між енергією і частотою. Розмірність h , таким чином, це розмірність енергії, помноженої на розмірність часу:

$$[h] = [Et].$$

Розмірність енергії це або розмірність роботи (тобто сили, помноженої на шлях) —

$$[E] = [Fl] = \left[\frac{ml^2}{t^2} \right] = ML^2T^{-2},$$

або розмірність кінетичної енергії $\frac{mv^2}{2}$ —

$$[E] = [mv^2] = \left[\frac{ml^2}{t^2} \right] = ML^2T^{-2}.$$

Звідси

$$[h] = \left[\frac{ml^2}{t} \right] = \text{ML}^2\text{T}^{-1}.$$

Тепер, вдаючись до закону Кулона, знайдемо розмірність електричного заряду e електрона. Покладемо, що два одиничні заряди у вакуумі на одиничній віддалі відштовхують один одного з силою, що дорівнює одиниці. Оскільки одиниці довжини і сили означені в механіці, то можна знайти одиницю заряду через розмірності M , L , T . За законом Кулона

$$F_e = \frac{e^2}{r^2},$$

де F_e — електростатична сила. Її розмірність, як і розмірність кожної сили, визначається формулою $[F] = \text{MLT}^{-2}$. Отже матимемо:

$$[e^2] = \text{ML}^3\text{T}^{-2}, \quad [e] = \text{M}^{1/2}\text{L}^{3/2}\text{T}^{-1}.$$

Ще в 1899 році М. Планк, спираючись на поняття про фундаментальні сталі, зауважив, що для утворення основних одиниць вимірювання простору, часу і фізичних взаємодій потрібно, взагалі кажучи, три алгебрично незалежні розмірні величини. За такі він запропонував взяти швидкість світла c , квант дії h і гравітаційну сталу γ .

При аналізі мікросвіту оперують сталими h та c , а тому, залучаючи додатково масу m , довжину можна означити як $\frac{h}{mc}$, де

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1,054\,572\,66(63) \cdot 10^{-34} \approx 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}.$$

Натомість в загальній теорії відносності оперують величинами γ та c , на основі яких довжину можна означити як $\frac{\gamma m}{c^2}$. Беручи середнє геометричне

від величин $\frac{\hbar}{mc}$ і $\frac{\gamma m}{c^2}$ довжину за Планком можна означити як $\sqrt{\frac{\hbar\gamma}{c^3}}$ (маса скорочується).

Тож основні одиниці (планківські) маси, довжини, часу випливають із співвідношень

$$m_\pi = \sqrt{\frac{\hbar c}{\gamma}} = 2,176\,71(14) \cdot 10^{-8} \text{ кг} \approx 2 \cdot 10^{-5} \text{ г},$$

$$l_\pi = \frac{\hbar}{m_\pi c} = \sqrt{\frac{\hbar\gamma}{c^3}} = 1,616\,05(10) \cdot 10^{-35} \text{ м} \approx 10^{-33} \text{ см},$$

$$t_\pi = \frac{l_\pi}{c} = \sqrt{\frac{\hbar\gamma}{c^5}} = 5,390\,56(34) \cdot 10^{-44} \approx 10^{-44} \text{ с}.$$

За подібним алгоритмом визначаються частота, енергія, температура:

$$\omega_\pi = \sqrt{\frac{c^5}{\hbar\gamma}} [\text{с}^{-1}], \quad \varepsilon_\pi = \sqrt{\frac{\hbar c^5}{\gamma}} [\text{Дж}], \quad \varepsilon_\pi = \frac{1}{k} \sqrt{\frac{\hbar c^5}{\gamma}} [\text{К}]$$

(k — стала Больцмана).

Підкреслимо також, що за А. Айнштайном в ідеальній картині світу не повинно взагалі бути місця для якихось довільних (!) сталих, тим паче тих, що мають розмірності. Право на існування повинні мати тільки такі безрозмірні сталі, які підлягають теоретичному визначенню (їх значення не можна змінити, не руйнуючи теорії). Пізніше Д. Гілберт висловив думку про можливість і доречність зведення фізичних сталих до математичних. В свою чергу, Р. Л. Бартіні висунув версію, що світ є шестивимірним, і висунув співвідношення, з яких можна знайти числові значення фундаментальних сталих.

Кожній системі одиниць вимірювання вимушено ставиться у відповідність певна система еталонів — здебільшого матеріальних, точність і стабільність яких в часі часто є незадовільною. На щастя, існують значно надійніші еталони, якими керується, якщо так можна сказати, сама природа. Деякі з таких еталонів вже згадувалися раніше в іншому сенсі: швидкість світла c , елементарний електричний заряд e , гравітаційна стала γ , стала Больцмана k та й інші світові сталі. Тобто замість матеріальних штучно виготовлених еталонів довжини, часу, маси можна вдатися до віртуальних еталонів інших величин, які містяться безпосередньо в законах фізики. Такі *системи* називають *природними*. Кількість основних величин, а отже і основних одиниць вимірювання, взагалі кажучи, можна вибирати довільно. Але виявляється, що найбільш зручно вибирати три основні величини. Але чи всі можливі трійки величин підходять для цієї мети?

Для прикладу покажемо, що якщо за еталони взяти елементарний електричний заряд e і сталу Планка h , то за третій еталон вже не доведеться брати

швидкість світла. Знайдемо розмірність відношення $\frac{e^2}{h}$:

$$\left[\frac{e^2}{h} \right] = \left[\frac{ml^3}{t^2} \frac{t}{ml^2} \right] = \left[\frac{l}{t} \right] = \text{LT}^{-1}.$$

Отримана розмірність збігається з розмірністю швидкості, і тому швидкість світла як еталон вже не потрібна.

Якщо йдеться про поведінку електронів в атомах, то доречно для її описання за третю основну величину взяти масу електрона m_e . Додамо ще, що в рівняннях, що стосуються поведінки електронів, фактично входить не сама величина h , а похідна від неї величина $\frac{h}{2\pi}$, яку прийнято позначати через \hbar .

То ж за три незалежні еталони зручно взяти величини e , \hbar , m_e (це є *система Хартрі* або система атомних одиниць). Розмірність жодної з них неможливо виразити через комбінацію розмірностей двох інших. Системі Хартрі, по суті, ставиться у відповідність співвідношення $e = \hbar = m_e = 1$.

Якщо у вибраній тут системі одиниць необхідно знайти радіус орбіти електрона — величину, що має розмірність довжини, то, вдаючись до методу розмірностей, можна знайти співвідношення

$$r = \frac{\hbar^2}{m_e e^2}, \quad (4.6)$$

а отже розмірність довжини в цій системі одиниць визначатиметься за формулою

$$[r] = \frac{[\hbar^2]}{[m_e][e^2]}.$$

Легко пересвідчитися, що величина $\frac{\hbar^2}{m_e e^2}$ дійсно має розмірність довжини:

$$\left[\frac{\hbar^2}{m_e e^2} \right] = \left[\frac{m_e^2 l^4}{t^2} \frac{1}{m_e} \frac{t^2}{m_e l^3} \right] = [l] = L.$$

Подібно з величин e , \hbar , m_e можна єдиним чином отримати величину з розмірністю енергії:

$$E = \frac{m_e e^4}{\hbar^2}, \quad (4.7)$$

тобто

$$[E] = \left[\frac{m_e e^4}{\hbar^2} \right].$$

Причому, з e , \hbar , m_e інших величин з розмірностями довжини й енергії знайти не вдається.

Час в системі Хартрі визначається такою комбінацією основних одиниць цієї системи:

$$t = \frac{\hbar^3}{m_e e^4}.$$

Якщо в останню рівність підставити значення величин в СІ, то виявиться, що за одиницю часу в системі Хартрі править величина

$$[t] = 2,42 \cdot 10^{-17} \text{ с.}$$

Формули (4.6) і (4.7) містять в собі результати фундаментальної значущості; вони дозволяють оцінити, принаймні з точністю до порядку, величини, що характеризують атом: його розміри, енергію, необхідну для видалення з нього електрона. Точні значення цих величин стають відомими при точному розв'язуванні відповідних рівнянь. Але як би точно не розв'язувалося рівняння, результат повинен мати завжди одну і ту саму розмірність, а вона однозначно окреслюється формулами (4.6) і (4.7).

В квантовій електродинаміці використовується так звана *релятивістська система одиниць*, що характеризується співвідношенням $c = \hbar = m_e = 1$. В системі одиниць Планка, про яку йшлося вище, $c = h = \gamma = k = 1$. Можливі, звісно, й інші природні системи одиниць.

Якщо, наприклад, для описання атому водню за одиниці швидкості, заряду, маси взяти відповідно швидкість світла c , заряд електрона e , масу електрона m_e , то радіус першої орбіти електрона R_e і період його обертання T_e навколо ядра визначатимуться за вельми простими формулами

$$R_e = \frac{1}{\alpha_e^2}, \quad T_e = \frac{2\pi}{\alpha_e^3}$$

через сталу (тонкої структури)

$$\alpha_e = \frac{e^2}{\hbar c} = \frac{1}{137,036},$$

про яку вже йшлося раніше.

Деякі природні одиниці вимірювання можна отримати і не з атомного світу, обравши, наприклад, за основні величини швидкість світла c і гравітаційну сталу γ та довільну третю величину, не пов'язану з поняттям атома. Поряд з γ за еталони можна взяти метр і секунду, тоді кілограм-еталон не знадобиться. Адже його заміняє гравітаційна стала, що в СІ дорівнює

$$\gamma = 6,6732(31) \cdot 10^{-11} \text{ м}^3/(\text{кг} \cdot \text{с}^2).$$

Але тепер вона править за одиницю, і тому одиницею маси став не один кілограм, а нова величина, яка дорівнює $1/(6,6732(31) \cdot 10^{-11})$ кілограма, що, як легко пересвідчитися, становить приблизно 15 тонн.

4.5 LT–Система фізичних одиниць

Те, що маса може бути виміряна не тільки в кілограмах, а й у інших, навіть чисто „польових” одиницях, усвідомили багато вчених. Це дозволило вирватися з полону багатівікових нашарувань раніше добутих знань, подивитися свіжим поглядом на давно знайомі речі. Однією з найцікавіших версій системи *фізичних величин* є так звана *LT-система*, в рамках якої всі величини мають розмірність LT^k , де L — довжина, а T — час. Її прихильником був, зокрема, й Максвел.

Вважаючи первинними сутностями матерії гравітаційне й електричне поля у тривимірному просторі, В. Новіцький висунув цілком конкретну пропозицію — вимірювати ці поля, подібно до матерії, в одиниці об'єму. В LT-системі за В. Новіцьким маса вимірюється в $\text{м}^3/\text{с}^2$. Розмірність $\text{м}^3/\text{с}^2$ зустрічається ще у Кеплера, див. (3.6); Ньютон пізніше пояснив: формула (3.6) доводить існування деякої величини, яка залишається сталою у планетних рухах і яку доречно назвати масою.

Єдність гравітаційного й електричного полів та геометричного простору в даному разі ототожнюється з фізичним вакуумом. Кожне ж фізичне явище — це результат зміни частини об'єму поля: $1 \text{ м}^3/\text{с}^2$ гравітаційного поля дорівнює $1,499 \cdot 10^{10} \text{ кг}$ ($1 \text{ кг} = 6,672 \cdot 10^{-11} \text{ м}^3/\text{с}^2$); $1 \text{ м}^3/\text{с}^2$ електричного поля дорівнює $1,29 \text{ Кл}$ ($1 \text{ Кл} = 0,775 \text{ м}^3/\text{с}^2$). Йдеться, по суті, про об'ємне (просторове) пришвидшення поля (подібно до лінійного пришвидшення, яке вимірюється в $\text{м}/\text{с}^2$).

Тут Кл означає „кулон” і характеризує величину електричного заряду. Відповідно до закону Кулона, сила взаємодії між двома зарядами q_1 і q_2 , розташованими на віддалі r , визначається за формулою $F = \delta q_1 q_2 / r^2$, де δ — стала (в СІ $\delta = 9 \cdot 10^9$). Якщо раніше вважалося, що начебто заряди створюють навколо себе поле, то тут сенсу набуває зворотнє: поле своєю динамічністю породжує заряд. Це стосується не тільки електрики, але й гравітації: динаміка гравітаційного поля породжує речовину (масу). Можна вважати, що одиниця вимірювання маси випливає з формального ототожнення розмірної величини і безрозмірної одиниці (тут γ — число):

$$[\gamma \text{ м}^3/(\text{кг} \cdot \text{с}^2)] = [6,6732(31) \cdot 10^{-11} \text{ м}^3/(\text{кг} \cdot \text{с}^2)] = [1].$$

Зміна одиниць вимірювання маси й електричного заряду позначається на одиницях вимірювання усіх інших фізичних величин, які є похідними від перших двох (табл. 4.1; там $\gamma = 6,67 \cdot 10^{-11}$, $\beta = 0,775$, $\chi = 8,61 \cdot 10^{-11}$, $\delta = 9 \cdot 10^9$, $\varepsilon = 1/\delta = 1,11 \cdot 10^{-10}$ — числа, безрозмірні величини). Отже, одиницю маси — кілограм (кг — кирилицею чи kg — латинкою), одиницю сили — ньютон (Н чи N), одиницю енергії — джоуль (Дж чи J), одиницю потужності — ват (Вт чи W), одиницю електричного заряду — кулон (Кл чи C), одиницю сили електричного струму — ампер (А), одиницю електричного потенціалу — вольт (В чи V), одиницю електричної ємності — фарад (Ф чи F), одиницю магнетної індукції — тесла (Тл чи T), одиницю потоку магнетної індукції — вебер (Вб чи Wb), одиницю індуктивності — генрі (Гн чи H), одиницю електричного опору — ом (Ом чи Ω), одиницю провідності — сіменс (См чи S) тощо цілком обгрунтовано можна виміряти в степенях одиниці довжини — метра (м чи m) одиниці часу — секунди (с чи s), табл. 4.1 і 4.2.

Покладаючись на ЛТ-тлумачення фізичних величин В. Новіцький видобув вельми оригінальні за змістом результати.

1) Людина, яка нерухомо утримує тягар на певній висоті, без сумніву, витрачає енергію, яку, однак, не можливо облікувати ззовні, не вдаючись до аналізу внутрішніх процесів, що перебігають в людському організмі. Проте, маса породжена динамікою гравітаційного поля і виявляється, що 1 кг тягара утримується нерухомо потужністю 48 Вт . Таку саму потужність, зрештою, розвиває будь-яка нерухома опора-підставка, на яку покладено 1 кг вантажу.

2) Густина енергії гравітаційного поля Землі на рівні її поверхні становить $720 \text{ млн. кДж}/\text{м}^3$. Густина потоку енергії до Землі — $567 \text{ млн. кВт}/\text{м}^2$. Цей потік, перетворюючись всередині планети у речовину, збільшує її радіус на 7 см щорічно, провокуючи серед іншого дрейф континентів.

Таблиця 4.1

T^k	L^{-3}	L^{-2}	L^{-1}	L^0	L^1
T^{-6}					
T^{-5}					
T^{-4}					Зміна густини струму
T^{-3}				Зміна кутового пришвидшення	Густина струму
T^{-2}			Зміна об'ємної густини	Масова густина (речовини) $1 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} = \gamma \frac{\text{m}^0}{\text{s}^2}$. Кутове пришвидшення	Пришвидшення. Напруженість поля $1 \frac{\text{W}}{\text{m}} = \chi \frac{\text{m}}{\text{s}^2}$
T^{-1}		$L^{-2}T^{-1}$	$L^{-1}T^{-1}$	Частота. Кутова швидкість. Магнетна індукція $1 \text{ T} = \chi \frac{\text{m}^0}{\text{s}}$	Швидкість. Провідність $1 \text{ S} = \delta \frac{\text{m}}{\text{s}}$
T^0	$L^{-3}T^0$	$L^{-2}T^0$	Кривина	Безрозмірна константа. (Радіан)	Довжина. Електрична ємність $1 \text{ F} = \delta \text{ m}$. Самоіндукція
T^1	$L^{-3}T^1$	Зміна магнетної проникності	Опір $1 \Omega = \varepsilon \frac{\text{s}}{\text{m}}$	Час. Період	Тривалість віддалі
T^2	$L^{-3}T^2$	Магнетна проникність	Індуктивність $1 \text{ H} = \varepsilon \frac{\text{s}^2}{\text{m}}$	Поверхня (площа) часу	L^1T^{-2}
T^3	$L^{-3}T^3$	$L^{-2}T^3$	$L^{-1}T^3$	Об'єм (обсяг) часу	

Фізичні одиниці в ЛТ-системі

L^2	L^3	L^4	L^5	L^6
	$L^3 T^{-6}$	$L^4 T^{-6}$	Зміна потужності	Швидкість пересилання потужності
Зміна тиску. Питома потужність поля $1 \frac{W}{m^3} = \gamma \frac{m^2}{s^5}$	Поверхнева потужність, густина потоку енергії $1 \frac{W}{m^2} = \gamma \frac{m^3}{s^5}$	Швидкість зміни сили	Потужність $1 W = \gamma \frac{m^5}{s^5}$	Швидкість пересилання енергії
Тиск. Густина енергії поля $1 \frac{J}{m^3} = \gamma \frac{m^2}{s^4}$		Сила $1 N = \gamma \frac{m^4}{s^4}$	Момент сили. Енергія, робота $1 J = \gamma \frac{m^5}{s^4}$	
Напруженість електромагнетного поля $1 \frac{A}{m} = \beta \frac{m^2}{s^3}$	Електричний струм $1 A = \beta \frac{m^3}{s^3}$. Масова витрата	Імпульс $1 \frac{kg \cdot m}{s} = \gamma \frac{m^4}{s^3}$	Момент імпульсу (кількості руху) $1 \frac{kg \cdot m^2}{s} = \gamma \frac{m^5}{s^3}$	
Потенціал $1 V = \chi \frac{m^2}{s^2}$	Гравітаційний заряд (маса) $1 kg = \gamma \frac{m^3}{s^2}$. Кількість магнетизму. Кількість (заряд) електрики $1 C = \beta \frac{m^3}{s^2}$	Магнетний момент	Момент інерції $1 kg \cdot m^2 = \gamma \frac{m^5}{s^2}$	
Потенціал швидкості. Потік магнетної індукції $1 Wb = \chi \frac{m^2}{s}$	Витрата об'ємна			
Площа	Об'єм. Кількість поля. Момент опору перерізу			
$L^2 T^1$				

Таблиця 4.2 Система одиниць вимірювання на основі метра і секунди

	m^{-1}	m^0	m^1	m^2	m^3	m^4	m^5
s^{-5}				Питома потужність поля $\frac{W}{m^3} = \gamma \frac{m^2}{s^5}$	Густина потоку енергії $\frac{W}{m^2} = \gamma \frac{m^3}{s^5}$		Потужність $W = \gamma \frac{m^5}{s^5}$
s^{-4}				Густина енергії поля $\frac{J}{m^3} = \gamma \frac{m^2}{s^4}$		Сила $N = \gamma \frac{m^4}{s^4}$	Енергія $J = \gamma \frac{m^5}{s^4}$
s^{-3}				Напруженість магнетного поля $\frac{A}{m} = \beta \frac{m^2}{s^3}$	Електричний струм $A = \beta \frac{m^3}{s^3}$	Імпульс $\frac{kg \cdot m}{s} = \gamma \frac{m^4}{s^3}$	Момент імпульсу $\frac{kg \cdot m^2}{s} = \gamma \frac{m^5}{s^3}$
s^{-2}		Кутове пришвидження $\frac{1}{s^2}$ Густина речовини $\frac{kg}{m^3} = \gamma \frac{1}{s^2}$	Напруженість поля $\frac{W}{m} = \chi \frac{m}{s^2}$	Потенціал $V = \chi \frac{m^2}{s^2}$	Маса $kg = \gamma \frac{m^3}{s^2}$ Електричний заряд $C = \beta \frac{m^3}{s^2}$		Момент інерції $kg \cdot m^2 = \gamma \frac{m^5}{s^2}$
s^{-1}		Кутова швидкість $\frac{1}{s}$ Магнетна індукція $T = \chi \frac{1}{s}$	Швидкість $\frac{m}{s}$ Провідність $S = \delta \frac{m}{s}$	Потік магнетної індукції $Wb = \chi \frac{m^2}{s}$			
s^0	Кривина $\frac{1}{m}$	Безрозмірна величина, (радіан) $m^0 s^0$	Довжина m Електрична сміність $F = \delta m$	Площа m^2	Об'єм. Кількість (обсяг) поля m^3		
s^1	Опір $\Omega = \varepsilon \frac{s}{m}$						
s^2	Індуктивність $H = \varepsilon \frac{s^2}{m}$						

3) Якщо тіло звільнятиметься від енергії з інтенсивністю, більшою за 48 Вт на кожен кг своєї маси, то воно повинно набути властивість левітування (властивість долати притягання Землі і підніматися угору). Досягнути ефекту левітації можна, зокрема, забезпечуючи обертання тіла навколо вертикальної осі з частотою 365 тис. хв.⁻¹. При цьому, власне, вивільнятиметься питома енергія 48 Вт/кг проти гравітаційного поля. Це, звичайно, вимагатиме підведення певної кількості бортової енергії, щоб уникнути згасання швидкості обертання такого гіроскопа. Трансформувати гравітаційну енергію можна, використовуючи вихорний ефект (покладатися слід на особливий вихор — ртутний чи плазмовий).

Зробімо таке зауваження. Перед міжнародною системою фізичних одиниць (СІ) повсюдно використовувалася Гаусова система, побудована на трьох основних одиницях вимірювання — одиницях довжини, маси, часу. Електричні явища в неї внесені за посередництва закону Кулона. Магнетні ж одиниці впливають з умови, щоб напруженості електричних і магнетних полів мали однакової розмірності. Тому в цій системі одиниць фігурує коефіцієнт, який названо електродинамічною сталою; він має розмірність швидкості, а за фізичною суттю збігається зі швидкістю поширення світла у вакуумі.

Натомість в СІ (поряд з довжиною, масою, часом) довелося ввести четверту (чисто електричну) незалежну величину — силу електричного струму, за одиницю вимірювання якої вибрано ампер. Через це в рівняннях повинні фігурувати дві розмірні сталі: ϵ_0 , μ_0 ($1/\sqrt{\epsilon_0\mu_0} = c$).

Те, що кожна величина може бути визначена в ЛТ-системі, розпалює уяву про те, що речовина, поле та їх поведінка — це своєрідні породження простору-часу. В загальній теорії відносності такі уявлення перш за все зачіпають поняття маси. Дж. Нарлікар, зокрема, виразивши спочатку фізичні величини в ЛМТ-системі (М позначає масу), а потім прийнявши рівною одиниці швидкість світла c та рівною одиниці сталу Планка \hbar , дозволив собі всю сукупність одиниць в ЛМТ-системі визначити через одну з них, наприклад через масу. Зокрема виникла така відповідність між деякими розмірностями:

Величина	ЛМТ-система	М-система (система маси)
Час	T	M ⁻¹
Довжина	L	M ⁻¹
Швидкість	LT ⁻¹	M ⁰
Сила	LMT ⁻²	M ²
Енергія, робота	L ² MT ⁻²	M ¹
Електричний заряд	L ^{3/2} M ^{1/2} T ⁻¹	M ⁰
Магнетна індукція	L ^{-3/2} M ^{1/2}	M ²
Гравітаційна стала	L ³ M ⁻¹ T ⁻²	M ⁻²

Можна піти ще далі: взяти за одиницю маси масу, скажімо, протона і поставити у відповідність всім величинам просто числа. Наприклад:

маса —	1 кг = 5,98 · 10 ²⁶ ,
магнетна індукція —	1 Тл = 7,86 · 10 ⁻²⁰ ,
енергія —	1 Дж = 8,65 · 10 ⁹ ,
гравітаційна стала —	$\gamma = 5,90 \cdot 10^{-39}$.

4.6 Подібність явищ

Теорія подібності дозволяє результати дослідження одиничного (окремого, конкретного) явища перенести (поширити, узагальнити) на групу (нескінченну множину) явищ, якщо всі вони відповідають певним умовам. Це досягається поданням результатів окремого досліду не у формі залежності між конкретними величинами, вимірюваними в процесі експериментування, а у формі залежності між так званими *критеріями подібності* — безрозмірними комбінаціями вимірюваних величин. Критерії подібності знаходяться з диференціальних рівнянь (теоретичного змісту) та умов визначеності (окресленості) за певними правилами. До речі, метод моделювання — це різновид методу подібності.

Вірним є таке твердження: два *явища подібні*, якщо вони описуються однією і тією самою системою диференціальних рівнянь і мають подібні умови окресленості.

Умови окресленості повинні містити в собі всі ознаки конкретного явища. Ці умови ніяк не стосуються загального механізму явища, який є спільним для всіх явищ певного класу, а навпаки, вирізняють конкретне явище з даного класу. *Конкретне явище* окреслюють такі основні *ознаки*:

- 1) геометричні властивості системи, зумовлені її розмірами та формою;
- 2) фізичні властивості, окреслені, наприклад, так званими фізичними коефіцієнтами (коефіцієнтами теплоємності, теплопровідності, електропровідності, стискуваності, в'язкості тощо);
- 3) оскільки явище існує в часі, то завжди виникає підстава назвати якусь мить початковою і окреслити так звані часові (початкові) умови, які вичерпно визначають стан системи в цю мить;
- 4) досліджувана система якимось взаємодіє (або не взаємодіє) з довкіллям, а тому виникає потреба окреслити умови на краю системи — так звані крайові умови.

Подібність умов визначеності (окресленості) досягається множенням кожної величини, що входить в ці умови, на певний множник k (коефіцієнт перетворення) — це так зване подібне перетворення величин (всі геометричні величини множаться на деякий один і той самий коефіцієнт k_l , всі маси — на свій коефіцієнт k_m , всі індуктивності — на k_L і так далі). На багато в чому довільний вибір коефіцієнтів перетворення, однак, накладається вимога: необхідно, щоб для подібних явищ критерії, укладені з величин, що входять в умови однозначності, мали однакові значення (такі критерії називають визначальними, а всі інші — невизначальними, побічними).

Критерії подібності, як зазначалося представляють собою безрозмірні степеневі комплекси. Ця обставина підпорядковує метод розмірностей методології теорії подібності.

Зазначимо, що безрозмірні степеневі комплекси виникають і у зв'язку з необхідністю оперувати показниковими, логарифмічними, тригонометричними тощо функціями, аргументами яких повинні бути числа і безрозмірні величини. Зокрема, сенс мають $\exp(w/kT)$ (w — енергія молекул, k — стала Больцмана, T — абсолютна температура), $\ln(p/p_0)$ (p і p_0 — поточний і фіксований тиски), $\sin(2\pi t/T)$ (t — поточний час, T — період процесу) тощо.

Проект автомобіля, літака чи судна починається з малюнків конструктора-художника (стиліста) відповідно до задуму конструктора-інженера з метою досягнути стилістичні принципи формотворення і окреслити загальні пропорції. На підставі художнього проекту виконуються більш детальні креслення і робляться відповідні розрахунки. Але найдовершеніші обчислення не дають змоги завбачити усе, адже нова конструкція повинна бути наділена і новими властивостями (на те вона і нова). Можна відразу побудувати автомобіль, літак чи судно за виготовленими кресленнями і все те, що розрахунками не вдалося передбачити, стане можливим пізнати в процесі випробування. Але випробування нового — це перш за все небезпечна акція, до того випробування вичерпують надмірно великі інтелектуальні і матеріальні ресурси, перш ніж конструкція буде доведена до серійного виробництва. Тому для проведення, скажімо, аеро- чи гідродинамічних випробувань спочатку створюють натурну модель, подібну за визначальними ознаками до проєктованого виробу, і власне її випробовують в аеродинамічній трубі чи в гідродинамічному басейні.

Але за яких умов натурна модель не стане лише іграшкою (звичайною копією, хай навіть ретельно масштабованою), а правдиво (адекватно за ознаками подібності) відбиватиме в собі обтічність оригіналу повітрям (водою)? На основі вчення про розмірність можна дати загальну відповідь на поставлене питання: істинна динамічна подібність між реальним об'єктом і натурною моделлю простежуватиметься в тому разі, коли відношення всіх визначальних величин, що входять в рівняння руху газу (рідини), будуть однаковими для природи і моделі. Що ж це за визначальні величини?

Оскільки модель геометрично подібна до природи, то всі її розміри окреслені, по суті, деяким одним-єдиним розміром (всі розміри моделі визначаються за розмірами природи через вибраний коефіцієнт перетворення, подібності). Тобто всі геометричні порівняння доречно провадити за якимсь одним вибраним (характерним) розміром d .

Тут варто вдатися до застереження.

Класичній механіці, майже як геометрії, властива масштабна (мірильна) інваріантність. Тобто з одночасною і довільною зміною всіх просторових мірил як закони руху, так і геометричні відношення залишаються незмінними: центральне зіткнення великих куль нічим принциповим не відрізняється від центрального зіткнення малих куль, так само, як, наприклад, властивості медіан трикутника, теорема Піфагора ніяк не залежать від масштабованого зображення трикутника.

Але якщо надмірно малою зробити натурну модель судна, то виявиться, що ніякими засобами не вдасться забезпечити адекватність модельного і натурального явищ. Пояснення просте: структура хвиль в рідині залежить від сил поверхневого натягу, а сили поверхневого натягу зумовлені силами міжмолекулярної взаємодії, а в міжмолекулярній взаємодії не останню роль відіграють квантові закони. Принципово можна зробити мініатюрну модель верстата для механічної обробки металу, можна підлагодити подібні режими її роботи. Але на заводі повної подібності стане невідвладна „мірильної інваріантності” полікристалічна структура матеріалу надмірно мініатюрних робочого інструменту і оброблюваної деталі. Отже існує певна межа масштабування.

Відносний рух газу (рідини) і об'єкту характеризує швидкість v . Часто відносно, щоб при моделюванні взаємодії об'єкта з середовищем, сама модель була нерухомою, а середовище (газ, рідина) на неї набігало, натікало. Всі відносні швидкості від цього не зміняться, а тільки вони важливі для вияву динамічних властивостей. Достатньо оперувати однією характерною швидкістю — швидкістю натікання потоку (в модельній ситуації) або швидкістю самого об'єкта (в натурі); з механічної точки зору не істотно, що саме в даному разі вибрати.

Знову застереження...

Класична механіка „наполягає” на вірності принципу відносності. Але ще П. Дюбуа віднайшов (парадокс Дюбуа), що сила опору, яка діє з боку течії води на нерухоме в трубі тіло, в певному діапазоні значень числа Рейнольдса Re менша за силу, яка діє на тіло, що рухається з тією самою швидкістю в трубі з нерухомою водою. Потік в дослідному басейні чи в аеродинамічній трубі завжди менш впорядкований, ніж в „незбуреному” морі чи атмосфері, а тому перехід до турбулентного режиму настає тут за передкритичних значень Re (слід за тілом в обмеженому середовищному просторі є завуженим, а опір середовища — меншим). Інакше кажучи, в обмеженій за розмірами модельній трубі існують більш сприятливі умови для виникнення неоднорідностей і асиметричностей, що провокують турбулентний лад у плинному середовищі за менших значень Re , аніж у докільлі, яке можна вважати необмеженим за розмірами. З іншого боку, парадокс Дюбуа в певній мірі засвідчує, що у формуванні гідродинамічної взаємодії бере участь усе докільля, яким би неосязним за розмірами воно не було. Тому процеси моделювання, аналізу, синтезу процесів гідродинамічної взаємодії важко інформаційно забезпечувати, спираючись на еталонні тести, досліді, експерименти (експериментальні факти і правдоподібні теоретичні міркування важко накопичувати, переносити на інші об'єкти, узагальнювати). Можна припустити, наприклад, що гідродинамічний трансформатор в трансмісії автомобіля, що працює за умов цілком природних інтенсивних трясок і вібрацій, може виявити кращі енергоперетворювальні властивості, аніж в умовах стендових випробувань. Цей аспект подібності явищ в природі і в модельних умовах залишається проблемою і досі.

Крім швидкості руху, плинне середовище характеризується густиною ρ . Рідини і гази розрізняються ще й за в'язкістю: вода текучіша за рослинну олію або мастильну оливу, олія чи олива плинніша за мед тощо. Інакше кажучи, особливості руху плинного середовища залежать від такої його характеристики, як коефіцієнт в'язкості η .

Ще в XIX столітті Пуазейль експериментально встановив, що швидкість, з якою рідина протікає через вузький капіляр, прямо пропорційна до різниці тисків Δp на кінцях капіляра і квадрата його радіуса r^2 та обернено пропорційна до довжини капіляра l і коефіцієнта в'язкості μ . Відповідно до цього формула розмірностей має вигляд $[v] = [\Delta p r^2 / (\mu l)]$. Звідси розмірність μ :

$$[\mu] = \left[\frac{\Delta p r^2}{v l} \right].$$

Але добуток Δpr^2 має розмірність сили (тиск — це сила, що припадає на одиницю площі), так що

$$[\mu] = \left[\frac{mlt}{t^2ll} \right] = \left[\frac{m}{tl} \right] = \frac{M}{LT}.$$

Отже, рівномірний рух об'єкта в плинному середовищі визначають чотири величини — d , v , ρ , μ . За даної форми обтічних тіл картини течій повністю подібні, якщо безрозмірні відношення розмірних величин однакові. Але виявляється, що з чотирьох перелічених розмірних величин можна побудувати одну безрозмірну комбінацію

$$Re = \frac{dvp}{\mu},$$

однаковість якої для різних течій також гарантуватиме повну їх подібність. Вона називається *числом Рейнольдса* (до числа Рейнольдса можна дійти методом розмірностей, див. далі).

Отже дві течії, яким властиві однакові числа Re , у всьому подібні, але поти, поки не виникне потреба врахувати стисливість середовища (така потреба стає нагальною за швидкостей, близьких до швидкості звуку; задовольняючи її, в рівняння руху доведеться ввести зайву сталу). Якщо з величин, що характеризують течію, можна побудувати декілька безрозмірних відношень, то динамічна подібність досягається тільки за рівності всіх цих безрозмірних відношень. Лише в такому разі два явища можна вважати подібними і за заданими характеристиками одного з них стане можливим отримати характеристики іншого — простим перерахунком, подібно до того, як здійснюється перехід від однієї системи одиниць вимірювання до іншої.

Якщо аеродинамічна, наприклад, модель в n разів менша за натуру, то її необхідно обдувати в аеродинамічній трубці з швидкістю, в n разів більшою за швидкість об'єкту в реальних умовах, або замість повітря доведеться взяти

газ, для якого відношення $\frac{\rho}{\mu}$ в n разів більше за таке відношення для повітря,

або ж доведеться змінити і швидкість, і газ, але так, щоб не змінилося значення Re . Власне за таких умов можна, зокрема, вимірювати підймальну силу або опір повітря для моделі літака, а потім перерахувати їх для натурі. Так само визначаються і сили, що діють на окремі точки літака; вони є дуже цінною інформацією при проведенні розрахунків елементів літака на міцність.

Комбінаційну величину з розмірністю сили можна побудувати з величин d , v , ρ , μ двома способами:

$$\text{або } F_{\rho} = \rho v^2 d^2, \text{ або } F_{\mu} = d\mu v.$$

Якому з них доречно віддати перевагу? Виявляється, однак, що

$$\frac{F_p}{F_\mu} = \frac{d\nu\rho}{\eta} = \frac{d\nu}{\nu} = \text{Re}$$

($\nu = \frac{\rho}{\mu}$ — так звана кінематична в'язкість; для повітря, наприклад, за звичайних умов $\nu \sim 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$).

Отже, якщо в модельному і натурному явищах числа Рейнольдса однакові, обидва вирази для оцінки сили цілком рівноправні. То ж сила, що діє на модель, у стільки разів відрізняється від сили, що діє на натуру, у скільки разів відрізняються для моделі і для натурі добуток $\rho\nu^2 d^2$ (чи $d\mu\nu$).

Підкреслимо, що силу $F_p = \rho\nu^2 d^2$ можна пов'язувати з рухом великих тіл. Вона зумовлена інертністю середовища (в формулу входить його густина). Натомість, силу в'язкого опору (так звану силу Стокса) $F_\mu = d\mu\nu$ доречно пов'язувати з рухом очевидно малих тіл (наприклад, з падінням краплі туману в повітрі).

Число Рейнольдса можна подати також як відношення двох характерних часів — так званого в'язкісного $\tau_v = d^2/\nu$ і динамічного (інерційного) $\tau_i = d/\nu$:

$$\text{Re} = \frac{d^2/\nu}{d/\nu} = \frac{\tau_v}{\tau_i}.$$

Величини τ_v , τ_i є оцінками часу, за який тіло набуде сталої швидкості за дії відповідної (в'язкісної чи інерційної) сили.

Розглянемо, наприклад, падіння кульки радіусом r у суцільному середовищі.

Відповідно до закону Архімеда на тіло, що перебуває в суцільному середовищі (повітрі чи рідині), діє виштовхувальна сила, яка дорівнює вазі частини середовища, яку можна розмістити в об'ємі тіла. Виглядає так, ніби пришвидшення тяжіння змінюється в $\rho_t - \rho_s / \rho_t$, де ρ — густина (t позначає тіло, а s — середовище). Швидкість усталеного руху кульки можна знайти, прирівнюючи „ефективну” (з врахуванням закону Архімеда) рушійну силу ваги mg' ($m = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho_t$, $g' = \frac{\rho_t - \rho_s}{\rho_t}$) до сили опору F_μ чи F_i .

Отже, якщо число Рейнольдса мале ($\text{Re} \leq 1$), то

$$mg' \sim \mu\nu r \sim \nu\rho_s \nu r,$$

звідки

$$\nu \sim g' \tau_v \frac{\rho_t}{\rho_s}.$$

Для великих значень числа Рейнольдса ($Re \gg 1$)

$$mg' \sim \rho_s v^2 r^2,$$

звідки

$$v \sim g' \frac{r}{v} \frac{\rho_t}{\rho_s} = g' \tau_i \frac{\rho_t}{\rho_s}.$$

Далі розглянемо потік в'язкої рідини густиною ρ у трубі радіусом r і довжиною l за дії різниці тисків на її кінцях Δp . На одиницю об'єму діє сила $\Delta p/l$, а пришвидшення рідини становитиме

$$w = \frac{\Delta p}{\rho l}.$$

То ж середня за перерізом труби швидкість рідини за малих чисел Рейнольдса ($Re \leq 1$) визначатиметься як

$$v_{\text{ser}} \sim a \tau_v \sim \frac{\Delta p}{\rho l} \frac{r^2}{v}$$

(для капілярних труб подібний результат виснувано Пуазейлем; він відрізняється від шойно отриманого коефіцієнтом порядку 1). У разі $Re \gg 1$

$$v \sim w \tau_i \sim \frac{\Delta p}{\rho l} \frac{r}{v},$$

звідки випливає, опір пропорційний квадрату швидкості, а середня швидкість потоку визначається як

$$v_{\text{ser}} \sim \sqrt{\frac{\Delta p}{\rho l}} r.$$

Остання залежність вельми точно відповідає експериментальним даним.

Витрата маси рідини через трубу при заданому напорі $\Delta p/l$ у разі в'язкого режиму її руху визначатиметься за формулою

$$Q = \rho \pi r^2 v_{\text{ser}} \sim \frac{\Delta p}{l} r^4,$$

а у разі динамічного (нелінійного) режиму — за формулою

$$Q = \rho \pi r^2 v_{\text{ser}} \sim \sqrt{\frac{\Delta p}{l}} r^{5/2}.$$

Таким чином, при зростанні напору і радіуса труби ефективність трубопроводного транспортування в другому випадку зростає помітно повільніше, ніж у першому випадку.

Визначальними в гідравліці пересічно вважають такі величини: геометричні параметри твердих тіл, що формують (обмежують) потік, — характерна довжина l_0 за напрямом руху рідини, характерні розміри живого перерізу l_1 та l_2 , характерна висота Δ виступів шорсткості поверхонь, що обмежують потік, та характерний поздовжній розмір l_Δ цих виступів; фізичні параметри рідини — густина ρ , динамічна в'язкість μ , коефіцієнт поверхневого натягу σ , модуль пружності E ; середньоквадратичний вимірник пульсацій σ_u , що характеризує турбулентність потоку; швидкість руху рідини v ; перепад тиску Δp ; час t ; пришвидшення вільного падіння g . За параметри з незалежними розмірностями беруть пересічно який-небудь характерний лінійний розмір l ($[l] = L$), швидкість руху v ($[v] = LT^{-1}$) та густину ρ ($[\rho] = ML^{-3}$) рідини. Розмірність будь-якої іншої з перелічених раніше величин може бути визначена через розмірності основних величин.

Якщо будь-яку з розмірних величин, що не входить в склад параметрів з незалежними розмірностями, позначити через N_i , то безрозмірний комплекс, який характеризує вплив даної розмірної величини N_i на рух рідини (π -член) визначатиметься як

$$\pi_i = \frac{[l_1]^x [v]^y [\rho]^z}{[N_i]} = L^0 M^0 T^0. \quad (4.8)$$

Можна, звісно, використати й π -члени у вигляді $\pi_i^* = \pi_i^{-1}$.

В загальному вигляді взаємозв'язок між переліченими величинами має вигляд

$$f(l_0, l_1, l_2, \Delta, l_\Delta, \Delta p, v, \rho, \mu, g, \sigma, E, \sigma_u, t) = 0. \quad (4.9)$$

Тут фігурує $N = 14$ розмірних величин. Через те, що кількість величин з незалежними розмірностями становить $K = 3$, то повинно існувати $N - K = 11$ безрозмірних комплексів (π -членів).

Нехай йдеться про співвідношення (4.8) стосовно перепаду тиску Δp .

Маємо

$$\pi_{\Delta p} = \frac{[l_1]^x [v]^y [\rho]^z}{[\Delta p]} = L^0 M^0 T^0$$

або

$$L^x \left(\frac{L}{T}\right)^y \left(\frac{M}{L^3}\right)^z \left(\frac{M}{T^2 L}\right)^{-1} = L^0 M^0 T^0,$$

звідки

$$x + y - 3z + 1 = 0, \quad z - 1 = 0, \quad -y + 2 = 0;$$

$$x = 0, \quad y = 2, \quad z = 1.$$

Отже,

$$\pi_{\Delta p} = \frac{\rho v^2}{\Delta p} \text{ або } \pi'_{\Delta p} = \frac{\Delta p}{\rho v^2} = \text{Eu}.$$

Безрозмірний комплекс

$$\text{Eu} = \frac{\Delta p}{\rho v^2}$$

називається числом Ойлера.

Для динамічної в'язкості μ

$$\pi_{\mu} = \frac{[l_1]^x [v]^y [\rho]^z}{[\mu]} = L^0 M^0 T^0,$$

звідки

$$L^x \left(\frac{L}{T}\right)^y \left(\frac{M}{L^3}\right)^z \left(\frac{M}{LT}\right)^{-1} = L^0 M^0 T^0.$$

Порівнюючи показники степеня при однойменних розмірностях у правій та лівій частинах, отримуємо:

$$x + y - 3z + 1 = 0, \quad -y + 1 = 0, \quad z - 1 = 0.$$

Тоді $x = 1$, $y = 1$, $z = 1$, і

$$\pi_{\mu} = \frac{l_1 v \rho}{\mu} = \frac{l_1 v}{\nu} = \text{Re}$$

— число Рейнольдса, про яке вже йшлося ($\frac{\mu}{\rho} = \nu$ — кінематична в'язкість).

Для розмірної величини Δ отримуємо:

$$\pi_{\Delta} = \frac{[l_1]^x [v]^y [\rho]^z}{[\Delta]} = L^0 M^0 T^0, \quad L^x \left(\frac{L}{T}\right)^y \left(\frac{M}{L^3}\right)^z (L)^{-1} = L^0 M^0 T^0,$$

$$x + y - 3z - 1 = 0, \quad z = 0, \quad -y = 0,$$

звідки та $x = 1$, $y = 0$, $z = 0$.

Таким чином, π -член, який відображає вплив висоти виступів шорсткості, постає як вираз

$$\pi_{\Delta} = \frac{l_1}{\Delta} \text{ або } \pi'_{\Delta} = \frac{\Delta}{l_1}.$$

Отже, на рух рідини впливає не абсолютне значення висоти виступів шорсткості, а безрозмірна величина — відносна шорсткість Δ/l_1 . Тут l_1 — лінійна

величина, яка характеризує живий переріз русла чи труби. Це може бути діаметр d або радіус труби r_0 , гідравлічний радіус R , глибина безнапірного потоку h . Величина l_1/Δ , обернена до відносної шорсткості, називається відносною гладкістю.

Визначимо π -член, що відображає вплив сили тяжіння, який простежується в (4.9) через прискорення g :

$$\pi_g = \frac{[l_1]^x [v]^y [\rho]^z}{[g]} = L^0 M^0 T^0, \quad L^x \left(\frac{L}{T}\right)^y \left(\frac{M}{L^3}\right)^z \left(\frac{L}{T}\right)^{-1} = L^0 M^0 T^0,$$

$$x + y - 3z - 1 = 0, \quad z = 0, \quad -y + 2 = 0.$$

Звідси $x = -1$, $y = 2$, $z = 0$ і

$$\pi_g = \frac{v^2}{gl_1} = Fr.$$

Безрозмірний комплекс Fr називається *числом Фруда*. В літературі часто подають число Фруда ще й за формою

$$Fr = \sqrt{\pi_g} = \frac{v}{\sqrt{gl_1}}.$$

Проводячи аналіз розмірностей і для інших величин, що входять в рівняння (4.9), знайдемо ще такі π -члени:

$$\pi_{l_2} = \frac{l_2}{l_1}, \quad \pi_{l_\Delta} = \frac{l_1}{l_\Delta}, \quad \pi_\sigma = \frac{v^2 l_1 \rho}{\sigma}, \quad \pi_E = \frac{v^2 \rho}{E}, \quad \pi_{\sigma_u} = \frac{\sigma_u}{v}, \quad \pi_t = \frac{l_1}{vt}.$$

Багато з цих безрозмірних комплексів мають спеціальні назви: $We = \frac{v^2 l_1 \rho}{\sigma}$

— *число Вебера*, яке враховує явище поверхневого натягу; $Ca = \frac{v^2 \rho}{E}$ — *число Коші*,

яке враховує пружність рідини; $\pi_{\sigma_u} = \frac{\sigma_u}{v}$ — *число Кармана*, яке вра-

ховує турбулентність; $Sh = \frac{l_1}{vt}$ — *число Струхаля*, яке враховує час (при неусталеному русі). Зазначимо, що число Коші представляє собою відношення швидкості потоку рідини до швидкості звуку у даній рідині і відіграє особливу роль у тому разі, коли швидкість v , зіставима зі швидкістю звуку.

Вираз (4.9) тепер можна подати через знайдені π -члени — у вигляді рівності

$$f_1 \left(\frac{l}{l_1}, \frac{l_2}{l_1}, \frac{\Delta}{l_1}, \frac{l_\Delta}{l_1}, Eu, Re, Fr, We, Ca, Ka, Sh \right) = 0,$$

яка пов'язує $N - K = 11$ безрозмірних комплексів.

Іноді в гідравлічних дослідженнях та розрахунках застосовують не тільки

згадані тут π -члени, але й їх комбінації, наприклад $Ga = \frac{Fr}{Re^2} = \frac{v^2}{gl^3}$ — *число*

Галілея — є комбінацією чисел Фруда та Рейнольдса.

Зауважимо, що число Рейнольдса (про це вже йшлося) характеризує відношення сили інерції до сили в'язкості, число Фруда — відношення сили інерції до сили тяжіння, *число Ойлера* — відношення сили тиску до сили інерції.

4.7 Подібність і аналогії в теорії гідродинамічних машин

Аеро- чи гідродинамічний взаємовплив можна спостерігати в найрізноманітніших проявах, починаючи від ефекту взаємодії вентиляторів (рис. 4.5, *a*), кінчаючи ефектом гвинтового рушія, застосовуваного на судах (рис. 4.5, *б*). Спільним для наведених на рис. 4.5 прикладів є те, що за посередника у взаємодії (за робоче тіло) править у певному сенсі необмежене за обсягом довкілля (в першому випадку — повітря, яке через малу густину можна вважати низькопотенційним носієм кінетичної енергії, а в другому — вода, яку є підстави віднести до високопотенційних носіїв кінетичної енергії). Натомість в гідродинамічному трансформаторі, рис. 4.6, енергоперетворення здійснюється за посередництва рідкого робочого тіла, кількість якого ніколи суттєво не перевищує об'єму міжлопатевих каналів. *Найпростіший гідродинамічний трансформатор* складають насос Н, турбіна Т, реактор Р (рис. 4.7). Усуваючи реактор Р, трансформатор можна перетворити у корисну за властивостями муфту, принцип дії якої подібний до взаємодії двох вентиляторів. Натомість, перетворення трансформатора в у гідродинамічну машину з однією лопатевою системою, якою є гвинтовий рушій, губить сенс.

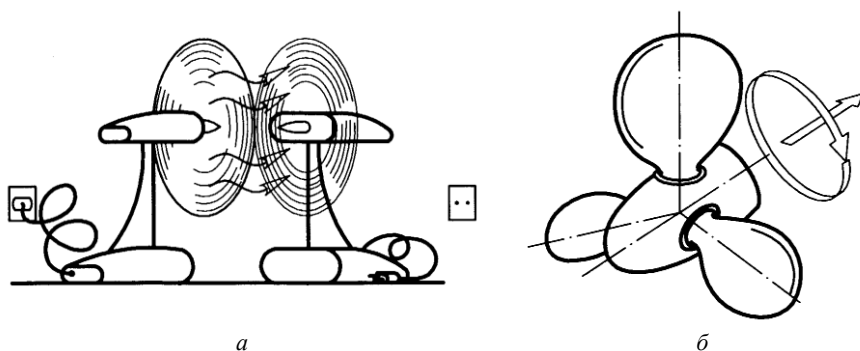


Рисунок 4.5 Схеми, що відображають технічні засоби гідродинамічного перетворення енергії: аеродинамічне пересилання обертового руху (*a*) і гідродинамічний гвинтовий рушій, що покликаний перетворювати обертовий рух у поступний (*б*).

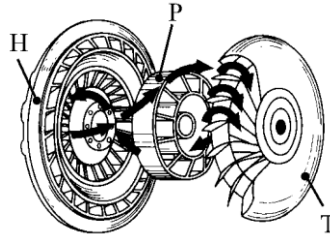


Рисунок 4.6 Схема, що відображає конструкцію найпростішого гідродинамічного трансформатора.

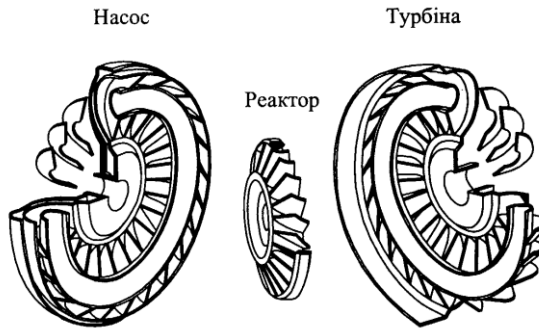


Рисунок 4.7 Робочі колеса найпростішого гідродинамічного трансформатора.

Можна провести примітивну паралель між зубчатим зачепленням і взаємодією двох лопатевих коліс в гідропередачі (в гідромуфті, рис. 4.8). Якщо в зубчатому зачепленні зусилля пересилається (так би мовити) з шестерні на шестерню вздовж лінії зачеплення $n-n$ (рис. 4.8, *a*; P — полюс зачеплення) завдяки безпосередній взаємодії зубців, то „зачеплення” лопатей в гідромуфті (рис. 4.8, *б*) здійснюється за посередництва робочої рідини, і до того ж розосереджено по колу.

Пасову передачу (рис. 4.9, *a*) вже можна розглядати як механізм, який працює за принципом пересилання гнучкого (робочого) тіла з одного шківа на інший (за інваріант, визначальний параметр тут є сенс вважати довжину „робочого” тіла). Подібною до неї є передача, яка складається з двох пластинчатих гідравлічних машин (рис. 4.9, *б*). За робоче тіло в даному разі править рідина, а за інваріант — об'єм.

В лопатевій гідравлічній передачі визначальною є енергія руху. Насосне колесо (насос) надає рідині певну кількість енергії руху (рідина майже не стискувана), а турбінне (турбіна) відбирає деяку її частину, рис. 4.10. В муфті рідина з турбіни знову потрапляє в насос, а от в трансформаторі вона, перш ніж потрапити в насос, наражається на реактор. Нерухомий реактор в ідеалі не впливає на енергію рідини, але змінює кінетичні параметри потоку (на вході в насос вони стають іншими, ніж на виході з турбіни).

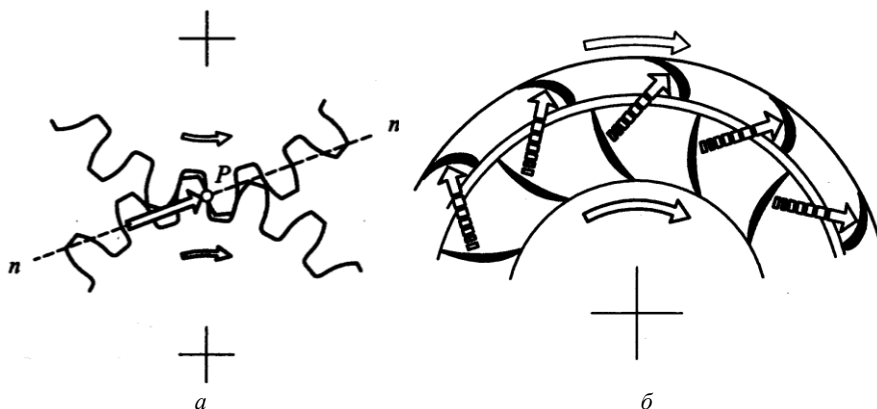


Рисунок 4.8 Схеми зачеплення зубчатих (а) і „зачеплення” лопатевих (б) коліс.

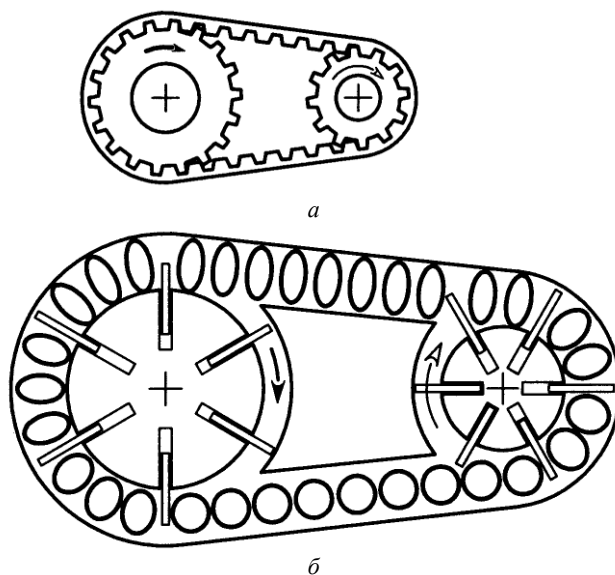


Рисунок 4.9 Схеми пасової (а) та об'ємної гідравлічної (б) передач.

В основу роботи гідродинамічного трансформатора покладено вельми прості фізичні принципи.

На рис. 4.11 зображено схеми силової дії струменя, що витікає з насадки, на тверді нерухомі косу пласку перешкоду (а), ортогональну пласку перешкоду (б) та чашу (в). Якщо вісь струменя є вісю симетрії косої перешкоди (рис. 4.11, а), то на цю перешкоду з боку струменя діятиме сила

$$F = \rho Qv(1 - \cos \alpha),$$

де ρ — густина рідини, Q — витрата рідини за одиницю часу, v — швид-

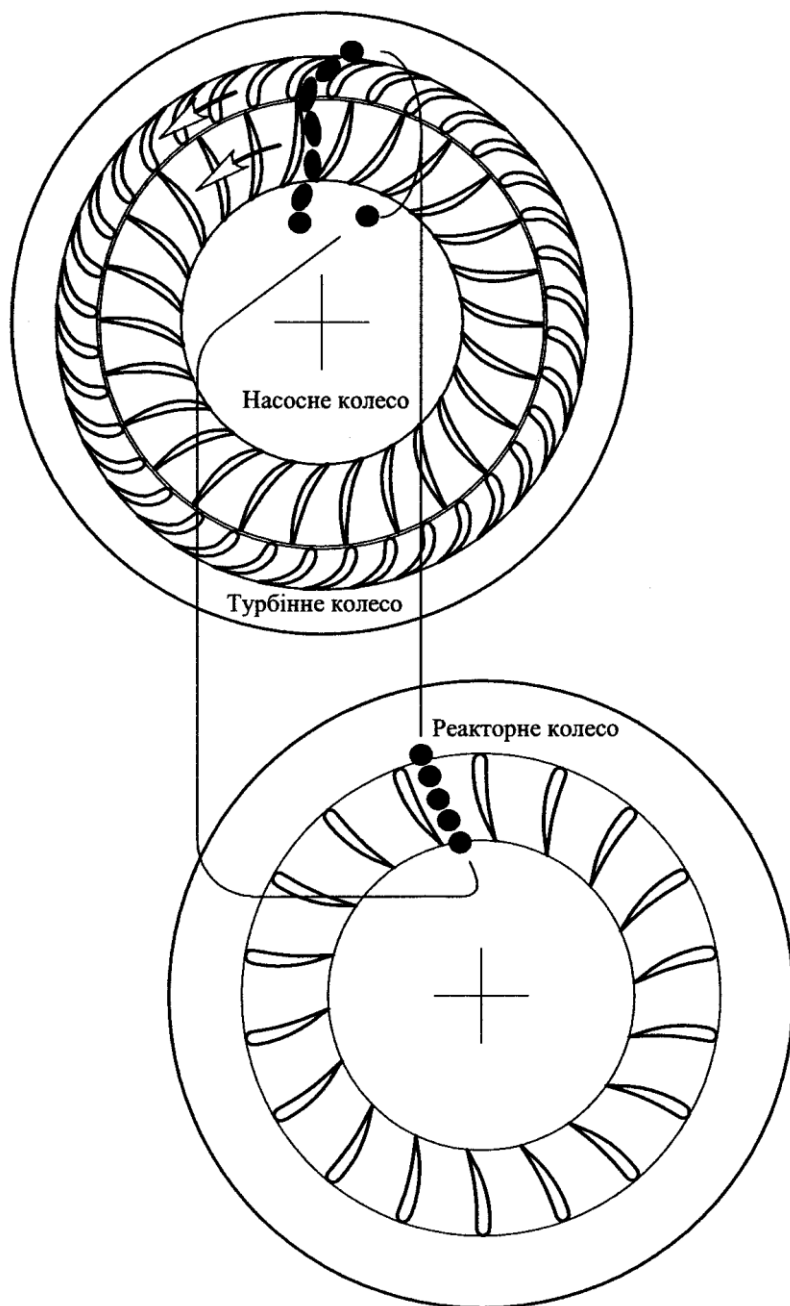


Рисунок 4.10 Схема пересилання рідини від насоса до турбіни.

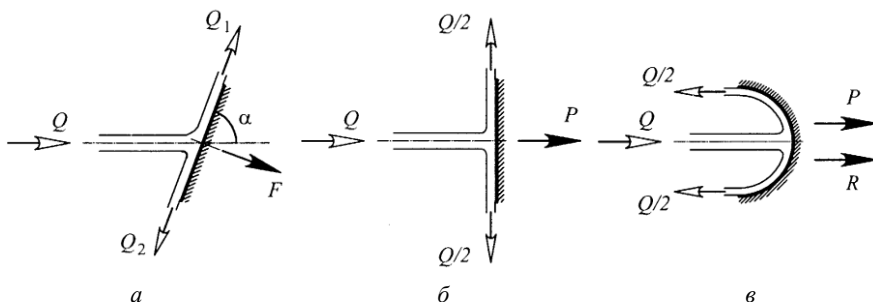


Рисунок 4.11 Взаємодія струменя рідини з нерухомою перешкодою.

кість набігання струменя, α — кут між площиною перешкоди та напрямом руху струменя. Якщо струмінь набігає нормально (ортогонально, рис. 4.11, б), то $\alpha = \pi/2$ і на перешкоду діятиме сила

$$F = P = \rho Qv$$

(фактичне значення сили становить 92...95 % від формульного теоретичного; якщо перешкода рухатиметься зі швидкістю u , то звідси, $F = P = \rho Q(v-u)$, де $u > 0$, коли рух перешкоди здійснюється у напрямі руху струменя, і $u < 0$ в протилежному разі). Той самий струмінь на чашу діятиме вже з силою

$$F = 2\rho Qv.$$

Тут можна розрізнити активну $P = \rho Qv$ і реактивну $R = P = \rho Qv$ складові сили F . Додаткова реактивна складова сили зумовлена зміною напрямку руху рідини на протилежний.

В гідродинамічному трансформаторі кожна лопать Л турбіни Т є, по суті, рухомою перешкодою на шляху потоку рідини, рис. 4.12. Якщо лопать плоска (рис. 4.12, а), то струмінь з насадка Нс діятиме на неї тільки активно з силою P , яка створить відповідний обертовий момент T на турбіні. Чашоподібна ж лопать сприйматиме як активний P , так і реактивний R силові чинники, створюючи, звичайно, більший обертовий момент. Струмінь, що полишає чашоподібну лопать, можна знову скерувати на лопать за допомогою нерухомого напрямного пристрою НП (рис. 4.12, б). В такому разі виникнуть додаткові активний P_1 і реактивний R_1 силові чинники, і обертовий момент зросте ще більше. Тут простежується майже повна аналогія з явищами в гідротрансформаторі: насадок, зокрема, править за аналог лопатевої системи насоса; напрямний пристрій відіграє роль реактора. Наявність реактора суттєво позначається на потоках рідини в трансформаторі, що унаочнюють наведені на рис. 4.13 схеми.

При аналізі режимів роботи гідротрансформатора розрізняють внутрішні та зовнішні параметри. До внутрішніх параметрів в першу чергу відносять витрату рідини в колі циркуляції і напір. Відповідно до принципу нерозривності витрата рідини Q в кожному мить є однаковою для всіх коліс трансформатора.

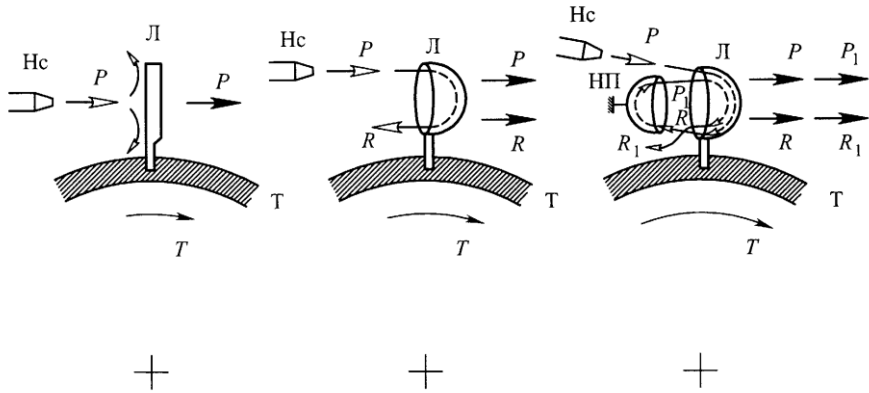


Рисунок 4.12 Схема гідродинамічного пересилання енергії.

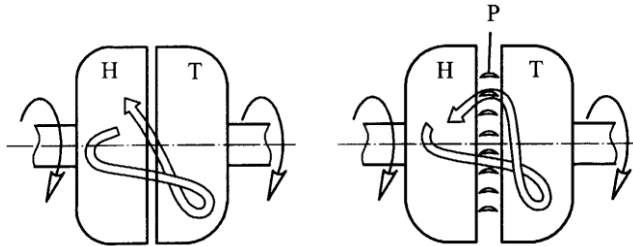


Рисунок 4.13 Схеми формування потоку рідини в гідравлічній машині за відсутності (а) та наявності (б) реактора (гідротрансформатор без реактора — це гідромуфта).

Напором (гідравлічним) називають величину

$$H = \frac{p_2 - p_1}{\rho g}$$

(p_1 і p_2 — тиски на вході і виході робочого колеса, ρ — густина рідини, g — прискорення вільного падіння) — різницю між питомими енергіями на виході і вході колеса.

Основними зовнішніми параметрами, що характеризують роботу гідродинамічного (гідрокінетичного) трансформатора є частота обертання n_t чи кутова швидкість ($\omega_t = \frac{\pi n_t}{30}$) турбінного колеса, частота обертання n_p чи кутова швидкість ($\omega_p = \frac{\pi n_p}{30}$) насосного колеса, обертовий момент на насосі

$$T_p = \lambda \rho D^5 \omega_p^2$$

(λ — так званий коефіцієнт первинного моменту, D — характерний, напри-

клад найбільший, діаметр трансформатора) і відповідна потужність

$$P_p = P_p \omega_p = \lambda \rho D^5 \omega_p^3,$$

обертовий момент на турбіні

$$T_t = \mu \rho D^5 \omega_t^2$$

(λ — так званий коефіцієнт вторинного моменту) і відповідна потужність

$$P_t = P_t \omega_t = \mu \rho D^5 \omega_t^3,$$

коефіцієнт корисної дії (ККД) трансформатора

$$\eta = \frac{P_t}{P_p} = \frac{P_t \omega_t}{P_p \omega_p}.$$

За деякої фіксованої швидкості обертання насосного колеса ($\omega_p = \text{const}$) значення величин T_p , T_t , η однозначно залежать від значення величини ω_t . Залежності $T_p = T_p(\omega_t)$, $T_t = T_t(\omega_t)$ та $\eta = \eta(\omega_t)$ разом складають швидкісну характеристику трансформатора, рис. 4.14 (T_s — момент сили на реакторному колесі; очевидно, що завжди справджується співвідношення $T_p + T_t + T_s = 0$, в якому беруться до уваги й напрями дії моментів T_p , T_t , T_s).

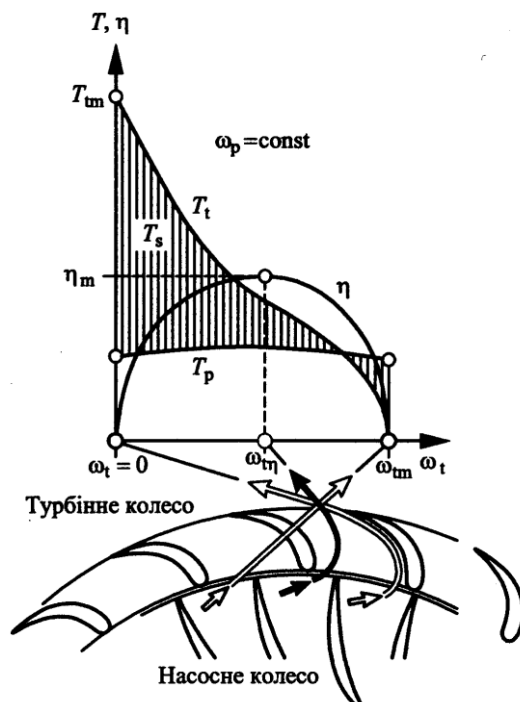


Рисунок 4.14 Швидкісна характеристика гідродинамічного трансформатора.

Множину швидкісних характеристик (відповідних, наприклад, швидкостям $\omega_p = \omega_{pm}; 0,8\omega_{pm}; 0,4\omega_{pm}$, рис. 4.15; ω_{pm} — деяка максимальна швидкість обертання насоса), виявляється, можна згорнути в одну. В зведеній характеристиці, рис. 4.16, фігурують такі відносні і безрозмірні величини:

передатне відношення (коефіцієнт кінематичної трансформації)

$$u = \frac{n_t}{n_p} = \frac{\omega_t}{\omega_p}, \quad (4.10)$$

коефіцієнт первинного моменту

$$\lambda = \frac{T_p}{\rho D^5 \omega_p^2}, \quad (4.11)$$

коефіцієнт (силової) трансформації

$$\kappa = \frac{T_t}{T_p} = \frac{\mu \rho D^5 \omega_t^2}{\lambda \rho D^5 \omega_p^2} = \frac{\mu}{\lambda} u^2, \quad (4.12)$$

коефіцієнт корисної дії

$$\eta = \frac{P_t}{P_p} = \frac{T_t \omega_t}{T_p \omega_p} = \kappa u \quad \text{або} \quad \eta = \frac{P_t}{P_p} = \frac{T_t \omega_t}{T_p \omega_p} = \frac{\mu \rho D^5 \omega_t^3}{\lambda \rho D^5 \omega_p^3} = \frac{\mu}{\lambda} u^3. \quad (4.13)$$

Інколи вигідно оперувати ще й величинами

$$\mu = \frac{T_t}{\rho D^5 \omega_t^2}, \quad \nu = \frac{T_t}{\rho D^5 \omega_p^2} = \frac{T_t u^2}{\rho D^5 \omega_t^2} = \mu u^2. \quad (4.14)$$

Варто наголосити, що гідродинамічні машини навіть з однією лопатевою системою типу гвинтового рушія сприймаються як подібні до більш складних машин іншого призначення, коли йдеться про їх характеристики. Для прикладу на рис. 4.17 наведено характеристику гребного гвинта: λ_Γ — відносний поступ,

$$\lambda_\Gamma = \frac{h_\Gamma}{D_\Gamma} = \frac{v_\Gamma}{n_\Gamma D_\Gamma};$$

h_Γ — поступ гвинта — віддаль, на яку пересувається гвинт лінійно у вісному напрямі за один оберт; D_Γ — діаметр гвинта; n_Γ і v_Γ — частота обертання і лінійна вісна швидкість пересування гвинта; K_1 і K_2 — безрозмірні коефіцієнти відповідно упирання і моменту, через які сила упирання і обертовий момент визначаються за формулами

$$P = K_1 \rho n_\Gamma^2 D_\Gamma^4 \quad \text{і} \quad T = K_2 \rho n_\Gamma^2 D_\Gamma^5;$$

η_Γ — коефіцієнт корисної дії гвинтового рушія,

$$\eta_\Gamma = \frac{v_\Gamma P}{2\pi n_\Gamma T} = \frac{K_1}{K_2} \frac{\lambda_\Gamma}{2\pi}.$$

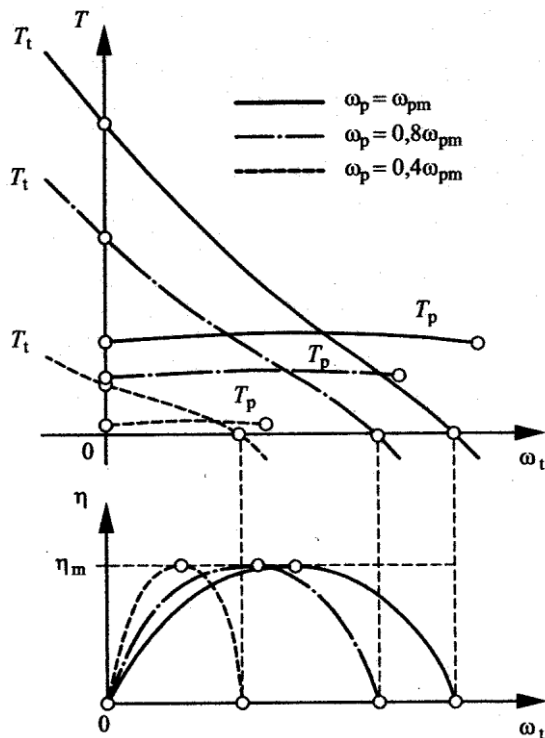


Рисунок 4.15 Множина швидкісних характеристик гідродинамічного трансформатора.

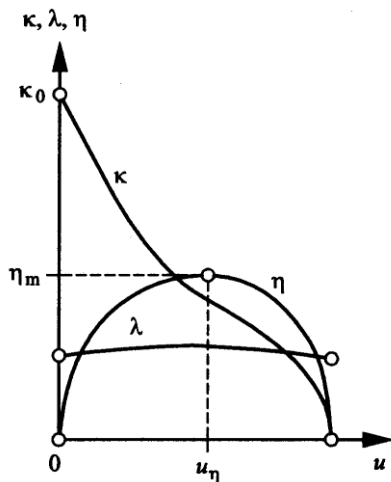


Рисунок 4.16 Зведена характеристика гідродинамічного трансформатора.

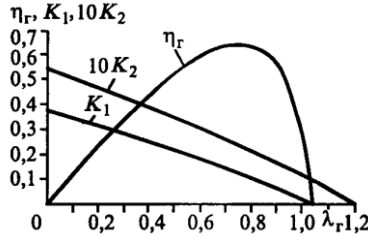


Рисунок 4.17 Характеристика гребного гвинта судна.

Легко збагнути, що λ_r і η_r — аналоги передатного відношення u в гідротрансформаторі і коефіцієнта корисної дії η , K_1 і K_2 — аналоги коефіцієнтів відповідно вторинного μ і первинного λ обертових моментів.

Свій аналог в рамках теорії гідротрансформатора має і відносне ковзання гвинта

$$s_r = \frac{H_r - h_r}{H_r},$$

де H_r — геометричний поступ (крок) гвинта. При деякому $h_r = H_1$ ковзання і упирання дорівнюють нулю ($s = 0$ і $P = 0$), а обертовий момент — додатний ($T > 0$); поступ $h_r = H_1$, при якому упирання є нульовим, називають кроком нульового упирання. При $0 \leq h_r \leq H_r$ гвинт працює власне як рушій, створюючи упирання і споживаючи енергію від двигуна. При деякому $h_r = H_2$ обертовий момент дорівнює нулю ($T = 0$), а упирання стає від'ємним ($P < 0$); поступ $h_r = H_2$, при якому обертовий момент є нульовим, називають кроком нульового моменту або кроком вільного обертання гвинта. При деякому $h_r > H_2$ за рахунок енергії потоку, що набігає, гребний гвинт працює в режимі турбіни (упирання і момент від'ємні).

Співвідношення (4.10)—(4.14) характеризують подібність режимів роботи гідротрансформатора. Згадаймо викладене в 4.6.

Беручи до уваги, що визначальними для описання характеристик усталених режимів роботи робочих коліс чи гідротрансформатора в цілому є потужності P , моменти сил T , гідравлічні напори H , витрата рідини через робочу порожнину Q , коефіцієнт в'язкості μ та густина ρ рідини, швидкості обертання ω , характерний розмір D трансформатора, запишемо співвідношення (4.9) у вигляді

$$f(P, T, H, Q, \mu, \rho, \omega, D) = 0. \quad (4.15)$$

Оскільки незалежні розмірності властиві густині ρ , лінійному розміру D , швидкості обертання ω , то відповідні комплексам (4.8) безрозмірні величини

в даному разі можна записати у вигляді

$$\Pi_i = \frac{N_i}{\rho^{\alpha_i} D^{\beta_i} \omega^{\gamma_i}},$$

де під N_i слід розуміти величини P , T , H , Q , μ та ω . Зрозуміло, що величини Π_i цілком об'єктивно можна тлумачити як критерії подібності.

Легко переконатися, що вираз (4.15) зводиться до виразу

$$\Phi(\Pi_P, \Pi_T, \Pi_H, \Pi_Q, \Pi_\mu, \Pi_\omega) = 0$$

в тому разі, якщо ввести безрозмірні величини:

$$\Pi_P = \lambda_P = \frac{P}{\rho \omega^3 D^5}$$

— критерій подібності за потужністю (коефіцієнт потужності),

$$\Pi_T = \lambda_T = \frac{T}{\rho \omega^2 D^5}$$

— критерій подібності за моментом (коефіцієнт моменту),

$$\Pi_H = h = \frac{Hg}{\omega^2 D^2}$$

— критерій подібності за напором (коефіцієнт напору),

$$\Pi_Q = q = \frac{Q}{\omega D^3}$$

— критерій подібності за витратою (коефіцієнт витрати),

$$\Pi_\mu = \text{Re}_\omega = \frac{\rho \omega D^2}{\mu}$$

— число Рейнольдса,

$$\Pi_\omega = u = \frac{\tilde{\omega}}{\omega}$$

— кінематичний критерій подібності (передатне відношення).

Виявляється, що для описання усталених явищ в гідродинамічному трансформаторі необхідно і достатньо системи з чотирьох критеріїв подібності — Re_ω , λ_T , h , q . Зовнішнім проявом кінематичної подібності (ізогональності) режимів перегітання рідини в трансформаторі є однаковість передатних відношень, а тому основні критерії Re_ω , λ_T , h , q та всі похідні від них є функціями власне передатних відношень. При цьому ізогональні режими для двох геометрично подібних трансформаторів цілком визначаються однаковістю їх критеріїв витрати q та напору h .

Для ізогональних режимів 1 і 2 гідродинамічних трансформаторів справджуються такі закони подібності:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{\omega_1}{\omega_2} \left(\frac{D_1}{D_2} \right)^3 \frac{\eta_{o1}}{\eta_{o2}}, \quad \frac{H_1}{H_2} = \left(\frac{\omega_1}{\omega_2} \right)^2 \left(\frac{D_1}{D_2} \right)^2 \frac{\eta_{g1}}{\eta_{g2}},$$

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{\omega_1}{\omega_2} \right)^2 \left(\frac{D_1}{D_2} \right)^5 \frac{\rho_1 \eta_{m1}}{\rho_2 \eta_{m2}}, \quad \frac{P_1}{P_2} = \left(\frac{\omega_1}{\omega_2} \right)^3 \left(\frac{D_1}{D_2} \right)^5 \frac{\rho_1 \eta_{m1}}{\rho_2 \eta_{m2}},$$

де η_o — об'ємний ККД, який може змінюватися зі зміною відносних зазорів при суттєвій різниці в розмірах трансформаторів; η_g — гідравлічний ККД, на який впливають число Рейнольдса та розміри; η_m — механічний ККД, який визначає зміну впливу зовнішніх чинників зі зміною розмірів.

Зрозуміло, що фізичне і аналітичне тлумачення процесів, що перебігають у всіх машинах, пересилання і перетворення енергії в яких здійснюється за посередництва плинного носія кінетичної енергії, повинно було б спиратися на однакові засади. Це давало б можливості цілеспрямовано розвивати єдину теорію гідродинамічного енергоперетворення зі взаємними запозиченнями найбільш ефективних ідей. Проте, склалося так, що жодній з існуючих теорій не вдалося достеменно повно і несуперечливо пояснити причини і розкрити механізми втрат енергії в гідродинамічних машинах будь-якого призначення. Власне, відсутність досконалої теорії гідродинамічного перетворення енергії — принципова перепона для розкриття змісту поняття “ідеальний гідротрансформатор”, оцінки досяжних перспектив удосконалення конструкції гідродинамічного трансформатора, побудови теорії аналітичного конструювання гідродинамічних машин.

Найглибших результатів в моделюванні процесів гідродинамічної взаємодії можна було б сподіватися від застосування теорії суцільного середовища, якби не протиріччя, які вряди-годи зводять задачу аналітичного конструювання гідродинамічних машин на засадах цієї теорії до цілком тривіальної. В першу чергу варто наголосити на “парадоксі симетрії”, який змушує дивуватись тому, що часто абсолютно симетричні причини зумовлюють абсолютно несиметричні наслідки, ефекти (асиметричні ефекти від симетричних причин в окремих випадках виявляються природними лише в мікросвіті).

В цьому парадоксі визначальну роль відіграє співвідношення між силами чолового опору та силами в'язкості. Це співвідношення характеризує так зване (безрозмірне) число Рейнольдса Re . За малих Re (сили в'язкості є значними) рух суцільного середовища стабільний, відповідний принципу симетрії, прогнозований; при великих Re , коли сили в'язкості малі, рух стає нестійким, з динамічною зміною чи раптовим руйнуванням симетрій. Завбачувати симетричну реакцію на симетричні причини теоретично цілком логічно, але в дійсності будь-яким причинам завжди властива хоча б невелика асиметрія. Отже реально при достатньо великих Re “майже” симетричні причини супроводжуватимуться “цілком” асиметричними ефектами. А оскільки конструювання оптимальних гідродинамічних машин спрямовано, серед іншого, на усунення прояву в'язкості, що є причиною втрат енергії, то погано прогно-

зована асиметричність відіграватиме вирішальну роль.

Близьким за фізичним змістом до парадоксу симетрії є *парадокс А. Ейфеля*, спостережений вперше в 1912 році при вивченні в умовах аеродинамічної труби впливу вітрових навантажень на будівельні конструкції. Виявилось, що при значеннях числа Рейнольдса, близьких до критичних ($Re \approx 150000$), сила аеродинамічного опору сфери при досягненні нею певної швидкості руху різко (в 4—5 разів) зменшується, що перечить інтуїтивно узагальненому досвіду. Парадокс А. Ейфеля спостерігається і у випадку аеродинамічного обтікання тіл відмінної від сфери конфігурації, але не стосується дисків — тіл з гострими пружками (краями). Його пов'язують з перебудовою руху струменя з ламінарного (цілком упорядкованого) на турбулентний (з ознаками хаотичності).

Випадки, коли найменші збурення спричиняють принципову зміну режимів руху елементів струменя, є причиною розбіжності дослідних даних. При цьому в деяких діапазонах значень Re залежності коефіцієнта чолового опору c_x від Re стають неоднозначними (за одних і тих самих умов виникають різні наслідки однієї і тієї ж причини). Важко навіть зважити, чи є сенс враховувати цю обставину в теорії і моделях.

Щоб спростувати парадокс А. Ейфеля, необхідно модельно враховувати такі, здавалося б, другорядні чинники, як фізична і хемічна неоднорідності суцільного середовища, шорсткість непроникних для плинного тіла поверхонь, акустичні ефекти, термодинамічні явища, ефекти поверхневого натягу тощо. Зробити це надзвичайно важко, якщо не казати — неможливо. Задача моделювання стає теоретично неосяжною (щоб розібратись в локальному, треба з'ясувати, що діється всюди (!) у довкіллі).

В 1742 році Л. Ойлер, визначаючи аналітичними засобами опір рухові циліндра у рідині, яка не виявляє властивостей тертя, несподівано з'ясував, що цей опір дорівнює нулю. Через сім років Ж. Д'Аламбер аналітично ж (і несподівано ж) виснував, що силова взаємодія відсутня і у випадку обтікання рідиною тіла довільної форми з обмеженим об'ємом. Ці результати тепер відомі під назвою *парадоксу Ойлера — Д'Аламбера*.

Якщо потік, в якому знаходиться тіло, має чотири взаємно перпендикулярні площини симетрії, то в парах однаково віддалених від кожної з цих площин точках відповідні елементи струминки мають однакові за абсолютною величиною складові імпульсу (кількості руху). Те, що ті складові імпульсу (кількості руху) струменя, напрямки яких збігаються з напрямком незбуреного потоку, попереду і позаду тіла є однаковими, засвідчує, що на струминку і, отже, на тіло не діє жодна сила. За таких обставин результат Ойлера—Д'Аламбера можна було б вважати надмірною ідеалізацією, але не парадоксом (в класичній ж механіці будь-який рівень ідеалізації не викликає жодних логічних ускладнень). Проте, відомо, що навіть при дуже великих (реально досяжних сьогодні) значеннях Re , коли сили в'язкості можна вважати зникаюче малими, опір рухові не стає, однак, зникаюче малим. Тому залишається відкритим питання, чи справді нульовий опір рухові є ознакою ідеальності рідини?

В 1868 році Г. Гельмгольц на противагу схемі Л. Ойлера обтікання циліндра нев'язкою рідиною, рис. 4.18, висунув схему, зображену на рис. 4.19.

Передбачається, що за циліндром утворюється слід — область нерухомої рідини, що ніби продовжує циліндр у нескінченність. Отже стверджується, що потік повинен, принаймні, розширюватись і відриватись від тіла. Існує багато парадоксів й іншого змісту.

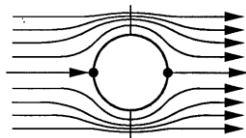


Рисунок 4.18 Схема ідеального обтікання циліндра за Л. Ойлером.

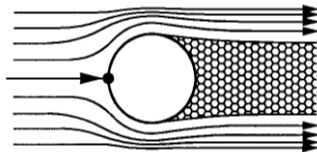


Рисунок 4.19 Схема ідеального обтікання циліндра за Г. Гельмгольцом.

Важливо, що дуже часто важко навіть теоретично усвідомити зміст самого поняття ідеальної рідини, не кажучи вже про математичний опис ефектів динамічної її взаємодії з твердими тілами. Загалом залишається визнати, що парадокси (протиріччя, абсурди) в гідродинаміці залишаються далекими від спростування. Парадоксальність висуває на передній план проблему коректності математичних моделей і засобів їх регуляризації, а в прикладних дослідженнях змушує вдаватися до спрощених, але загалом коректних у фізичному і математичному відношеннях теорій.

Серед аналогій обов'язково доводиться розрізняти фізично змістовні і цілком абстрактні.

Відповідно до рівняння Бернуллі загальна енергія будь-якої частини потоку рідини під час усталеного його руху не змінюється. В місцях звуження потоку швидкість потоку зростає (рідина майже не стислива і за відсутності розривів потоку через заданий переріз каналу за одиницю часу повинен пройти певний її об'єм). Отже в місцях потоку, де швидкість рідини більша, тиск повинен спадати, і навпаки. Цей відомий факт можна розтлумачити й по-іншому (покладаючись, скоріш, на евристику, а не на теоретично бездоганні міркування): кінетичну енергію потоку можна сприймати як суму впорядкованої кінетичної енергії, пропорційної квадрату швидкості руху рідини, та енергії теплового (хаотичного, неупорядкованого) руху молекул, пропорційної середньоквадратичній швидкості їх руху (температурі рідини); якщо енергія впорядкованого руху зросла, то повинна зменшитися енергія неупорядкованого руху — за рахунок зменшення середньоквадратичної швидкості руху молекул, пропорційним до якої є власне тиск.

Теоретично носієм енергії в ідеалізованому трансформаторі є елементарна струминка плинного середовища, яка має зникаюче малий переріз. Щоб впорядкувати рух цих струминок кожне робоче колесо повинно б мати нескінченну кількість лопаток і напрямних зі зникаюче малою товщиною. Але і при такому високому рівні ідеалізації все ж важко уявити собі можливі варіанти упорядкування струминок в робочому просторі трансформатора. В нагоді тут може стати аналогія з обвивками (обмотками) тора.

Тором називають поверхню, яка утворюється при обертанні кола S відносно деякої прямої MN , що лежить в площині цього кола, але його не перетинає (рис. 4.20). На торі як на сфері можна провести меридіани Mr — лінії перетину тора площинами, що проходять через вісь MN обертання твірного кола S , а також паралелі Pr — кола, що є траєкторіями руху точок твірного кола S (наприклад точки A) при його обертанні навколо прямої MN (рис. 4.21).

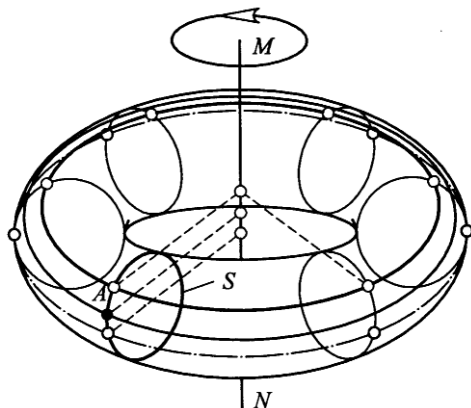


Рисунок 4.20 Тор.

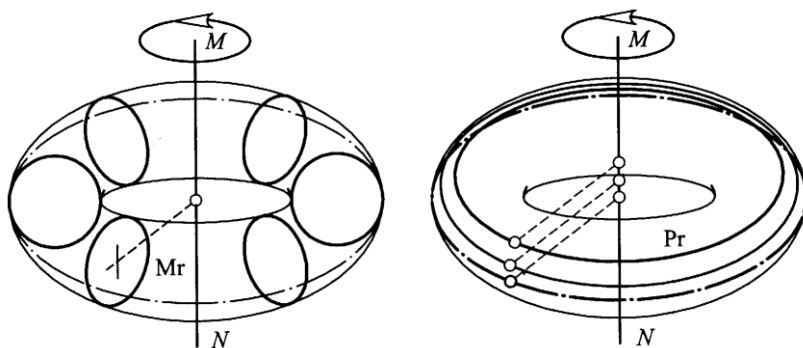


Рисунок 4.21 Меридіани і паралелі тора.

Беручи на торі якісь меридіан та паралель за нульові, можна вказати на ньому широту φ , відлік якої здійснюється вздовж меридіана від вибраної нульової паралелі, та довготу ψ , відлік якої здійснюється вздовж паралелі від вибраного нульового меридіана (рис. 4.22, *a*). То ж довільна точка A тора T має координати (ψ, φ) (чи (φ, ψ)), якщо вона отримується з точки $O(0; 0)$ перетину нульових меридіана та паралелі поворотом її на кут ψ вздовж меридіана і наступним поворотом її на кут φ навколо осі MN (повертання здійснюються в наперед вибраних напрямках, рис. 4.22, *б*). Вимірюючи кути

ψ та φ в радіанах точку A , зрозуміло, можна зобразити в прямокутній системі координат (рис. 4.23). В прямокутній системі координат таким чином можна зобразити будь-яку множину точок, наприклад — лінію. Лінія l з поверхні тора може виявитися прямою в системі координат $O\varphi\psi$. Пряма l , яка в системі координат $O\varphi\psi$ є відображенням певної кривої l з тора (див. рис. 4.23 та 4.22), називається геодезичною.

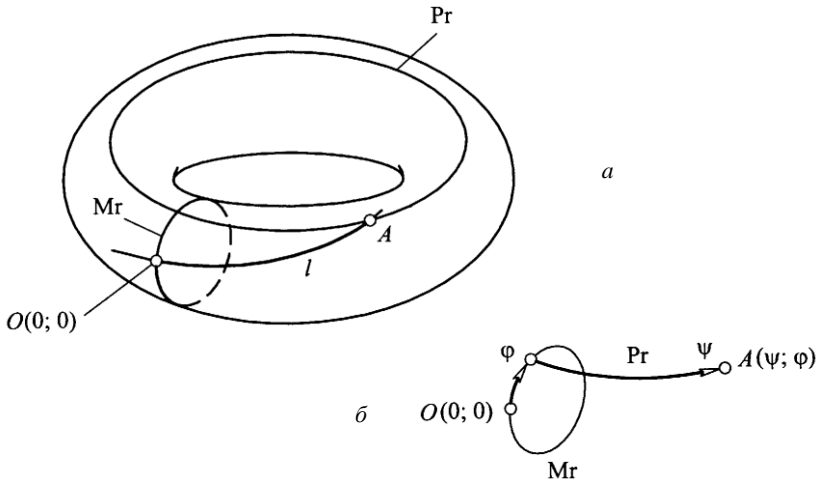


Рисунок 4.22 Координати точки на торі.

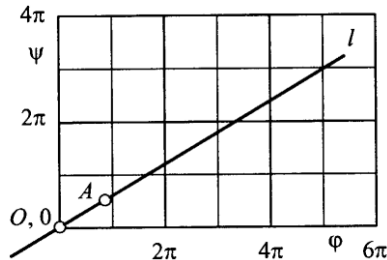


Рисунок 4.23 Зображення точки і лінії в прямокутній системі координат.

Всі точки тора відображаються в квадраті $0 \leq \varphi, \psi \leq 2\pi$ на площині $O\varphi\psi$. Точки нульової паралелі $\psi = 0$ або $\psi = 2\pi$ та нульового меридіана $\varphi = 0$ або $\varphi = 2\pi$ відображаються в цьому квадраті двічі — точки нижньої та верхньої сторін квадрата, що лежать на одній вертикалі (тобто дві точки $(\psi, 0)$ та $(\psi, 2\pi)$) відображають одну і ту саму точку тора; аналогічно точки лівої та правої сторін квадрата, що лежать на одній горизонталі, відображають також одну і ту саму точку тора. Правда, „нульову” точку тора відображають вже чотири точки квадрата — точки $(0, 0)$, $(0, 2\pi)$, $(2\pi, 0)$, $(2\pi, 2\pi)$.

Взагалі кажучи, тор можна уявити собі як просторову поверхню, утворену деформуванням і склеюванням сторін прямокутника з пружного матеріалу. То ж розрізаючи цей тор вздовж яких-небудь меридіана та паралелі знову можна отримати прямокутник, рис. 4.24: розрізанням тора вздовж меридіана, на якому лежать точки O , A , B , рис. 4.24, *a*, тор перетворюється в циліндричну поверхню; наступне розрізання циліндричної поверхні вздовж твірної AA і її розгортання на площину дає прямокутник. При цьому точка A перетину меридіана $M\Gamma$ і паралелі $P\Gamma$, вдовж яких здійснюється розрізання тора, відтворюється в чотирьох кутах прямокутника-розгортки, кожна інша точка меридіана $M\Gamma$ (наприклад, O та B) і паралелі $P\Gamma$ (наприклад, C) відтворюється двічі на сторонах цього прямокутника-розгортки, всім решти точкам тора однозначно відповідають по одній точці прямокутника (рис. 4.24, *б*). Точка O належить екватору тора — паралелі, найвіддаленішій від прямої MN .

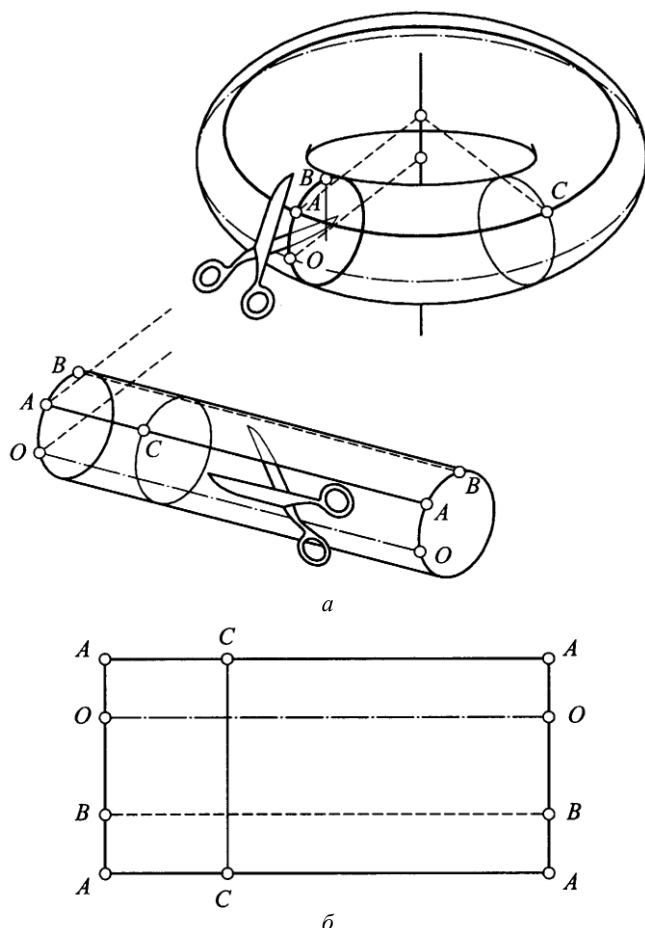


Рисунок 4.24 Розгортання тора на площину.

Хай в процесі руху точки поверхнею тора її широта і довгота змінюються рівномірно — зі сталими швидкостями ω_1 і ω_2 :

$$\psi \equiv \varphi_1 = \alpha_1 + \omega_1 t, \quad \varphi \equiv \varphi_2 = \alpha_2 + \omega_2 t, \quad (4.16)$$

де α_1, α_2 — сталі; t — час. На торі траєкторія точки відображається деякою кривою l , якій на всій площині $O\varphi_1\varphi_2$ відповідатиме пряма, рівняння якої

$$(\varphi_2 - \alpha_2) = \frac{\omega_2}{\omega_1} (\varphi_1 - \alpha_1), \quad (4.17)$$

можна отримати, усуваючи з рівнянь (4.16) змінну-параметр t . Наприклад, криволінійній траєкторії l на торі, що проходить через нульову точку $(\varphi_1; \varphi_2) = (0; 0)$ (див. рис. 4.22, *a*) в цьому випадку відповідає пряма на площині $O\varphi_1\varphi_2$, що проходить через початок системи координат (див. рис. 4.23).

Пряма (4.17) перетинає всю площину $O\varphi_1\varphi_2$. Насправді ж φ_1 та φ_2 змінюються лише в межах від 0 до 2π . Отже точка, траєкторію руху якої відображає пряма на площині $O\varphi_1\varphi_2$, повинна завжди залишатись в межах квадрата $0 \leq \varphi_1 \leq 2\pi$, $0 \leq \varphi_2 \leq 2\pi$. Тобто, досягнувши однієї із сторін квадрата, точка повинна миттєво “перескочити” на протилежну сторону і далі продовжувати рухатись в квадраті вздовж нової прямої, паралельної попередній. Наприклад, при зростанні параметра t в рівняннях (4.16) рухома точка A (рис. 4.25) за відповідних ω_1 та ω_2 може рухатись вздовж прямої 1–2. Але зустрівши в точці 2 границю квадрата, вона повинна перескочити в точку 2' і далі рухатись вздовж прямої 2'–3, паралельної прямій 1–2, до зустрічі з точкою 3, потім — новий стрибок в точку 3'. Врешті-решт точка A здійснить рух вздовж траєкторії

$$A - 2 - 2' - 3 - 3' - 4 - 4' - 0 - 5 - 1 - A,$$

$$(\text{або } A - 2 - 2' - 3 - 3' - 4 - 0' - 0 - 5 - 1 - A),$$

повертаючись у початкове положення. Стрибки відображають ту обставину, що кожна пара точок 1,5; 2,2'; 3,3' границі квадрата відповідає певній одній точці тора, а нульовій точці тора відповідають аж чотири точки 0, 0', 4, 4' границі квадрата. Траєкторія точки A на торі буде неперервною і періодичною.

Якщо $\omega_1 = 0$, $\omega_2 \neq 0$, то траєкторією точки є меридіан, і рух по ньому здійснюється з періодом $T_2 = \frac{2\pi}{\omega_2}$ (рис. 4.26, *a*). Якщо $\omega_1 \neq 0$, $\omega_2 = 0$, то здій-

снюється періодичний рух вздовж паралелі з періодом $T_1 = \frac{2\pi}{\omega_1}$ (рис. 4.26, *б*).

Отже траєкторії, зображені наприклад на рис. 4.26, *в* та 4.25, можна тлумачити як суму рухів вздовж меридіанів та паралелей.

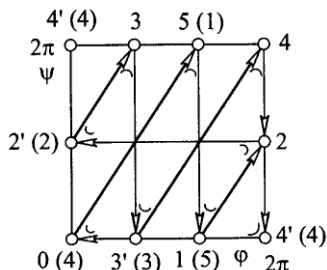


Рисунок 4.25 Зображення на площині неперервної на торі траєкторії точки.

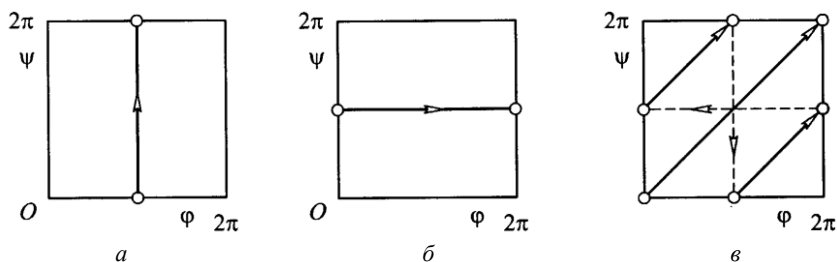


Рисунок 4.26 Зображення на площині неперервної на торі траєкторії точки.

Отже тор обертання має дві сім'ї траєкторій, що є колами — паралелі та меридіани. В той самий час він має й інші траєкторії, що також є колами. В математиці їх інколи називають *колами Вілларсо* (робота вченого Івон-Вілларсо щодо цих кіл з'явилась в 1848 р., хоча вони як геометричні та архітектурні об'єкти були відомі значно раніше). Ці кола можна отримати перетином тора площиною, що дотикається до нього в двох точках (бідотичною площиною), рис. 4.27, а. Перетини бідотичними площинами тора дає дві сім'ї кіл $C(t)$ і $\Gamma(\theta)$ (t , θ — параметри). Будь-яке коло сім'ї C перетинається в двох точках a і a' з будь-яким колом сім'ї Γ . Два кола однієї сім'ї не перетинаються між собою, але зачіпляються (рис. 4.27, б). Кола Вілларсо є своєрідними гвинтовими лініями тора, в тому сенсі, що всі меридіани тора перетинають ці лінії під однаковим кутом α (рис. 4.27, б). Цей кут α однаковий як для кіл сім'ї C , так і для кіл сім'ї Γ .

Перетин з поверхнею тора дотичної площини в деякій одній точці тора T дає замкнуту гладку криву (рис. 4.28), що самоперетинається. Отже множини плоских гладких траєкторій без самоперетину є або кола меридіанів, або кола паралелей, або кола Вілларсо (першої чи другої сім'ї).

Якщо частоти ω_1 та ω_2 відмінні від нуля, то через проміжки часу, кратні $T_1 = 2\pi/\omega_1$, точка, що рухається поверхнею тора, з'являтиметься на одному і тому самому меридіані, а через проміжки часу, кратні $T_2 = 2\pi/\omega_2$, вона з'являтиметься на одній і тій самій паралелі. Рух є періодичним, якщо точка через деякий час T виявиться на місці, звідки починався рух, тобто одночасно

на тих самих меридіані і паралелі. А це можливо, якщо величина T одночасно кратна як T_1 , так і T_2 ($T = mT_1$ та $T = nT_2$, де m та n — цілі числа). Іншими словами, необхідною і достатньою умовою періодичності руху є існування цілих m та n таких, що

$$mT_1 = nT_2, \text{ або } m2\pi/\omega_1 = n2\pi/\omega_2.$$

Звідси випливає, що число ω_2/ω_1 раціональне ($\omega_2/\omega_1 = m/n$).

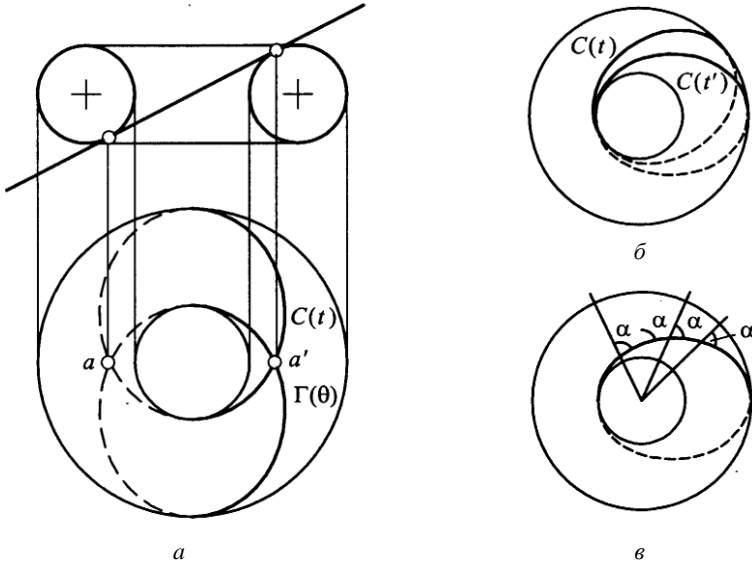


Рисунок 4.27 Кола Вілларсо.

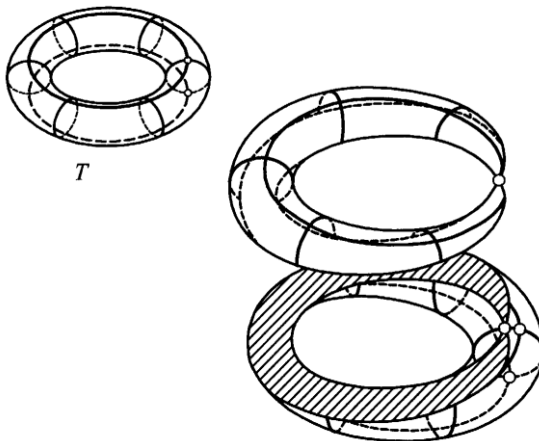


Рисунок 4.28 Траекторія точки на торі, яка самоперетинається.

Отже, якщо ω_1 і ω_2 , скажімо, додатні і сумірні, то траєкторія з частотами ω_1 і ω_2 періодична. На торі це буде замкнута крива, причому якщо ω_2/ω_1 — дріб, що не скорочується, то ця крива n разів обходить тор вздовж паралелі і m разів — вздовж меридіана. Тому її можна назвати циклом типу (m, n) . Для прикладу на рис. 4.29, *а* наведено цикл типу $(3, 1)$, а на рис. 4.29, *б* — цикл типу $(3, 2)$.



Рисунок 4.29 Траєкторії-цикли.

Якщо ж ω_1 і ω_2 не сумірні то траєкторія не буде періодичною; при ірраціональному $\omega_2/\omega_1 = \omega$ траєкторія всюди щільна, тобто вона не повернеться в свій початок поги, поки щільно не покриє поверхню тора, не пройде через будь-яку як завгодно малу область на торі. Ця траєкторія рівномірно розосереджена поверхнею тора, тобто точка, що рухається вздовж неї, потрапляє на дугу меридіана (чи паралелі) з ймовірністю, що дорівнює відношенню довжини цієї дуги до довжини всього меридіана (чи всієї паралелі); точка що рухається вздовж цієї траєкторії перебуває в наперед заданій області поверхні тора час, пропорційний її площі.

Необхідно визнати, що поняття про обвивку тора дає лише перше уявлення про можливе впорядкування елементарних струминок в робочому просторі трансформатора. Корисними тут є, зокрема, ознаки раціональності та ірраціональності траєкторій руху частинок рідини. Проте, обвивка — це тільки приклад поверхневої впорядкованості. До об'ємної впорядкованості можна дійти, хіба-що пошарово вкладаючи обвивку в обвивку. До того ж, очевидно, що елементарні струминки далеко не обов'язково мають бути геодезичними лініями тора. Вони, зрештою, зобов'язані мати злами (кутові точки), щоб правдиво відобразити перехід струминки з одного робочого колеса в інше.

Тороподібні течії в аерогідродинаміці зустрічаються доволі часто. Для прикладу на рис. 4.30 відтворено (за N. Didden, 1997) світліни ламінарного ($Re \approx 15000$) витікання води з внесеною в неї фарбою через п'ятисантиметровий отвір. Утворюване кільце представляє собою тороїдну спіраль, яка згодом через прояв турбулентності раптово руйнується зі збереженням на деякий час структури звичайного, без ознак особливої впорядкованості, кільця. Руйнація тороїдної спіралі починається з синусоїдного коливного процесу вздовж кільця. Коливний процес налічує сім хвиль. Амплітуда коливаний постійно зростає і зовнішні шари спірального тора спотворюються до невпізнаності.

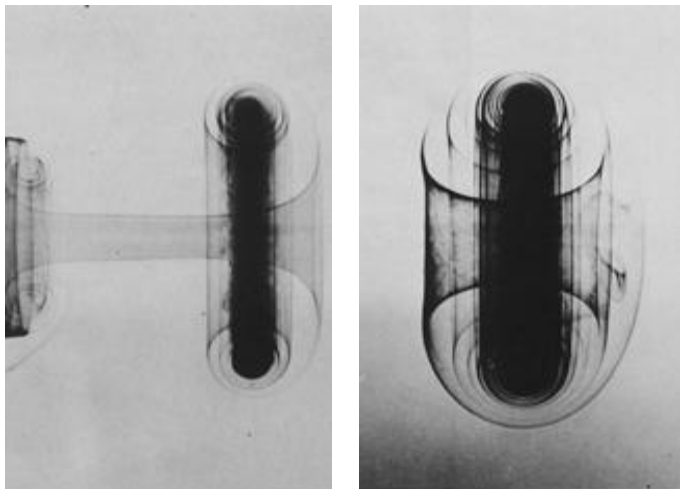


Рисунок 4.30 Ламінарна тороподібна спіраль, яка виникає при витіканні води з отвору.

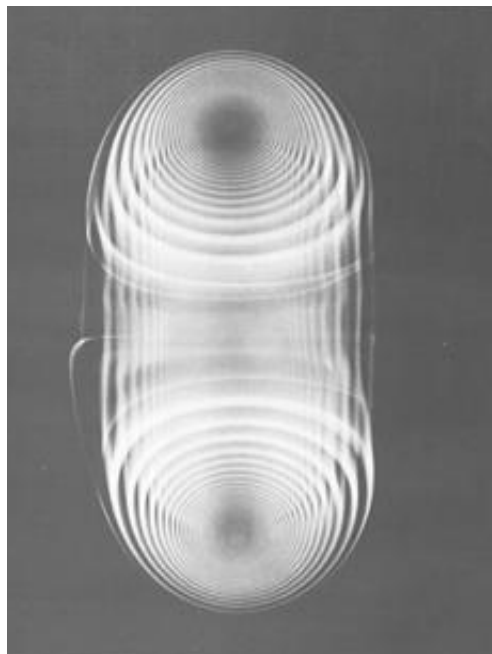


Рисунок 4.31 Тороїдно-спіральна структура димового кільця.

Як щільно згорнута тороїдна спіраль виглядає також і кільце диму, випущене з труби (рис. 4.31; R. Magarvey, C. MacLachy, 1964). Звичайно в такому стані кільце диму перебуватиме недовго.

Нехай йдеться про гідродинамічну машину, яку складають два однакові лопатеві колеса — гідродинамічні ґратки з радіальними плоскими лопатками, рис. 4.32 (одна з ґраток править за помпу (насос) P , а друга — за турбіну T). Умовна струминка, на яку покладено функції носія механічної енергії, рухається якоюсь самосформованою торовою поверхнею, змінюючи свою швидкість c від точки до точки, рис. 4.33. Вектор c швидкості можна спостерігати в ортогональних проекціях (ліва частина рис. 4.33) або ж розглядати як суму двох змістовних векторів — вектора c_m меридіональної швидкості та вектора v колової швидкості (права частина рис. 4.33; вектори c , c_m , v бачаться неспотворено, якщо скерувати погляд, наприклад, вздовж напрямів 1, 2, 3). Швидкість c_m в даному разі збігається з відносною швидкістю w струминки (зі швидкістю руху струминки відносно лопаток ґратки).

Розгортаючи уявний тор на площину, можна побудувати плани швидкостей струминок на входах і виходах ґраток для різних співвідношень швидкостей обертання насоса (ω_p) і турбіни (ω_t); $u = \omega_t / \omega_p$ — передатне відношення. Приклад такої побудови наведено на рис. 4.34.

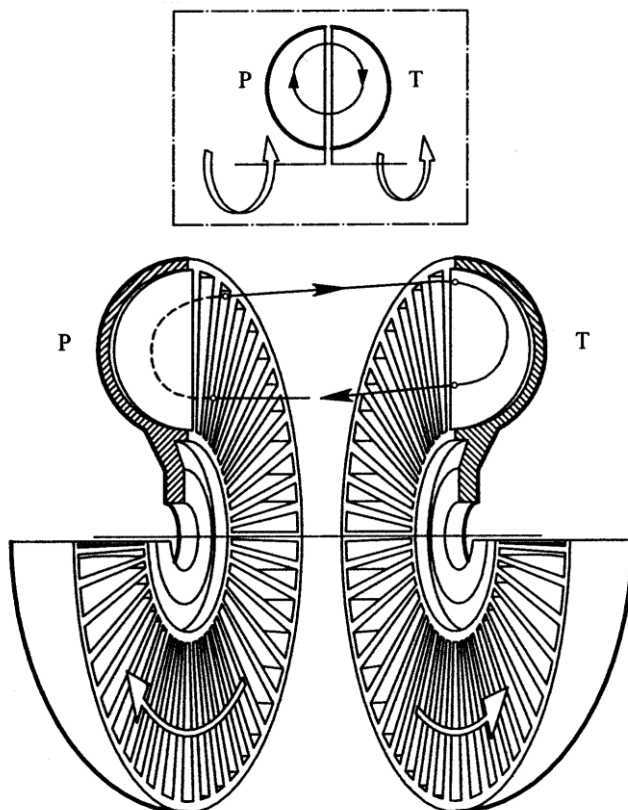


Рисунок 4.32 Схема гідродинамічної машини з двома однаковими ґратками.

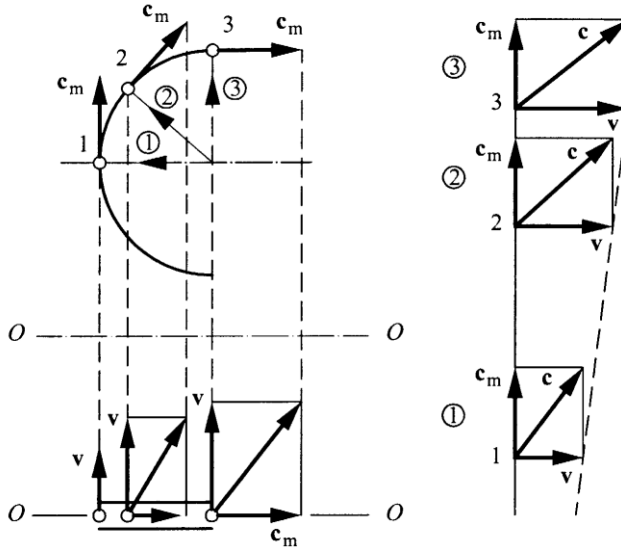


Рисунок 4.33 Відображення швидкості руху струминки.

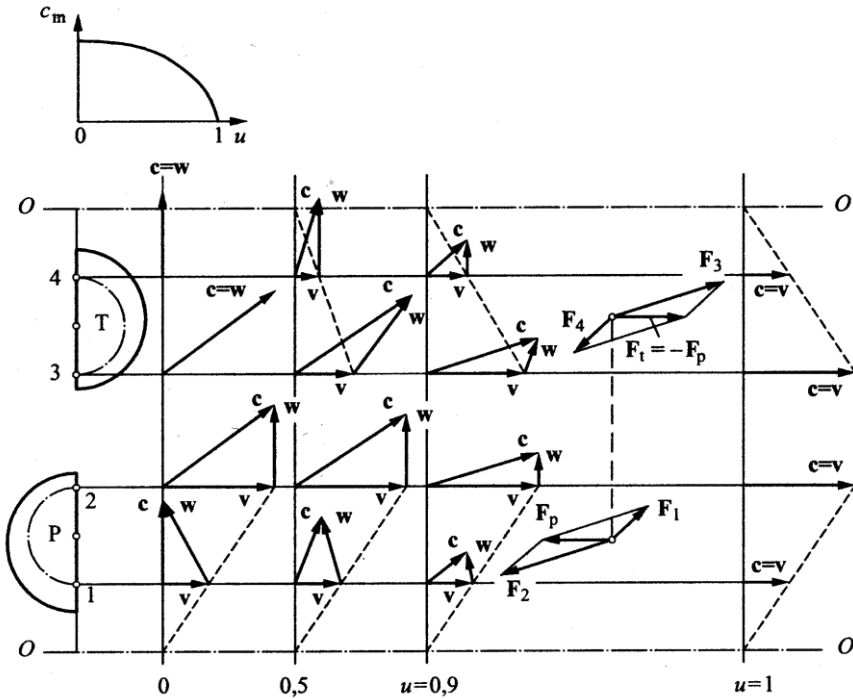


Рисунок 4.34 Плани швидкостей на входах і виходах ґраток муфти.

На рис. 4.34 позначено: $O-O$ — вісь обертання ґраток; 1, 2, 3, 4 — точки входу струминки в ґратки і виходу з них; $c_m = c_m(u)$ — графік залежності модуля меридіональної швидкості рідини на виході 2 з насосної ґратки P ; F_i ($i=1, 2, 3, 4$) — сили, з якими струминка діє на ґратки в відповідних точках; F_p і F_t — сили, що створюють обертові моменти відповідно на насосному і турбінному колесах. Рівність $F_p = -F_t$ засвідчує ту обставину, що гідромуфта на жодному режимі не перетворює (не трансформує) обертовий момент: для неї властиво те, що момент на турбіні T_t завжди дорівнює моменту T_p на насосі. Це означає, що коефіцієнт корисної дії (ККД), під яким розуміють відношення потужності P_t на турбіні до потужності P_p на насосі, теоретично пропорційний передатному відношенню u (рис. 4.35, пряма η_t):

$$\eta_t = \frac{P_t}{P_p} = \frac{T_t \omega_t}{T_p \omega_p} = \frac{\omega_t}{\omega_p} = u.$$

Проте, на режимі $u=1$ рідина не перетинає меж ґраток ($c_m = w = 0$ і $c = v$, див. рис. 4.34), а отже насос не пересилає енергію турбіні. Тому при $u=1$ поняття ККД губить сенс (в даному разі йому можна приписати раче значення $\eta=0$, аніж значення $\eta=1$). Якщо ж взяти до уваги втрати енергії, то залежність ККД від передатного відношення відобразатиме штрихова лінія η , див. рис. 4.35, яка помітно відхиляється від теоретичної прямої η_t власне в околі режиму $u=1$.

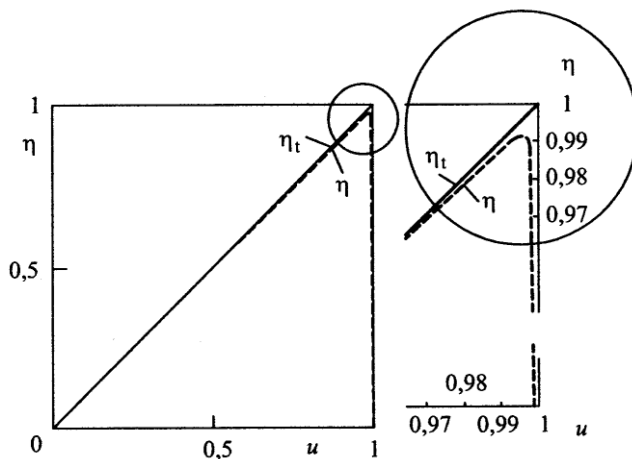


Рисунок 4.35 Графіки теоретичної і фактичної залежності коефіцієнта корисної дії гідромуфти від передатного відношення.

Оскільки при загальмованому турбінному колесі ($\omega_t = 0$ і $u = 0$) вся підведена до насосу енергія розвіюється у формі теплоти ($P_t = 0$ і $\eta = 0$ при $u = 0$), то пристрій штибу гідродинамічної муфти може ефективно виконувати функції гідравлічного сповільнювача (ретардера) будь-якої мобільної машини. Процес пригальмовування в даному разі відбувається без механічного тертя і механічного зношування.

Насос P і турбіну T можна розмежувати за допомогою додаткової нерухомої (статорної) ґратки S , рис. 4.36. Ця ґратка має нахилені плоскі лопатки і виконує функції напрямного пристрою для плинного середовища, рис. 4.37. Її наявність, виявляється, принципово позначається на формуванні швидкісних і силових чинників в гідродинамічній машині (див. рис. 4.37). Проте, найважливішим є те, що напрямна (реакторна) ґратка перетворює гідромуфту на гідротрансформатор: за модулем сила F_t на турбіні тепер може перевищувати силу F_p на насосі.

В даному разі (див. рис. 4.36) реактор S бере участь у спрямуванні потоку плинного середовища як на вході в насос, так і на вході в турбіну. Його можна назвати розосередженим. Зосереджений реактор, натомість, розмежує лише вихід турбіни і вхід насоса, рис. 4.38.

Уявлення про формування швидкостей руху плинного середовища, а також і силових чинників в типовому гідродинамічному трансформаторі дає рис. 4.39. Тут (як і, до речі, на рис. 4.34 та 4.37) простежується відхилення векторів w відносних швидкостей від напрямів, відповідних формам лопаток. Це зумовлено так званою ударною взаємодією струминок з лопатевими ґратками.

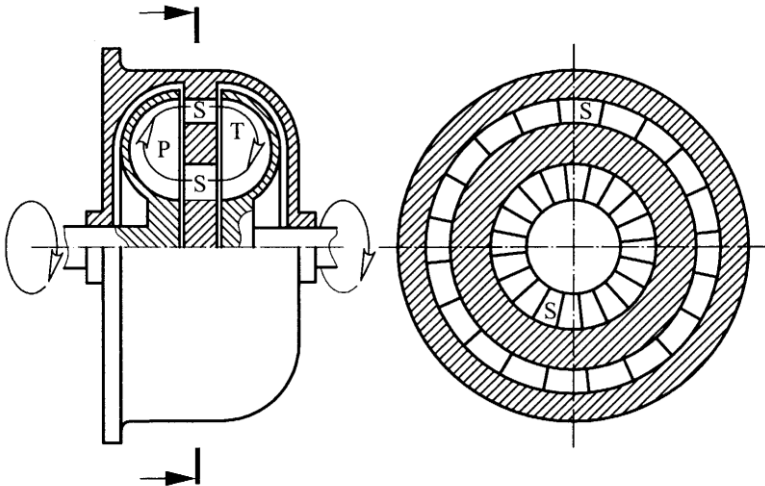


Рисунок 4.36 Схема розмежовування насоса і турбіни за допомогою реакторної ґратки.

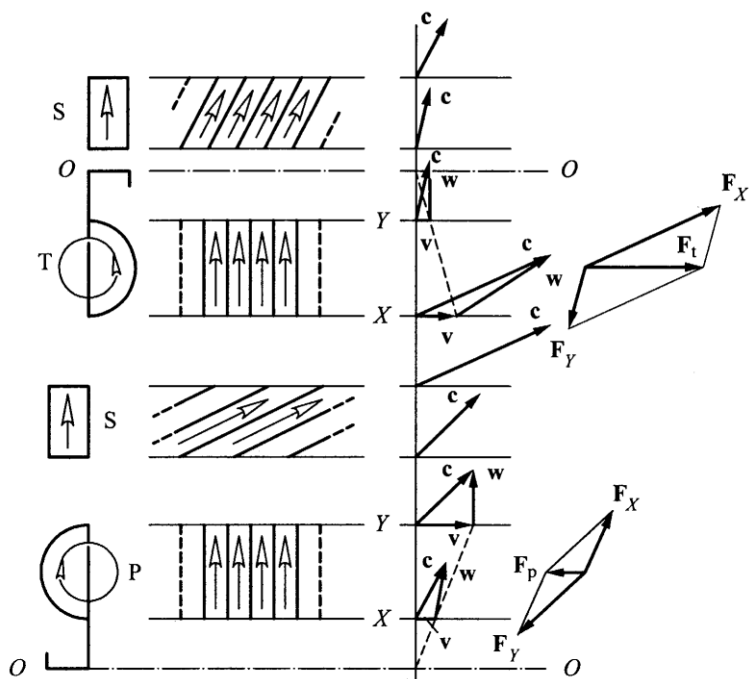


Рисунок 4.37 План швидкостей руху плинного середовища за наявності розосередженої (статорної) реакторної ґратки.

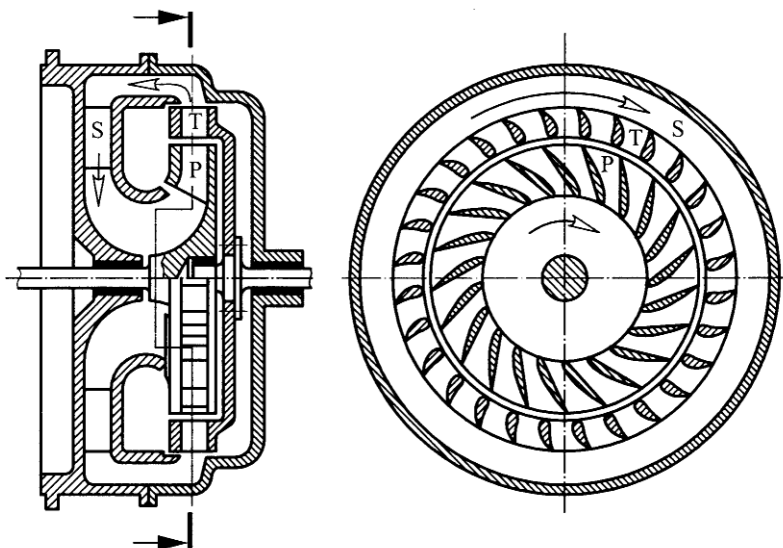


Рисунок 4.38 Гідродинамічний трансформатор з зосередженим реактором.

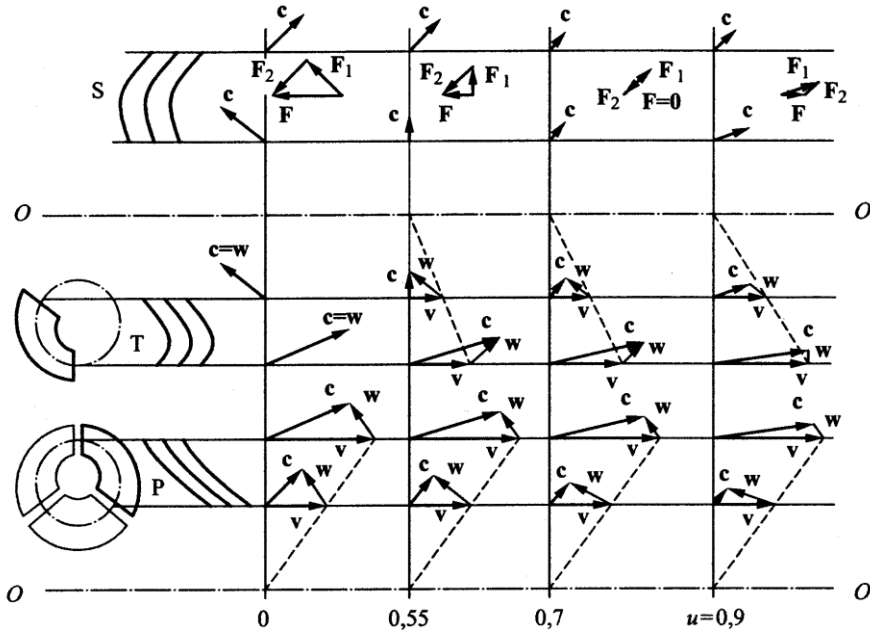


Рисунок 4.39 Плани швидкостей руху плинного середовища в типовому гідродинамічному трансформаторі.

Розгляньмо кінематичний аспект взаємодії струминки з граткою — такою, що має нескінченну кількість лопаток L і обертається навколо осі $O—O$, рис. 4.40 (d — дотична до лопатки на вході в гратку). Нехай швидкості струминки на вході в гратку відповідає вектор $\mathbf{c} = \mathbf{c}_0$, а швидкості руху самого входу гратки — вектор \mathbf{v} . Спроектуймо вектори \mathbf{c}_0 і \mathbf{v} на нормаль до прямої d . Різниця $c_{n0} \neq 0$ між цими проекціями засвідчує, що рідина „має намір” проникнути крізь лопатки, а тому неминучим є удар — миттєва зміна швидкості (за модулем чи/та напрямом).

Отже, після того, як струминка потрапила в гратку, повинна справджуватися рівність $c_{n0} = 0$. Якщо б швидкість гратки набула значення \mathbf{v}' замість \mathbf{v} , то це означало б, що вона взяла на себе всю енергію удару. Натомість, якщо вектор \mathbf{c} швидкості струминки, не змінюючи свого напрямку, набуває значення \mathbf{c}_{u0} (замість \mathbf{c}_0), то повністю удар на себе бере струминка. При цьому, щоб витрата рідини Q крізь гратку зі зростанням модуля меридіональної швидкості ($c_{um0} > c_{m0}$) залишилася незмінною, то живий переріз струминки (а отже і гратки) повинен відповідно зменшитися. Зрештою, удар на себе бере струминка кожного разу, коли її швидкість \mathbf{c} змінюється зі значення \mathbf{c}_0 на довільне значення \mathbf{c}'_0 таке, що кінець вектора \mathbf{c}'_0 впирається в паралельну до d пряму Π_1 , яка проходить через кінець вектора \mathbf{v} .

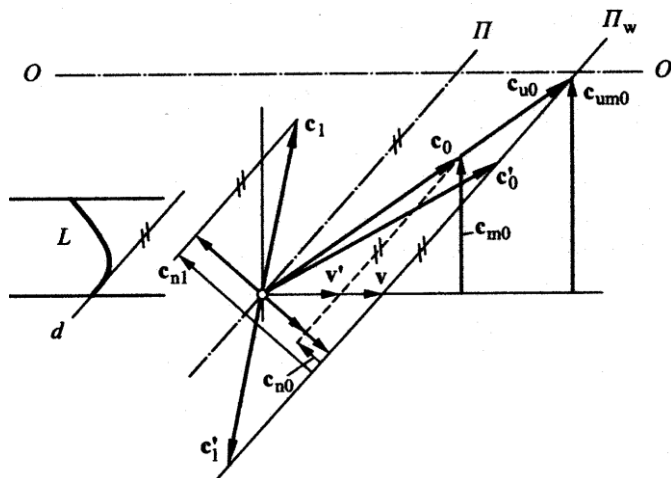


Рисунок 4.40 До аналізу ударної взаємодії струминки і лопатки (умовний випадок, коли удар на себе бере або лише ґратка, або лише струминка).

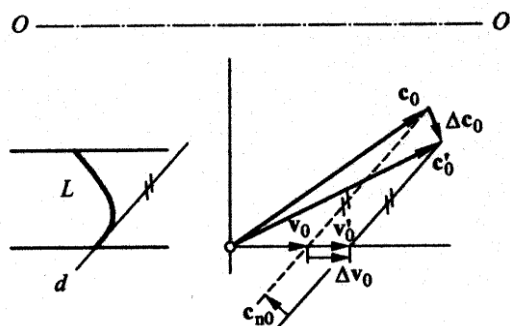


Рисунок 4.41 До аналізу ударної взаємодії струминки і лопатки (умовний випадок, коли удар сприймають і ґратка, і струминка).

Коли б вектор вхідної швидкості c до удару лежав на паралельній до d прямій Π , то після удару його модуль за незмінного напрямку, а також модуль меридіональної швидкості мали б змінитися до значення $\pm\infty$. За тих самих умов вектор c_1 вхідної швидкості, розташований ліворуч від Π , мав би змінитися на протилежно спрямований вектор c'_1 (ґратка мала б „відбити” струминку).

Вхідна швидкість c_0 є такою, що не спричиняє ударну взаємодію струминки з ґраткою, тільки за деякої уявної колової швидкості v_0 , рис. 4.41. За будь-якої іншої колової швидкості v'_0 вона обов'язково спричинить ударний ефект ($c_{n0} \neq 0$). Швидкість струминки c'_0 , яка встановлюється після удару, можна

вважати „безударною” для реальної колової швидкості \mathbf{v}'_0 . Тому є підстави вважати, що результатом ударної взаємодії струминки з граткою є природи швидкостей

$$\Delta \mathbf{v}_0 = \mathbf{v}'_0 - \mathbf{v}_0,$$

$$\Delta \mathbf{c}_0 = \mathbf{c}'_0 - \mathbf{c}_0.$$

Правда, в даному разі приріст $\Delta \mathbf{c}_0$ визначається неоднозначно; тут не вистачає, зокрема, інформації про силові та енергетичні співвідношення.

В дійсності ж гратки гідродинамічних машин мають скінченну кількість лопаток. Тому потік плинного середовища відхиляється від профілю лопатки, пом'якшуючи тим самим ударний ефект. Власне через це вектор \mathbf{w} може мати неоднакові напрямки на різних режимах роботи гідродинамічної машини (див. рис. 4.34, 4.37, 4.39). До того ж, потік має схильність відхилятися від профілю лопатки як на вході, так і на виході кожної гратки зі скінченною кількістю лопаток.

4.8 Приклад нетипової аналогії

Один з найважливіших принципів квантової механіки — це утвердження *явища* так званого *корпускулярно-хвильового дуалізму*, який полягає в тому, що будь-яка електромагнетна хвиля виявляє властивості рухомої частинки, а будь-яка рухома частинка виявляє властивості електромагнетної хвилі (рівняння де Бройля). Для корпускулярно-хвильового дуалізму не існує прямих наочних аналогій в макросвіті, і тому його прийнято вважати винятковою властивістю елементарних частинок. Проте явище корпускулярно-хвильового дуалізму все-таки можна пояснити за допомогою простої механічної моделі, запропонованої А. Ф. Сазоновим.

Нехай на горизонтальній площині лежить гнучка нерозтяжна стрічка, належно довга і належно важка. Збудимо в ній поперечну хвилю. Для цього вільний кінець стрічки необхідно підняти, а потім різким порухом униз знов притиснути до поверхні. Якщо хвиля виникне, то кінець стрічки вже не потрапить в початкову точку: зміщення Δl дорівнюватиме різниці довжини обвідної хвилі і довжини хвилі (рис. 4.42; Γp — траєкторія окремої точки стрічки), а внаслідок проходження хвилі всі ділянки стрічки виявляться зсунутими на ту саму величину Δl . Тож поширення поперечної хвилі можна тлумачити як переміщення часточки стрічки довжиною Δl з одного її кінця на інший з швидкістю V поширення хвилі. Це переміщення відбувається, природно, з відповідним перенесенням енергії.

Схожість хвильового і корпускулярного процесів стає ще наочнішою, якщо в стрічці створити хвилю у формі кільця (рис. 4.43) і порівняти її з кільцем, що котиться (рис. 4.44). Виявляється, що при однакових розмірах і швидкостях поступального руху кільця і кільцевої хвилі однією і тією самою виявиться енергія, яка переноситься ними. Відмінність полягає тільки в тому,

що хвиля створюється елементами стрічки, що змінюють один одного (ніби естафетою), а рухоме кільце весь час складається з одних і тих же елементів. Зазначимо, що естафетний спосіб пересилання енергії і переміщення речовини властивий не тільки хвильовому, але і корпускулярному процесу — наприклад, при зіткненні низки куль.

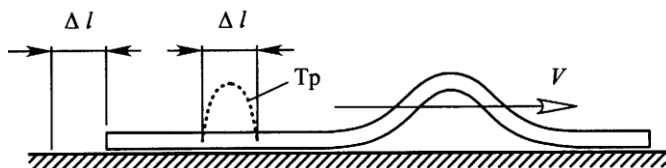


Рисунок 4.42 Поперечна хвиля у важкій стрічці.

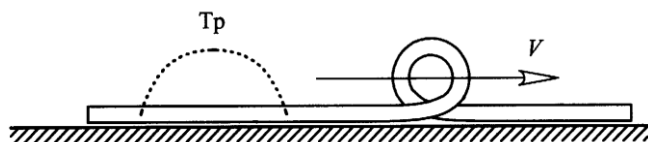


Рисунок 4.43 Хвиля у формі кільця.

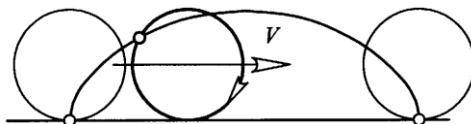


Рисунок 4.44 Кочення кільця.

З ударом молотка по торцю довгого стержня в ньому виникне і почне поширюватися поздовжня хвиля стиснення. У зоні стиснення густина матеріалу стержня буде більшою (рис. 4.45), а це означає, що з хвилею стиснення переміщається деякий надлишок речовини Δm , зумовлений різницею густини стисненої і нестисненої зон. Величину надлишкової маси, можна визначити з рівняння для кінетичної енергії:

$$\Delta m = \frac{2E}{V^2},$$

де V — швидкість поширення хвилі в даному матеріалі. Отже, чим більша швидкість поширення хвилі в даному середовищі, тим меншою є маса, що переноситься з хвилею, і тому можна казати, що „маса спокою” хвилі дорівнює нулю (як у фотона).

Якщо ж удар по стержню нанести в зворотному напрямі, рис. 4.46, то в тілі стержня виникне хвиля розтягнення, яка рухатиметься в напрямі, протилежному до напрямку переміщення часток тіла стержня, а отже маса в даному разі буде від’ємною. Цікаво, що час від часу з’являються твердження про

від'ємну масу як про об'єктивний результат теоретичних досліджень. Наведений приклад можна сприймати як унаочнення такого, здавалося б дивного, результату.

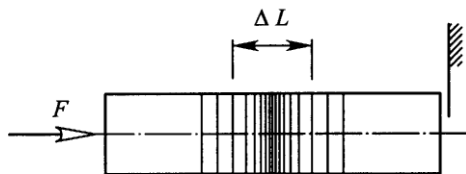


Рисунок 4.45 Поздовжня хвиля стискання.

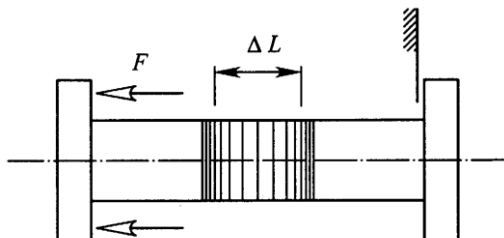


Рисунок 4.46 Поздовжня хвиля розтягнення.

Описане явище, виявляється, можна перенести і в царину поверхневих хвиль. Але найважливішим в даному разі є те, що з наведених міркувань випливає необхідність сприймати з певною пересторогою класичне твердження „У формі хвиль, незалежно від їх природи, здійснюється виключно пересилання енергії (без перенесення речовини)”. Загалом процес пересилання енергії хвилями без перенесення речовини можна вважати тільки абстрактною математичною моделлю.

Отже корпускулярно-хвильова двоїстість не виглядає вже такою суперечною: цілком правдоподібно вона може бути зведена до явищ, які реально спостережні.

5.1 Основні закони механіки

Традиційно вважається, що для достеменного пізнання світу, його треба обов'язково розчленувати на частини і вірити в те, що при цьому він не буде зруйнований. Будь-яке тіло, за рухом якого спостерігається, знаходиться в оточенні інших тіл, певним чином взаємодіючи з ними. Описати рух цього контрольного тіла означає подумки вирізнити його із системи інших тіл, відтворюючи формально (аналітично) зруйновані подумки в'язі з оточенням.

Одного разу Ж. Д'Аламберу довелося „протистояти” винахіднику машини, яка здатна була на його думку пересуватися без спирання на інші тіла.

— То ж ваша машина рухатиметься в обраному вами напрямі навіть у світі, в якому жодних тіл немає, і ніякі тіла їй для руху не потрібні? — уточнив Д'Аламбер (правда, невідомо, чи відносив він до інших „тіл” самого винахідника). А далі, після ствердної відповіді, запитав:

— А звідки ж ваша машина знатиме, де „перед”, а де „зад”, якщо окрім неї на світі більш нічого немає?

Відповіді не знайшлося.

Такі історії часто вигадують, щоб посилаючись на чужий авторитет переконати когось майже в очевидному, але з якихось причин для нього неприйнятному, скажімо, через необізнаність чи неосвіченість. Але достеменно відомо, що в трактаті Ж. Д'Аламбера „Динаміка” висловлено твердження: тіло не може само себе привести в рух, бо не існує жодної підстави, щоб рух в один бік мав переваги перед рухом в інший бік.

Практично ізолювати тіло від довкілля не можливо. Проте можна штучними засобами вплив довкілля поступово зменшувати, або нейтралізувати вплив окремих тіл штучно іншими тілами, наближаючись до бажаної ізоляції асимптотично і при цьому слідкуючи за рухом контрольного тіла. Такий рух контрольного тіла називають інерційним або *рухом за інерцією*.

Деякі тіла з оточення повинні відігравати роль *системи відліку*. Такою системою відліку може, наприклад, слугувати геліоцентрична зіркова система, початок якої знаходиться в центрі сонця, а координатні вісі скеровані на певні зірки. За систему відліку може правити і Земля (початок координат можна сумістити з будь-якою точкою Землі, а вісі координат — скерувати у довільні інші три точки).

Всі закони фізики є лише моделями чинного порядку у всесвіті. Їх аж ніяк не можна глумачити як непорушні істини. Проте ці моделі настільки бездоганно узгоджуються з досвідом та підтверджуються спеціальними експериментами у досяжних системах відліку, що при розв'язуванні пересічних, практичних задач ніколи не виникає підстав сумніватись у їх вірності. Найбільш фундаментальними серед таких законів (чи моделей) у механіці є *закони* (чи моделі) *збереження* — збереження імпульсу, моменту імпульсу, енергії*.

Системи відліку (сукупності тіл відліку), у яких справджуються закони класичної механіки називають *інерціальними*. Віднайшовши яку-небудь одну (“фундаментальну”) інерціальну систему відліку, відразу можна вказати нескінченну множину інших інерціальних систем відліку. Кожна з цих нових рухається зі сталою швидкістю відносно віднайдені першої. Існування “фундаментальної” інерціальної системи відліку доводиться постулювати.

Первісним є сенс вважати *закон (принцип) збереження імпульсу*: повний імпульс ізольованої системи частинок (дециць) залишається сталим за будь-якого механічного руху цієї системи.

Імпульсом матеріальної частинки маси m , що рухається зі швидкістю \mathbf{v} , називають величину $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$. Величини \mathbf{v} , \mathbf{p} є векторами. Їх в ортогональній системі координат $Oxyz$ можна подати у вигляді

$$\mathbf{v} = i v_x + j v_y + k v_z, \quad \mathbf{p} = m\mathbf{v} = i m v_x + j m v_y + k m v_z = i p_x + j p_y + k p_z,$$

де i, j, k — одиничні вектори, спрямовані вздовж координатних вісей x, y, z ; v_x, v_y, v_z — відповідні проекції вектора \mathbf{v} на координатні вісі; $p_x = m v_x, p_y = m v_y, p_z = m v_z$ — аналогічні проекції вектора \mathbf{p} .

Під *ізольованою* розуміють таку *систему частинок*, яка позбавлена можливості взаємодіяти з довкіллям. Для зображеної на рис. 5.1 ізольованої системи двох частинок 1 і 2 ($\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ — радіус-вектори, що визначають розташування частинок 1, 2 відносно системи координат $Oxyz$) справджується відповідно до закону збереження імпульсу рівність

$$\mathbf{p} = \mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 = m_1 \mathbf{v}_1 + m_2 \mathbf{v}_2 = \text{const} . \quad (5.1)$$

$$\mathbf{p} = \sum_{i=1}^n \mathbf{p}_i = \sum_{i=1}^n m_i \mathbf{v}_i = \text{const} .$$

Диференціюючи (5.1) за часом, матимемо

$$m_1 \mathbf{a}_1 = -m_2 \mathbf{a}_2 ,$$

де $\mathbf{a}_1 = d\mathbf{v}_1/dt$, $\mathbf{a}_2 = d\mathbf{v}_2/dt$ — пришвидшення частинок 1, 2. Таким чином, пришвидшення частинок обернено пропорційні їх інерційним масам m :

* П. М. Гашук Лінійні динамічні системи і звичайні диференціальні рівняння.— Львів: Українські технології, 2002.— 608 с.

$a = F/m$, де F — коефіцієнт пропорційності. Векторну величину F можна тлумачити як чинник взаємовпливу, взаємодії частинок, тобто як силу. То ж формальним означенням сили є рівність

$$F = ma,$$

(що відображає другий закон динаміки).

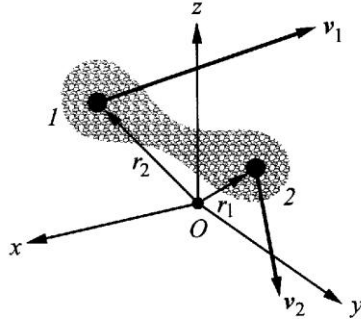


Рисунок 5.1 Ізольована система двох частинок.

Нехай F_1 — сила, з якою частинка 2 діє на частинку 1, а F_2 — сила, з якою частинка 1 діє на частинку 2. Тоді, відповідно до (5.1), справджується рівність

$$F_1 = -F_2,$$

засвідчуючи, що “дія дорівнює протидії” (третій закон динаміки).

Для однієї ізольованої частинки $F = 0$, а отже і $a = 0$. А оскільки $a = dv/dt$, то $v = \text{const}$. Отже, за відсутності взаємодії з оточенням частинка рухається зі сталою швидкістю (перший закон динаміки, закон інерції).

Записуючи другий закон динаміки у вигляді

$$F = ma = \frac{d(mv)}{dt},$$

матимемо:

$$F dt = d(mv), \quad \int_{t_0}^t F d\tau = mv - mv_0,$$

де t_0 , t — задані моменти часу, а v , v_0 — відповідні їм швидкості руху

частинки. Записаний тут інтеграл $\int_{t_0}^t F d\tau$ називають імпульсом сили F .

Таким чином, імпульс сили F за проміжок часу від миті t_0 до миті t дорівнює зміні $mv - mv_0$ імпульсу частинки.

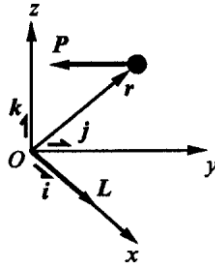


Рисунок 5.2 Момент імпульсу як вектор.

Величину

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} = \mathbf{r} \times m\mathbf{v} \quad (5.2)$$

називають моментом імпульсу частинки масою m , такої що за перебування у точці з радіус-вектором \mathbf{r} відносно деякого початку відліку O наділена імпульсом \mathbf{p} (рис. 5.2). Зазначимо, що модуль L момента імпульсу \mathbf{L} є залежним від вибору початку відліку O . До того ж, якщо у заданій системі відліку $\mathbf{L} \neq 0$, то це зовсім не означає, що частинка обов'язково здійснює обертаний рух.

Через одиничні координатні вектори (орти \mathbf{i} , \mathbf{j} , \mathbf{k}) вектор момента імпульсу записується так:

$$\mathbf{L} = \begin{vmatrix} \mathbf{i} & \mathbf{j} & \mathbf{k} \\ x & y & z \\ p_x & p_y & p_z \end{vmatrix} = \mathbf{i}(yp_z - zp_y) + \mathbf{j}(zp_x - xp_z) + \mathbf{k}(xp_y - yp_x).$$

Сила \mathbf{F} , що прикладена до частинки, розташування якої визначає радіус-вектор \mathbf{r} (рис. 5.3), породжує момент

$$\mathbf{M} = \mathbf{r} \times \mathbf{F}.$$

Диференціюючи (5.2) за часом, отримаємо вираз

$$\frac{d\mathbf{L}}{dt} = \frac{d\mathbf{r}}{dt} \times m\mathbf{v} + \mathbf{r} \times \frac{d(m\mathbf{v})}{dt}.$$

Оскільки $\frac{d\mathbf{r}}{dt} = \mathbf{v}$, то $\frac{d\mathbf{r}}{dt} \times m\mathbf{v} = 0$. То ж, беручи до уваги рівність

$$\mathbf{F} = m\mathbf{a} = \frac{d(m\mathbf{v})}{dt},$$

матимемо

$$\frac{d\mathbf{L}}{dt} = \mathbf{r} \times \mathbf{F} = \mathbf{M}.$$

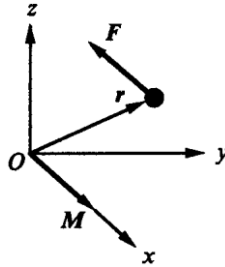


Рисунок 5.3 Момент сили як вектор.

Ця ж формула визначає взаємозв'язок між загальним моментом імпульсу

$$L = \sum_{i=1}^n L_i$$

та загальним моментом сили

$$M = \sum_{j=1}^N M_j = \sum_{j=1}^N \mathbf{r}_j \times \mathbf{F}_j$$

для системи n частинок, на які діють N сил:

$$\frac{dL}{dt} = \frac{d \sum_{i=1}^n L_i}{dt} = \sum_{j=1}^N M_j = M.$$

Серед сил, що діють в системі, можна вирізнити внутрішні (зумовлені взаємодією між собою частинок, належних тільки системі) та зовнішні (зумовлені взаємодією частинок системи з частинками із довкілля). Відповідно до третього закону динаміки внутрішні сили компенсують одна одну і тому не створюють моментів сили. Отже під M_j в останньому виразі випадає розуміти моменти власне зовнішніх сил, що характеризують “стосунки” системи з довкіллям. Натомість величину

$$L = \sum_{i=1}^n L_i$$

можна тлумачити як характеристику конфігурації системи (внутрішню характеристику).

Якщо система механічно з довкіллям не взаємодіє, то всі моменти зовнішніх сил дорівнюють нулю: $M_j = 0$ ($j = \overline{1, N}$). Система може взаємодіяти з оточенням і так, що моменти сил впродовж певного періоду часу врівноважуватимуться:

$$M = \sum_{j=1}^N M_j = 0.$$

В обидвох цих випадках

$$\frac{d\mathbf{L}}{dt} = \frac{d \sum_{i=1}^n \mathbf{L}_i}{dt} = 0,$$

а отже справджується закон збереження моменту імпульсу:

$$\mathbf{L} = \sum_{i=1}^n \mathbf{L}_i = \text{const}.$$

Тіло, що рухається прямолінійно (вздовж деякої прямої Π), поряд з імпульсом $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$ має також і момент імпульсу $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times (m\mathbf{v})$ відносно будь-якої точки O поза траєкторією центра мас C тіла. Модуль векторного добутку $\mathbf{r} \times (m\mathbf{v})$ дорівнює добутку mv на найкоротшу віддаль h від точки O до траєкторії руху центра мас, рис. 5.4 (вектор $\mathbf{r} \times (m\mathbf{v})$ спрямований перпендикулярно до рисунка на читача). Сам факт прямолінійності руху тіла (повз хоч би якої точки) ніби заперечує існування якогось обертання. Тому поняття моменту імпульсу може здатися в даному разі надуманим і таким, що не несе в собі якоїсь користі. Але, коли це тіло потрапляє на яку-небудь лопать з віссю обертання, що проходить через точку O , то ефект такий, ніби момент імпульсу реально існував, причому існував завжди, незалежно від того зустрінеться на шляху тіла лопать, чи ні. До того ж, хоча віддаль \mathbf{r} постійно змінюється, момент імпульсу $\mathbf{r} \times (m\mathbf{v})$ залишається незмінним. Якщо два потоки повітря чи води рухаються поруч в протилежних напрямках, вони мають моменти імпульсу один відносно одного, а тому на межі цих потоків часто виникають вихори.

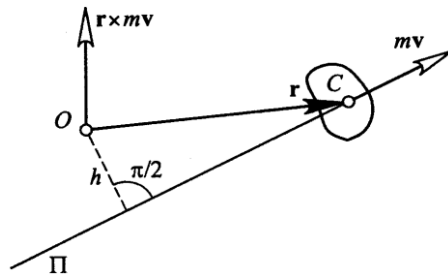


Рисунок 5.4 До визначення моменту імпульсу тіла, що рухається прямолінійно.

Якщо тіло, що довільним чином рухається в просторі, обертається, до того ж, навколо власного центра мас C зі швидкістю ω , то воно має відносно C момент імпульсу $I\omega$ (I — момент інерції тіла). Цей момент імпульсу називають *спіном*, відрізняючи його від моменту імпульсу відносно будь-якої зовнішньої вісі.

Момент імпульсу, спін Землі, наприклад, становить $6,1 \cdot 10^{33} \approx 10^{34}$ кг · м²/с, а (орбітальний) момент імпульсу валентного електрона, що рухається круговою орбітою навколо центрального ядра в борівській (старомодній за сучасними мірками) моделі атома, — лише 10^{-34} кг · м²/с.

Ні довжина, ні час, ні маса, як відомо, не квантуються. Натомість існує основна, елементарна одиниця моменту імпульсу — стала Планка. Вона дорівнює $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ кг · м²/с, якщо частота визначена в циклах чи обертах за секунду (в такій формі стала Планка використовується при розгляді енергії фотона). Якщо ж, замість частоти оперувати кутовою швидкістю (в радіанах за секунду), то матимемо значення сталої Планка $\hbar = 1,054 \cdot 10^{-34}$ кг · м²/с (воно відповідає орбітальному моменту імпульсу валентного електрона). Тож момент імпульсу будь-якого тіла, що обертається, визначається за формулою $L = n\hbar$ (n — ціле число).

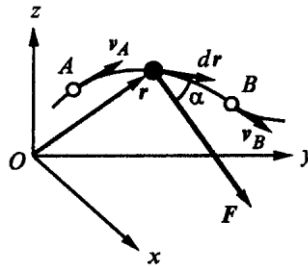


Рисунок 5.5 Рух матеріальної частинки за дії сили.

Нехай матеріальна частинка рухається вздовж деякої траєкторії T під впливом системи сил, рівнодієюною яких є сила F , рис. 5.5 (dr — елементарне переміщення частинки). Елементарною роботою сили F називають величину

$$dW = F \cdot dr.$$

Вздовж криволінійного шляху AB сила F виконує роботу

$$W_{AB} = \int_A^B F \cdot dr = \int_A^B F \cos \alpha dr,$$

де F , r — модулі векторів F , r ; α — кут між векторами F і dr .

Беручи до уваги другий закон динаміки, знайдемо:

$$W_{AB} = \int_A^B F \cdot dr = \int_A^B m \frac{dv}{dt} \cdot dr = \int_{v_A}^{v_B} mv \cdot dv = \frac{mv_B^2}{2} - \frac{mv_A^2}{2} = T_B - T_A. \quad (5.3)$$

Величину

$$T = mv^2/2$$

називають кінетичною енергією частинки.

Формула (5.3) відбиває в собі таке: повна робота, виконувана всіма силами, що діють на частинку, дорівнює відповідній зміні кінетичної енергії частинки.

Якщо робота деяких сил F_c при переміщенні частинки з заданої точки A в задану точку B не залежить від самої траєкторії руху частинки, то ці сили називаються *консервативними*. Наприклад, у випадку, зображеному на рис. 5.6, консервативна сила F_c виконує одну і ту саму роботу при русі частинки як вздовж траєкторії ACB , так і вздовж траєкторії ADB . Те саме можна спостерігати і на інших траєкторіях, що починаються в A і закінчуються в B :

$$W_{ACB} = \int_{ACB} F_c \cdot dr = \int_{ADB} F_c \cdot dr = W_{ADB} = W_{AB} = \text{const}.$$

Ту частину енергії, зміна якої зумовлена виконанням роботи консервативними силами, називають потенціальною енергією. Отже, позначаючи потенціальну енергію через U , маємо підстави писати:

$$W_{AB} = \int_{AB} F_c \cdot dr = U_A - U_B = U_{AB}. \quad (5.4)$$

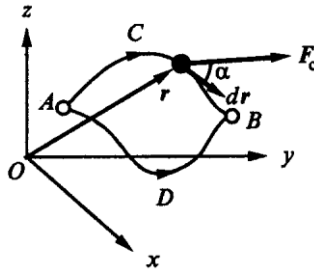


Рисунок 5.6 Рух матеріальної частинки за дії консервативної сили.

Зміна потенціальної енергії матеріальної частинки не залежить від траєкторії руху цієї частинки, а визначається початковим і кінцевим її розташуваннями. Величини U_A , U_B є відповідними точкам A , B значеннями деякої скалярної функції $U = U(x, y, z)$, яку можна назвати *функцією-потенціалом*.

Пересунемо точку B у нескінченність, покладаючи водночас

$$U_B = U_{+\infty} = 0.$$

Відповідно до (5.4)

$$U_A = U_{A\infty} = \int_A^{\infty} F_c \cdot dr = - \int_{\infty}^A F_c \cdot dr.$$

Отже *потенціальною енергією* матеріальної частинки, відповідною деякій точці A простору, можна називати ту частину енергії, на яку зміниться загальна

енергія частинки при пересуванні її за допомогою консервативних сил з нескінченності у задану точку A ; значення цієї енергії збігається з роботою консервативних сил, взятою з протилежним знаком.

Повертаючись до (5.3), вірізимо консервативні F_c і неконсервативні F_{nc} сили:

$$W_{AB} = \int_A^B \mathbf{F} \cdot d\mathbf{r} = \int_A^B \mathbf{F}_c \cdot d\mathbf{r} + \int_A^B \mathbf{F}_{nc} \cdot d\mathbf{r} = W_{ABc} + W_{ABnc} = T_B - T_A.$$

Оскільки $W_{ABc} = U_A - U_B$, то

$$W_{ABnc} = (T_B - T_A) - (U_A - U_B) = (T_B + U_B) - (T_A + U_A) = E_B - E_A,$$

де $E = T + U$ — повна механічна енергія частинки. Якщо всі сили є консервативними ($W_{ABnc} = 0$), то

$$E = T + U = \text{const}.$$

Остання рівність відбиває в собі *закон збереження енергії (механічної!)*, який можна сформулювати так: за дії лише консервативних сил повна механічна енергія матеріальної частинки не змінюється.

Закон збереження поширюється на енергію взагалі: енергія в ізолюваній системі може існувати у різних формах водночас; форми існування енергії можуть частково або повністю змінювати одна одну, але повна енергія у всіх формах існування разом не може змінюватись, а отже не може виникати і зникати.

Робота неконсервативних внутрішніх сил у замкненій системі породжує зміну кількості енергії, що існує у якійсь формі, відмінній від механічної. Зокрема такі неконсервативні сили, як тертя, породжують при виконанні механічної роботи продукування теплоти. Зазначимо, що роботу над системою можна виконати тільки зовнішніми силами, тобто порушуючи її ізолюваність.

Нехай рухома частинка в мить t має масу $m(t)$ і абсолютну швидкість \mathbf{v} . Імпульс частинки в цю мить дорівнює

$$\mathbf{p} = m(t)\mathbf{v}.$$

За час dt до цієї частинки приєдналась інша частинка масою $dm(t)$, яка в мить приєднання рухалася з абсолютною швидкістю \mathbf{u} . Таким чином, з миті $t + dt$ існуватиме одна частинка масою $m(t) + dm(t)$, яка матиме швидкість $\mathbf{v} + d\mathbf{v}$ і імпульс

$$\mathbf{p}_1 = (m(t) + dm(t))(\mathbf{v} + d\mathbf{v}).$$

Оскільки в мить t загальний імпульс двох частинок, що рухалися нарізно, становив $m(t)\mathbf{v} + \mathbf{u}dm(t)$, то можна стверджувати, що в результаті їх об'єднання імпульс зріс на величину

$$d\mathbf{p} = (m(t) + dm(t))(\mathbf{v} + d\mathbf{v}) - (m(t)\mathbf{v} + \mathbf{u}dm(t)) = \mathbf{F}dt = d\mathbf{S},$$

де \mathbf{F} — рівнодійна прикладених сил, $d\mathbf{S}$ — елементарний імпульс рівнодійної сили.

Звідси

$$m \frac{dv}{dt} = \mathbf{F} + \frac{dm}{dt}(\mathbf{u} - \mathbf{v}) = \mathbf{F} + \Phi$$

Величина

$$\Phi = \frac{dm}{dt}(\mathbf{u} - \mathbf{v})$$

називається *реактивною силою*.

Закон руху точки змінної маси можна сформулювати так: у будь-яку мить часу добуток маси точки на її пришвидшення дорівнює геометричній сумі прикладених до точки сил \mathbf{F} і реактивної сили Φ . Якщо відносна швидкість $\mathbf{v}_r = \mathbf{u} - \mathbf{v}$ мас, що від'єднуються (приєднуються) дорівнює нулю, то рух точки зі змінною масою описується рівнянням $m(t) \frac{dv}{dt} = \mathbf{F}$, яке за структурою збігається з рівнянням, що описує рух точки зі сталою масою, але в якому m залежить від t ; при $\mathbf{v}_r = 0$ точка розпадається (злипається з іншими матеріальними точками).

Наведені аналітичні співвідношення є засадничими для побудови моделей всіх механічних систем. Однак, динамічні системи, з якими доводиться зустрічатися навіть дуже часто, поєднують в собі окрім чисто механічних носіїв енергії — матеріальних точок, твердих чи пружних тіл, ще й електричні, теплові, суцільні плинні, пневматичні тощо. Але і таким системам в багатьох випадках є сенс ставити у відповідність диференціальні рівняння другого порядку.

Система диференціальних рівнянь другого порядку може правити за модель деякої системи взаємопов'язаних маятників. Це дає певні підстави говорити про “маятникове середовище”, в рамках якого кожен модельований об'єкт тлумачиться, власне, як система взаємопов'язаних маятників. Структуру системи маятників можна як завгодно ускладнювати, долучаючи все нові і нові маятники та все вишуканіше накладаючи в'язі. Проте, зрозуміло, нового рівня якості модельного відображення властивостей реального об'єкта досягнути не вдасться (принаймні доти, доки кількість маятників сприйматиметься скінченною).

Дві механічні системи є динамічно еквівалентними, якщо під впливом одних і тих самих сил вони здійснюють однакові рухи. Така еквівалентність можлива лише тоді, коли є еквівалентними інерційні властивості механічних систем.

Систему інерційних сил в ланках механізму, як відомо, можна звести до сили інерції $\mathbf{J}_C = -m\dot{\mathbf{j}}_C$ та пари сил інерції з моментом $\mathbf{T}_C = -I_C \boldsymbol{\varepsilon}$ (m — маса ланки; I_C — момент інерції ланки відносно її центра C мас, який називатимемо також *центром інерції*; $\dot{\mathbf{j}}_C$ — вектор пришвидшення центра C інерції; $\boldsymbol{\varepsilon}$ — вектор кутового пришвидшення ланки). Хай ланка L здійснює плаский рух. Позбавимо її умовно маси m , а натомість зосередимо в точках A_1, A_2, \dots, A_n

деякої площини руху, що жорстко з'єднана з ланкою, відповідно маси m_1, m_2, \dots, m_n , відновлюючи таким чином матеріальність ланки. Розташування точок A_1, A_2, \dots, A_n задамо відповідно координатами $(x_1, y_1), (x_2, y_2), \dots, (x_n, y_n)$ в координатній системі xOy (рис. 5.7) з початком O в колишньому центрі C інерції ланки.

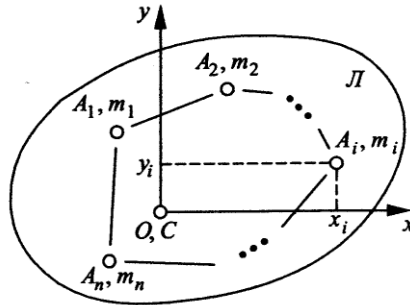


Рисунок 5.7 Схема заміни ланки механізму системою матеріальних точок.

Система інерційних сил новоствореної системи зосереджених в точках мас (точкових мас, матеріальних точок) також зводиться до сили

$$\mathbf{J}' = -(m_1 + m_2 + \dots + m_n)\mathbf{j}_{C'} = -\sum_1^n m_i \mathbf{j}_{C'}$$

та пари сил з моментом

$$\mathbf{T}'_j = -I_C \boldsymbol{\varepsilon}' ,$$

де C' — центр інерції системи матеріальних точок. Оскільки точки A_1, A_2, \dots, A_n належні ланці L , то при динамічній еквівалентності системи матеріальних точок первісній ланці кутове прискорення $\boldsymbol{\varepsilon}'$ системи матеріальних точок не відрізнятиметься від прискорення $\boldsymbol{\varepsilon}$ власне ланки L : $\boldsymbol{\varepsilon}' = \boldsymbol{\varepsilon}$.

За означенням *центром інерції матеріальних точок* є точка C' з координатами

$$x_{C'} = \frac{\sum_1^n m_i x_i}{\sum_1^n m_i}, \quad y_{C'} = \frac{\sum_1^n m_i y_i}{\sum_1^n m_i} .$$

Відповідним вибором точок A_1, A_2, \dots, A_n точкові маси m_1, m_2, \dots, m_n можна розмістити так, щоб центр C' збігся з точкою $C(0; 0)$. Тоді, зрозуміло, справджуватиметься рівність $\mathbf{j}_{C'} = \mathbf{j}_C$. Таке розміщення зосереджених мас, як впливає з останніх рівнянь, повинно задовольняти умови

$$\sum_1^n m_i x_i = 0, \quad \sum_1^n m_i y_i = 0. \quad (5.5)$$

Вимогу, щоб первісна і похідна системи були в динамічному відношенні еквівалентними, можна подати в аналітичній формі:

$$-m\mathbf{j}_C = \mathbf{J} = \mathbf{J}' = -\sum_1^n m_i \mathbf{j}_{C'},$$

$$I_C \boldsymbol{\varepsilon} = \mathbf{T}_j = \mathbf{T}'_j = -I_C \boldsymbol{\varepsilon}' = -I'_C \boldsymbol{\varepsilon}'.$$

Звідси при $\mathbf{j}_{C'} = \mathbf{j}_C$ та $\boldsymbol{\varepsilon}' = \boldsymbol{\varepsilon}$ випливає, що

$$\sum_1^n m_i = m, \quad (5.6)$$

$$I'_C = I_C, \quad (5.7)$$

де I'_C є значення I_C за умови (5.5).

Але оскільки для скінченної системи матеріальних точок

$$I'_C = \sum_1^n m_i (x_i^2 + y_i^2),$$

то рівність (5.7) набуває вигляду

$$\sum_1^n m_i (x_i^2 + y_i^2) = I_C. \quad (5.7')$$

З рівняння (5.6), зокрема, випливає, що динамічно еквівалентна система скінченної кількості матеріальних точок є своєрідним перетворенням реальної ланки механізму шляхом штучного зосереджування маси ланки в окремих точках площини. Рівняння (5.5)—(5.7) засвідчують загалом, що похідна система матеріальних точок динамічно еквівалентна реальній ланці механізму за таких умов:

- 1) центр інерції похідної системи повинен збігатись з центром інерції ланки;
- 2) маси похідної та первісної систем однакові;
- 3) сума моментів інерції матеріальних точок похідної системи відносно вісі, що проходить через центр інерції, і момент інерції ланки відносно цієї самої осі однакові.

В чотирьох рівняннях (5.5)—(5.7) налічується $3n$ параметрів $m_1, m_2, \dots, m_n, x_1, x_2, \dots, x_n, y_1, y_2, \dots, y_n$, які необхідно задати, щоб однозначно означити похідну систему. Кількість π параметрів, які вільно можна задати, таким чином, становить

$$\pi = 3n - 4.$$

При поступному (поступальному) русі (русі поступом) ланки ($\boldsymbol{\varepsilon} = 0$) в її центрі мас можна зосередити одну масу, отримавши динамічно еквівалентну систему. Дійсно, в цьому випадку рух — лінійний (вздовж прямої) і, отже, одне з рівнянь (наприклад, друге) (5.5) та рівняння (5.7) — тривіальні; кіль-

кість параметрів, які добираються вільно становить $\pi = 2n - 2$ (при $n = 1$ знаходимо, що $\pi = 0$, і тому вільного вибору немає, бо залишається покласти за (5.6) $m_1 = m$, а за (5.5) — $x_1 = 0$). В загальному ж випадку плаского руху похідна система може налічувати дві, три, чотири і більше матеріальних точок, але тільки не одну. При $n = 2, 3, 4, \dots$ матимемо $\pi = 2, 5, 8, \dots$

У просторовому русі точка має три ступені вільності (розташування точки в просторі відбивають певні три координати). Описати розміщення в просторі твердого тіла можна, визначаючи координати деяких трьох його точок, що не лежать на одній прямій. Але дев'ять координат, що відбивають в загальному випадку розташування трьох точок в просторі, повинні задовольняти трьом рівнянням, які описують незмінність взаємного розміщення цих точок на тілі. І тільки шість координат залишаються незалежними. Отже тверде тіло має шість ступенів вільності.

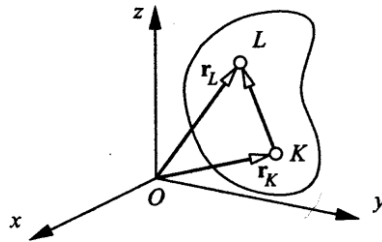


Рисунок 5.8 Дві точки твердого тіла.

Для довільних двох точок K і L твердого тіла (рис. 5.8)

$$\mathbf{r}_L = \mathbf{r}_K + \overline{KL} = \mathbf{r}_K + \mathbf{l},$$

де \mathbf{l} — вектор із сталим модулем $|\mathbf{l}| = l$ (l — віддаль між точками K і L).

Вірним є таке твердження: при довільному русі твердого тіла проєкції швидкостей точок на пряму, що з'єднує ці точки, однакові.

Щоб довести це твердження, запишемо рівняння взаємозв'язку радіусів-векторів деяких точок K і L твердого тіла, що належать деякій прямій $m - m$ (рис. 5.9):

$$\overline{OL} - \overline{OK} = \mathbf{r}_L - \mathbf{r}_K = \overline{KL} = \mathbf{l}$$

Піднесемо обидві частини векторного рівняння до скалярного квадрата:

$$(\mathbf{r}_L - \mathbf{r}_K) \cdot (\mathbf{r}_L - \mathbf{r}_K) = \mathbf{l}^2 = l^2.$$

Для твердого тіла віддаль l між точками K і L є сталою. Тому, диференціюючи за часом t останній вираз, отримаємо

$$2(\mathbf{r}_L - \mathbf{r}_K) \cdot \left(\frac{d\mathbf{r}_L}{dt} - \frac{d\mathbf{r}_K}{dt} \right) = 0.$$

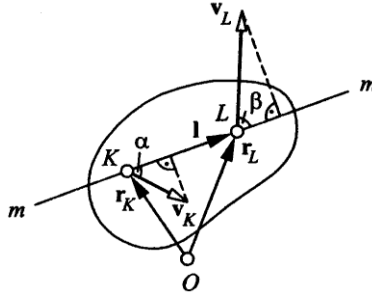


Рисунок 5.9 До твердження про проекції швидкостей.

Зважаючи на те, що

$$\frac{d\mathbf{r}_K}{dt} = \mathbf{v}_K, \quad \frac{d\mathbf{r}_L}{dt} = \mathbf{v}_L, \quad \mathbf{r}_L - \mathbf{r}_K = \mathbf{l},$$

знайдемо:

$$2\mathbf{l} \cdot (\mathbf{v}_L - \mathbf{v}_K) = 0 \quad \text{чи} \quad \mathbf{l} \cdot \mathbf{v}_K = \mathbf{l} \cdot \mathbf{v}_L$$

(\mathbf{v}_K і \mathbf{v}_L — швидкості руху точок K і L). Оскільки останню рівність скалярних добутків векторів можна подати як рівність скалярних величин

$$v_K \cos \alpha = v_L \cos \beta,$$

то висловлене вище твердження виявляється доведеним. Очевидно, що всі точки тіла, розташовані на прямій $m-m$, мають однакові проекції на цю пряму.

Плоским рухом твердого тіла називають такий, при якому кожна точка цього тіла пересувається в одній і тій самій площині (траєкторії точок тіла є плоскими лініями). Для вивчення плоского руху твердого тіла достатньо вивчити рух плоскої фігури в її площині, що паралельна деякій нерухомій площині Π_0 . Зрештою, рухому площину, в якій рухається пласка фігура, що символізує тверде тіло, можна сумістити з нерухомою Π_0 . Розташування плоскої фігури (умовного перерізу тіла) на площині Π_0 повністю визначається розташуванням відрізка прямої лінії, жорстко скріпленого з цією пласкою фігурою.

► **Приклад 1** Задамо на площині дві прямі $m-m$ та $n-n$ (рис. 5.10), які описуються відповідно рівняннями

$$a_1x + b_1y + c_1 = 0, \quad (5.8)$$

$$a_2x + b_2y + c_2 = 0. \quad (5.9)$$

Вони перетинаються в деякій точці O

$$x_O = \frac{b_1c_2 - b_2c_1}{a_1b_2 - a_2b_1}, \quad y_O = \frac{c_1a_2 - c_2a_1}{a_1b_2 - a_2b_1}, \quad (5.10)$$

утворюючи кут γ , для якого

$$\operatorname{tg} \gamma = \frac{a_1 b_2 - a_2 b_1}{a_1 a_2 + b_2 b_1}.$$

Під γ розуміють кут, на який слід повернути одну з прямих навколо точки (5.10) її перетину з іншою прямою проти годинникових стрілок до першого суміщення цих прямих.

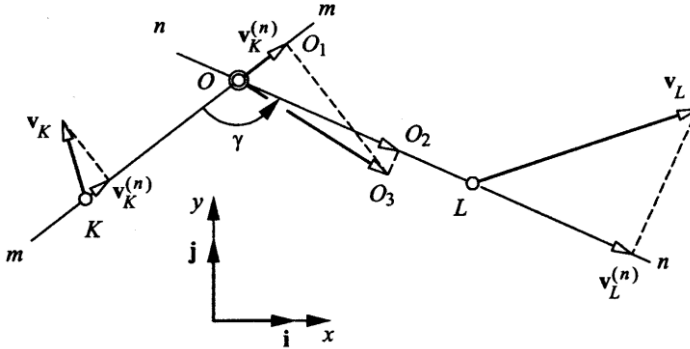


Рисунок 5.10 Схема дволанкового механізму.

Нормалі до прямих (5.8), (5.9), що проходять через точки (x_1, y_1) , (x_2, y_2) , визначаються відповідно рівняннями

$$a_1(y - y_1) - b_1(x - x_1) = 0, \quad (5.11)$$

$$a_2(y - y_2) - b_2(x - x_2) = 0. \quad (5.12)$$

Порівнюючи (5.11), (5.12) з (5.8), (5.9), знайдемо подібно до (5.10) точку перетину цих нормалей:

$$x_3 = \frac{a_1(b_2 x_2 - a_2 y_2) - a_2(b_1 x_1 - a_1 y_1)}{a_1 b_2 - a_2 b_1},$$

$$y_3 = \frac{b_1(b_2 x_2 - a_2 y_2) - b_2(b_1 x_1 - a_1 y_1)}{a_1 b_2 - a_2 b_1}.$$

Вважатимемо точки (x_1, y_1) та (x_2, y_2) належними відповідно прямим (5.8) та (5.9):

$$a_1 x_1 + b_1 y_1 + c_1 = 0, \quad a_2 x_2 + b_2 y_2 + c_2 = 0.$$

Тоді на прямих $m-m$, $n-n$ можна побудувати вектори $\overline{OO_1}$, $\overline{OO_2}$ (рис. 5.10), що є проєкціями на ці прямі деякого вектора $\overline{OO_3}$.

Хай відрізки KO прямої $m-m$ та OL прямої $n-n$ відображають дві шарнірно з'єднані ланки механізму. Ці ланки є твердими тілами, що здійснюють плаский рух: Шарнір відображає точка O . Вектори $\overline{OO_1}$, $\overline{OO_2}$ можна тлумачити як перенесені в точку O проекції $\mathbf{v}_K^{(n)}$, $\mathbf{v}_L^{(n)}$ векторів швидкостей \mathbf{v}_K , \mathbf{v}_L точок K , L згаданих ланок механізму (див. рис. 5.10). Але тоді, опираючись на наведене вище твердження про проекції швидкостей твердого тіла, вектор $\overline{OO_3}$ можна вважати вектором швидкості точки O , що належить одночасно обом ланкам.

Таким чином, якщо відомі швидкості \mathbf{v}_K точки K ланки KO та \mathbf{v}_L точки L ланки OL , то відомими є й проекції

$$\overline{OO_1} = \mathbf{v}_K^{(n)} = (x_1 - x_0)\mathbf{i} + (y_1 - y_0)\mathbf{j},$$

$$\overline{OO_2} = \mathbf{v}_L^{(n)} = (x_2 - x_0)\mathbf{i} + (y_2 - y_0)\mathbf{j}$$

вектора

$$\overline{OO_3} = \mathbf{v}_O^{(n)} = (x_3 - x_0)\mathbf{i} + (y_3 - y_0)\mathbf{j}$$

де \mathbf{i} , \mathbf{j} — орти (одичні вектори) ортогональної системи координат xOy . ◀

Поняття вектора в механіці відіграє визначну роль. Принагідно, однак, підкреслимо, що не кожна величина, яка має розмір та напрям, може вважатися вектором. Коли хочуть підкреслити це наочно вдаються, зокрема, до такого прикладу.

Потоки автомобілів на перехресті мають величину і напрям, рис. 5.11: у взаємно перпендикулярних напрямках через перехрестя прямують 300 та 500 автомобілів за годину. Якщо потоки є векторами у математичному сенсі,

то сумарний потік мав би становити $I = \sqrt{300^2 + 400^2} = 500$ авт./год.

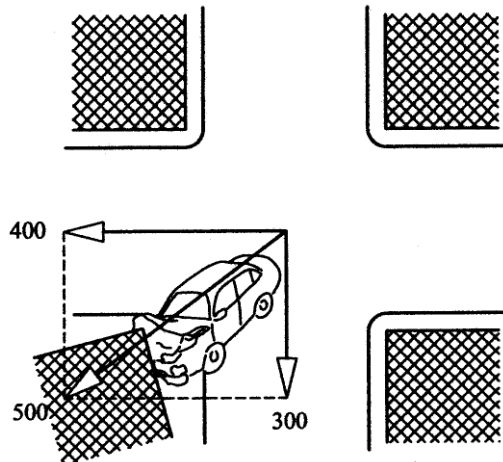


Рисунок 5.11 Схема абсурдного векторного „додавання” потоків автомобілів.

Але ніхто не погодиться з тим, що перехрестя за годину перетинає 500 автомобілів тоді, коли до нього під'їжджають за той самий час 700 автомобілів. І ніхто, тим паче, не визнає, що 500 автомобілів повинні обов'язково зіткнутися з будівлями на розі вулиць. Вся справа в тому, що додавання за правилом трикутника (паралелограма) є одним з елементів означення вектора, а не властивістю величини, що має розмір і напрям.

5.2 Сила як потік імпульсу

Нехай два візки рухаються з пришвидшенням назустріч один одному завдяки тому, що змонтований на одному з них (правому) двигун D навіває на барабан линви, вільний кінець якої закріплено на іншому (лівому) візку, рис. 5.12. Імпульс лівого візка зростає ($dp/dt > 0$), а правого — зменшується ($dp/dt < 0$). Складається враження, що імпульс перетікає від правого візка до лівого, а за провідник імпульсу править линва. Тож *силу* можна тлумачити як *потік імпульсу*; тому термін „сила” — це лише інша назва потоку імпульсу*.

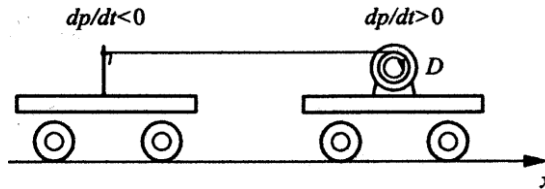


Рисунок 5.12 Приклад дії одного об'єкта на інший.

Отже виникає сенс говорити не про те, що вагони діють один на одного з деякою силою за посередництва линви, а стверджувати, що вони рухаються взаємозумовлено тому, що від одного з них до другого з певною інтенсивністю через линву тече потік імпульсу. Добре відомий метод розв'язування задач статички за допомогою діаграм рівноваги системи сил в такому разі стає еквівалентним застосуванню правила вузлів до потоків імпульсу. Використання поняття потоку імпульсу в задачах статички, зокрема, виявляє їх безпосередній зв'язок з подібними задачами теорії електричних кіл. Простежується певна аналогія між поняттям електричного заряду в теорії електрики та поняттям імпульсу в механіці.

Коли досліджують механізм взаємодії тіл в звичних термінах сил, то намагаються розв'язати задачу про розподіл напружень в цих тілах та навколо них. Задача практично завжди є вельми складною, особливо якщо тіла взаємодіють через (силове) поле. Натомість, в термінах потоків імпульсу, оперують значно наочнішими і прозорішими поняттями шляху пересилання імпульсу

* Таке тлумачення сили відстоювали Ф. Hermann, G. Bruno Schmid. Тут стисло власне й викладаються їх погляди на поняття взаємодії тіл в рамках задач статички.

та розподілу потоків імпульсу. Тому завжди існує можливість ідентифікувати зв'язок між розподілом потоків імпульсу і розподілом пружних напруг в середовищі, а також наочного відображення цих напруг за допомогою діаграм потоків імпульсу. За даного підходу ніби зникають принципові відмінності між механічною дією безпосередньою та на відстані.

Другий закон динаміки зазвичай записують у вигляді (див. 5.1)

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = \sum_{i=1}^n \mathbf{F}_i, \quad (5.13)$$

де \mathbf{p} — імпульс, \mathbf{F}_i — i -а серед n сил, що діють на тіло. Той самий закон можна подати у вигляді *рівняння неперервності імпульсу в інтегральній формі*:

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} + \sum_{i=1}^n \mathbf{I}_i = 0, \quad (5.14)$$

де \mathbf{I}_i — потік імпульсу, що витікає з тіла i -м провідником. Зі співвідношення (5.14) випливає таке: значення імпульсу \mathbf{p} , що міститься в деякій охоплюваній поверхнею S області простору R , може змінюватися з часом тільки в тому разі, якщо через (замкнену) поверхню S проникає n провідниками (каналами) деякий потік імпульсу $\mathbf{I} = \sum_{i=1}^n \mathbf{I}_i$; якщо всередині тіла чи в деякій області простору величина імпульсу змінюється, то через граничну поверхню тіла

чи області простору повинен протікати потік імпульсу. Вектор потоку $\sum_{i=1}^n \mathbf{I}_i$

імпульсу відповідно до (5.14) визначає швидкість зміни векторного значення \mathbf{p} імпульсу. Отже, в даному разі збереження імпульсу розуміється в локальному сенсі.

Порівнюючи (5.14) з (5.13), доходимо висновку, що сила, яка діє на об'єкт, еквівалентна потоку імпульсу, що проникає провідником (линвою, наприклад, чи стрижнем, чи полем) всередину об'єкта:

$$\mathbf{F}_i = -\mathbf{I}_i.$$

В задачах статички

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = 0,$$

а тому вирази (5.13), (5.14) зводяться до рівностей

$$\sum_{i=1}^n \mathbf{F}_i = 0, \quad (5.15)$$

$$\sum_{i=1}^n \mathbf{I}_i = 0. \quad (5.16)$$

Задачі статички традиційно розв'язують на підставі (5.15) за допомогою діаграм рівноваги системи сил, що діють в кожному зчленуванні або вузлі конструкції. Наприклад, типовою задачею статички є задача про ліхтар, підвішений на трьох лінвах (рис. 5.13; x , y — координати, \mathbf{x}_0 , \mathbf{y}_0 — одиничні вектори, орти); вага ліхтаря відома, і задача полягає у визначенні величин і напрямів дії сил розтягнення линв 1 і 2. Розв'язок отримують побудовою діаграми рівноваги системи сил для вузла, в якому линви 1, 2, 3 сполучаються над ліхтарем (рис. 5.14, *a*). У цьому вузлі вага ліхтаря \mathbf{F}_3 (сила тяжіння, що діє на ліхтар) повинна врівноважуватися силами реакції \mathbf{F}_1 і \mathbf{F}_2 відповідно линв 1 і 2:

$$\mathbf{F}_1 + \mathbf{F}_2 = -\mathbf{F}_3.$$

Рівність (5.15) в даному разі відбиває в собі трикутник сил, див. рис. 5.13; тут відомо, що сили \mathbf{F}_1 і \mathbf{F}_2 спрямовані вздовж линв 1 і 2.

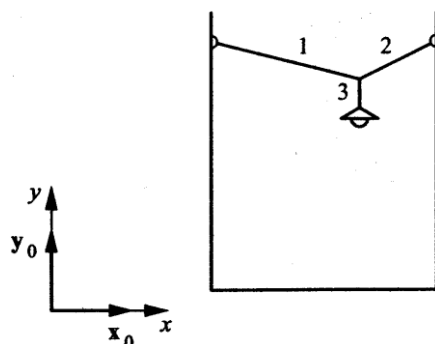


Рисунок 5.13 Схема світильника, підвішеного несиметрично на трьох лінвах.

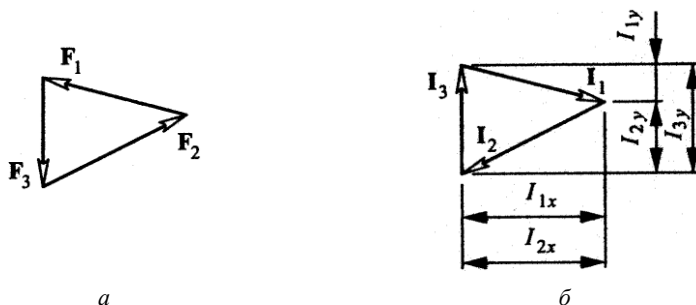


Рисунок 5.14 Умови статичної рівноваги ліхтаря.

Метод розв'язування задач статички за допомогою потоків імпульсу ідентичний методу силових багатокутників, але інтерпретація розв'язку при цьому цілком інша; діаграма рівноваги тепер стає вираженням першого закону Кірхгофа для потоків імпульсу. В задачі про ліхтар співвідношенням (5.16)

відповідає діаграма на рис. 5.14, б. Линва здатна пересилати лише зусилля розтягу, а стрижень — лише зусилля стиску (однобічна в'язь) або і зусилля розтягу, і зусилля стиску (двобічна в'язь). Вектор потоку імпульсу, в такому разі, може бути спрямований тільки вздовж їх довжини (паралельно до осі линви чи стрижня). Можна покласти, що вектор \mathbf{I}_i потоку імпульсу спрямований до вузла вздовж i -го провідника (линви чи стрижня), коли він розтягнутий, та від вузла, коли i -й провідник (стрижень) стиснений.

Відповідно до сформульованого правила кожний з трьох векторів \mathbf{I}_1 , \mathbf{I}_2 , \mathbf{I}_3 потоків імпульсу спрямований до вузла, див. рис. 5.14, б. Оскільки маса m ліхтаря вважається відомою, величина потоку \mathbf{I}_3 визначається за формулою

$$|\mathbf{I}_3| = mg,$$

де g — пришвидшення вільного падіння у полі земного тяжіння. Тож, знаючи кути між линвами 1, 2 і 3, можна легко знайти вектори \mathbf{I}_1 , \mathbf{I}_2 .

В кожному вузлі електричного кола, в якому збігаються декілька, скажімо n , провідників, сума всіх електричних струмів I_{Qi} дорівнює нулю:

$$\sum_{i=1}^n I_{Qi} = 0. \quad (5.17)$$

Це власне і є *перший закон Кірхгофа* (який називають також теоремою Кірхгофа для вузлів). Рівняння, що виражає перший закон Кірхгофа, є окремим випадком рівняння неперервності для електричного заряду Q :

$$\frac{dQ}{dt} + \sum_{i=1}^n I_{Qi} = 0. \quad (5.18)$$

В свою чергу, рівняння (5.18) є наслідком закону збереження електричного заряду. Якщо в околі вузла електричного кола немає жодних джерел або стоків заряду, то величина електричного заряду Q в цьому околі залишається сталою в часі ($dQ/dt \equiv 0$); власне звідси й випливає (5.17).

Класичний закон Кірхгофа (5.17) оперує скалярними величинами — електричними струмами. Але подібний закон (див. (5.16)) справджується й для потоків імпульсу, що є векторними величинами. Рівняння (5.16), вірне для статичних конструкцій, випливає з рівняння неперервності імпульсу (5.15) так само, як рівність (5.17) випливає з (5.18). Тому можна з повним правом стверджувати, що (5.16) відбиває в собі „теорему вузлів для потоків імпульсу”. Тож, механічний вузол є сенс розглядати як з'єднання, в якому сходяться декілька потоків імпульсу. Наприклад, з'єднання трьох линв в підвісі ліхтаря на рис. 5.13 є механічним вузлом, в якому збігаються три потоки імпульсу. Власне на рис. 5.14, б наведено приклад застосування цієї теореми.

Подібно до (5.16) для статичних конструкцій можна укласти рівняння

$$\sum_{i=1}^n \mathbf{I}_{Li} = 0, \quad (5.19)$$

в якому йдеться про потоки \mathbf{I}_{Li} кутових чинників (моментів імпульсу). Рівняння (5.19) аналітично виражає „теорему вузлів для потоків моменту імпульсу”. Воно разом з (5.16) застосовне до розв’язування вельми загальних задач статки. Традиційно потік моменту імпульсу називають обертовим моментом.

Потік імпульсу \mathbf{I}_i є вектором, оскільки вектором є імпульс \mathbf{p} (див. (5.14)). Вектор потоку імпульсу \mathbf{I}_i можна визначити через симетричний тензор густини потоку імпульсу $\mathbf{j}_i(\mathbf{r})$:

$$\mathbf{I}_i = \int_{S_i} \mathbf{j}_i(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{y},$$

де S_i — поверхня, що перетинає i -й провідник імпульсу; $d\mathbf{y}$ — нескінченно малий елемент поверхні S_i , орієнтований вздовж i -го провідника в напрямі від аналізованого вузла; \mathbf{r} — радіус-вектор точки. Тензор густини потоку імпульсу $\mathbf{j}_i(\mathbf{r})$ цілком подібний до загальновідомого тензора напружень.

Цілком так само як струм I_Q електричного заряду Q формально описується інтегралом вздовж поверхні від густини струму j_Q , так і вектор потоку \mathbf{I} імпульсу \mathbf{p} можна описати набором трьох „скалярних” потоків I_x , I_y , I_z скалярних x -компоненти p_x , y -компоненти p_y , z -компоненти p_z імпульсу \mathbf{p} (величини p_x , p_y та p_z доречно називати також x -імпульсом, y -імпульсом та z -імпульсом):

$$I_{xi} = \int_{S_i} \mathbf{j}_{xi}(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{y}, \quad I_{yi} = \int_{S_i} \mathbf{j}_{yi}(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{y}, \quad I_{zi} = \int_{S_i} \mathbf{j}_{zi}(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{y},$$

де

$$\mathbf{j}_{xi} = \mathbf{j}_i \cdot \mathbf{x}_0, \quad \mathbf{j}_{yi} = \mathbf{j}_i \cdot \mathbf{y}_0, \quad \mathbf{j}_{zi} = \mathbf{j}_i \cdot \mathbf{z}_0$$

— густини потоків відповідно x -, y - і z -імпульсів, які є проєкціями тензора $\mathbf{j}_i(\mathbf{r})$ на три незалежні напрямки простору (скажімо на осі x , y , z довільно вибраної декартової системи координат; \mathbf{x}_0 , \mathbf{y}_0 , \mathbf{z}_0 — відповідні цим восям сталі одиничні вектори). Якщо проєкції густини потоку імпульсу $\mathbf{j}_i(\mathbf{r})$ відомі для трьох незалежних напрямів, то тензор напружень цілком означений а, отже, повністю заданий напружений стан фізичної (технічної) системи.

Оперування трьома незалежними „векторними” полями \mathbf{j}_{xi} , \mathbf{j}_{yi} , \mathbf{j}_{zi} дозволяє наочно відобразити стан системи за допомогою звичайних силових ліній. Оскільки з потоком імпульсу пов’язані три вектори густини потоку, то немає сенсу говорити про напрям потоку імпульсу як такого. Радше треба говорити про напрями потоків кожної з компонент p_x , p_y та p_z імпульсу.

Якщо конструкцію складають тільки линви й стрижні, то напрям потоку кожної компоненти p_x , p_y та p_z імпульсу, природно, паралельний до осі троса або стрижня подібно до того, як напрям потоку електричного заряду паралельний до осі кожного провідника в електричному колі. Трапляється так, що напрям потоку, наприклад, p_x -імпульсу вздовж линви або стрижня протилежний, скажімо, до потоку p_y -імпульсу.

На рис. 5.15, *a* тіло (візок) тягнуть вправоруч за нитку, через що воно пришвидшується. Отже, x -імпульс тіла зростає ($dp_x/dx > 0$). Таким чином, x -імпульс проникає в тіло справа протилежно до напрямку координатної осі x . Нитка, зрозуміло, знаходиться в стані розтягу. Натомість, на рис. 5.15, *б* зображено ситуацію, коли x -імпульс проникає в тіло зліва в напрямі осі x . В даному разі провідник імпульсу (стрижень) штовхає тіло і працює на стискання. Таким чином, доходимо висновку, що (силові) лінії густини спрямованого в додатному напрямі потоку x -імпульсу зорієнтовані в додатному (від’ємному) напрямі осі x , якщо він (потік) пересилається стисненням (розтягнутим) провідником.

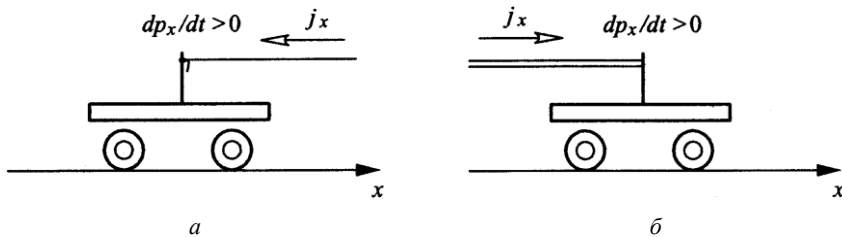


Рисунок 5.15 Два можливі напрямки потоку імпульсу паралельно до осі координат.

Провідник імпульсу може виявитися і непаралельним до координатних осей, рис. 5.16. На рис. 5.16, *a* і *б* відображено варіанти, коли збільшуються як x -імпульс, так і y -імпульс, на рис. 5.16, *в*, *г*, *д*, *е* — варіанти, коли один із зазначених імпульсів зростає, а інший зменшується, а на рис. 5.16, *є*, *ж* — варіанти, коли в’язі не в змозі виконати свої функції. Відповідно до рис. 5.16, *a* як x -, так і y -імпульс проникають в тіло розтягнутою ниткою, тобто як x -, так і y -компонента густин \mathbf{j}_x і \mathbf{j}_y є від’ємними; відповідно ж до рис. 5.16, *б* як x -, так і y -імпульс проникають в тіло стисненим стрижнем, тобто і x -, і y -компонента густин \mathbf{j}_x і \mathbf{j}_y є додатними.

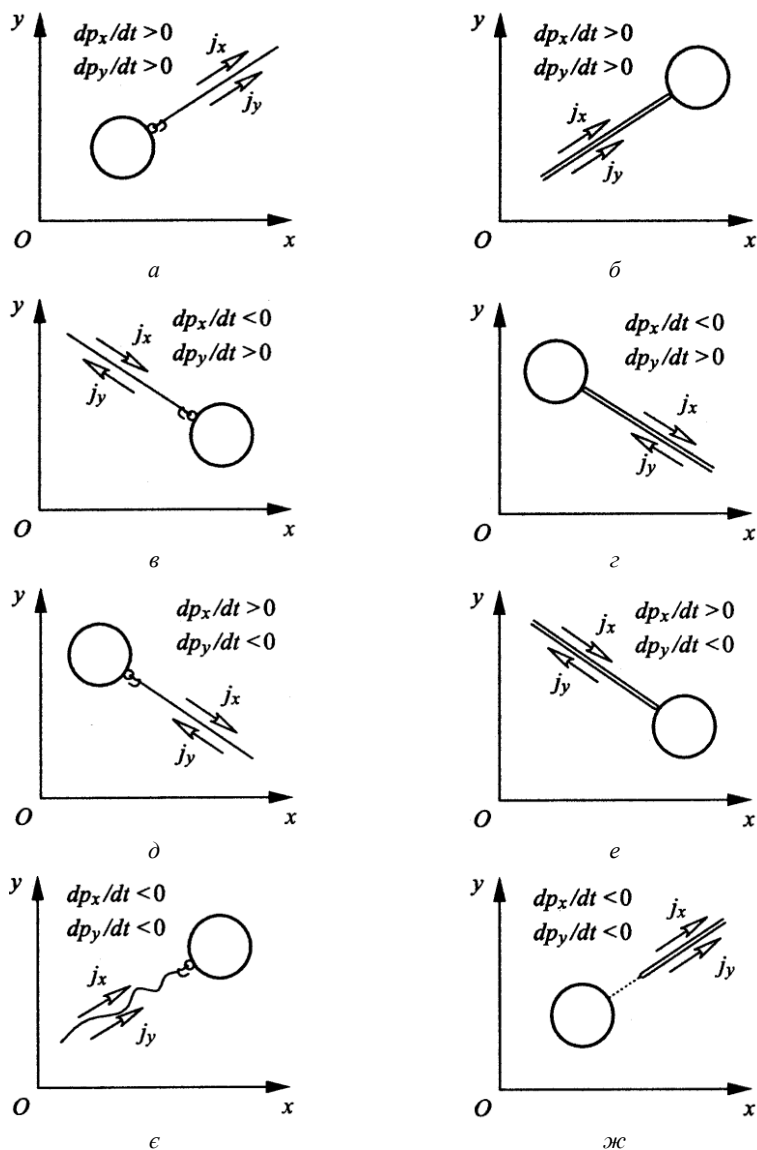


Рисунок 5.16 Варіанти можливих напрямків потоків імпульсу за довільного розташування в'язей відносно системи координат.

Всі відображені на рис. 5.16 варіанти підпорядковані такому єдиному правилу: x (y або z)-компонента густини \mathbf{j}_x (\mathbf{j}_y або \mathbf{j}_z) від'ємна, якщо провідник імпульсу знаходиться в суто розтягнутому стані, і додатна, якщо провідник перебуває в суто стисненому стані.

Інтуїтивно здається, що з симетрії системи випливає неможливість існування ненульового потоку імпульсу в ній. Проте, з наведених щойно міркувань легко збагнути, що навіть у разі цілком симетричних конфігурацій існує конкретний напрям потоку вздовж силових ліній потоків x -, y - або z -імпульсу; симетрія пов'язана з добором напрямів осей координат x , y , і z . Приклад дуже простої симетричної системи наведено на рис. 5.17: деформація гумової смужки засвідчує, що системою перетікає імпульс. Потік імпульсу не супроводиться дисипацією енергії (хоча б через те, що гума не нагрівається), а тому він не згасає (подібно до електричного струму за умов надпровідності).

Взагалі кажучи, кожного разу, коли в середовищі протікає потік імпульсу, воно деформується, і величина цієї деформації, як наприклад деформація звичайної пружини в стані рівноваги, може правити за міру потоку. Потік імпульсу не пов'язаний з рухом самого провідника, яким він тече. Наприклад, імпульс протікає і гумовою смужкою, яка закріплена на нерухомій рамі.

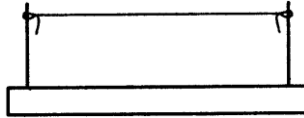


Рисунок 5.17 Приклад симетричної механічної системи, що являє собою гумову смужку, натягнутої на жорстку раму.

Таким чином, теорема вузлів („перший закон Кірхгофа” стосовно потоку імпульсу) дозволяє розв’язати задачу про ліхтар в традиційному (основному) її формулюванні. Разом з тим, існують можливості з більшим чи меншим ступенем вичерпності додатково з’ясувати, як цей імпульс перетікає всередині конструкції і якою є густина потоку імпульсу в різних елементах чи частинах конструкції. Справді, тензорне поле $\mathbf{j}(\mathbf{r})$ можна розглядати в термінах густин потоку $\mathbf{j}_x(\mathbf{r})$, $\mathbf{j}_y(\mathbf{r})$, $\mathbf{j}_z(\mathbf{r})$ x -, y - та z -імпульсу, а отже побудувавши (наприклад, графічно) силові лінії цих полів можна віднайти $\mathbf{j}(\mathbf{r})$.

Елементарним взірцем графічного відображення силових ліній може слугувати діаграма потоку заряду в електричному колі, рис. 5.18 (I_1 і I_2 — струми, що течуть через лампи). На таких діаграмах загальний потік струму в колі розкладають на прості контури з струмами, які вкладаються один в одний. Кожний простий контур з струмом зображається графічно окремою замкненою лінією; разом ці контури утворюють пучок силових ліній густини струму. Величина потоку (сила струму) визначається як добуток густини потоку, відповідного даному пучку силових ліній, на площу активного перерізу провідника.

Для того, щоб зобразити потік імпульсу в „механічному колі”, необхідно скласти три такі діаграми — по одній для кожної з трьох компонент імпульсу p_x , p_y та p_z . У разі задачі про ліхтар за припущення, що всі провідники лежать в одній площині xy сенс мають тільки x - і y -компонента імпульсу (лише x - і y -компонента густини потоку імпульсу не дорівнюють нулю).

Таким чином, в рамках цієї задачі відповідно до рис. 5.13 та 5.14, б можна побудувати дві діаграми потоків (рис. 5.19). „Сили струмів” I_x та I_y , що правлять за потоки відповідно x - і y -імпульсу, можна визначити, наприклад, на підставі рис. 5.14, б. Величина потоку x -імпульсу в кожній з трьох линв 1, 2 і 3, дорівнює відповідно x -компонентам I_{1x} , I_{2x} , I_{3x} векторів \mathbf{I}_1 , \mathbf{I}_2 , \mathbf{I}_3 , рис. 5.19, а. Подібне справджується і для величини потоку y -імпульсу в кожній з линв підвісу, рис. 5.19, б. Орієнтація потоків у всіх цих випадках впливає із задекларованого раніше правила. Суміщаючи окремі діаграми, можна отримати загальну діаграму, зображену на рис. 5.19.

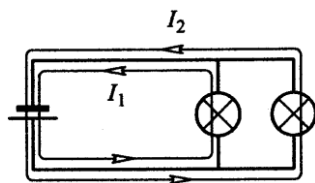


Рисунок 5.18 Приклад електричного кола з джерелом енергії та двома лампами.

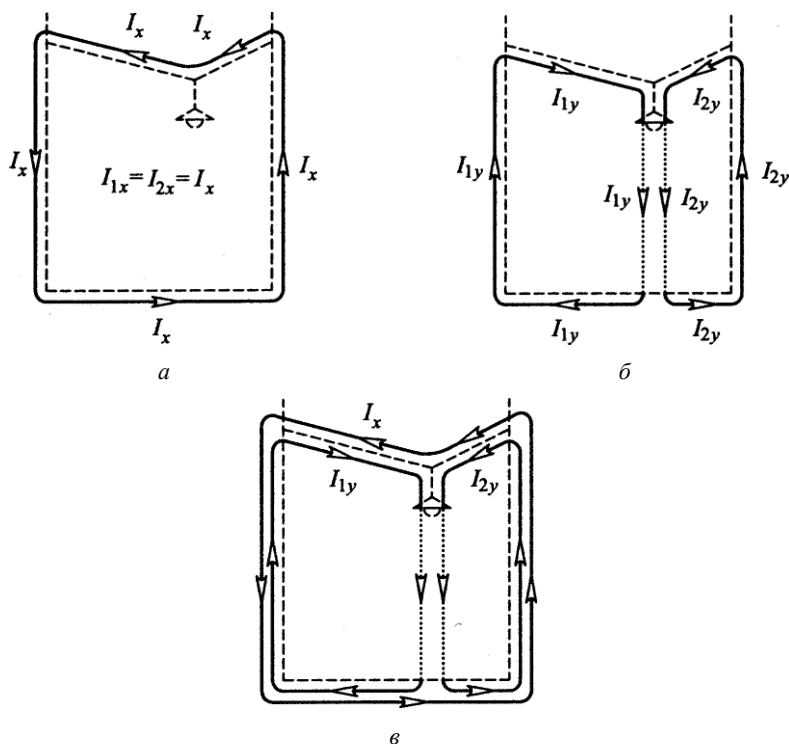


Рисунок 5.19 Діаграми потоків імпульсу в системі підвісу ліхтаря.

Рис. 5.19 „стверджує”, що у-імпульс перетікає від ліхтаря через гравітаційне поле на „землю” (див. дві точкові лінії). Точний розподіл напружень гравітаційного поля безпосередньо випливає з метричної теорії гравітації і, як можна показати, в рамках поняття слабого поля має той самий (з точністю до знаку) вигляд, що й відомий максвелівський тензор напружень для суто електричного чи магнетного поля.

Деяко складнішою конструкцією є стріла підйомального крана (рис. 5.20). У звичайній постановці задачі про статику стріли підйомального крана необхідно визначити сили, що діють у всіх стрижнях 1, 2, ..., 11, якщо до кінця стріли підвішений вантаж заданої маси m ; вважається, що всі стрижні працюють тільки або на розтяг, або на стиск (деформації згину відсутні). Стрижні сходяться у вузлах під кутами $\pi/4$ та $\pi/2$; зрозуміло, що стрижень 1 можна без жодних наслідків замінити на лінву.

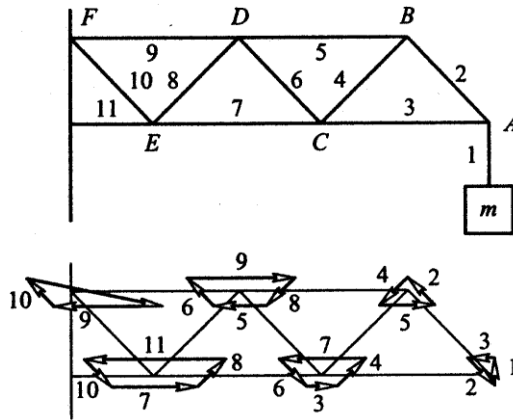


Рисунок 5.20 Діаграми потоків імпульсу в вузлах стріли крана.

В термінах потоків імпульсу процес розв’язування задачі знову виявиться формально ідентичним традиційному; іншою буде тільки його інтерпретація. Розв’язок задачі, тобто систему величин потоків імпульсу \mathbf{I}_i в кожному стрижні стріли ($i = 1, 2, \dots, 11$), можна знайти послідовним застосуванням правила вузлів для потоків імпульсу. Трикутники чи чотирикутники потоків імпульсу будуються для вузлів A, B, \dots, F , починаючи з вузла A (див. нижню частину рис. 5.20). Індекс i вектора \mathbf{I}_i потоку імпульсу відповідає номеру стрижня, яким тече цей потік. Кожен номер i (за винятком лише номера $i=11$) зустрічається в двох багатокутниках потоків імпульсу, оскільки кінці кожного стрижня впираються одночасно в два вузли. Кожна пара таких багатокутників містить два однакові за величиною але протилежно спрямовані вектори потоку імпульсу, оскільки вузли, яким відповідають ці багатокутники, приєднані до кінців якогось одного стрижня.

Розглянемо тепер потік y -імпульсу. y -Компонента кожної силової лінії \mathbf{j}_y орієнтована в напрямі $-y$ в кожному розтягнутому стрижні і в напрямі $+y$ в кожному стисненому стрижні. Це означає, що на рис. 5.20 силові лінії поля \mathbf{j}_y скеровані вертикально вниз від вузла A вздовж стрижня (линви) 1 в напрямі підвішеного вантажу. Ці силові лінії повинні прямувати у вузол вздовж одного або обох стрижнів 2 та/чи 3. Оскільки I_y а, отже, і \mathbf{j}_y є нульовими в усіх горизонтальних стрижнях, то силові лінії \mathbf{j}_y можуть проходити тільки стрижнем 2. Проводячи цю лінію послідовно через вузли B, C, D, E, F , отримаємо діаграму потоку, зображену на рис. 5.21, *a*. До того ж, силові лінії поля \mathbf{j}_y ніде не розгалужуються, а тому потік y -імпульсу за величиною буде одним і тим самим у всіх діагональних стрижнях.

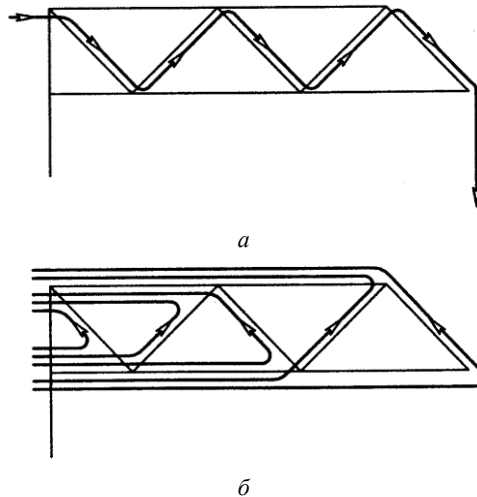


Рисунок 5.21 Діаграми потоків імпульсу в стрілі підйомального крана.

Застосовуючи вмотивоване раніше правило визначення напрямів векторів потоку імпульсу \mathbf{I}_i в кожному вузлі i можна однозначно визначити напружені стани стрижнів (розрізнити стани розтягу або стиску). Зокрема, виявляється, що всі горизонтальні верхні стрижні розтягнуті, а нижні стиснуті. Відповідно до цього лінії густини потоку x -імпульсу зорієнтовані протилежно до напрямку осі x у верхніх стрижнях і за віссю x в нижніх стрижнях. Остаточний результат визначення потоку x -імпульсу в стрілі підйомального крана відбиває в собі діаграма, наведена на рис. 5.21, *б*.

Напруження в жорсткій однорідній балці з підвішеним вантажем (рис. 5.22) можуть бути знайдені способом, цілком подібним до того, що застосовувався тут для визначення напружень в стрілі крана. Як і задачі про статику стріли крана, y -імпульс повинен перетікати горизонтально від місця замурування

балки з підвішеним вантажем, а це можливо тільки тоді, якщо в балці індуються контури потоку x -імпульсу. Тому верхня частина балки виявляється розтягнутою, а нижня — стиснутою. Величина цих напружень зростає справа вліворуч. Силкові лінії \mathbf{j}_x в перпендикулярному до вісі x напрямі відповідають дії на балку згинального моменту.

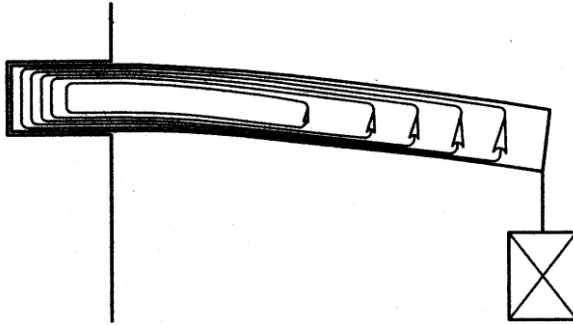


Рисунок 5.22 Діаграми потоків імпульсу в однорідній балці.

Розв'язування задач статки в термінах потоків імпульсу веде до наочної картини розподілу напружень також і в довільному суцільному середовищі, наприклад в макроскопічному тілі чи навіть в електромагнетному полі. Отримати таку картину за допомогою звичайних (пересічно насичених математикою) методів теорії пружності досить непросто.

5.3 Обертвий рух в механізмах трансмісії автомобіля

Проблема формалізації відображення структур трансмісій транспортних і підйимально-транспортних машин стає визначальною кожен раз, коли виникає необхідність в узагальненій варіації властивостей трансмісії. Зокрема, вміння варіювати структуру в значній мірі визначає можливість проводити узагальнену оптимізацію властивостей трансмісії, мета якої — синтез трансмісії з найкращими властивостями, що досягаються не лише за рахунок оптимального підбору її параметрів, але й за рахунок оптимізації структури. Структурно-параметрична оптимізація є, без сумніву, більш ефективним засобом вдосконалення трансмісій, аніж оптимізація виключно їх параметрів.

Розглянемо можливі поля швидкостей руху точок пари циліндричних зубчатих коліс 1 і 2, вважаючи, що ці колеса, знаходячись в постійному зовнішньому зачепленні, обертаються зі швидкостями $\overline{\omega}_1^O$, $\overline{\omega}_2^O$ навколо деяких взаємно паралельних вісей O_1 , O_2 , ортогональних до площин, в яких рухаються вирізнені точки (рис. 5.23). Очевидно, що

$$\overline{u}_{12}^O = \frac{\overline{\omega}_1^O}{\overline{\omega}_2^O} = \overline{u}_{12}^O = \text{const} .$$

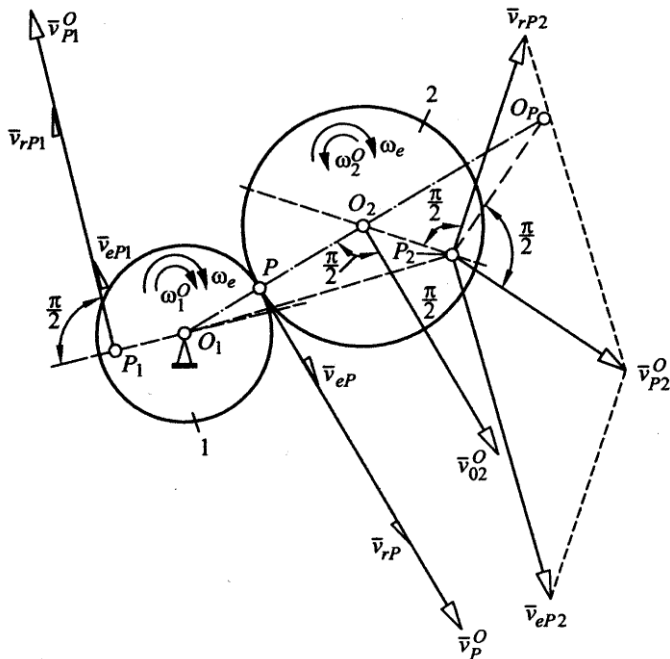


Рисунок 5.23 План швидкостей взаємопов'язаних обертювих рухів ланок механізму.

Якщо вісі O_1 і O_2 нерухомі, то поле швидкостей визначає рівність

$$\bar{v}_{rPi} = \bar{\omega}_i^O \times \overline{O_i P_i}, \tag{5.20}$$

де P_i — точка, що розглядається; $\overline{O_i P_i}$ — радіус-вектор точки P_i ; i — номер зубчатого колеса. Наприклад, для точок P_1, P_2 , що належать відповідно колесам 1, 2, і точки P (полюса зачеплення), що належить обидвом колесам одночасно, можна записати

$$\bar{v}_{rP1} = \bar{\omega}_1^O \times \overline{O_1 P_1}, \quad \bar{v}_{rP2} = \bar{\omega}_2^O \times \overline{O_2 P_2}, \quad \bar{v}_{rP} = \bar{\omega}_1^O \times \overline{O_1 P} = \bar{\omega}_2^O \times \overline{O_2 P}. \tag{5.21}$$

Останнє співвідношення аналітично відображає умову зубчатого зачеплення (умову відсутності проковзування в полюсі P).

В більш загальному випадку, коли вісь O_2 , наприклад, здійснює обертання навколо вісі O_1 з деякою кутовою $\bar{\omega}_e$ і відповідною їй лінійною $\bar{v}_{O2} = \bar{\omega}_e \times \overline{O_1 O_2}$ швидкостями, поле (5.20) набуває змісту лише поля відносних швидкостей (рис. 5.23). В даному разі, поле \bar{v}_P^O абсолютних швидкостей можна отримати, просумувавши поле (5.20) відносних з полем

$$\bar{v}_{ePi} = \bar{\omega}_e \times \overline{O_1 P_i} \quad (i = 1, 2)$$

переносних швидкостей:

$$\bar{v}_{Pi}^O = \bar{v}_{rPi} + \bar{v}_{ePi} = \bar{\omega}_i^O \times \overline{O_i P_i} + \bar{\omega}_e \times \overline{O_1 P_i} \quad (i=1, 2). \quad (5.22)$$

Наприклад, точкам P_1 , P_2 , P замість векторів (5.21) відповідатимуть вектори

$$\bar{v}_{P1}^O = \bar{v}_{rP1} + \bar{v}_{eP1} = \bar{\omega}_1^O \times \overline{O_1 P_1} + \bar{\omega}_e \times \overline{O_1 P_1},$$

$$\bar{v}_{P2}^O = \bar{v}_{rP2} + \bar{v}_{eP2} = \bar{\omega}_2^O \times \overline{O_2 P_2} + \bar{\omega}_e \times \overline{O_1 P_2},$$

$$\bar{v}_P^O = \bar{v}_{rP} + \bar{v}_{eP} = \bar{\omega}_1^O \times \overline{O_1 P} + \bar{\omega}_e \times \overline{O_1 P} = \bar{\omega}_2^O \times \overline{O_2 P} + \bar{\omega}_e \times \overline{O_1 P}. \quad (5.23)$$

Центр швидкостей колеса 1 залишається в точці O_1 , а центр швидкостей колеса 2 зміщується з точки O_2 в точку O_P .

В найзагальнішому випадку плоскопаралельного руху слід припустити, що обидві вісі O_1 і O_2 переміщуються з деякими ненульовими швидкостями \bar{v}_{O1}^e і \bar{v}_{O2}^e . „Заморожуючи” відносно переміщення зубчастих коліс 1, 2, дійдемо до найзагальнішого випадку їх переносного плоскопаралельного руху (рис. 5.24), коли зубчаті колеса є частинами одного і того самого недеформівного тіла. Тому проекції векторів швидкостей всіх точок будь якого відрізка прямої, що належить тілу, на напрям відрізка є однаковими. Наприклад, вектори \bar{v}_P^e , \bar{v}_{O1}^e , \bar{v}_{O2}^e відповідно точок P , O_1 , O_2 відрізка $O_1 O_2$ мають однакові проекції a .

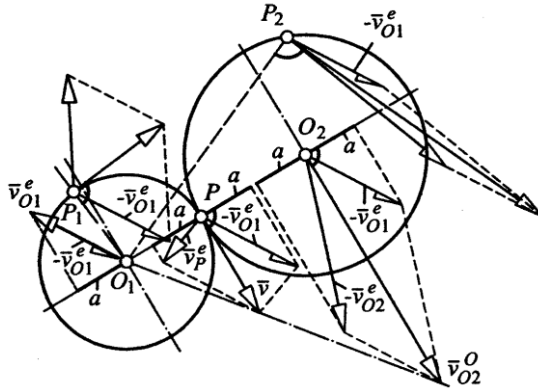


Рисунок 5.24 План швидкостей ланок механізму в загальному випадку.

Поле швидкостей переносного руху зубчастих коліс в загальному випадку можна відобразити планом швидкостей з полюсом O_P (рис. 5.25). Кожній точці (отриманою в результаті усунення відносних рухів зубчастих коліс) тіла однозначно відповідає цілком визначена точка плану швидкостей

(наприклад, точкам O_1, O_2, P_1, P_2, P тіла (рис. 5.24) однозначно відповідають однойменні точки плану швидкостей (рис. 5.25)). Так що повна сукупність точок плану швидкостей відтворює в певному масштабі конфігурацію рухомого тіла, повернутого, щоправда, на кут $\pi/2$ за годинниковою стрілкою (див. кола, представлені на рис. 5.25 суцільними лініями).

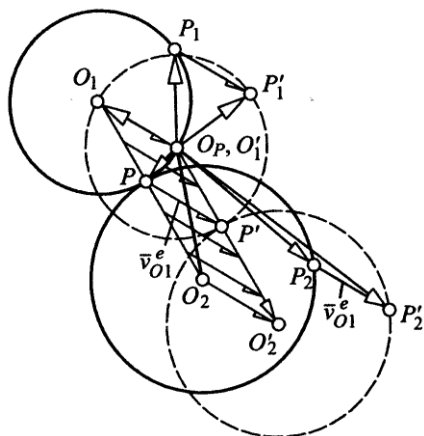


Рисунок 5.25 План швидкостей обертювих рухів ланок в загальному випадку.

Просумуємо поле швидкостей переносного руху с полем $\bar{v} = -\bar{v}_{O_1}^e$, ($\bar{v}_{O_1}^e$ є вектором абсолютної швидкості точки O_1). План швидкостей, звичайно, зміниться, але зі збереженням полюса O_P и своєї конфігурації (див. штрихові лінії на рис. 5.25). Знову ж таки, кожній точці первісного плану однозначно відповідає цілком визначена точка нового плану (наприклад, точкам O_1, O_2, P_1, P_2, P будуть відповідати однаково віддалені точки $O_1', O_2', P_1', P_2', P'$, належні паралельним прямим, що проходять через точки, O_1, O_2, P_1, P_2, P). При цьому точка O_1 переміститься в полюс O_P , а це означає, що вісь O_1 стала нерухомою.

В результаті додавання полів швидкостей загальний переносний рух пари зубчатих коліс перетвориться в окремий обертювий навколо нерухомої осі O_1 , подібний до того, що розглядався раніше (див. рис. 5.23). Таке перетворення полів швидкостей можна тлумачити як своєрідне доведення твердження про однаковість проєкцій векторів швидкостей точок заданого відрізка прямої на напрям цього відрізка (див. рис. 5.24). Рівноцінним є також таке твердження: різниця векторів швидкостей двох довільних точок P_1, P_2 недеформівного твердого тіла, розташованих в одній і тій самій площині руху, є вектором, ортогональним до прямої, що проходить через ці точки. Останнє твердження аналітично можна записати так:

$$(\bar{v}_{P_1} - \bar{v}_{P_2}) \cdot \overline{P_1 P_2} = 0.$$

Можна здійснити й зворотню операцію: додаючи поле швидкостей для окремого випадку, зображеного на рис. 5.23, з полем $\bar{v} = \bar{v}_{O1} = \bar{v}_{O1}^e$, прийдемо до узагальненого випадку плаского руху пари інцидентних зубчатих коліс (рис. 5.26). Отже, для будь-якої точки колеса 1 чи колеса 2 в загальному випадку з урахуванням (5.22) можна записати

$$\bar{v}_{Pi} = \bar{v}_{Pi}^O + \bar{v}_{O1} = \bar{\omega}_i^O \times \overline{O_i P_i} + \bar{\omega}_e \times \overline{O_1 P_i} + \bar{v}_{O1} \quad (i=1,2), \quad (5.24)$$

а для конкретних точок P_1 , P_2 , P (див. рис. 5.26) з урахуванням (5.23) отримаємо:

$$\begin{aligned} \bar{v}_{P1} &= \bar{\omega}_1^O \times \overline{O_1 P_1} + \bar{\omega}_e \times \overline{O_1 P_1} + \bar{v}_{O1}, \\ \bar{v}_{P2} &= \bar{\omega}_2^O \times \overline{O_2 P_2} + \bar{\omega}_e \times \overline{O_1 P_2} + \bar{v}_{O1}, \\ \bar{v}_P &= \bar{\omega}_1^O \times \overline{O_1 P} + \bar{\omega}_e \times \overline{O_1 P} + \bar{v}_{O1} = \bar{\omega}_2^O \times \overline{O_2 P} + \bar{\omega}_e \times \overline{O_1 P} + \bar{v}_{O1}. \end{aligned} \quad (5.25)$$

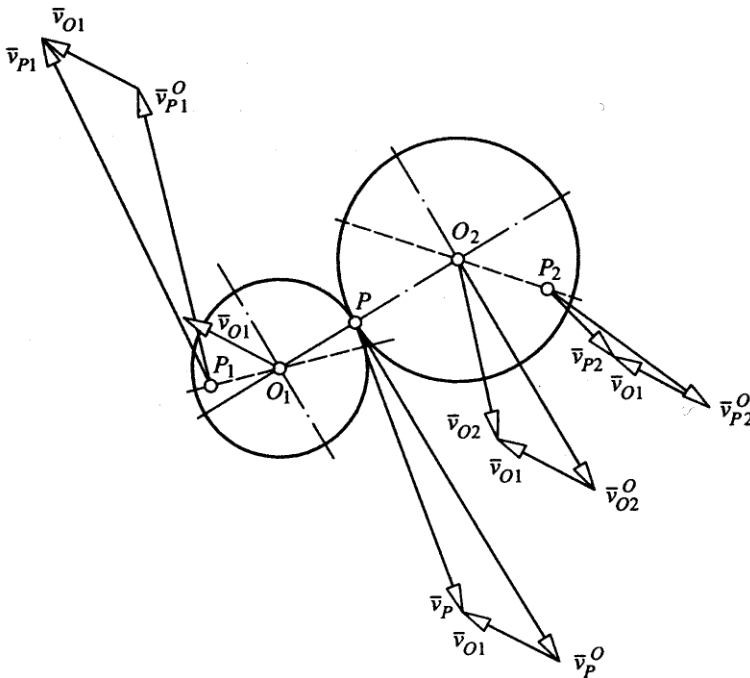


Рисунок 5.26 Приклад оберненого додавання полів швидкостей .

Формули (5.24), (5.25) можна застосувати і до точок O_1 та O_2 ($\overline{O_1 P_1} = \overline{O_1 O_1} = \vec{0}$, $\overline{O_2 P_2} = \overline{O_2 O_2} = \vec{0}$, $\overline{O_1 P_2} = \overline{O_1 O_2}$):

$$\begin{aligned} \bar{v}_{O1} &= \bar{\omega}_1^O \times \vec{0} + \bar{\omega}_e \times \vec{0} + \bar{v}_{O1}^e = \bar{v}_{O1}^e, \\ \bar{v}_{O2} &= \bar{\omega}_2^O \times \vec{0} + \bar{\omega}_e \times \overline{O_1 O_2} + \bar{v}_{O1} = \bar{\omega}_e \times \overline{O_1 O_2} + \bar{v}_{O1}. \end{aligned} \quad (5.26)$$

На підставі (5.26)

$$\begin{aligned}\bar{v}_{O_2} \times \overline{O_1 O_2} &= (\overline{\omega_e} \times O_1 O_2) \times O_1 O_2 + \bar{v}_{O_1} \times \overline{O_1 O_2} = \\ &= \overline{O_1 O_2} (\overline{\omega_e} \cdot \overline{O_1 O_2}) - \overline{\omega_e} (\overline{O_1 O_2} \cdot \overline{O_1 O_2}) + \bar{v}_{O_1} \times \overline{O_1 O_2}.\end{aligned}$$

А оскільки вектори $\overline{\omega_e}$ і $\overline{O_1 O_2}$ взаємно перпендикулярні, то $\overline{\omega_e} \cdot \overline{O_1 O_2} = \bar{0}$, і тому

$$\bar{v}_{O_2} \times \overline{O_1 O_2} = \bar{v}_{O_1} \times \overline{O_1 O_2} - (O_1 O_2)^2 \overline{\omega_e},$$

звідки

$$\overline{\omega_e} = \frac{(\bar{v}_{O_1} - \bar{v}_{O_2}) \times \overline{O_1 O_2}}{(O_1 O_2)^2}. \quad (5.27)$$

Отже, формулу (5.24) можна подати у вигляді

$$\begin{aligned}\bar{v}_{P_i} &= \overline{\omega_i}^O \times \overline{O_i P_i} + \frac{((\bar{v}_{O_1} - \bar{v}_{O_2}) \times \overline{O_1 O_2}) \times \overline{O_1 P_i}}{(O_1 O_2)^2} + \bar{v}_{O_1} = \\ &= \bar{v}_{O_1} + \overline{\omega_i}^O \times \overline{O_i P_i} + \frac{\overline{O_1 O_2} ((\bar{v}_{O_1} - \bar{v}_{O_2}) \cdot \overline{O_1 P_i}) - (\bar{v}_{O_1} - \bar{v}_{O_2}) (\overline{O_1 O_2} \cdot \overline{O_1 P_i})}{(O_1 O_2)^2}.\end{aligned} \quad (5.28)$$

Для точок O_1 і O_2 вираз (5.28) призводить звичайного тривіального результату $\bar{v}_{O_1} = \bar{v}_{O_1}$, $\bar{v}_{O_2} = \bar{v}_{O_2}$; тут необхідно покласти

$$\overline{O_i P_i} = \overline{O_i O_i} = \bar{0}, \quad \overline{O_1 P_1} = \overline{O_1 O_1} = \bar{0}, \quad \overline{O_1 P_2} = \overline{O_1 O_2}.$$

Натомість, для полюса P зачеплення будемо мати

$$\begin{aligned}\bar{v}_P &= \bar{v}_{O_1} + \overline{\omega_1}^O \times \overline{O_1 P} - \frac{O_1 P}{O_1 O_2} (\bar{v}_{O_1} - \bar{v}_{O_2}) = \\ &= \bar{v}_{O_1} + \overline{\omega_2}^O \times \overline{O_2 P} - \frac{O_1 P}{O_1 O_2} (\bar{v}_{O_1} - \bar{v}_{O_2}) = \frac{O_2 P}{O_1 O_2} \bar{v}_{O_1} + \frac{O_1 P}{O_1 O_2} \bar{v}_{O_2} + \overline{\omega_i}^O \times \overline{O_i P},\end{aligned}$$

звідки, зокрема, впливає останнє з рівнянь (5.21).

Абсолютні швидкості обертання зубчастих коліс з урахуванням (5.27) будуть становити

$$\overline{\omega_1} = \overline{\omega_1}^O + \overline{\omega_e} = \overline{\omega_1}^O + \frac{(\bar{v}_{O_1} - \bar{v}_{O_2}) \times \overline{O_1 O_2}}{(O_1 O_2)^2}; \quad (5.29)$$

$$\overline{\omega_2} = \overline{\omega_2}^O + \overline{\omega_e} = \overline{\omega_2}^O + \frac{(\bar{v}_{O_1} - \bar{v}_{O_2}) \times \overline{O_1 O_2}}{(O_1 O_2)^2}. \quad (5.30)$$

В планетарному зубчатому механізмі швидкості \bar{v}_{O1} і \bar{v}_{O2} виникають в результаті додавання низки обертових рухів. В загальному випадку інцидентність пари зубчатих коліс та інших ланок механізму можна зобразити схемою, що подана на рис. 5.27, а. З нерухомою віссю O механізму зубчаті колеса 1, 2 зв'язані через систему водил, які умовно зображені радіус-векторами $\bar{r}_{11}, \bar{r}_{12}, \dots, \bar{r}_{1M}; \bar{r}_{21}, \bar{r}_{22}, \dots, \bar{r}_{2N}$ (де M, N — кількість водил, що попарно зв'язують вісі O і O_1 , O і O_2 відповідно). Кожен радіус-вектор \bar{r}_{ij} обертається довкола свого початку з відносною швидкістю $\bar{\omega}_{ij}^O$ ($i=1, 2; j=1, M$ при $i=1$ і $j=1, N$ при $i=2$). План швидкостей кінців векторів \bar{r}_{ij} можна представити двома векторними багатокутниками, які замикаються векторами \bar{v}_{O1} і \bar{v}_{O2} швидкостей точок O_1 і O_2 (рис. 5.27, б). Звідси випливає, що

$$\bar{v}_{O1} = \sum_{j=1}^M \bar{\omega}_{1j} \times \bar{r}_{1j}, \quad \bar{v}_{O2} = \sum_{j=1}^N \bar{\omega}_{2j} \times \bar{r}_{2j}. \quad (5.31)$$

В механізм можна ввести ще один різновид інцидентності — за допомогою пари карданних шарнірів (рис. 5.28), що синхронно передають обертання від ланки до ланки (наприклад, від точки P_1 ланки 1 до точки P_2 ланки 2). Якщо \bar{v}_1 і \bar{v}_2 — лінійні швидкості відповідно точок P_1 і P_2 ланок 1 і 2, що обертаються з кутовими швидкостями $\bar{\omega}_1, \bar{\omega}_2$, то

$$\bar{\omega}_1 - \bar{\omega}_2 = \bar{\omega} \quad (5.32)$$

$$\bar{\omega} \times \bar{\rho} + \bar{v}_\rho = \bar{v}_2 - \bar{v}_1, \quad (5.33)$$

де $\bar{\omega}$ — швидкість обертання точки P_2 відносно точки P_1 ; $\bar{\rho}$ — радіус-вектор, що відображає положення P_2 відносно P_1 (для спрощення будемо вважати, що P_1 і P_2 розташовані в одній площині); \bar{v}_ρ — швидкість P_2 відносно P_1 вздовж радіуса-вектора $\bar{\rho}$.

Помножимо обидві частини рівняння (5.33) векторно на $\bar{\rho}$:

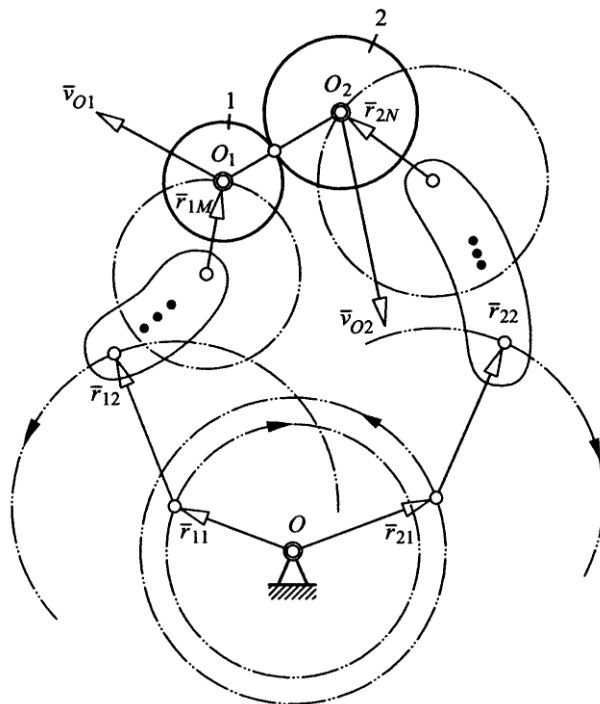
$$(\bar{\omega} \times \bar{\rho}) \times \bar{\rho} + \bar{v}_\rho \times \bar{\rho} = \bar{\rho} (\bar{\omega} \cdot \bar{\rho}) - \bar{\omega} (\bar{\rho} \cdot \bar{\rho}) + \bar{v}_\rho \times \bar{\rho} = (\bar{v}_2 - \bar{v}_1) \times \bar{\rho}.$$

Оскільки \bar{v}_ρ і $\bar{\rho}$ взаємно паралельні, а $\bar{\omega}$ і $\bar{\rho}$ взаємно перпендикулярні, то

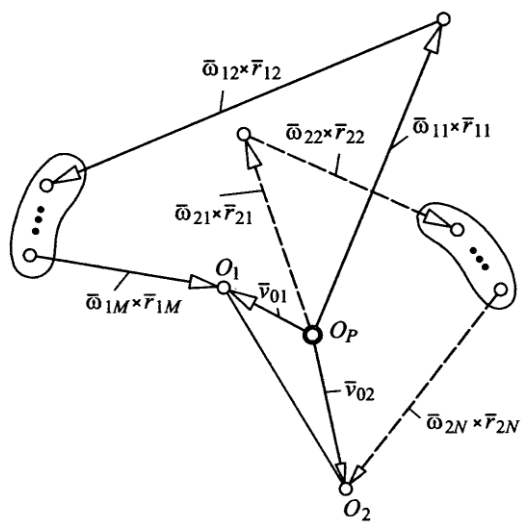
$$\bar{v}_\rho \times \bar{\rho} = \bar{\omega} \cdot \bar{\rho} = 0, \quad -\bar{\omega} \rho^2 = (\bar{v}_2 - \bar{v}_1) \times \bar{\rho},$$

звідки

$$\bar{\omega} = \frac{(\bar{v}_1 - \bar{v}_2) \times \bar{\rho}}{\rho^2}.$$



a



b

Рисунок 5.27 Додавання обертових рухів ланок механізму.

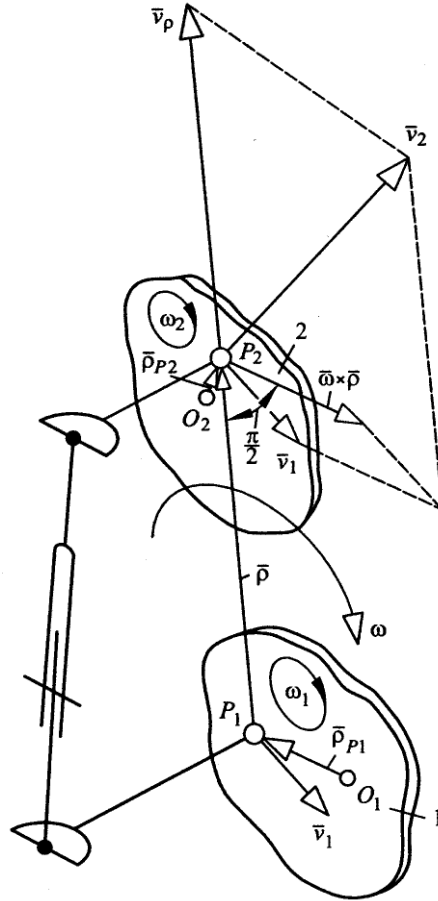


Рисунок 5.28 Схема механізму з карданним шарніром.

Таким чином формулу (5.32) можна подати у вигляді

$$\bar{\omega}_1 - \bar{\omega}_2 = \frac{(\bar{v}_1 - \bar{v}_2) \times \bar{\rho}}{\rho^2}. \quad (5.34)$$

Отже, можна підвести такі підсумки.

Якщо ланки 1 і 2 переміщуються незалежно, то поля швидкостей їх точок зображуються незалежними рівняннями

$$\bar{v}_1 = \bar{v}_{O1} + \bar{\omega}_1 \times \bar{\rho}_1, \quad \bar{v}_2 = \bar{v}_{O2} + \bar{\omega}_2 \times \bar{\rho}_2, \quad (5.35)$$

в яких \bar{v}_{O1} , \bar{v}_{O2} — швидкості деяких характерних точок O_1 і O_2 відповідно ланок 1 і 2; $\bar{\omega}_1$ і $\bar{\omega}_2$ — швидкості обертання ланок; $\bar{\rho}_1$, $\bar{\rho}_2$ — радіус-вектори, які визначають положення аналізованих точок відносно характер-

них. Якщо ж ланки 1 і 2 інцидентні через зубчате зачеплення, то до рівнянь (5.35) додатково необхідно долучити умови в'язей

$$\begin{aligned}(\bar{\omega}_1 - \bar{\omega}_e)(\overline{O_2P} \cdot \overline{O_1P}) &= (\bar{\omega}_2 - \bar{\omega}_e)(\overline{O_2P})^2 \\ ((\bar{\omega}_1 - \bar{\omega}_e)(\overline{O_1P})^2 &= (\bar{\omega}_2 - \bar{\omega}_e)(\overline{O_1P} \cdot \overline{O_2P})^2), \\ \bar{v}_{O_2} - \bar{v}_{O_1} &= \bar{\omega}_e \times \overline{O_1O_2},\end{aligned}\tag{5.36}$$

що впливають зі співвідношень (5.25), (5.26), (5.29), (5.30). Однозначність цих умов гарантована при задаванні векторів $\bar{\omega}_e$, $\bar{\omega}_1$ (або $\bar{\omega}_2$), \bar{v}_{O_1} (або \bar{v}_{O_2}), $\overline{O_1P}$, $\overline{O_2P}$ ($\overline{O_1O_2} = \overline{O_1P} - \overline{O_2P}$). У разі інцидентності через карданну передачу до рівнянь (5.35) слід долучити умови в'язей

$$\begin{aligned}(\bar{\omega}_1 - \bar{\omega}_2)\rho_{12}^2 &= (\bar{v}_{P_1} - \bar{v}_{P_2}) \times \bar{\rho}_{12}, \\ \bar{v}_{P_1} &= \bar{v}_{O_1} + \bar{\omega}_1 \times \bar{\rho}_{P_1}, \quad \bar{v}_{P_2} = \bar{v}_{O_2} + \bar{\omega}_2 \times \bar{\rho}_{P_2},\end{aligned}\tag{5.37}$$

що впливають з (5.34), (5.35); тут \bar{v}_{P_1} , $\bar{\omega}_{P_2}$ — швидкості додаткових характерних точок P_1 , P_2 відповідно ланок 1, 2 (карданно пов'язаних точок, див рис. 5.25); $\bar{\rho}_{12}$ ($\rho_{12} = \text{varia}$) — радіус-вектор, який визначає положення P_2 по відношенню до P_1 ; $\bar{\rho}_{P_1}$, $\bar{\rho}_{P_2}$ — радіус-вектори, які визначають положення P_1 відносно O_1 і P_2 відносно O_2 . І нарешті, найпростіші випадки інцидентності виражаються рівняннями

$$\bar{\omega}_1 = \bar{\omega}_2, \quad \bar{\omega}_1 = 0, \quad \bar{v}_{P_1} = \bar{v}_{P_2}, \quad \bar{v}_{P_i} = 0 \quad (i = 1 \text{ і/або } 2);$$

тут точки P_1 , P_2 можуть ототожнюватися відповідно з точками O_1 , O_2 . Зокрема, рівняння (5.31) виражають певну систему простих інцидентностей.

Отже, якщо, яка-небудь i -а і j -а ланки знаходяться в зубчатому зачепленні, то відповідно до (5.36),

$$\bar{v}_{O_i} - \bar{v}_{O_j} = \frac{\overline{O_iP_i} \bar{\omega}_j - \overline{O_jP_j} \bar{\omega}_i}{\overline{O_iP_i} - \overline{O_jP_j}} \times \overline{O_jO_i},$$

або

$$(\bar{v}_{O_i} - \bar{v}_{O_j}) \times \overline{O_iO_j} = \frac{\overline{O_iP} \bar{\omega}_i - \overline{O_jP} \bar{\omega}_j}{\overline{O_iP} - \overline{O_jP}} (\overline{O_jO_j})^2,$$

або

$$(\bar{v}_{O_i} - \bar{v}_{O_j}) \times \overline{O_iO_j} = \bar{\omega}_i (\overline{O_iP} \cdot \overline{O_iO_j}) - \bar{\omega}_j (\overline{O_jP} \cdot \overline{O_iO_j}).\tag{5.38}$$

На підставі ж (5.37) для ланок, які взаємодіють через карданну передачу, можна записати

$$(\bar{v}_{O_i} - \bar{v}_{O_j}) \times \bar{\rho}_{ij} = \bar{\omega}_i (\bar{\rho}_{P_i} \cdot \bar{\rho}_{ij} + \bar{\rho}_{ij}^2) - \bar{\omega}_j (\bar{\rho}_{P_j} \cdot \bar{\rho}_{ij} + \bar{\rho}_{ij}^2). \quad (5.39)$$

Звідси випливає, що рівняння (5.38) і (5.39) є конкретними виразами більш загального рівняння

$$(\bar{v}_{O_i} - \bar{v}_{O_j}) \times \bar{\rho}_{ij} = a_{ij} \bar{\omega}_i - b_{ij} \bar{\omega}_j. \quad (5.40)$$

Співвідношення (5.40) зводяться до (5.38) за умов

$$\bar{\rho}_{ij} = \overline{O_i O_j}, \quad a_{ij} = \overline{O_i O_j}, \quad b_{ij} = \overline{O_j P} \cdot \overline{O_i O_j}$$

($O_i P = \text{const}$, $O_j P = \text{const}$, $O_i O_j = \text{const}$). А щоб отримати співвідношення (5.39), в (5.40) слід підставити

$$a_{ij} = \bar{\rho}_{P_i} \cdot \bar{\rho}_{ij} + \bar{\rho}_{ij}^2, \quad b_{ij} = \bar{\rho}_{P_j} \cdot \bar{\rho}_{ij} + \bar{\rho}_{ij}^2,$$

де (див рис. 5.25)

$$\bar{\rho}_{P_i} = \overline{O_i P_i}, \quad \bar{\rho}_{P_j} = \overline{O_j P_j}, \quad \bar{\rho}_{ij} = \overline{O_i O_j} + \overline{O_j P_j} - \overline{O_i P_i}$$

($O_i O_j = \text{varia}$, $O_i P_i = \text{const}$, $O_j O_j = \text{const}$). Якщо ж в (5.40) покласти

$$\bar{\rho}_{ij} = \overline{O_i P_i}, \quad a_{ij} = (O_i P_i)^2, \quad b_{ij} = 0,$$

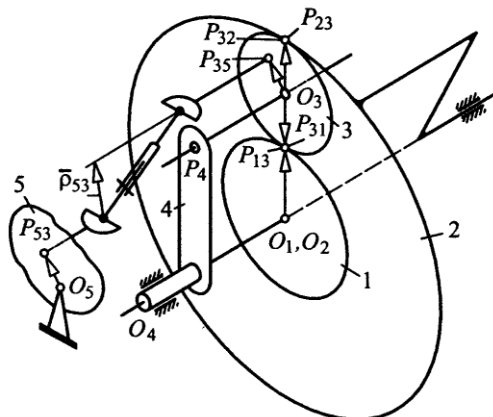
то можна отримати співвідношення

$$(\bar{v}_{O_i} - \bar{v}_{O_j}) \times \overline{O_i P_i} = (O_i P_i)^2 \bar{\omega}_i,$$

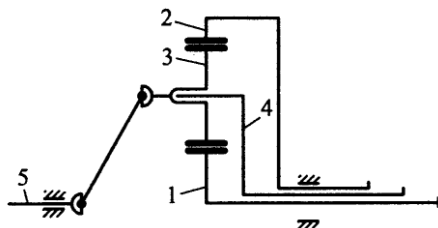
яке є наслідком умови $\bar{v}_{P_i} = \bar{v}_{O_j}$. Ці умови характерні для i -ї ланки, яка виконує функції водила j -ї ланки. Таким чином, рівняння (5.40) дійсно можна трактувати як цілком загальне вираження можливих зв'язків між деякими i -ю і j -ю ланками реального чи гіпотетичного механізму. Сюди ж слід долучити і зв'язки $\bar{v}_{P_i} = \bar{v}_{P_j}$, окремо розглядаючи лише зв'язки $\bar{v}_{O_i} = \bar{v}_{O_j}$, $\bar{v}_{O_i} = 0$, $\bar{\omega}_i = \bar{\omega}_j$, $\bar{\omega}_i = 0$.

Розглянемо конкретний приклад формальної ідентифікації простої механічної передачі.

► **Приклад 2** Нехай необхідно формально відобразити структуру зубчатого механізму, схема якого наведена на рис. 5.29, *a*. На його ланках виділимо точки: O_1 , P_{13} (ланка 1); O_2 , P_{23} (ланка 2); O_3 , P_{31} , P_{32} , P_{35} (ланка 3); O_4 , P_4 (ланка 4); O_5 , P_{53} (ланка 5). Пари точок P_{13} і P_{31} , P_{32} і P_{23} інцидентні через зубчаті зачеплення, а пара точок P_{35} і P_{53} — через карданну передачу.



a



б

Рисунок 5.29 Приклад планетарного механізму.

Для них вірні співвідношення (5.38), (5.39):

$$\begin{aligned}
 (\bar{v}_{O1} - \bar{v}_{O3}) \times \overline{O_1 O_3} &= \overline{O_1 P_{13}} \cdot \overline{O_1 O_3} \bar{\omega}_1 - \overline{O_3 P_{31}} \cdot \overline{O_1 O_3} \bar{\omega}_3 = \\
 &= r_1(r_1 + r_3) \bar{\omega}_1 + r_3(r_1 + r_3) \bar{\omega}_3, \\
 (\bar{v}_{O2} - \bar{v}_{O3}) \times \overline{O_2 O_3} &= \overline{O_2 P_{23}} \cdot \overline{O_2 O_3} \bar{\omega}_2 - \overline{O_3 P_{32}} \cdot \overline{O_2 O_3} \bar{\omega}_3 = \\
 &= (r_1 + 2r_3)(r_1 + r_3) \bar{\omega}_2 - r_3(r_1 + r_3) \bar{\omega}_3, \\
 (\bar{v}_{O3} - \bar{v}_{O5}) \times \bar{\rho}_{53} &= (\overline{O_3 P_{32}} \cdot \bar{\rho}_{53} + \bar{\rho}_{53}^2) \bar{\omega}_3 - (\overline{O_5 P_{53}} \cdot \bar{\rho}_{53} + \bar{\rho}_{53}^2) \bar{\omega}_5 = \\
 &= \bar{\rho}_{53} \cdot (\overline{O_3 P_{32}} + \bar{\rho}_{53}) \bar{\omega}_3 - \bar{\rho}_{53} \cdot (\overline{O_5 P_{53}} + \bar{\rho}_{53}) \bar{\omega}_5, \\
 \bar{\rho}_{53} &= \overline{O_5 O_4} + \overline{O_1 O_3} + \overline{O_3 P_{32}} - \overline{O_5 P_{53}}, \tag{5.41}
 \end{aligned}$$

де r_1, r_3 — радіуси подільних кіл шестерень 1, 3 відповідно. Виділимо також точки O_1 (ланка 1), O_2 (ланка 2), O_3 (ланка 3), O_4, P_4 (ланка 4); O_5 (ланка 5).

Рух цих точок задовольняє умови

$$\begin{aligned} \bar{v}_{O_1} = \bar{v}_{O_2} = \bar{v}_{O_4} = \bar{v}_{O_5} \equiv 0, \quad \bar{v}_{P_4} = \bar{v}_{O_4} + \bar{\omega}_4 \times \overline{O_4P_4} = \bar{\omega}_4 \times \overline{O_4P_4} = \bar{v}_{O_3}, \\ \overline{O_4P_4} = \overline{O_1O_3} = \overline{O_2O_3} = \overline{O_1P_{31}} - \overline{O_3P_{31}}. \end{aligned} \quad (5.42)$$

З урахуванням (5.42) співвідношення (5.41) набудуть вигляду

$$\begin{aligned} \overline{O_1O_3} \times (\bar{\omega}_4 \times \overline{O_4P_4}) &= \overline{O_4P_4} \times (\bar{\omega}_4 \times \overline{O_4P_4}) = \bar{\omega}_4 (\overline{O_4P_4})^2 - \overline{O_4P_4} (\overline{O_4P_4} \cdot \bar{\omega}_4) = \\ &= [(\overline{O_4P_4})^2 \bar{\omega}_4 = (r_1 + r_3)^2 \bar{\omega}_4 = r_1(r_1 + r_3) \bar{\omega}_1 + r_3(r_1 + r_3) \bar{\omega}_3], \\ \overline{O_2O_3} \times (\bar{\omega}_4 \times \overline{O_4P_4}) &= \overline{O_4P_4} \times (\bar{\omega}_4 \times \overline{O_4P_4}) = \\ &= [(r_1 + r_3)^2 \bar{\omega}_4 = (r_1 + 2r_3)(r_1 + r_3) \bar{\omega}_2 - r_3(r_1 + r_3) \bar{\omega}_3], \\ (\bar{\omega}_4 \times \overline{O_4P_4}) \times \bar{\rho}_{53} &= \overline{O_4P_4} (\bar{\omega}_4 \cdot \bar{\rho}_{53}) - \bar{\omega}_4 (\overline{O_4P_4} \cdot \bar{\rho}_{53}) = \\ &= [-\bar{\omega}_4 (\overline{O_4P_4} \cdot \bar{\rho}_{53}) = \bar{\rho}_{53} \cdot (\overline{O_3P_{32}} + \bar{\rho}_{53}) \bar{\omega}_3 - \bar{\rho}_{53} \cdot (\overline{O_5P_{53}} + \bar{\rho}_{53}) \bar{\omega}_5], \end{aligned}$$

або

$$\begin{aligned} r_1 \bar{\omega}_1 + r_3 \bar{\omega}_3 - (r_1 + r_3) \bar{\omega}_4 &= 0, \\ (r_1 + 2r_3) \bar{\omega}_2 - r_3 \bar{\omega}_3 - (r_1 + r_3) \bar{\omega}_4 &= 0, \\ a_3 \bar{\omega}_3 + a_4 \bar{\omega}_4 + a_5 \bar{\omega}_5 &= 0, \end{aligned}$$

де $a_3 = \bar{\rho}_{53} \cdot (\overline{O_3P_{32}} + \bar{\rho}_{53})$, $a_4 = \overline{O_4P_4} + \bar{\rho}_{53}$, $a_5 = -\bar{\rho}_{53} \cdot (\overline{O_5P_{53}} + \bar{\rho}_{53})$ — коефіцієнти, значення яких залежать від положення механізму.

В окремому випадку, коли $\overline{O_5P_{53}} = \overline{O_3P_{32}} = \overline{O_5O_4} = 0$, параметри a_3 , a_4 , a_5 стають сталими:

$$\begin{aligned} a_3 = \bar{\rho}_{53}^2 &= (\overline{O_1O_3})^2 = (\overline{O_4P_4})^2 = (r_1 + r_3)^2, \\ a_4 = (\overline{O_4P_4})^2 &= (r_1 + r_3)^2, \quad a_5 = -\bar{\rho}_{53}^2 = -(r_1 + r_3)^2. \end{aligned}$$

Структуру такого механізму будуть відображати подані на рис. 5.29, б схема і співвідношення

$$\begin{aligned} r_1 \omega_1 + r_3 \omega_3 - (r_1 + r_3) \omega_4 &= 0, \\ (r_1 + 2r_3) \omega_2 - r_3 \omega_3 - (r_1 + r_3) \omega_4 &= 0, \quad \omega_3 + \omega_4 - \omega_5 = 0. \quad \blacktriangleleft \quad (5.43) \end{aligned}$$

Переваги узагальненого відображення структури трансмісії автомобіля тим відчутніші, чим вона складніша. Простоту системи співвідношень (5.43) порівняно із системою (5.41)—(5.42) можна вважати примарною і такою, що звужує інформативність. Справді, спроба за описом (5.43) відтворити однозначно схему трансмісії спричинить багато труднощів і буде мати значно менше шансів на успіх.

Спираючись на щойно викладене, узагальненій трансмісії транспортної машини можна дати таке тлумачення.

Нехай, існує деяка кількість n ланок, на кожній з яких виділені по дві точки O_i і P_i ($i = \overline{1, n}$). З $2n$ точок P_i складемо n пар, так, щоб кожна точка P_i входила тільки в одну з цих пар. Вважатимемо, що на рух i -ї та j -ї ланок, точки P_i і P_j яких входять в одну із складених пар, накладена умова зв'язку (в'язь) (5.40). Щоб підкреслити, що точки P_i і P_j входять в одну і ту саму пару, їх зручно позначати відповідно як P_{ij} і P_{ji} . Для деякої кількості m ланок вимагатимемо дотримання умов $\bar{v}_{Ok} = 0$ ($k = \overline{1, m}$). Ці ланки є вхідними-вихідними (зовнішніми), а всі інші — внутрішніми. Зовнішніми ланками трансмісія приєднується до джерел енергії, рушіїв і елементів керування нею (за зовнішні, зрештою, можуть правити і деякі ланки, для яких $\bar{v}_{O_i} \neq 0$; однак в трансмісіях мобільних машин таких конструкторських рішень, зазвичай, уникають, як надмірно складних). Таку „формально сконструйовану” трансмісію доречно вважати *узагальненою*.

На ланки узагальненої трансмісії часто є сенс накладати і додаткові в'язі типу $\bar{v}_{O_i} = \bar{v}_{O_j}$ і $\bar{\omega}_i = \bar{\omega}_j$, руйнуючи за необхідності деякі в'язі типу (5.40). Наприклад, при накладанні одночасно в'язей $\bar{v}_{O_i} = \bar{v}_{O_j}$ і $\bar{\omega}_i = \bar{\omega}_j$ без руйнування відповідних в'язей (5.40) ланки i та j вироджуються в одну нову, на рух якої накладені одночасно дві в'язі типу (5.40). Так формально в узагальнену трансмісію можна вести багатоінцидентні ланки, які в реальних трансмісіях використовують повсюдно.

Шлях від узагальненої трансмісії до деякої конкретної повинен пролягати, природно, через оптимізацію властивостей машини.

Механізм, схема якого зображена на рис. 5.30, *а*, складається з сонячної s , коронної k та сателітної sl шестерень, а також водила w . Три його ланки — сонячна й коронна шестерні та водило w — через вали e , q , r (які є зовнішніми ланками) можуть бути з'єднані з іншими механізмами чи/та машинами, знаряддями, пристроями. Такий механізм називають *триланковим механічним диференціалом* (а часто — просто диференціалом).

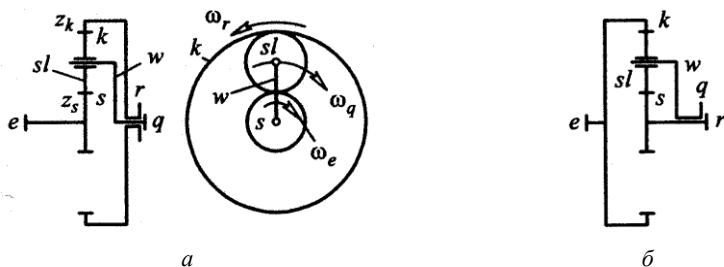


Рисунок 5.30 Схема триланкового диференціала.

Для триланкового диференціала, який є механізмом з двома ступенями вільності, на ustalених режимах його роботи справджуються співвідношення

$$T_e + T_r + T_q = 0,$$

$$a_e \omega_e + a_r \omega_r + a_q \omega_q = 0 \quad (a_e + a_r + a_q = 0, \quad a_e, a_r, a_q = \text{const};$$

$$\omega_e = \omega_s, \quad \omega_r = \omega_k \quad \omega_q = \omega_w),$$

$$P_e + P_r + P_q = 0 \quad (P_e = T_e \omega_e, \quad P_r = T_r \omega_r, \quad P_q = T_q \omega_q), \quad (5.44)$$

де T — обертовий момент, ω — швидкість обертання, P — потужність. Рівняння (5.44) дають можливість з'ясувати, що

$$\omega_e + \alpha \omega_r - (1 + \alpha) \omega_q = 0, \quad \frac{T_r}{T_e} = \alpha, \quad \frac{T_q}{T_e} = -(1 + \alpha), \quad (5.45)$$

де $\alpha = z_k / z_s$; z_s, z_k — кількості зубів відповідно у шестірені s, k . Величину α називають *параметром* або *внутрішнім передатним відношенням диференціала*.

Під'єднуючи коронну k і сонячну s шестерні до інших валів — відповідно до e і r , отримаємо новий диференціал з тим самим параметром α , рис. 5.30, б. З іншого боку, схему з рис. 5.30, б можна вважати результатом такого формального перетворення схеми з рис. 5.30, а, при якому циліндричний диференціал з параметром α стає спочатку конічним, а далі знову циліндричним, але з параметром $\frac{1}{\alpha}$, рис. 5.31. Проміжним результатом такого перетворення (повертання сателіта спочатку навколо точки a , а потім навколо точки b) є симетричний конічний диференціал ($\alpha = 1$). Взагалі кажучи, ніщо не заважає вважати циліндричні диференціали такими конічними, вершини твірних конусів яких розташовані на безконечностях.

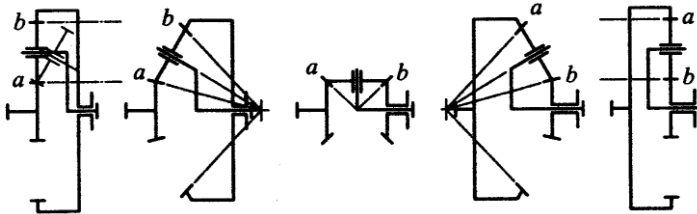


Рисунок 5.31 Перетворення схеми триланкового диференціала.

Диференціал з нерухомою коронною шестернею править за *звичайну планетарну передачу*, рис. 5.32. Якщо до коронної шестерні k прикладати гальмівний момент за допомогою гальма Γ (рис. 5.33), то вона виконуватиме функції упорної ланки (такої пасивної ланки, за допомогою якої диференціал

ніби спирається на корпус). Якщо коронну шестерню повністю загальмувати (зупинити), то вся потужність, що підводиться до провідного вала e (до сонячної шестерні s), потраплятиме на ведений вал q (на водило w , як у звичайної планетарної передачі): $P_e = P_q$; вважається, що втраг енергії в самому диференціалі немає. Якщо ж гальмо працюватиме у режимі постійного проковзування, то частина потужності P_k поглинатиметься ним, і на ведений вал потраплятиме потужність, менша за P_e : $P_q = P_e - P_k < P_e$.

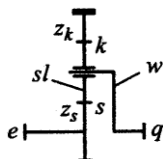


Рисунок 5.32 Схема звичайної планетарної передачі.

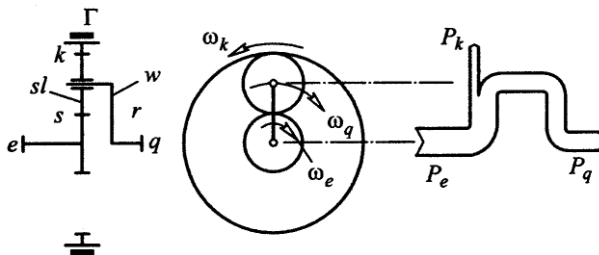


Рисунок 5.33 Пересилання потужності в диференціалі.

Притишувати обертання коронної шестерні можна не тільки гальмом, а й за допомогою передачі P , яка з'єднана з провідним валом e , рис. 5.34, а (вали додаткової передачі в просторі не обертаються, є нерухомими). В даному разі потужність ніде не розвіюється, а повністю пересилається з вала e на вал q . Але при цьому з'являється замкнений всередині передачі потік потужності P_c , яку називають *циркуляційною*, рис. 5.34, б. При обертанні коронної шестерні k у протилежному по відношенню до провідного вала e напрямі зі швидкістю $\omega_k = \frac{\omega_e}{\alpha}$, то ведений вал q залишатиметься нерухомим ($\omega_q = \omega_w = 0$). Якщо до того ж вал q навантажений обертювими моментами, то потужність циркулюватиме без підведення до механізму (і відведення від нього потужності, рис. 5.34, в. Коли ж ведений вал почне обертатися в зворотному напрямі (реверсний хід; коронна шестерня обертається протилежно до провідного вала зі швидкістю, більшою за величину $\omega_k = -\frac{\omega_s}{\alpha}$), виникнуть паралельні потоки потужності — P_a і P_b (внутрішній потік потужності змінює свій напрям на протилежний), рис. 5.34, г.

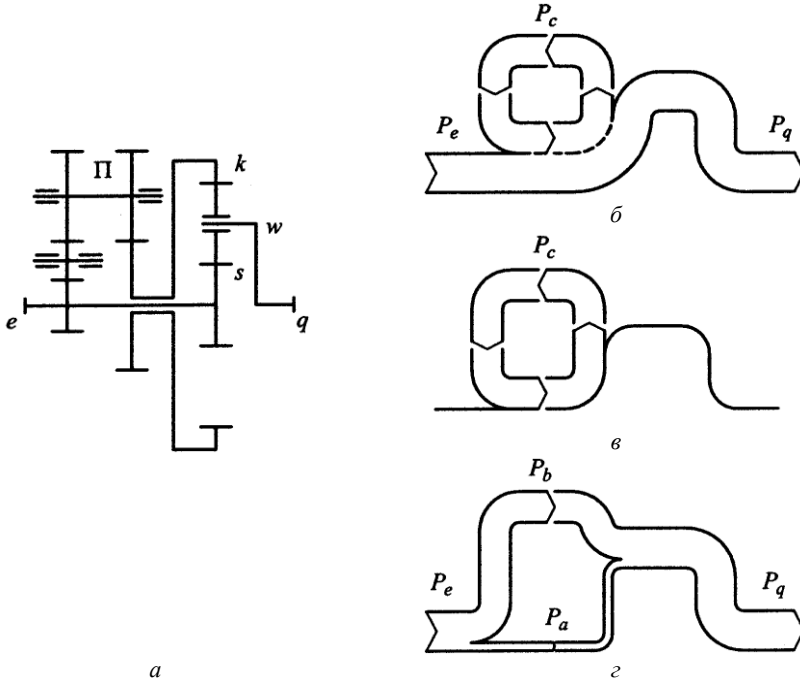


Рисунок 5.34 Схема диференціала, в якого коронна шестерня має зв’язок з провідним валом через передачу.

Дещо по-іншому відбувається формування потоків потужності в тому разі, якщо коронна шестерня з’єднана через передачу не з провідним, а веденим валом, рис. 5.35. Замкнений потік потужності P_c , рис. 5.35, б, тепер підводиться до диференціала (через коронну шестерню k , рис. 5.35, а), а паралельний потік відводиться від нього, рис. 5.35, в (порівняймо з рис. 5.34, а і в).

Відношення потужності P_k , яка прямує через коронну шестерню k , до потужності P_q , яка пересилається на водило w і ведений вал q , відповідно до схеми за рис. 5.34, а легко обліковується (див. (5.44) і (5.45)):

$$\frac{P_k}{P_q} = \frac{P_k}{P_e} = \frac{\alpha \omega_k}{\omega_s + \alpha \omega_k} = \frac{\alpha \frac{\omega_k}{\omega_s}}{1 + \alpha \frac{\omega_k}{\omega_s}}.$$

Останнє співвідношення графічно унаочнено на рис. 5.36.

На рис. 5.37 зображено залежність

$$\frac{P_k}{P_s} = \alpha \frac{\omega_k}{\omega_s},$$

відповідну схемі за рис. 5.35: замкнутому потоку за рис. 5.35, б відповідає

частина діаграми при $\frac{\omega_k}{\omega_s} \leq 0$, а паралельному потоку за рис. 5.35, *в* — частина діаграми при $\frac{\omega_k}{\omega_s} \geq 0$; точка діаграми при $\frac{\omega_k}{\omega_s} = 0$ відповідає звичайній планетарній передачі (див. рис. 5.32), в якій потужність через коронну шестерню

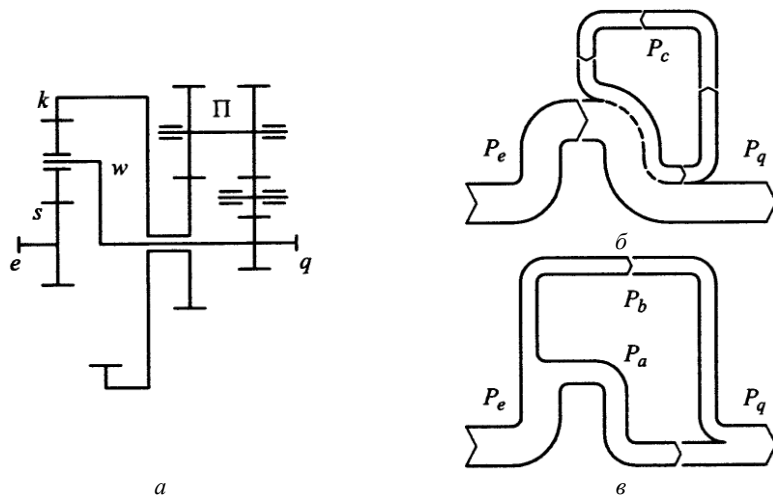


Рисунок 5.35 Схема диференціала, в якого коронна шестерня має зв'язок з веденим валом через передачу.

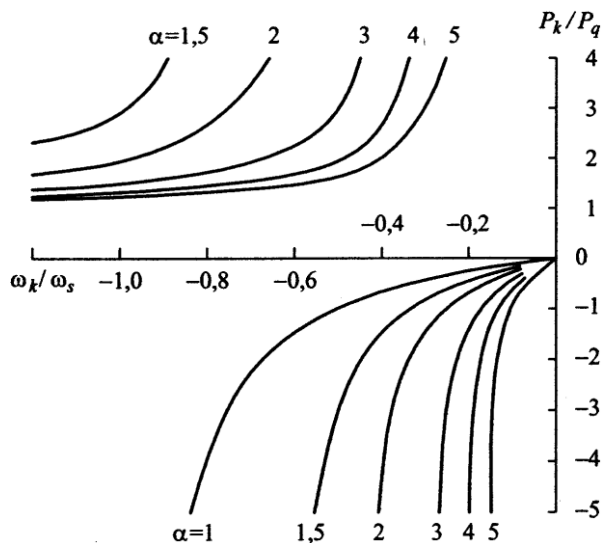


Рисунок 5.36 Діаграма, яка відображає співвідношення між потужністю на коронній шестерні та потужністю на водилі для схеми диференціала за рис. 5.34.

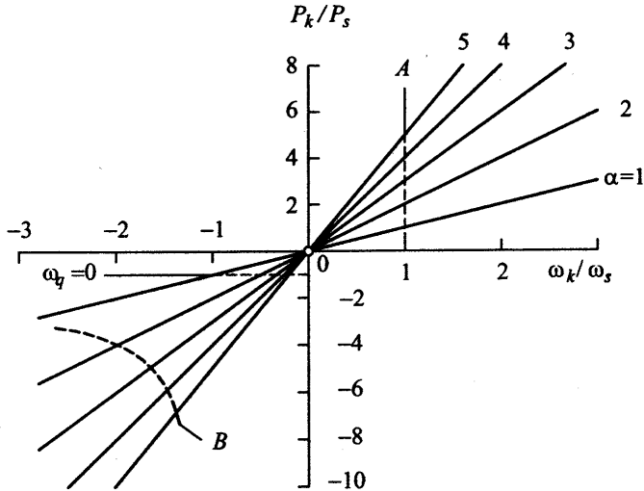


Рисунок 5.37 Діаграма, яка відображає співвідношення між потужністю на коронній шестерні та потужністю на сонячній шестерні для схеми диференціала за рис. 5.35.

не прямує. Пряма A ($\frac{\omega_k}{\omega_s} = 1$) поділяє діаграму на дві частини, одна з яких відповідає підвищувальній (коли швидкість на виході є більшою за швидкість на вході), а друга — понижувальній (коли швидкість на виході є меншою за швидкість на вході) передачам прямого ходу. Межу між підвищувальною та понижувальною передачами зворотного ходу відображає крива B :

$$\frac{\omega_k}{\omega_s} = -(1 + 2\alpha).$$

Реверсування передач здійснюється на прямій $\omega_q = 0$, тобто при

$$\frac{\omega_k}{\omega_s} = -\frac{1}{\alpha}, \quad \frac{P_k}{P_s} = -1.$$

Режим $\omega_q = 0$ практично втілити на тривалий час не можливо (передача може сприймати потужність хіба що при нереальному $\alpha = \infty$); при зупиненому провідному валі і навантаженні його обертовим моментом циркулююча потужність (відповідно до схеми на рис. 5.34, в) може набувати довільних значень.

Відповідно до рис. 5.33 упорна (гальмова) ланка обертається протилежно до провідного вала e (сонячної шестерні s). Таку саму властивість мають і диференціали, схеми яких наведені на рис. 5.38. Натомість в планетарних механізмах, схеми яких подано на рис. 5.39, гальмова ланка намагається обертатись за провідним валом.

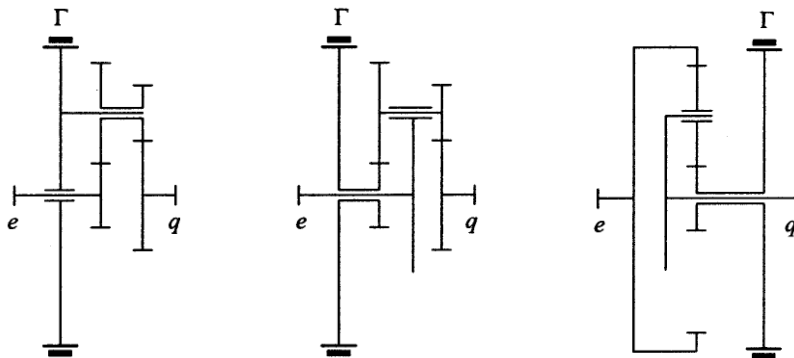


Рисунок 5.38 Схеми диференціалів, в яких упорна ланка обертається протилежно до провідного валу.

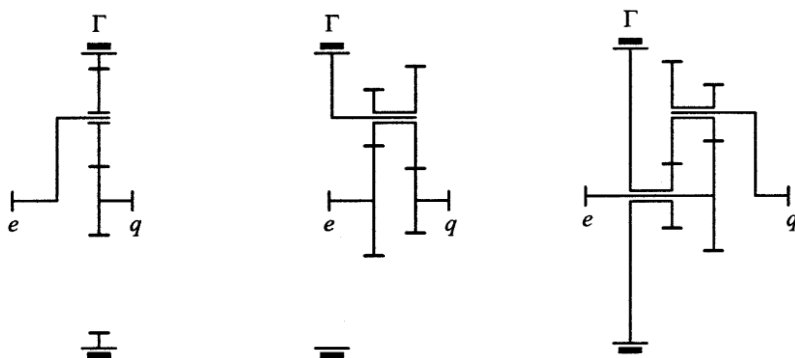


Рисунок 5.39 Схеми диференціалів, в яких упорна ланка обертається в напрямі обертання провідного валу.

Для зміни напрямку обертання упорної ланки можуть використовуватися спарені сателіти, рис. 5.40. При заданих z_s , z_k розміри обидвох сателітів в схемі на рис. 5.40, а, самі по собі на кінематиці передачі не позначаються. Вони стають значущим чинником, коли провокують зміну передатного відношення передачі. Наприклад, відповідно до зображеної на рис. 5.40, б схеми при зупиненому веденому валі ($\omega_q = \omega_s = 0$)

$$\omega_k = \left(1 - \frac{z_{s''}/z_{s'}}{z_k/z_s} \right) \omega_w = \left(1 - \frac{z_{s''}}{\alpha z_{s'}} \right) \omega_e,$$

де $z_{s'}$ і $z_{s''}$ — кількості зубів у шестернях s' і s'' ; у разі зупиненої коронної шестерні ($\omega_k = 0$)

$$\omega_s = \omega_e = \left(1 - \frac{z_k/z_s}{z_{s''}/z_{s'}} \right) \omega_w = \left(1 - \frac{\alpha z_{s'}}{z_{s''}} \right) \omega_e.$$

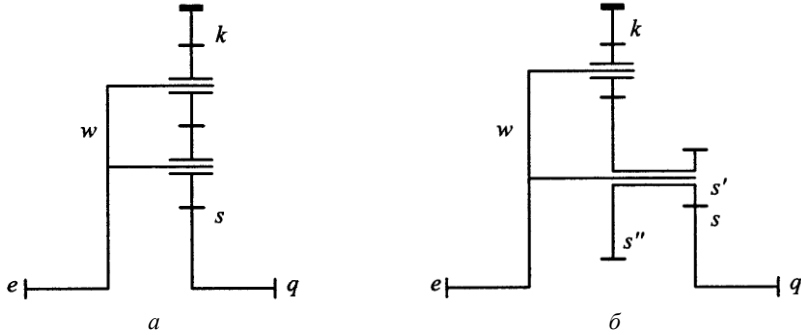


Рисунок 5.40 Схеми диференціалів зі спареними сателітами.

З наведених співвідношень випливає таке. Якщо $z_{s''}$ і $z_{s'}$ взяти такими, щоб виконувалась рівність $z_{s''}/z_{s'} = \alpha$, то коронна шестерня k залишатиметься нерухомою і, отже, не пересилатиме потужності; провідний вал обертатиметься без навантаження. Якщо $z_{s''}/z_{s'} > \alpha$, то при зупиненому веденому валі ($\omega_s = 0$) коронна шестерня обертатиметься протилежно до провідного вала. У разі зупинки коронної шестерні ведений вал обертався б у напрямі обертання провідного вала ($\omega_s > 0$, якщо вважати, що $\omega_e > 0$). Коронній шестерні можна надати певні напрям і швидкість обертання, з'єднуючи її через передачу (зі сталим чи змінним передатним відношенням) з провідним і веденим валами. Отже справджуватимуться співвідношення:

у разі	за умови $\omega_s = 0$	за умови $\omega_k = 0$
$z_{s''}/z_{s'} = \alpha$	$\omega_k = 0$	$\omega_s = 0$
$z_{s''}/z_{s'} > \alpha$	$\omega_k < 0$	$\omega_s > 0$
$z_{s''}/z_{s'} < \alpha$	$\omega_k > 0$	$\omega_s < 0$

Оскільки при $\omega_k = 0$ шестерня s' приводить в рух шестерню s , але обертається при цьому в протилежній по відношенню до провідного вала бік, то виникає *циркуляція потужності*.

Для найпростішої (першої на рис. 5.39) схеми диференціала з упорною ланкою, що у разі її пригальмовування обертається в напрямі обертання провідного вала, можна укласти співвідношення

$$\frac{P_k}{P_s} = - \frac{\alpha \frac{\omega_k}{\omega_s}}{(\alpha + 1) - \alpha \frac{\omega_k}{\omega_s}},$$

якому відповідає діаграма за рис. 5.41 (штрих-пунктирними прямими зображено асимптоти графіків).

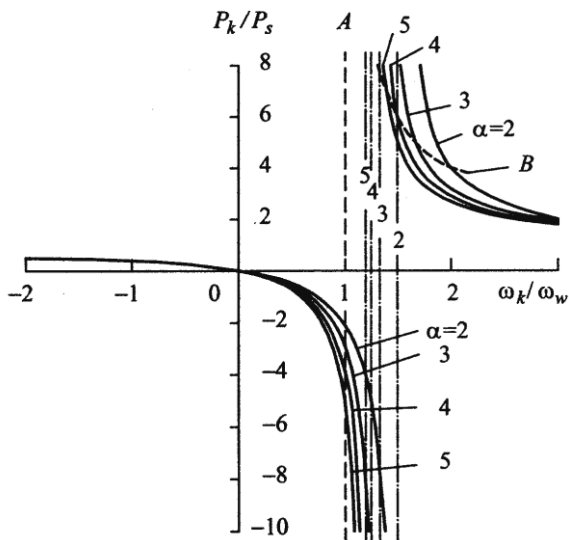


Рисунок 5.41 Діаграма, яка відображає співвідношення між потужностями на коронній та сонячній шестернях для першої схеми диференціала за рис. 5.39.

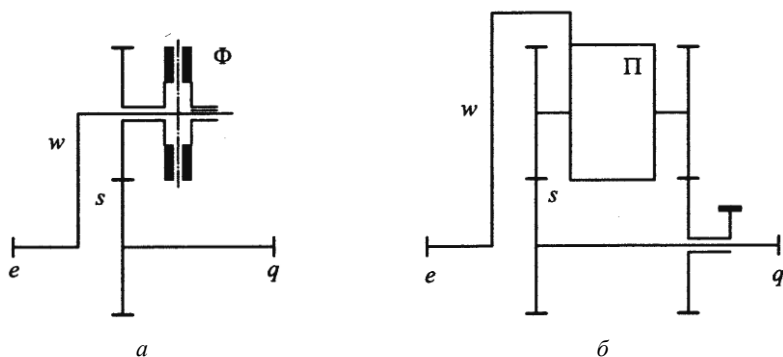


Рисунок 5.42 Схеми диференціалів з внутрішньою опорою.

В диференціальних механізмах, схеми яких наведені на рис. 5.42, коронна шестерня є вільною, тобто такою, що не має зовнішньої опори. Фрикціон Φ (рис. 5.42, *a*) та передача P (з фіксованим передатним відношенням чи безступенева, (рис. 5.42, *б*)) формують лише внутрішню опору. Через це диференціальні механізми втрачають здатність трансформувати обертвий момент і виконують функції муфти ковзання. В даному разі циркулювання потужності не виникає, проте доводиться розрізняти прямий потік потужності на вході в механізм та зворотну потужність в зачепленні.

► **Приклад 3** В скриньці передач з клинопасовим варіатором, рис. 5.43, за упорну ланку править сонячна шестерня s , яка для того, щоб потужність пересилалась через коронну шестерню k , повинна пригальмовуватися. На першому ступені потужність з провідного вала e потрапляє на водило w через варіатор W і проміжну передачу P (рис. 5.43, *a*), тоді як на другому ступені (рис. 5.43, *б*) вона потрапляє на водило w безпосередньо через проміжну шестерню $Ж$.

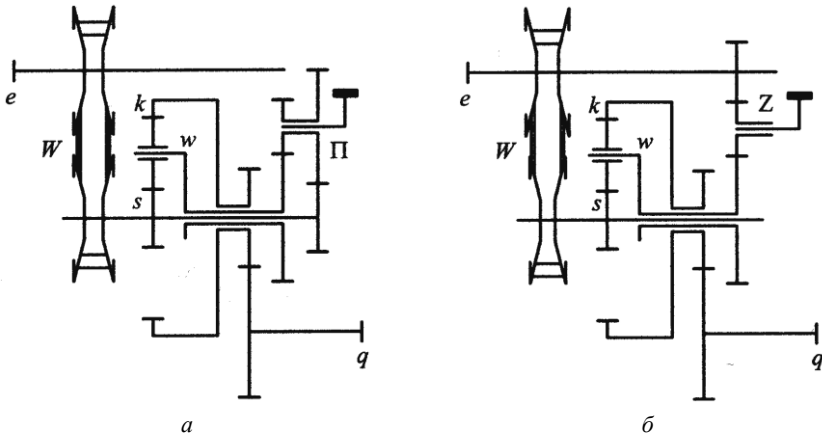


Рисунок 5.43 Схема автомобільної трансмісії ZF з клинопасовим варіатором: *a* — перший ступінь, *б* — другий ступінь.

Отже швидкість обертання сонячної шестерні s як на першому, так і на другому ступенях трансмісії визначається передатним відношенням в варіаторі, а швидкість обертання водила w знижується за допомогою проміжного редуктора P на першому ступені та шестерні $Ж$ на другому ступені. Тож в обидвох випадках сонячна шестерня пригальмовується завдяки механічній в'язі з провідним валом. В трансмісії виникає циркуляція потужності. ◀

Розгляньмо тепер поняття *потужності в зачепленні*, яку ще називають *потенційною потужністю*, натякаючи на її віртуальність чи уявність. Потужність в зачепленні визначають формально за формулою

$$P_v = F_v v_v = T_v \omega_v,$$

де F_v і v_v — колові зусилля і відносна швидкість в зачепленні, T_v і ω_v — обертові момент і відносна швидкість в зачепленні. Виявляється, що при оцінці ККД і міцності планетарних передач визначальною є власне вона.

Якщо відома потенційна потужність, то втрати енергії на подолання тертя можна визначити за простою формулою

$$P_q = \psi P_v,$$

(ψ — так званий коефіцієнт втрат енергії), а ККД — за формулою

$$\eta = \frac{P_a}{P_a + P_q} = \frac{P_a}{P_a + \psi P_v}$$

(P_a — споживана потужність). В планетарних передачах деякі зубчаті колеса здійснюють складний рух, що є сумою відносного обертання навколо власної осі та переносного обертання разом з водилом. Тому відносні швидкості можуть значно перевищувати абсолютні. Отже за тих самих значень колових зусиль, що й в передачі з нерухожими валами, величина P_v в планетарному механізмі може у багато разів перевищувати, потужність, що пересилається через нього. Через це ККД планетарного механізму може виявитися неприйнятно низьким.

Звернімося до конкретного випадку.

► **Приклад 4** (за Е. Бекінгемом) На рис. 5.44 наведено переріз редуктора, призначеного для обертання барабана В діаметром 400 мм з частотою n_B і лопаток L в середині нього з частотою n_L . Для ефективної роботи лопаток потрібна була потужність $P_L = 1 \text{ к.с.} = 735,499 \text{ Вт}$, а частота обертання лопаток відносно барабана мала б становити $n_{LB} = 2 \text{ хв}^{-1}$. Редуктор мав чотири шестерні a, b, c, d з кількостями зубів $z_a = 27, z_b = 28, z_c = 30, z_d = 29$. Його первинний вал W1 обертався з частотою $n_1 = n_B = 800 \text{ хв}^{-1}$. Спочатку редуктор виготовили з розрахунку на пересилання потужності $P_1 = 10 \text{ к.с.}$ Але на протязі двох хвилин роботи редуктора його зубчаті колеса цілком втратили придатність до подальшої роботи. При перепроектуванні редуктора вже виходили з потужності $P_L = 75 \text{ к.с.}$ Здавалося б, запас міцності є надзвичайно великим, оскільки для роботи лопатевої системи потрібна потужність лише $P_L = 1 \text{ к.с.}$ Але випробування виявило, що спрацювання зубів та нагрів редуктора далі залишаються надмірно інтенсивними; ресурсу редуктора вистачило тепер тільки на дві години роботи. Здогадуючись, що причина надмірного спрацювання полягає в прояві потенційної потужності (потужності в зачепленні), необхідно з'ясувати, яке ж значення потужності є визначальним для забезпечення належної міцності редуктора. Вважати, що привід пристрою здійснюється від двигуна потужністю $P_1 = 10 \text{ кВт}$, а на лопатках необхідна потужність $P_L = 1 \text{ кВт}$; прийняти, що діаметр початкового кола зубів шестерні d становить $D_d = 0,25 \text{ м}$, робочий діаметр лопаток — $D_L = 0,35 \text{ м}$, втрати енергії в зачепленні — 1 %.

— Передатне відношення редуктора становить

$$u = \frac{z_a z_c}{z_b z_d} = \frac{27 \cdot 30}{28 \cdot 29} = \frac{405}{406}$$

Оскільки шестерня a обертається з частотою $n_1 = 800 \text{ хв}^{-1}$, то шестерня d ,

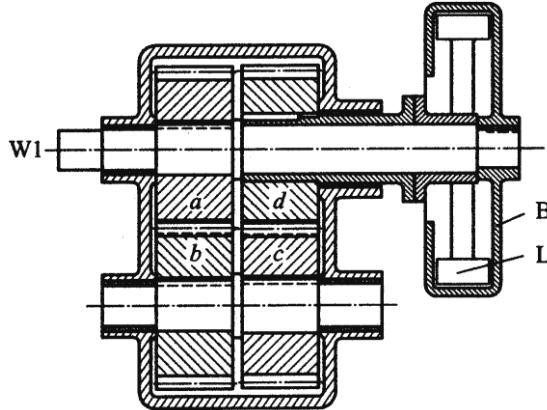


Рисунок 5.44 Редуктор з великою потужністю в зачепленні.

а разом з нею й лопатки L , обертаються з частотою

$$n_d = n_L = n_{1u} = n_{Bu} = 800 \frac{405}{406} = 798,03 \text{ хв}^{-1}.$$

В такому разі $n_{LB} = n_B - n_L \approx 2 \text{ хв}^{-1}$, а лінійні швидкості руху лопаток відносно барабана та точок зубів шестерні d на початковому колі становитимуть

$$v_L = \frac{\pi D_L n_{LB}}{60} = \frac{3,14 \cdot 0,35 \cdot 2}{60} \approx 0,0366 \text{ м/с},$$

$$v_d = \frac{\pi D_d n_d}{60} = \frac{3,14 \cdot 0,25 \cdot 800}{60} \approx 10,5 \text{ м/с}.$$

Колові сили на лопатках та шестерні набувають значень

$$F_L = \frac{P_L}{v_L} = \frac{1000}{0,0366} = 27322 \text{ Н},$$

$$F_d = \frac{D_L}{D_d} F_L = \frac{0,35}{0,25} 27322 = 38251 \text{ Н}.$$

Тепер можна визначити потужність в зачепленні:

$$P_{\pi z} = F_d v_d = 38251 \cdot 10,5 \cdot 10^{-3} \approx 400 \text{ кВт}.$$

Відношення i потенційної потужності $P_{\pi z}$ до тієї, що споживається P_L , є таким самим, як відношення абсолютної частоти n_B обертання барабана до відносної частоти n_{LB} обертання лопаток.

Оскільки втрати потужності на тертя в зубах складають 1 % від потенційної, то загальна втрата потужності в двох зубчатих зачепленнях не перевищить величини $P_{\psi} = 8$ кВт. Отже потужність, необхідна для приводу редуктора, повинна задовольняти умову $P_1 > P_L + P_{\psi} = 1 + 8 = 9$ кВт. Підводиться ж потужність 10 кВт. Проте, міцність редуктора визначається на порядок-два більшою потужністю 400 кВт. ◀

Реально потенційна потужність як така не існує. Вона впливає з чисто формального аналітичного означення. А от те, що вона ніби визначає втрати енергії та міцність механізму, лише здається. Справді, втрати енергії та міцність визначають перш за все чинні зусилля, які, проте, без жодних принципних застережень можна визначати власне через потенційні потужності.

Носієм циркуляційної потужності може виявитися реактивний момент. Ось приклади.

► **Приклад 5** Нехай задано замкнуту передачу з шестернями a, b, c, d , які попарно з'єднані пружинами K і L , рис. 5.45. Припустимо, що пружини K і L перед сполученням їх відповідно з шестернями a і b за ліві кінці були закручені на однаковий кут за годинниковою стрілкою (якщо дивитися зліва вправо). Розкручуванню пружин після монтування передачі заважають зубчаті зачеплення $a-b$ і $c-d$. Отже навіть в нерухомому стані зачеплення є навантаженими коловими зусиллями. Напрями дії зовнішніх колових зусиль на кожен з шестерень зображено хрестиками (коли зусилля спрямовані від нас за площину схеми) і точками (коли зусилля спрямовані від площини схеми до нас).

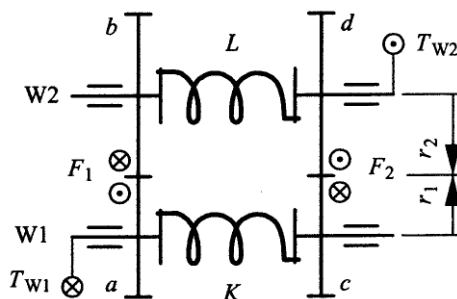


Рисунок 5.45 Схема передачі з пружинними валами-вставками.

Нехай до вхідного вала $W1$ прикладено обертвий момент T_{W1} , а до вихідного вала $W2$ — момент T_{W2} . В зачеплення $a-b$ і $c-d$ виникнуть відповідно колові зусилля F_1 і F_2 . Напрямок дії моментів T_{W1} і T_{W2} (див. рис. 5.45) та їх величини можна підібрати так, щоб напрями сил F_1 і F_2 залиши-

лися такими самими, якими вони були перед прикладанням моментів до валів W1 і W2. За відсутності тертя справджуватимуться умови силової рівноваги

$$T_{W1} + F_1 r_1 - T_K = 0, \quad F_1 r_2 - T_L = 0, \quad F_2 r_1 - T_K = 0, \quad T_{W2} - F_2 r_2 + T_L = 0,$$

де T_K і T_L — реактивні моменти, створювані пружинами K і L . Звідси випливають, зокрема співвідношення

$$T_{W1} - (F_2 - F_1) r_1 = 0, \quad T_{W2} - (F_2 - F_1) r_2 = 0, \quad \frac{T_{W1}}{T_{W2}} = \frac{r_1}{r_2} = u, \quad \frac{T_K}{T_L} = \frac{F_2}{F_1} \frac{r_1}{r_2} = \frac{F_2}{F_1} u.$$

Припустимо, що W1 і W2 обертаються зі швидкостями $\omega_a = \omega_1 = \text{const}$ і $\omega_d = \omega_2 = \text{const}$. Через деякий час після прикладання моментів T_{W1} і T_{W2} очевидно повинен усталитися режим, при якому $\omega_c = \omega_a = \omega_1$, $\omega_b = \omega_d = \omega_2$ і $\omega_2/\omega_1 = u$ (пружини раніше чи пізніше повинні припинити закручуватися-розкручуватися).

З виразів $T_{W1} + F_1 r_1 - T_K = 0$, $F_1 r_2 - T_L = 0$ випливає, що

$$T_{W1} - T_K + T_L \frac{r_1}{r_2} = 0.$$

Помножимо останню рівність на $\omega_1 = \omega_2 \frac{r_2}{r_1}$ ω_2 :

$$T_{W1} \omega_1 - T_K \omega_1 + T_L \omega_1 \frac{r_1}{r_2} = T_{W1} \omega_1 - T_K \omega_1 + T_L \omega_2 = 0.$$

Очевидно, що величини $P_{W1} = T_{W1} \omega_1$, $P_K = T_K \omega_1$, $P_L = T_L \omega_2$ є потужностями, перша з яких підводиться до вхідного вала, друга пересилається через пружину K , третя пересилається через пружину L . Таким чином,

$$P_{W1} - P_K + P_L = 0,$$

тобто через пружину K пересилається потужність $P_K = P_{W1} + P_L > P_{W1}$. Іншими словами: до шестерні d підводиться потужність $P_K > P_{W1}$, але з вала W2 знімається лише потужність $P_{W2} = P_{W1}$; то ж решті потужності P_L доведеться прямувати від шестерні d до шестерні b через пружину L . ◀

► **Приклад 6** Проведемо паралель між простою передачею, рис. 5.46, *a*, та передачею з замкнутим контуром, рис. 5.46, *б* (W1 і W2 — вхідний і вихідний вали, Dv — двигун, Sp — споживач потужності, *a*, *b*, *c*, *d* — зубчаті колеса; *a* і *d*, *b* і *c* попарно однакові). Вихідний вал W2 складається з двох частин, з'єднаних через муфту та торсіон. Торсіон можна попередньо закручувати і створювати тим самим статичні зусилля в зачепленнях *a*–*b*, *c*–*d*. Двигун продукує потужність P_1 , споживач приймає потужність P_2 ; частина потужності $P_{tr} = P_1 - P_2$ витрачається на подолання тертя в

передачі. В передачі з замкнутим контуром природно виникає циркулююча потужність P_c , яка дорівнює добутку моменту T_c закручування торсіона на швидкість ω_{W2} його обертання (вважається, що в режимі руху вали і торсіон залишаються жорсткими). Циркулююча потужність є паразитною в тому сенсі, що вона спожита ззовні не може бути, але реально викликає додаткове тертя і зумовлює надлишкові втрати потужності двигуна.

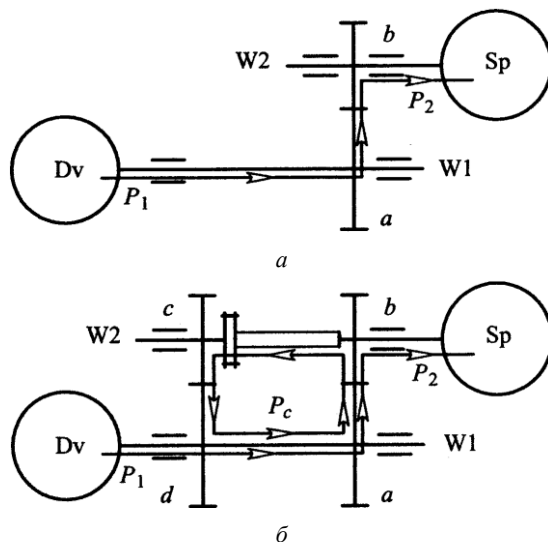


Рисунок 5.46 Схема звичайної передачі (а) і передачі з циркуляцією потужності (б).

Нехай $P_c = 3P_1$. Якщо торсіон попередньо не закручений, то передача з замкнутим контуром матиме майже такі самі втрати P_{tr} потужності, як і проста передача. При циркуляції ж потужності одна з гілок контура пересилатиме потужність $P_1 + P_c = 4P_1$, а тому втрати потужності в даному разі майже в чотири рази можуть перевищуватимуть величину P_{tr} . Тому власне ККД передач з циркуляцією потужності завжди є меншим.

При від'єднанні споживача від передачі в контурі все одно можна забезпечити циркулювання заданої потужності $P_c = 3P_1$. Але для цього потрібна потужність двигуна $P'_1 \approx P_{tr}$, достатня лише для подолання тертя. Отже для провокування великої циркулюючої потужності потрібна зовсім мала привідна потужність. Цією обставиною користуються при створенні стендів для випробування передач.

За приклад може правити пристрій для випробування зубчатих коліс на спрацьовування (зношування), схема якого наведена на рис. 5.47. В стані спокою пристрою передбачено можливість зміщення в коловому напрямі

дисків D_s один відносно другого (рис. 5.47, *a*). Закріплення дисків в зміщеному положенні дозволяє зафіксувати елементи випробовуваної передачі в статично навантаженому стані. При роботі двигуна D_v в передачі формуються зусилля, одні з яких виконують додатну роботу, а інші — від'ємну. Тобто виникає звичайний режим пересилання потужності, але — колом, без виходу назовні. Циркулююча потужність за величиною може перевищувати потужність двигуна.

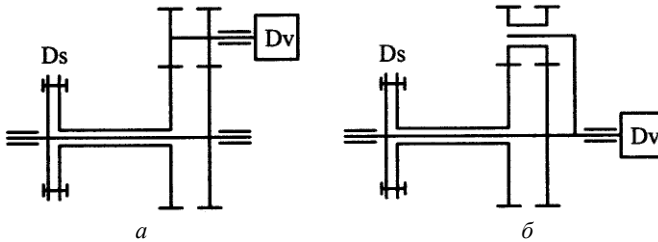


Рисунок 5.47 Схема пристрою для випробування передач.

Якщо ж пристрій перетворити у планетарний (рис. 5.47, *б*), то яким би не було зміщення дисків, спровокувати циркуляцію потужності не вдасться. Потужність двигуна витратиметься лише на подолання тертя. ◀

Розглянемо тепер планетарну передачу, схема якої подана на рис. 5.48.

► **Приклад 7** Передачу (рис. 5.48, *a*) складають редуктор R_d з нерухомими валами та планетарний стрій, який формують сонячна S_n , коронна (епіциклічна) K_r і сателітна S_l шестерні. Передатне відношення редуктор R_d становить

$$u_{Rd} = \frac{n_w}{n_1} = 0,625$$

(n_1 і n_w — частоти обертання відповідно вхідного вала і водила), а всієї передачі —

$$u = \frac{n_2}{n_1} = 0,5$$

(n_2 — частота обертання вихідного вала); радіуси початкових кіл сонячної і коронної шестерень планетарного строю дорівнюють $r_1 = 0,05$ м, $r_3 = 0,15$ м, а радіус водила — $r_2 = 0,10$ м. Нехтуючи тертям, необхідно визначити потужності на шестернях планетарного строю, а водночас з'ясувати чи виникає циркулююча потужність в передачі (вали передачі попередньо не закручені і залишаються весь час жорсткими). Прийняти, що частота обертання вхідного вала становить $n_1 = 1000$ хв⁻¹, а зусилля в зачепленні a коронної шестерні та сателіта — $F_a = 200$ Н.

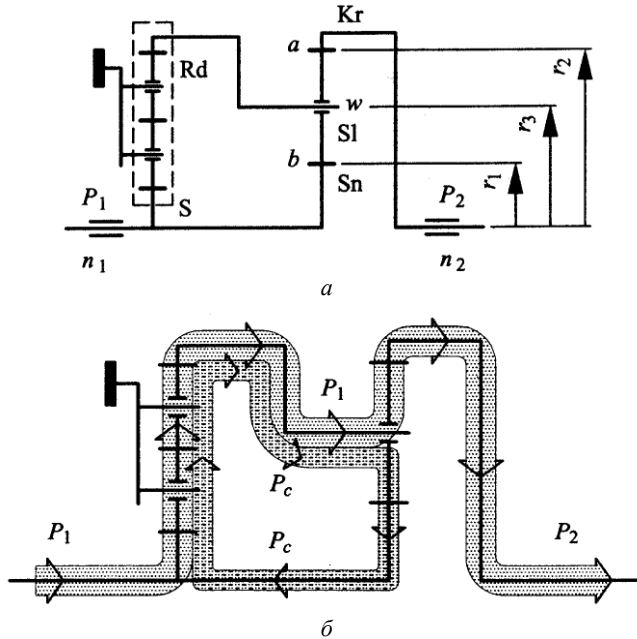


Рисунок 5.48 Схема планетарної передачі з циркуляцією потужності.

— Очевидно, що

$$n_w = n_1 u_{Rd} = 1000 \cdot 0,625 = 625 \text{ хв}^{-1}, \quad n_2 = n_1 u = 1000 \cdot 0,5 = 500 \text{ хв}^{-1}.$$

Розглядаючи сателіт як рівноплечий важіль, легко з'ясувати, що зусилля в зачепленні b та на водилі (в точці w) становитимуть

$$F_b = F_a = 200 \text{ Н}, \quad F_w = F_a + F_b = 400 \text{ Н}.$$

В такому разі на шестернях і водилі виникнуть обертові моменти

$$T_a = F_a r_1 = 200 \cdot 0,15 = 30 \text{ Нм}, \quad T_b = F_b r_2 = 200 \cdot 0,05 = 10 \text{ Нм},$$

$$T_w = F_w r_2 = 400 \cdot 0,10 = 40 \text{ Нм},$$

і через них пересилатимуться потужності

$$P_a = T_a \frac{\pi n_2}{30} 10^{-3} = 30 \frac{3,14 \cdot 500}{30} 10^{-3} = 1,57 \text{ кВт},$$

$$P_b = T_b \frac{\pi n_1}{30} 10^{-3} = 10 \frac{3,14 \cdot 1000}{30} 10^{-3} = 1,05 \text{ кВт},$$

$$P_w = T_w \frac{\pi n_c}{30} 10^{-3} = 40 \frac{3,14 \cdot 625}{30} 10^{-3} = 2,62 \text{ кВт}.$$

Потужності на вхідному і вихідному валах однакові (прийнято ж, що тертя відсутнє): $P_2 = P_1 = P_a = 1,57 \text{ кВт}$.

Отже в передачі обов'язково повинна існувати циркуляція потужності, рис. 5.48, б. Розгалуження ж потужності не зможе задовольнити наведені вище умови. Замкнутий контур в даному разі навантажений циркулюючою потужністю

$$P_c = P_w - P_2 = 2,62 - 1,57 = P_b = 1,05 \text{ кВт.}$$

Легко бачити, що обертові моменти T_1 та T_b на вхідному валі передачі та сонячній шестерні S_n мають однакове спрямування, а от момент на шестерні S , що зв'яже вхідний вал з редуктором Rd , — протилежне. Це є ще одним доказом того, що момент, який підводиться до передачі, в ній не розгалужується на дві частини; навпаки, на шестерні S сумуються моменти T_1 і T_b . ◀

5.4 Поступальний та обертовий рухи в двигунах

В автомобільному двигуні внутрішнього згоряння втілено принцип перетворення циклічної зміни об'єму робочого тіла спочатку в зворотно-поступальний рух, в потім в обертовий. Зворотно-поступальний рух є власне найпростішим проявом зміни об'єму. Обертовий рух технічно привабливий тим, що він є однонаправленим і здійснюваним в обмеженому просторі. Функції перетворювача обертового руху в обертовий покладаються, зрозуміло, на трансмісію. Перетворювати ж просторово обмежений рух вихідного елемента системи двигун — трансмісія в необмежений в просторі рух мобільної машини призначений вже рушій (наприклад, колесо чи гвинт).

Для перетворення механічних рухів в двигуні призначений *хитневий механізм* — поєднання поршня (толока), хитня* та колінчатого вала. В найпростішому хитневому механізмі автомобільного двигуна як вісь поршневого пальця, так і вісь обертання колінчатого вала (ортогонально) перетинають вісь циліндра, тобто всі перелічені вісі знаходяться в одній і тій самій площині. А в такому разі сумарна сила тиску газів в циліндрі завжди перетинає вісь обертання вала. Проте, часто вигідно вдаватися до зміщення вісей. На рис. 5.49 відображено два різновиди взаємного зміщення вісей колінчатого вала та поршневого пальця (верхньої головки хитня). В першому випадку (рис. 5.49, а) зміщеною є верхня головка хитня, тоді як вісь циліндра перетинає вісь обертання колінчатого вала; в другому (рис. 5.49, б) — зміщеною є вісь обертання вала, тоді як вісь поршневого пальця перетинається з віссю циліндра. Величина зміщення називається *дезаксіалом*, а *хитневий механізм* — *дезаксіальним*.

Звернемо увагу на одну з доволі оригінальних розробок автомобільної фірми Volkswagen — шестициліндровий У-подібний двигун внутрішнього згоряння, призначений для легкових автомобілів та легких вантажівок. Конструкцію двигуна в загальних рисах розкриває рис. 5.50.

* Тут і далі термін „хитень” вживається як заміник традиційного терміна „шатун”. Не повинна ж всебічно досконала українська мова вдаватися до запозичень, які суперечать багатшому її вербальному фонду.

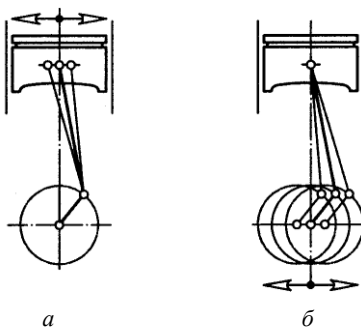


Рисунок 5.49 Зміщення в хитневому механізмі.

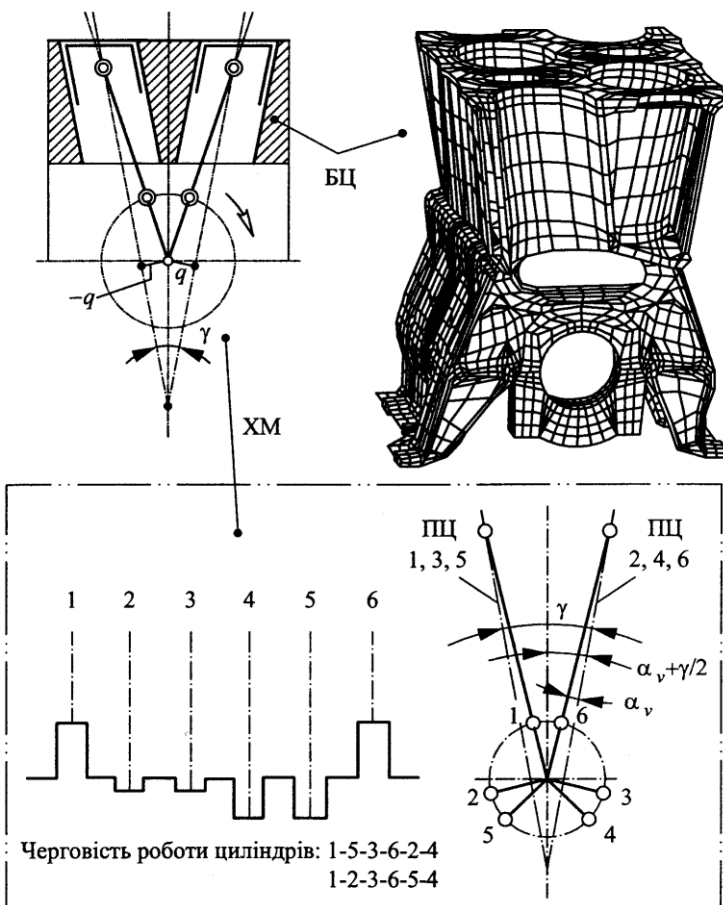


Рисунок 5.50 Схема У-подібного двигуна.

Двигун вирізняється тим, що кут γ розвалу циліндрів в ньому є дуже малим у порівнянні з традиційними У-подібними двигунами. Площини ПЦ вісей циліндрів правого і лівого рядів хитневого механізму ХМ перетинаються нижче від вісі обертання колінчатого вала. До того ж, зменшено діаметр D циліндрів, але відповідно збільшено хід S поршнів. Завдяки цьому блок циліндрів БЦ став коротшим на 20 % у порівнянні з рядним двигуном такого самого робочого об'єму. Разом з тим ширина блока є достатньо малою, щоб застосувати одну спільну для всіх циліндрів головку, як у рядному двигуні; поршні через це мають похилене днище. Тому двигун поєднує в собі переваги і рядного, і традиційного У-подібного двигунів.

Розташування відповідних циліндром 1, 2, ..., 6 колін вала даного двигуна впливає із розташування колін вала рядного шестициліндрового двигуна з чергуванням роботи циліндрів 1-5-3-6-2-4. Кути між колінами скоректовано так, щоб кутові інтервали між черговими верхніми мертвими положеннями поршнів були однаковими і становили 120 град повороту колінчатого вала.

Принципово важливим в даному разі є наявність в хитневому механізмі зміщення q (див. рис. 5.50 та рис. 5.49, б). Через це зміщення кути α_v і α_n повороту коліна вала, які відповідають верхньому ВП (рис. 5.51, а) і нижньому НП (рис. 5.51, б) мертвим положенням хитневого механізму, неоднакові.

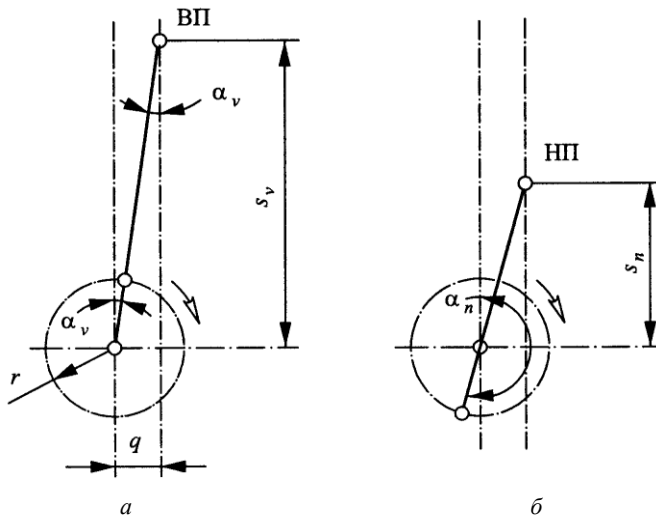


Рисунок 5.51 Мертві положення хитневого механізму.

Переміщення поршня в даному разі визначається за формулою

$$s = r \cos \alpha + \sqrt{l^2 - (r \sin \alpha - q)^2},$$

де α — кут повороту вала двигуна, r — радіус коліна, l — довжина хитця, q — зміщення. Хід поршня в звичайному хитневому механізмі дорівнює

двом радіусам коліна: $S = 2r$. Натомість, в механізмі зі зміщенням ця величина становить (див. рис. 5.51)

$$S = s_v - s_n = \sqrt{(l+r)^2 - q^2} - \sqrt{(l-r)^2 - q^2}.$$

При цьому

$$\alpha_v = \arcsin(q(1+r)),$$

$$\alpha_n = \pi + \arcsin(q(1-r)),$$

$$\arcsin \frac{q}{r} = \alpha_p,$$

де α_p — кут повороту коліна, при якому відбувається перекидання поршня (в мить $\alpha = \alpha_p$ збігаються вісі хитня і циліндра і нормальна сила тиску на стінку циліндра змінює свій напрям). За додатного q нижнє мертве положення механізму досягається після верхнього мертвого положення при повертанні колінчатого вала на кут, більший за π , а за від'ємного q , навпаки, воно досягається при повертанні колінчатого вала на кут, менший за π . Щоб компенсувати таку невідповідність тактів, доводиться коректувати фази газорозподілу. Згадаймо, що в звичайному хитневому механізмі нижнє і верхнє мертві положення чергуються через однакові кути π .

У звичайному хитневому механізмі двигуна (рис. 5.52, *a*: 1 — поршень, 2 — хитень, 3 — коліно вала) центр шийки коліна вала рухається колом k радіуса R . Зрозуміло, що зміщення ніяк не позначається на траєкторії руху цього центра.

Свого часу австрійський інженер Джо Ерліх розробив конструкцію хитневого механізму *Maufloer* (травнева квітка), в якому хитень 2 пов'язаний з валом 3 через проміжний зміщувальний пристрій, який складають шток 5 з хитневою шийкою 4 та напрямна втулка 6, яка має можливість здійснювати кутові коливання (рис. 5.52, *б*). Відповідно до наведеної на рис. 5.52, *в* геометричної побудови центр нижньої головки хитня рухається траєкторією k , що нагадує еліпс. В даному разі, коли поршень потрапляє у верхнє чи нижнє мертве положення, хитень знаходиться під певним кутом до вісі циліндра. Важливо, що „геометрією” хитневого механізму можна керувати, змінюючи положення вісі кутового коливання втулки 6. Це позначатиметься на вигляді траєкторії k , ході поршня та геометричному ступені стискування пальної суміші в циліндрі.

Аби який механізм можна модифікувати, тобто перетворити в цілком інший за зовнішніми ознаками механізм, але такий, в якому основні ланки рухаються за тими самими законами. Первісні (основні) та похідні (модифіковані) механізми мають, природно, однакові кінематичні схеми і можуть виконувати однакові функції. Існують, звичайно, різні модифікації і хитневого механізму.

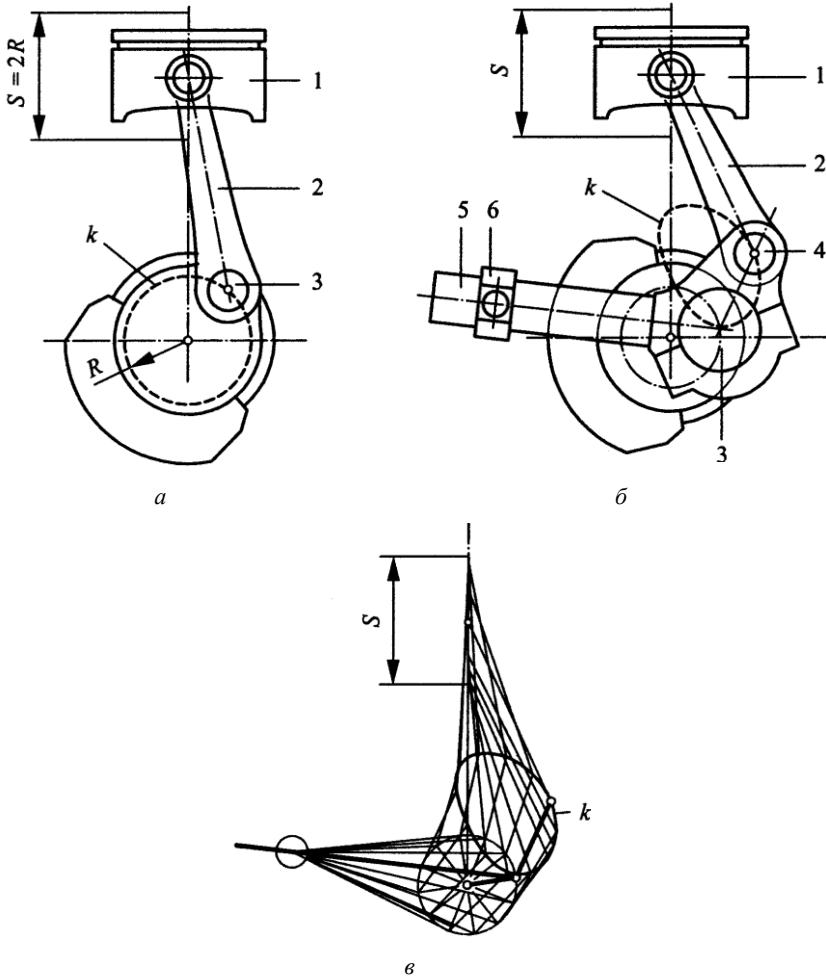


Рисунок 5.52 Два типи хитневого механізма.

Якщо в звичайному хитневому механізмі (рис. 5.53, *a*) діаметри пальця і головки хитня обертової пари A поступово збільшувати так, щоб параметри $OA = r$ та $AB = l$ залишалися незмінними, то виникатиме низка механізмів, які нічим принципово не відрізняються один від одного. Але так буде поти, поки радіус пальця не перевищить радіус r коліна: в даному разі коліно можна трансформувати в диск-ексцентрик (рис. 5.53, *б*). Збільшуючи, натомість, діаметр поршневого пальця, хитень можна перетворити в циліндричну чи сферичну оболонку K (рис. 5.53, *в*). Тим самим засобом хитневий механізм можна взагалі звести до такого (рис. 5.53, *г*), в якому хитень як такий не простежується (раче він фігурує як повзун). Спорідненим є механізм, схема якого наведена на рис. 5.53, *д*. В свою чергу, він є окремим випадком меха-

нізма за схемою, відображеною на рис. 5.53, *e* (напрямна повзуна в даному разі не ортогональна до вісі циліндра). Перетворення схеми з рис. 5.53, *z* в схему з рис. 5.53, *d* є вельми природним. Натомість, легко бачити, що схема, наведена на рис. 5.53, *d*, впливає зі схеми, наведеної на рис. 5.53, *a*, тільки в тому разі, коли довжина хитня прямує до нескінченності ($l \rightarrow \infty$), а такий перехід від схеми до схеми вже не можна вважати технічно природним.

Суттєво можна, зрозуміло, змінювати розміри і декількох кінематичних пар одночасно. При цьому виникатимуть нові модифікації хитневого механізму.

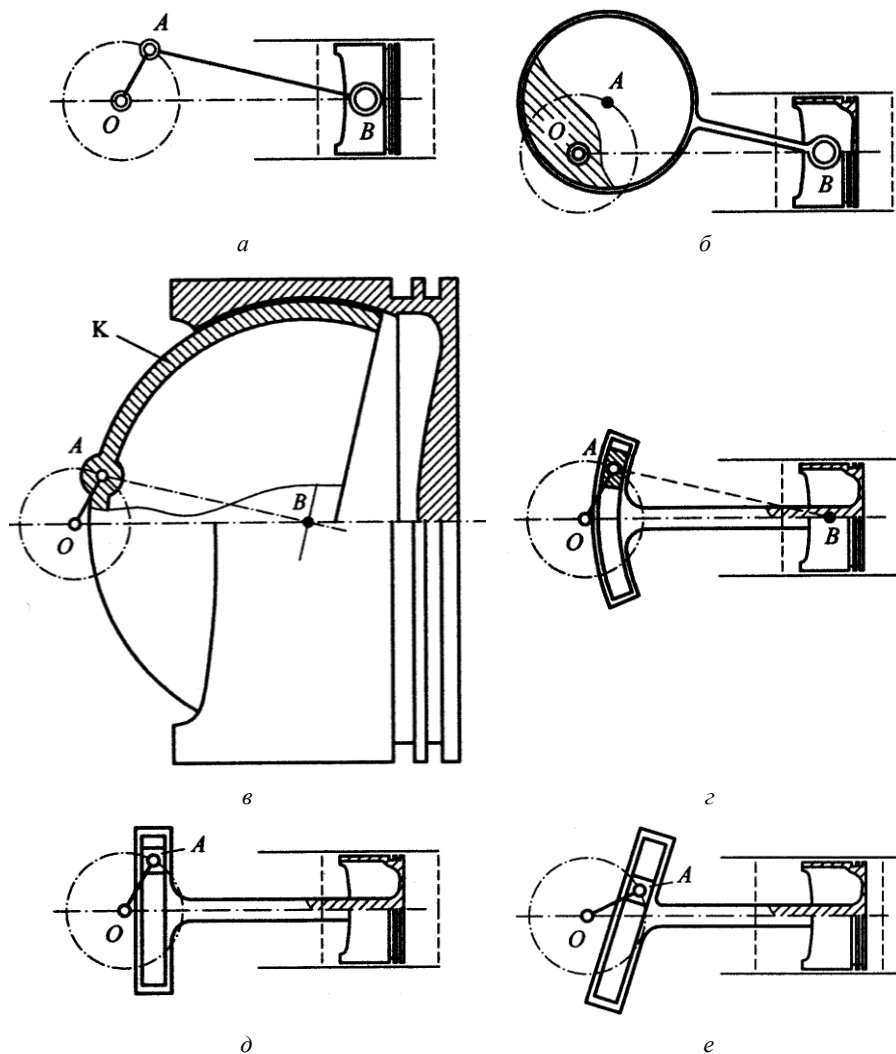


Рисунок 5.53 Схеми модифікацій хитневих механізмів.

В окремих випадках розміри розширених кінематичних пар (суставів) стають достатніми для того, щоб безпосередньо в них влаштувати робочі простори. Для прикладу на рис. 5.54, *a* наведено схему двигуна (помпи) з регульованим робочим об'ємом (0 — нерухомий корпус, 1 — вал-коліно, 2 — хитень, 3 — коливний поршень, 4 — рухомий корпус з вмонтованим в ньому робочим „циліндром” 5; K — робочі простори). Змінюючи параметр x_0 , що характеризує взаємне розташування рухомого і нерухомого корпусів 4 і 0, а отже і відстань між віссю O обертання коліна 1 та віссю B коливання поршня 3, можна в доволі широких межах регулювати амплітуду коливання поршня 3, а отже і максимальні значення об'ємів робочих просторів K (об'єми робочих просторів зменшуються зі зменшенням x_0 ; одночасно зменшується ступінь стискування). Легко бачити, що наведений механізм є модифікацією кулісного механізму, схема якого наведена на рис. 5.54, *б*.

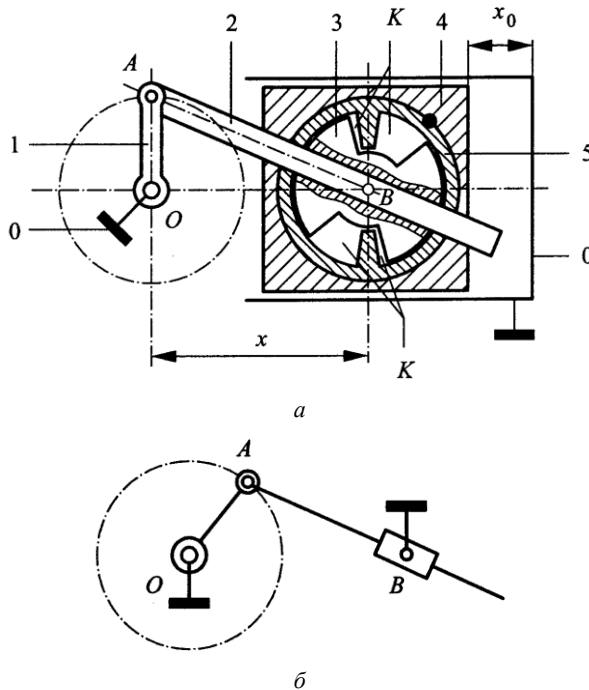
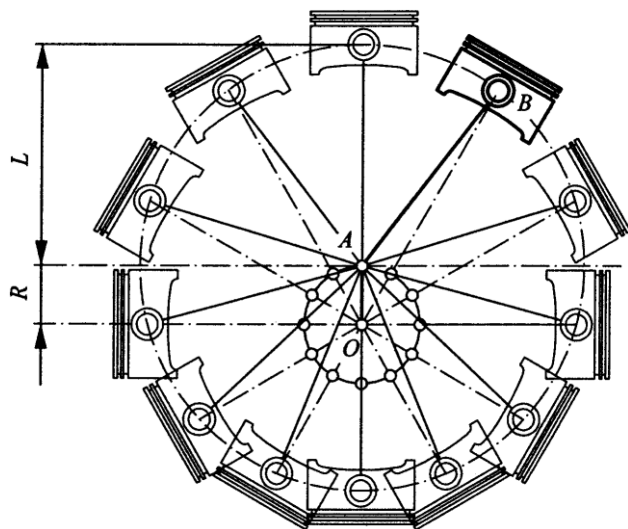
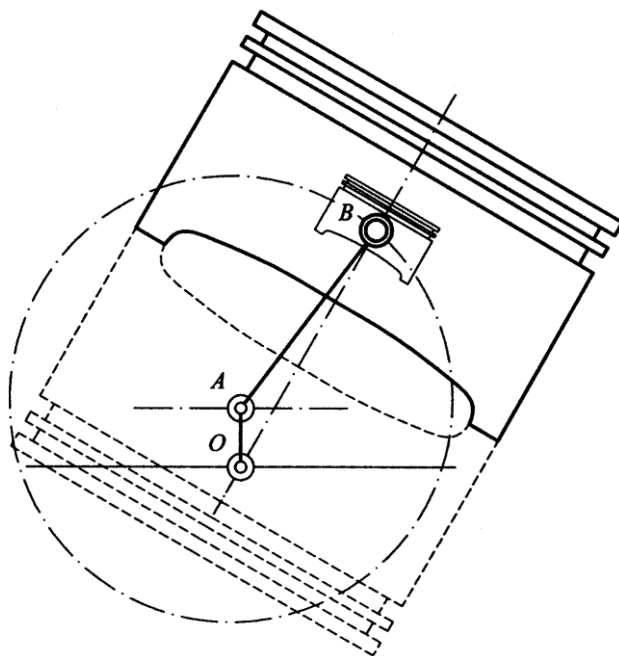


Рисунок 5.54 Двигун (помпа) як модифікація кулісного механізму.

Візьмімо звичайний хитневий механізм (рис. 5.52, *a*), коліно якого обертається з деякою кутовою швидкістю ω , і надамо всім його ланкам обертання з кутовою швидкістю $-\omega$. Тоді коліно OA стане нерухомими, а натомість обертатимуться поршень і хитень, рис. 5.55, *a*. Далі збільшимо поршень і зробимо його симетричним, двобічним, рис. 5.55, *б*. Відтак отримано „заготовку” для синтезу двигуна, схема якого наведена на рис. 5.56.



a



б

Рисунок 5.55 Схема творення хитневого механізму з нерухомим валом-коліном та обертовим поршнем (R — радіус коліна OA , L — довжина хиття AB).

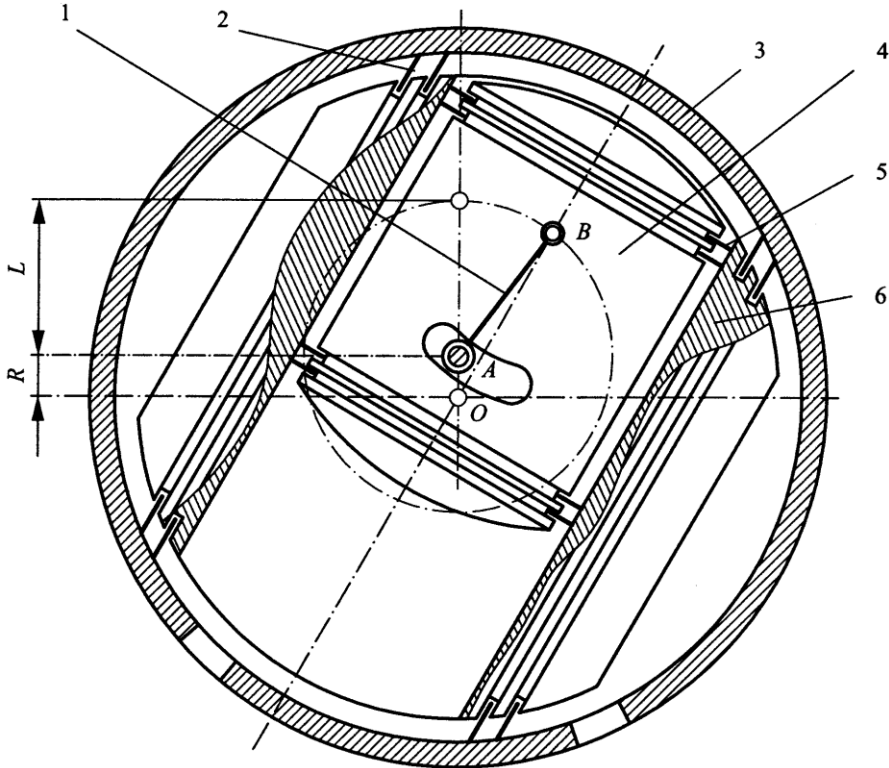


Рисунок 5.56 Схема двигуна з обертовим поршнем.

На рис. 5.56 позначено: 1 — вал-коліно, 2 — корпусні ушлінювальні кільця, 3 — корпус (статор), 4 — поршень, 5 — ушлінювальні кільця циліндра, 6 — циліндр, що обертається (ротор).

Підкреслимо, що ланка AB , яка виконувала раніше функції хитня, тепер править за вал-коліно. В такій конструкції двигуна важко впізнати прототип — звичайний хитневий двигун. Тому не дивно, що її визнано за винахід (Патент України отримав Б. С. Джугало).

Існують, проте, поршневі механізми, які пересічно взагалі не вважають за модифікації хитневого. На рис. 5.57 задля прикладу наведено схему поршневого механізму з епіциклічною зубчатою передачею (кількості зубів малої рухомої та великої нерухомої шестерень відносяться як 1:2). Тут справді хитень не вгадується. Але на механізм можна подивитися також з іншого боку. Для звичайного хитневого механізму, в якого довжина хитня дорівнює радіусу вала-коліна ($L = R$), можна побудувати абстрактні так звані рухому та нерухому центроїди, а потім замінити їх відповідно на реальні зубчаті рухомий сателіт та нерухоме епіциклічне колесо. Відтак отримаємо механізм, який схемно відображає власне рис. 5.57. Тож цілковито заперечувати конструктивну спорідненість епіциклічного та хитневого механізмів нема сенсу.

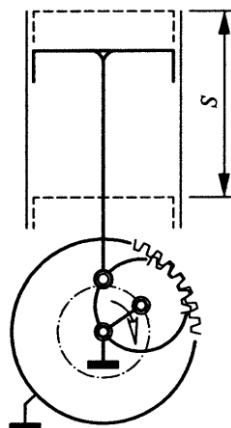


Рисунок 5.57 Схема епіциклічного поршневого механізму.

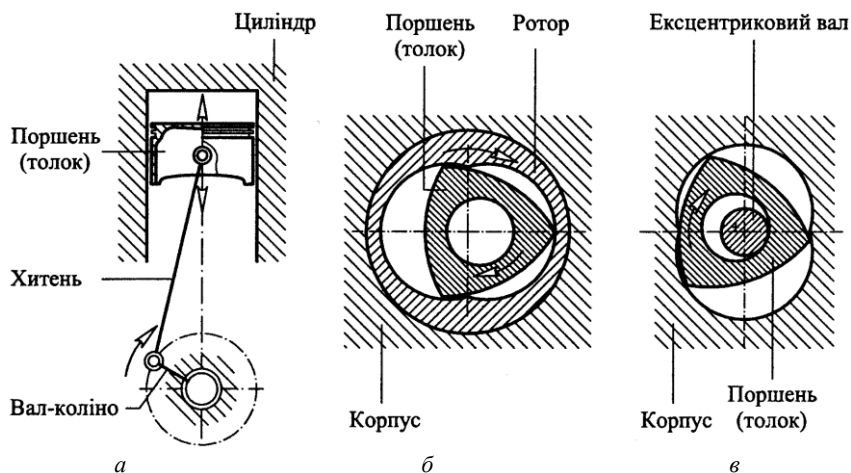


Рисунок 5.58 Зіставлення схем хитневого та роторно-поршневого механізмів.

Особливий клас складають роторно-поршневі механізми двигунів. Деяка відповідність між будовою хитневого (рис. 5.58, а) та роторно-поршневого (рис. 5.58, б і в) механізмів, певна річ, існує. Проте, ця відповідність вже не може бути окреслена модифікаційними ознаками.

Ротор-поршень може здійснювати обертовий рух (рис. 5.58, б; змінні за об'ємами робочі простори формують ротор-поршень та ротор-циліндр подібно до схеми, наведеної на рис. 5.56) або складний планетарний рух (рис. 5.58, в; двигун Ф. Ванкеля; „трикутний” ротор-поршень здійснює повний оберт за три оберти ексцентрикового вала). Поверхня ротора-циліндра (рис. 5.58, б) і поверхня корпусу-циліндра (рис. 5.58, в), вздовж яких ковзають вершини ротора-поршня, мають двоелітрохідний профіль. За повний оберт поршня робочий об'єм двічі розширяється і двічі стискається (чотиритактний процес).

Принцип обертового поршня був відомий вже від XVI століття, проте технічного втілення в теплових двигунах він набув лише в 1957 році (завдяки зусиллям Ф. Ванкеля). Розглянемо цей принцип, виходячи з поняття тіла (фігури) сталої ширини.

Нехай задано рівнобедрений трикутник abc з тупим кутом, рис. 5.59, *a*. З вершин a і c проведемо дуги cd і ae кола радіуса ac (точки d і e , якими закінчуються побудовані дуги, лежать на продовженнях сторін трикутника ab і bc). Далі, проведемо колові дуги ac і de з центром у вершині b . Результатом побудови буде замкнута лінія $acdea$, яка охоплює собою відповідну опуклу фігуру. Згадаймо: множина точок площини називається опуклою, якщо вона містить разом з належними їй довільними двома точками весь відрізок, що з'єднує ці точки. Опуклою множиною вважають окрему точку. До опуклих множин належать довільний відтинок прямої, промінь, пряма, круг, еліпс, трикутник, паралелограм, смуга між паралельними прямими, півплощина тощо. Замкнута лінія $acdea$, разом з тим, наділена ще однією цікавою властивістю: в якому б положенні ми її не „затискали” між двома паралельними прямими, віддаль w між цими прямими завжди буде однаковою ($w = ac$). Цю властивість пересічно пов'язують тільки з колом. Зважаючи на зазначену властивість, кажуть, що лінія $acdea$ (фігура, границею якого вона є) разом з колом (кругом) належить до *кривих (фігур) сталої ширини*.

У свідомості загалу закарбовано, що для пресування масивних предметів гладкою горизонтальною поверхнею на короткі віддалі доречно використовувати котки, а ідеальними котками є тільки круглі тіла (кругові циліндри, кулі). Натомість, коло є лише окремим випадком ліній сталої ширини, а цих ліній існує безліч. Кожна лінія сталої ширини може слугувати за ортогональний поперечний переріз котка, по якому платформа з тягарем пересуватиметься так само рівно, як по круговому циліндру.

Якщо вершину b рівнобедреного трикутника (див. рис. 5.59, *a*) наближати до його сторони ac , то лінія сталої ширини $acdea$ все більше уподібнюватиметься до кола. Нарешті, коли b „впаде” на ac , лінія сталої ширини точно збігатиметься з колом, 5.59, *б*. Натомість, якщо віддаль між b і ac зростає, лінія сталої ширини $acdea$ все більше уподібнюється до „трикутника” з дуговими сторонами (рис. 5.59, *в* і *г*). Нарешті, коли первісний трикутник abc перетвориться в рівносторонній, виникне лінія сталої ширини (рис. 5.59, *д*), яку називають *трикутником (Франца) Рело*.

Продовжимо сторони трикутника abc (див. рис. 5.59, *a*) і проведемо дугу c_1c_2 кола довільного радіуса з центром в точці c . Доповнюючи її іншими дугами кіл з центрами в a , b , c (наприклад, дугою c_1d_1 з центром в a), врешті-решт отримаємо нову лінію сталої ширини. Таких ліній, зрозуміло, можна побудувати безліч. Всіх їх доречно назвати *заокругленими лініями сталої ширини*. На рис. 5.59 заокруглені лінії сталої ширини є тоншими за основні лінії сталої ширини.

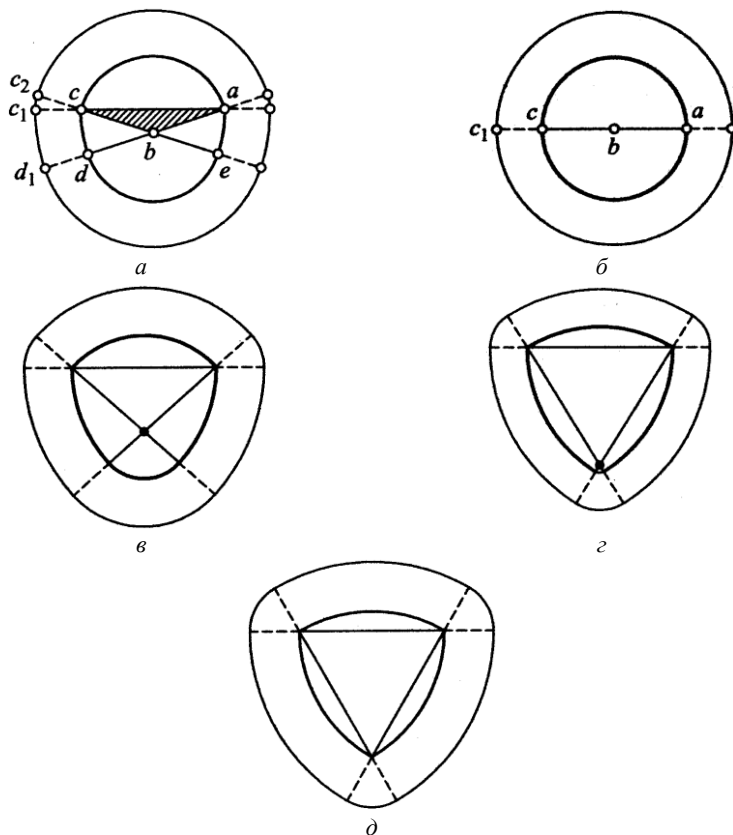


Рисунок 5.59 Приклад побудови ліній сталої ширини на основі рівнобедреного трикутника.

Вважатимемо відрізок abc з рис. 5.59, b однорамною, а рівносторонній трикутник з рис. 5.59, d трирамною рівносторонніми зірками. Напрошується припущення, що на основі рівносторонніх зірок з непарною кількістю рамен можна побудувати (за описаним щойно алгоритмом) безліч ліній сталої ширини. Виявляється, що таке припущення є абсолютно вірним. До прикладу на рис. 5.60 вирізнено одно- (a), три- (b), п'яти- (c) та семираменні (d) рівносторонні зірки і відповідні їм лінії сталої ширини.

Лінію сталої ширини можна побудувати дугами кіл з використанням також довільної кількості n прямих, що перетинаються. На рис. 5.61 наведено приклад такої побудови на основі семи ($n = 7$) прямих. Побудова здійснюється послідовним спряженням дуг кіл у напрямі руху годинникової стрілки, починаючи від деякої точки a . Кожна дуга „стягує” найближчі прямі з центру, що є точкою перетину цих прямих. Кількість дуг лінії сталої ширини вдвічі перевищує кількість прямих ($2n = 14$). Центри дуг позначено через c_1, c_2, \dots, c_{14} (з подвійною нумерацією відповідно до послідовності проведення дуг).

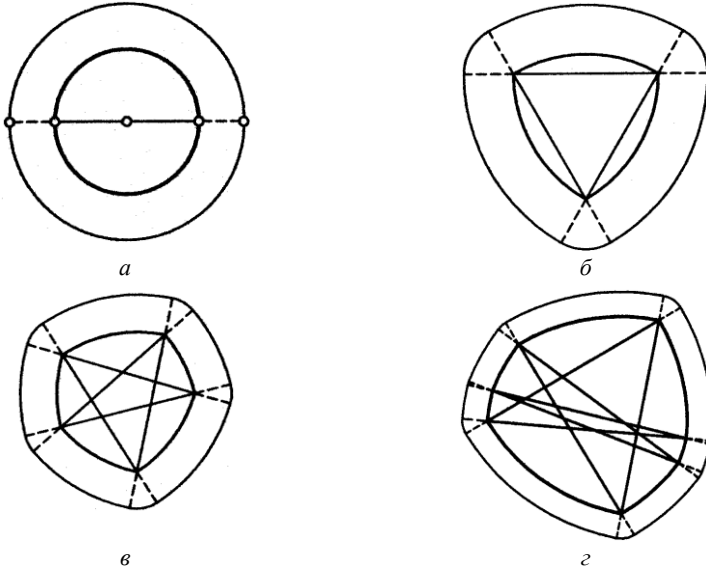


Рисунок 5.60 Лінії сталої ширини на основі рівносторонніх зірок.

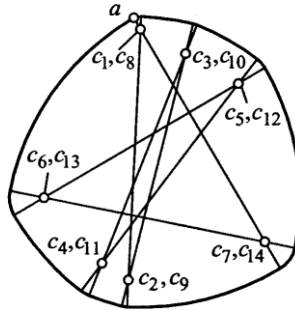


Рисунок 5.61 Лінія сталої ширини, побудована на системі прямих.

Побудуємо квадрат і вкладемо в нього половину abc трикутника Рело, рис. 5.62. Лінія abc дотикається квадрата в трьох точках. Проведемо довільну кількість дотичних до abc і знесемо їх в другу половину квадрата на віддаль w , що дорівнює стороні квадрата. Виявляється, що обвідна цих знесених дотичних відтворює власне другу половину трикутника Рело (тим точніше, чим більшою кількістю дотичних є можливість оперувати). Так само можна відтворити трикутник Рело за його частиною bad (чи частиною bcd).

Метод дотичних дає змогу добувати до ліній сталої ширини не тільки частини трикутника Рело (це лише тривіальний приклад). В квадрат можна вкладати відтинки безлічі інших ліній. Їх кривина може довільно змінюватися від точки до точки. До того ж, не обов'язково наперед знати, що вони є частинами якихось кривих сталої ширини.

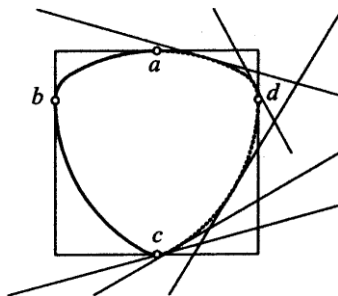


Рисунок 5.62 Добудова лінії сталої ширини методом дотичних.

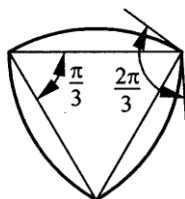


Рисунок 5.63 Трикутник Рело.

Проте, вписувану в квадрат дугу abc все ж ніяк не можна вважати цілком довільною. Вона повинна задовольняти низку вимог. Зокрема, її кривина в жодній точці не може бути меншою за кривину кола, побудованого радіусом, що дорівнює стороні квадрата (тому про наявність в abc хоч би якого відрізка прямої не може бути й мови).

Однією з таких, що особливо вражають і важко доводяться, властивостей лінії сталої ширини w є те, що всі вони мають однакові периметри. Периметр кола, яке власне і належить до ліній сталої ширини, визначається за формулою $p = \pi w$. Отже (теорема Барб'є) всі лінії сталої ширини w мають однаковий периметр $p = \pi w$.

Доречно особливо наголосити на такому. Діаметр* фігури сталої ширини дорівнює ширині. Будь-яка крива сталої ширини є водночас кривою сталого діаметра, і навпаки, крива сталого діаметра є водночас кривою сталої ширини. Межа фігури сталої ширини не може містити відрізка прямої. Всі фігури сталої ширини опуклі. Всі криві сталої ширини з однаковими діаметрами d мають однакові периметри p . Фігура F , яка має серед усіх опуклих фігур з даним периметром p найменший діаметр d , є фігурою сталої ширини. Зі всіх кривих сталої ширини коло вирізняється тим, що охоплює найбільшу площу $A = \frac{\pi d^2}{4}$, а трикутник Рело, рис. 5.63, — тим, що охоплює найменшу

* Діаметром фігури називають найбільшу з відстаней між двома її точками. Наприклад, діаметр квадрата — довжина його діагоналі, діаметр кола — це подвоєний радіус.

площу $A = \frac{(\pi - \sqrt{3})d^2}{2}$. Кути при вершинах цього трикутника дорівнюють

$\alpha = \frac{2}{3}\pi$, і вони є „найгострішими” з усіх кутів, які тільки можуть бути у кривої сталості ширини.

Найбільш технологічними є, зрозуміло, циліндричні деталі механізмів. Але для з'єднання обертових циліндричних деталей 1 і 2 доводиться використовувати, наприклад, шліци, рис. 5.64, а. Вельми поширеними також є спряження деталей через евольвентні шліци, рис. 5.64, б. Однак, як в першому, так і в другому випадку згадана технологічність циліндричних деталей дещо нівелюється. Тому часто доречніше використовувати шпонку — додаткову закладну деталь 3, рис. 5.64, в. Але обертові деталі можна з'єднати й профільно — спряженням поверхонь, що є заокругленими трикутниками Рело, рис. 5.64, г.

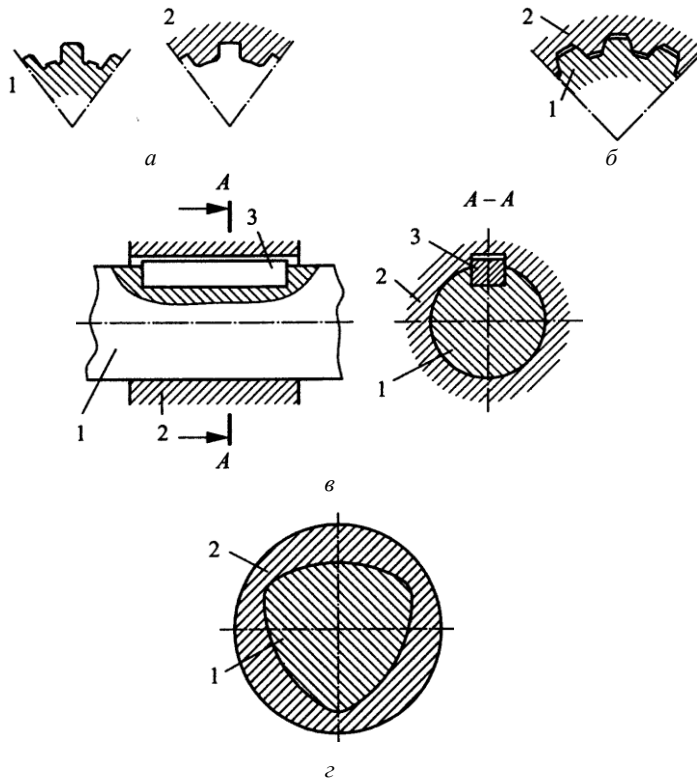


Рисунок 5.64 Різновиди з'єднань обертових деталей.

Експериментально з'ясовано, що таке профільне з'єднання (циліндричне чи конічне) у п'ять разів міцніше за шліцьове (а отже — й за шпонкове). Заданий обертовий момент можна пересилати поперечним перерізом, на 30 % меншим за площею. При цьому затрати на масове виготовлення можуть бути у двічі нижчими, ніж у випадку виготовлення звичайних спряжень.

До найбільш простих перетворювачів рівномірного обертання в зворотно-поступальний рух належать кулачкові механізми. Круглий ексцентрик, наприклад, втілює гармонічний закон перетворення руху (рамка, рис. 5.65, *а*, яка охоплює ексцентрик, пересувається з плином часу відповідно до синусоїди; S — максимальний хід рамки). Натомість ексцентрик у формі заокругленого трикутника Рело (рис. 5.65, *б*) зупиняє рамку в крайніх верхньому та нижньому положеннях механізму при неперервному, зрозуміло, обертанні ексцентрика: рамка залишається нерухомою у верхньому положенні, поки ексцентрик повертається на 60 град; наступні 120 град обертання ексцентрика супроводжуються рухом рамки додолу; в нижньому положенні рамка ще раз виступає на протязі 60 град повороту ексцентрика, а далі вона повертається знову у верхнє положення. Незаокруглений трикутник Рело дозволяє усунути вистій рамки в одному з крайніх положень. Застосування ж тіл сталої ширини, побудованих на основі рівнобедреного трикутника (див. рис. 5.59), дає змогу доволі гнучко впливати на тривалість вистоя рамки. Звичайно ж, застосування ексцентриків у формі трикутник Рело може позитивно позначитися і на властивостях перетворювачів рівномірного обертання в кутове коливання, рис. 5.65, *в*.

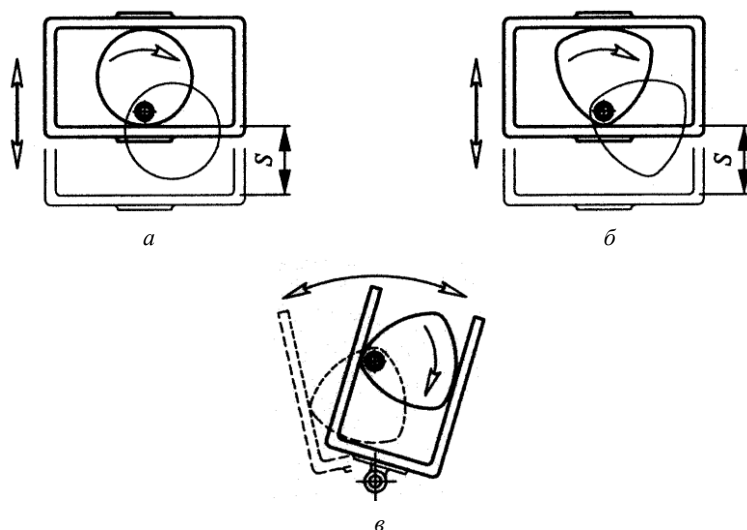


Рисунок 5.65 Схеми ексцентрикових механізмів.

При обертанні трикутника Рело всередині квадрата кожна з його вершин рухається траєкторією, що майже точно відтворює периметр цього квадрата; найбільші відхилення виникають в кутах квадрата, рис. 5.66, *а*. Тому не дивно, що в інженерів виникла ідея квадратні отвори свердлити так само, як круглі. Поперечний переріз свердла (торцевої фрези) для „квадратних” отворів зображено на рис. 5.66, *б*. Таке свердло — це циліндр Рело з заглибинами під стружку та вигостреними різальними пругами.

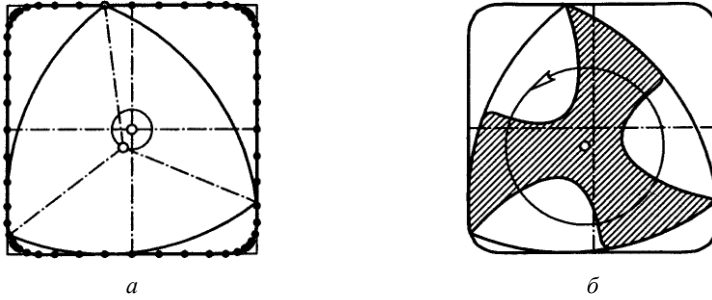


Рисунок 5.66 До поняття про „квдратні” отвори.

Для свердління „квдратного” отвору використовують напрямний шаблон з квадратним отвором відповідного розміру, який накладають на деталь, яку свердлять. Вісь обертання свердла і центр квадрата не збігаються, див. рис. 5.66, *a*. А тому патрон, в якому кріпиться свердло, не повинен перешкоджати необхідним рухам свердла в поперечних напрямках. Замість патрона зі свердлом, що вільно плаває в ньому, можна застосувати й спеціальний кондуктор, який забезпечує необхідний рух оброблюваної деталі вже відносно свердла.

Певна річ, існують тривимірні аналоги кривих сталої ширини. І куля — це далеко не єдине тіло, яке може обертатися в кубі, постійно торкаючись всіх його шести граней. Наприклад, тіло, яке охоплюється трикутником Рело, що обертається навколо однієї з своїх вісей симетрії, також наділене такою самою властивістю, як і куля.

Відомий математик Г. Мінковський довів, що в паралельних променях світла всі тіла сталої ширини кидають на ортогональну до променів світла площину тільки такі тіні, які мають форму кривих сталої ширини. Всі без винятку тіні одного й того самого тіла сталої ширини w обов’язково мають один і той самий периметр πw .

На підставі того, що всі криві заданої сталої ширини мають однакові периметри, хотілося б висловити подібне твердження й щодо площ поверхонь тіл заданої сталої ширини. Однак, воно виявиться цілком хибним (площі — неоднакові).

Візьмемо яке-небудь пласке тіло Рело, рис. 5.67, *a*, і перекинуватимемо його без проковзування по прямій, рис. 5.67, *б*. Виявиться, що жодна точка тіла не рухатиметься паралельно до опорної прямої. Проте, паралельна пряма, яка спирається на тіло Рело, не коливатиметься у вертикальному напрямі. Це означає, що тіло Рело є лише котком і не виконує функції колеса у звичному розумінні. Разом з тим, воно може виконувати функції поршня, наприклад, в тепловому двигуні (в даному разі чисте перекичування є обов’язковим).

Схема такого хитного механізму для колового циліндра наведена на рис. 5.68 (відображено два крайні положення поршня та два проміжні). В механізмі хитень є продовженням поршня, а поршень — це тіло, поверхня якого утворена обертанням заокругленого трикутника Рело навколо однієї з

вісєй симетрії. Звичайно ж, за поршень можна взяти й частину обертового тіла Рело. Принциповим в даному разі є те, що поршень і хитень утворюють одне ціле — такий собі поршень-хитень (про можливі засоби ущільнення тут не йдеться).

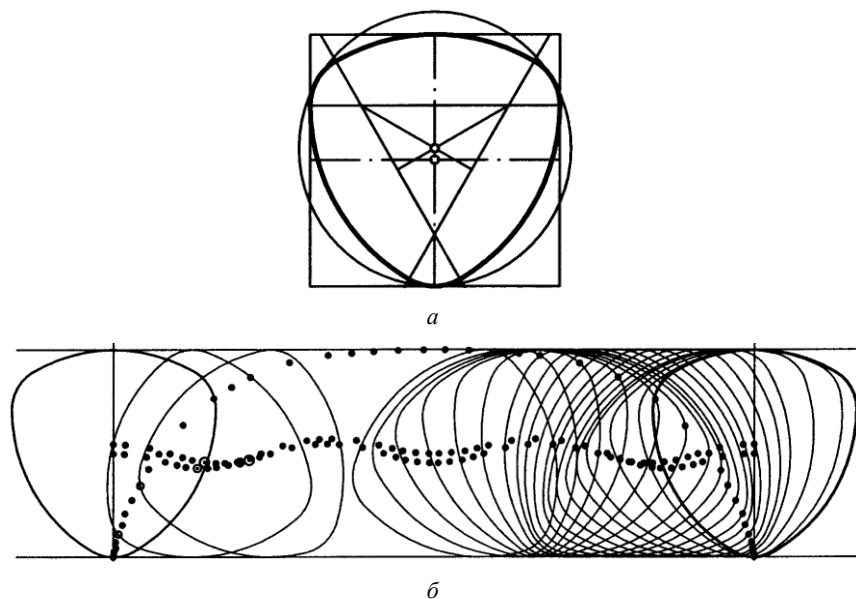


Рисунок 5.67 Перекочування тіла Рело по прямій.

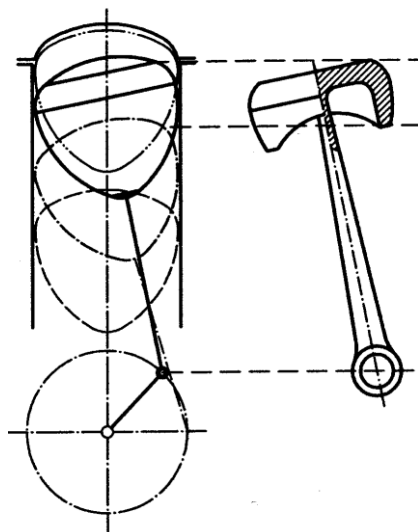


Рисунок 5.68 Обертове тіло Рело як поршень-хитень.

Опукла фігура, яка може обертатися всередині багатокутника (чи багатогранника), торкаючись постійно всіх його сторін (чи граней), називається *ротом*. Властивість ротора виявляє, наприклад, трикутник Рело стосовно квадрата, рис. 5.69; до того ж він є ротором з найменшою площею. Ротомом з найменшою площею для рівностороннього трикутника є фігура, подібна на лінзу, рис. 5.70. Контур фігури утворено двома дугами кола радіуса $r = h$, h — висота трикутника; кожна дуга стягує кут, що дорівнює 60 град. Цей контур, звичайно, не належить до ліній сталої ширини. Кінці ротора при його обертанні абсолютно точно описують периметр трикутника, не заокруглюючи кутів. Через технологічні труднощі свердла для прошивання трикутних отворів не виготовляють. Зате існують свердла, які дозволяють робити отвори у формі п'яти-, шести- та восьмикутників без заокруглення кутів.

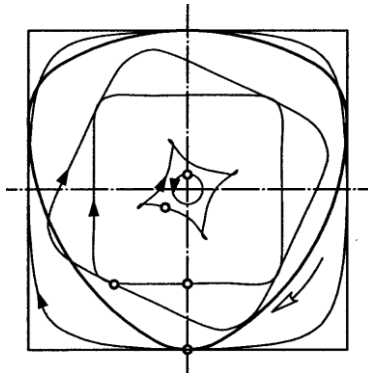


Рисунок 5.69 Рух тіла Рело і його окремих точок в квадраті.

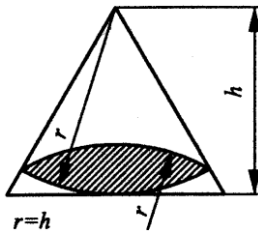
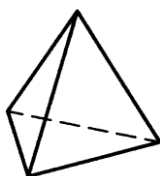


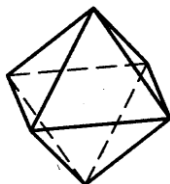
Рисунок 5.70 Ротор в трикутнику.

Відомо, що в тривимірному просторі існують несферичні ротори для правильних тетраедра (правильної трикутної піраміди), октаедра та гексаедра (куба), але не для ікосаедра та додекаедра. Правильних багатогранників існує тільки п'ять, рис. 5.71. І в цьому легко переконатися. Багатогранний кут можна утворити, прикладаючи один до одного три, чотири або п'ять рівносторонніх трикутників-граней (тобто лише трьома способами; якщо кількість трикутників дорівнюватиме шести, то сума кутів при спільній вершині становитиме 360 град, що відповідає площині). Єдиним способом можна утворити багатог-

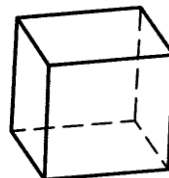
ранний кут з квадратів-граней чи п'ятикутників-граней — прикладанням одна до одної трьох фігур. Згадаймо, що куб і октаедр взаємні: якщо в одному з цих багатогранників з'єднати відрізками прямих центри граней, що мають спільне ребро, то виникне інший багатогранник. Взаємні також ікосаедр та додекаедр.



тетраедр



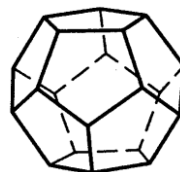
октаедр



(гексаедр) куб



ікосаедр



додекаедр

Рисунок 5.71 Правильні багатогранники.

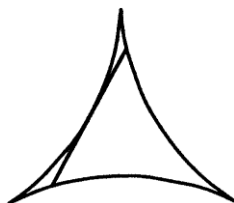


Рисунок 5.72 Ротор в гіпоциклоїді.

Від 1917 року в напрузі багатьох математиків тримала близька до теорії роторів задача про „голку”. В ній треба було з'ясувати, в якій пласкій фігурі найменшої площі можна повернути на кут 2π одиничний відрізок прямої.

Очевидно, що одиничний відрізок можна повернути в колі, яке, однак, не є фігурою з найменшою площею. Справді, одиничний відрізок повертається всередині гіпоциклоїди (рис. 5.72), площа якої вдвічі менша за площу круга (кінці відрізка завжди залишаються на контурі гіпоциклоїди). Згадаймо, що гіпоциклоїдою називається траєкторія точки кола, яке котиться без ковзання всередині більшого кола. В даному разі відношення діаметра малого кола до діаметра більшого становить або $1/3$, або $2/3$.

Довший час вважалося, що зображене на рис. 5.72 власне і є розв'язком задачі про „голку”. Проте, в 1927 році було з'ясовано, що ця задача взагалі не має розв'язку у звичайному сенсі; виявляється якою б малою за площею не була фігура, в якій повертається одиничний відрізок, завжди знайдеться ще менша за площею фігура, всередині якої одиничний відрізок також повернеться на кут 2π . Але ці дуже малі за площею фігури не є однозв'язними.

Задача про „голку” стає розв'язною, якщо до фігур, серед яких треба шукати найменшу за площею, висунути вимогу опуклості. Кожна опукла фігура, всередині якої одиничний відрізок повертається на кут 2π , повинна мати ширину, не меншу за одиницю (гіпоциклоїда, див. рис. 5.72, належить до однозв'язних, але не до опуклих фігур). Серед них найменшу площу $A = 1/\sqrt{3}$ має рівносторонній трикутник з висотою $h = 1$, рис. 5.73. При обертанні відрізка його кінці почергово треба зміщати у вершини трикутника.

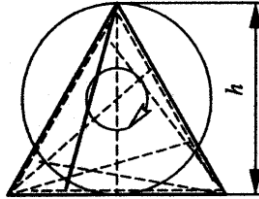


Рисунок 5.73 Відрізок в трикутнику.

В певному сенсі криву сталої ширини нагадає й замкнута лінія, побудована з двох віток спіралі Архімеда (рис. 5.74). *Спіраль Архімеда* — це крива, яку описує точка, що рухається зі сталою швидкістю вздовж променя, який, в свою чергу, обертається зі сталою кутовою швидкістю ω навколо деякого полюса O . Ця крива належить до трансцендентних: її рівняння в декартовій системі координат не є алгебричним. Це, однак, не заперечує його алгебричність в якійсь іншій системі координат. Зокрема, полярне рівняння спіралі є алгебричним і має дуже простий вигляд:

$$\rho = k\varphi,$$

де k — стала. Цікавою в даному разі є така властивість цієї кривої: віддаль між двома точками перетину її довільною прямою, що проходить через полюс спіралі, є сталою величиною.

Спіраль Архімеда можна накреслити за допомогою пристрою, який складається з малого картонного кружка, приклеєного безпосередньо до паперу, другого дещо більшого кружка, приклеєного до меншого центр до центра, пришпиленої в їх спільному центрі картонної смужки спеціальної форми та нитки (рис. 5.75; тему про нитяні лінії буде продовжено в 6.3). Більший кружок має надріз, в якому кріпиться один кінець нитки. Нитка навивається на менший кружок, а в петлю на вільному її кінці, перекинутому через смужку, всилається кінець олівця. При рівномірному обертанні смужки олівець пересуватиметься зі сталою швидкістю вздовж її пруга.

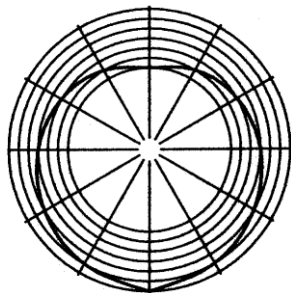


Рисунок 5.74 Спіраль Архімеда.

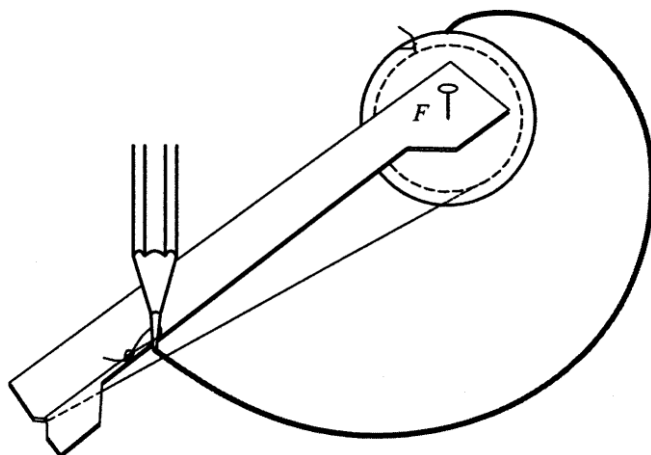


Рисунок 5.75 Приклад графічної побудови спіралі Архімеда.

Поняття тіла сталої ширини, а також поняття ротора (в загальному сенсі) — це практично невичерпне джерело ідей для конструювання поршневих механізмів двигунів. Найпримітивнішим є застосування тіла сталої ширини в якості ексцентрика в безхитневому механізмі, рис. 5.76 (S — хід поршня): якщо в механізмі з круговим ексцентриком (рис. 5.76, *a*) поршні рухаються безупинно у відповідь на постійне обертання ексцентрика, то безупинне обертання ексцентрика у формі трикутника Рело (рис. 5.76, *б*) спричинятиме рух поршнів з відносно тривалими вистоями в нижньому та верхньому мертвих положеннях. Але принципово ширшими є можливості застосування тіл сталої ширини при синтезі механізмів з роторними поршнями. Типовим прикладом такого механізму є класичний роторно-поршневий (див. рис. 5.58). Очевидно, що в ньому за поршень править тіло з поперечним перерізом у формі трикутника Рело. Те саме тіло з поперечним перерізом у формі звичайного чи заокругленого трикутника Рело може застосовуватися й принципово по-іншому. Зупинімося тільки на двох прикладах роторно-поршневих механізмів, призначених для двигунів з зовнішнім підведенням тепла.

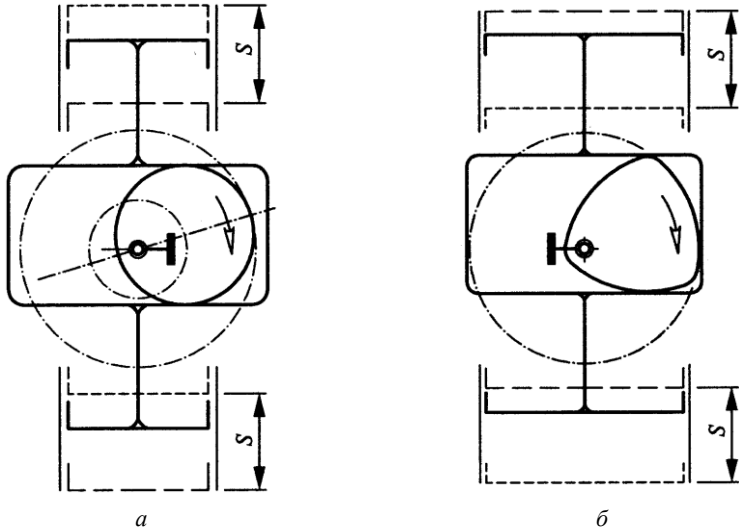


Рисунок 5.76 Схеми ексцентрикових механізмів двигунів.

На рис. 5.77 наведено схему двигуна з зовнішнім підведенням теплоти, в якому основою циліндричного ротора-поршня є заокруглений трикутник Рело (a , r , $R = a + r$ — параметри трикутника Рело)*. Двигун складають корпус 1 з кришками 2 і 3, ротор-поршень 4 з ексцентром 5 і внутрішнім зубчатим вінцем 6, робочий вал 7 з зовнішнім зубчатим вінцем 8, регенератори 9, нагрівачі 10, охолоджувачі 11. Для ущільнення робочого простору двигуна передбачено підпружинені щити-щільники 12, 13. Зовнішня поверхня Π_1 ротора-поршня 4 і внутрішня поверхня Π_2 корпусу 1 формують комори 14, 15 змінного об'єму: чотири комори розділені на дві пари; комори кожної пари сполучені між собою через нагрівач і охолоджувач. Належна кінематика ротора забезпечується ексцентриковим механізмом та зубчатою парою з внутрішнім зачепленням.

З рухом поршня за годинниковою стрілкою деякий час зменшуватимуться як об'єм правої комори 14 окремо, так і загальний за об'єм правих комор 14 та 15; за фазою зміна цих об'ємів зсунута на 90 град повороту вала двигуна. Тож відбуватимуться процеси стискання робочого тіла та проштовхування його з комори 14 в комору 15 з відведенням теплоти в охолоджувачі 11 і підведенням теплоти в регенераторі 9 та нагрівачі 10. Температура й тиск робочого тіла зростатимуть. В мить завершення процесу стискання основна частка робочого тіла, температура й тиск якого є максимальними, зосереджується в коморі 15. Далі загальний об'єм комор 14 і 15 починає зростати. До того ж, об'єм комори 14 зростає швидше за об'єм комори 15. Починається процес розширення робочого тіла, за якого воно перетікає з комори 15 в комору 14,

* В. П. Коротков, В. А. Ковалев Двигатель с внешним подводом теплоты. А. св. СССР 3989260/25-06. 11.12.85. SU 1326751 A1.

віддаючи по дорозі теплоту регенератору 9 і охолоджувачу 11; виконується механічна робота, температура й тиск робочого тіла спадають. При найбільшому об'ємі комори 14 процес розширення знову змінюється на процес стискування, цикл знову повторюється.

Такі самі процеси (зміщено за фазою) відбуваються також і в лівих коморах 14, 15 двигуна.

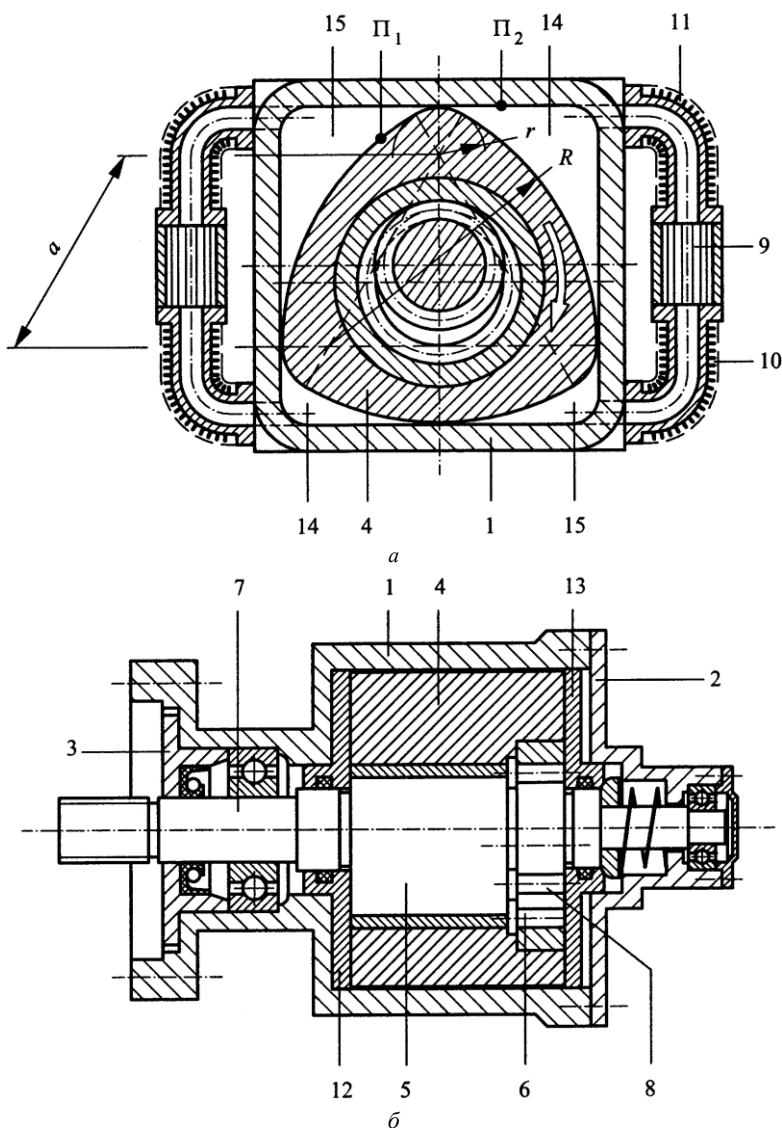


Рисунок 5.77 Схема роторно-поршневого двигуна з двома парами комор:
a — поперечний переріз, *б* — поздовжній переріз.

Оригінальним за багатьма ознаками є роторно-поршневий двигун, конструкцію якого відображають рис. 5.78—5.81 (однакові елементи на всіх цих рисунках мають однакові позиції)*. Перш за все, тут вжито заходів, щоб якомога раціональніше впорядкувати процеси зовнішнього підведення і регенерації теплоти відповідно до вимог ідеального термодинамічного циклу Стирлінга (про термодинамічні цикли конкретно йтиметься пізніше).

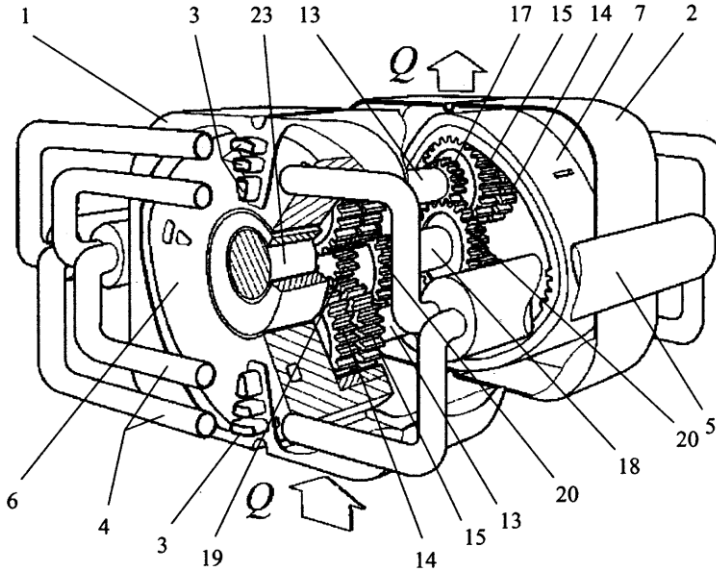


Рисунок 5.78 Загальний вигляд двигуна.

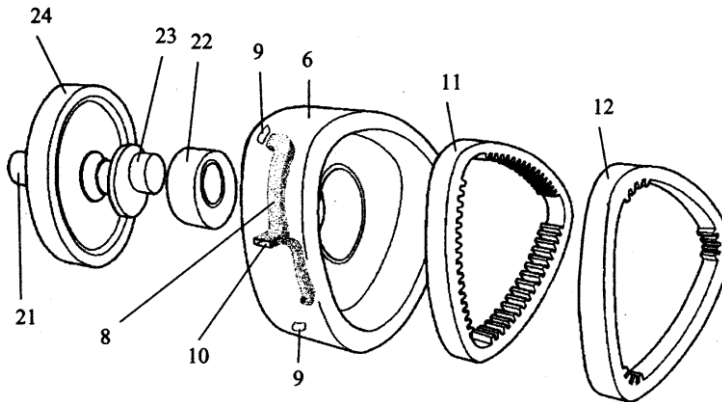


Рисунок 5.79 Конструкція ротора гарячої порожнини й механізму приводу вихідного вала.

* Розробка кафедри експлуатації та ремонту автомобільної техніки Національного університету „Львівська політехніка”.

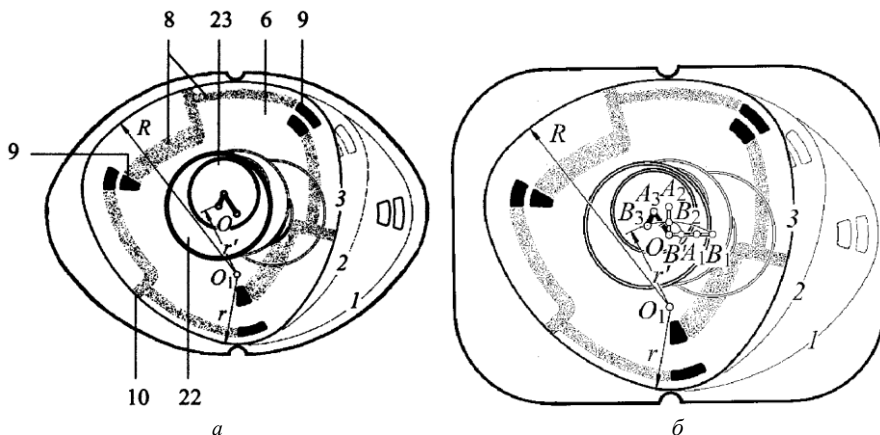


Рисунок 5.80 Принципова схема побудови механізму приводу вихідного вала двигуна: *a* — комора з мінімальним мертвим об'ємом, *б* — комора прямокутної форми.

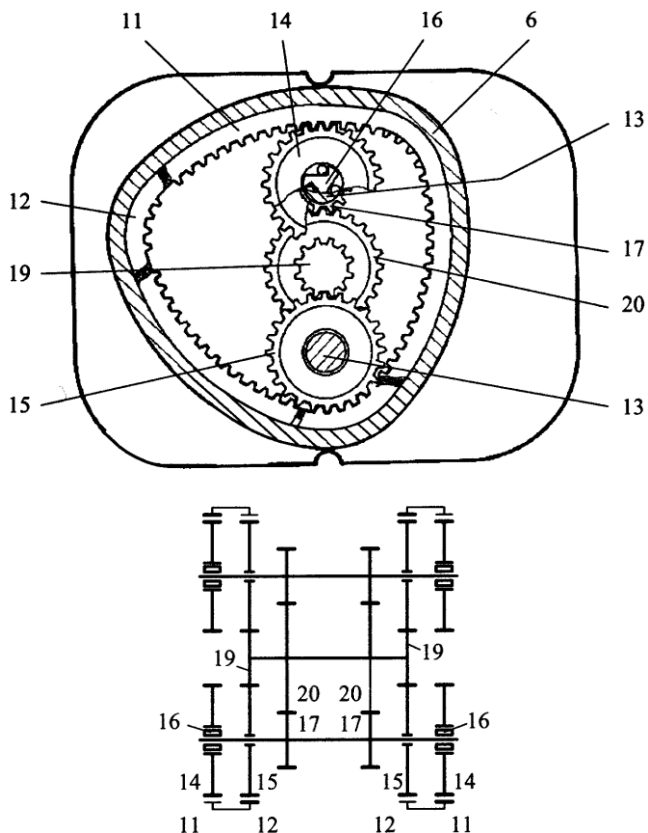


Рисунок 5.81 Схема зубчатої передачі, що зумовлює кінематику ротора.

Роторно-поршневий двигун з підведенням теплоти ззовні має дві однакові порожнини 1 і 2 (рис. 5.78), обмежені площинами та циліндричними поверхнями — відповідно гарячу для розширення робочого тіла і холодну для стискування робочого тіла (осноюю циліндричної поверхні на рисунку є прямокутник з заокругленими кутами). Порожнини на повернених назовні основах своїх циліндричних поверхонь мають по шість вікон 3, згрупованих по три і розмішених симетрично відносно ортогональних вісей симетрії основ. Вікна кожної трійки розташовані ідентично на трьох рівнях і обмежені сектором 30 град та дугами концентричних кіл, радіуси яких підібрані такими, щоб площі всіх вікон були однакові. Вікна гарячої порожнини з'єднуються з вікнами холодної через канали 4, причому перше згори вікно гарячої порожнини з'єднується з першим здолу вікном холодної порожнини, друге згори вікно гарячої порожнини з'єднується з другим здолу вікном холодної порожнини тощо. Поза гарячою порожниною канали 4 об'єднуються в пари (перелік провадиться згори): перший з шостим, другий з п'ятим, третій з четвертим. Кожна така пара — це теплообмінник 5, який виконує функції регенератора теплоти. Нагріта порція робочого тіла, проходячи після розширення по одному з каналів того чи іншого теплообмінника 5 з гарячої порожнини в холодну, пересилає теплоту охолодженій порції робочого тіла, замкненій в той самий час в стисненому стані в другому каналі цього ж теплообмінника. При такій організації процесу регенерації теплоти можливий повний теплообмін між гарячою і холодною порціями робочого тіла.

В порожнинах 1 і 2 обертаються ротори відповідно 6 і 7 (рис. 5.78 і 5.79). Поперечні перерізи цих роторів — трикутники Рело, утворені дугами радіусів R і r (рис. 5.80) з центрами на вершинах рівностороннього твірного трикутника (радіус r в даному разі є меншим за сторону твірного трикутника; радіус R дорівнює сумі сторони трикутника та радіуса r). Ротори обертаються в одному напрямі (проти годинникової стрілки), але в протилежних фазах: коли, наприклад, ротор гарячої порожнини знаходиться в крайньому лівому положенні, ротор холодної порожнини перебуває в крайньому правому; коли ротор гарячої порожнини потрапляє в нижнє проміжнє положення, ротор холодної порожнини проходить верхнє проміжнє положення тощо. Кожний ротор ділить свою порожнину на дві комори змінного об'єму та виконує водночас функції золотника. Він ущільнюється вздовж ліній перетину вертикальної поздовжньої площини симетрії двигуна з циліндричною поверхнею, а також по своєму торцю, поверненому всередину двигуна. Основа циліндричного тіла ротора, що повернена до вікон порожнини, в якій обертається ротор, щільно прилягає до стінки цієї порожнини, перекриваючи таким чином можливе сполучення між коморами цієї порожнини і каналами 4 теплообмінників 5 (рис. 5.78). В тілі кожного ротора є по шість власних каналів 8 (рис. 5.79 і 5.80), що з'єднують шість вікон 9 на його основі (по два вікна при кожній вершині ротора) з трьома щілинами 10 на циліндричній поверхні ротора (по одній щілині на кожній стороні ротора). Вікна ротора ідентичні відповідним вікнам порожнини, в якій він обертається (вони симетричні відносно вісей симетрії трикутника Рело і обмежені секторами 30 град та концентричними колами з центрами в вершинах твірного трикутника, на якому побудовано

ротор). Вікна ротора розташовані на таких самих трьох рівнях, що й вікна порожнини (по два вікна кожного рівня на одному роторі). Канали 8 ротора повинні сполучати відповідні вікна 9 ротора з відповідними щілинами 10 — так, як показано на рис. 5.80. При крайньому (лівому чи правому) положенні ротора перекриття вікон 3 і 9 порожнини і ротора не можливі. Під час руху ротора з одного крайнього положення в інше перекриваються дві пари вікон ротора та порожнини і, таким чином, сполучаються комори порожнини, в якій обертається ротор, з двома відповідними каналами теплообмінників 5. При синхронізованому обертанні двох роторів комори порожнини сполучаються з тим чи іншим каналом одного з теплообмінників 5 або ж між собою через той чи інший канал теплообмінника в тій послідовності, що відповідає ідеальному циклу Стирлінга.

Кожен ротор здійснює тільки обертові рухи — почергово навколо однієї з двох вісей, розміщених в вертикальній площині симетрії двигуна перпендикулярно до прямокутних основ його робочих порожнин. Ці вісі розташовані так, що при крайніх лівому чи правому положенні ротора вони проходять через дві вершини твірного трикутника, на якому будувався трикутник Рело. При русі в який-небудь один бік ротор обертається навколо якоїсь однієї вісі, а при русі в протилежний бік — вже навколо іншої. Зміна вісей обертання відбувається власне в крайніх лівому та правому положеннях ротора.

Для втілення такого закону руху в конструкції ротора передбачено два зубчаті вінця 11 і 12 (рис. 5.79, 5.81) та спеціальну зубчасту передачу. Вінці 11 й 12 розташовані на дугах відповідно великого й малого радіусів з центрами в вершинах того самого твірного трикутника, на якому побудовано ротор. Ротори гарячої та холодної порожнини ідентичні (відрізняються лише тим, що їх вікна і зубчасті вінці розміщені протилежно). Передача, що синхронізує рух роторів, має два основні вали 13 (рис. 5.78 і 5.81), вісі яких збігаються з раніше згаданими вісями почергового обертання роторів. Кожен з валів 13 несе на собі по дві шестерні 14 та по дві шестерні 15, які можуть зачеплятися з зубчатыми вінцями, відповідно, 11 і 12, і на які ротор може спиратися своїми зубчатыми вінцями. Шестерні 14 посаджені на обгінні муфти 16 (рис. 5.81), а шестерні 15 (рис. 5.78, 5.81) можуть вільно обертатись на валах 13. Між швидкостями обертання шестерень 14 і 15 підтримується стале співвідношення (для схемно зображеного на рисунках двигуна відношення швидкостей обертання шестерень 14 і 15 дорівнює 4). Це здійснюється за допомогою зафіксованих на валах 13 шестерень 17 та зафіксованих на проміжному валі 18 двох шестерень 19 і двох шестерень 20, що перебувають в зачепленні з шестернями відповідно 15 і 17 обидвох основних валів 13 (див. рис. 5.81). При зміні вісі обертання після проходження ротором, наприклад, крайнього лівого положення нижня шестерня 15 вийде з зачеплення з зубчатым вінцем 12 і далі обертатиметься вільно. Верхня ж шестерня 14 не зможе повністю вийти з зачеплення з вінцем 11, але завдяки обгінній муфті 16 верхній вал 13 все-одно матиме можливість вільно обертатись.

Для приводу вихідного вала 21 (рис. 5.79) двигуна застосовано ексцентриковий механізм, що складається з ексцентрика 22 і коліна 23. Для плавного проходження крайніх положень на вихідному валі змонтовано маховик 24. Ексцентриковий механізм подібний до хитневого механізма з коліном OA і

хитнем AB (рис. 5.80) (арабськими цифрами позначена послідовність положень ротора.). Точка B є центром симетрії ротора. Точка O_1 , через яку проходить вісь вихідного вала, знаходиться посередині відрізка, що з'єднує обидва центри обертання ротора (на рисунку показано один з них — O_1 , навколо якого ротор обертається в дану мить).

Знайдемо довжину (чи радіус) коліна OA еквівалентного хитневого механізму (див. рис. 5.80). В крайньому правому положенні ротора відрізки OA_1 і A_1B_1 лежать на горизонтальній прямій, продовжуючи один одного. Існує також проміжне положення ротора, при якому хитневий механізм OA_2B_2 повинен “скластися” (на вертикальній осі симетрії двигуна); точка B_2 лежатиме в даному разі на перетині відрізка OA_2 та дуги з радіусом r' (бо разом з ротором точка B_2 обертається навколо центра O_1). Проводячи дугу радіусом OB_2 , знайдемо на відрізку OB_1 точку B' . Поділяючи відрізок $B'B_1$ навпіл, знайдемо точку A_1 , а отже і довжину коліна.

Процес роботи двигуна можна відстежити, вирізняючи послідовно різні його стани (рис. 5.82: P і C — розширення і стискання) відповідно до діаграми тиску в робочому просторі (рис. 5.83; p і V — тиск і об'єм робочого тіла).

Отож вирізнімо такі стани:

I) Канал 4 регенератора C закритий з боку холодної порожнини, але сполучений з правою коморою гарячої порожнини, до якої підводиться теплота Q . Порція робочого тіла, що заповнює цю комору і канал 4 регенератора C , розширюється при сталій температурі T_1 . Ротор обертається навколо нижнього центра.

II) Кінець процесу розширення. Порція робочого тіла закрита в правій коморі гарячої порожнини. Ротор гарячої порожнини знаходиться в лівому мертвому положенні.

III) Права комора гарячої порожнини з'єднана через канал 2 регенератора B з правою коморою холодної порожнини. Оскільки об'єм гарячої порожнини зменшується, а холодної — збільшується з однаковими швидкостями, то порція робочого тіла переходить з однієї комори в іншу без зміни свого об'єму, при цьому, проходячи каналом 2 регенератора B , ця порція робочого тіла пересилає теплоту іншій порції робочого тіла, закритій в каналі 5 того ж самого регенератора B і таким чином охолоджується до температури T_2 .

IV) Робоче тіло після проходження через регенератор замкнене в правій коморі холодної порожнини. Ротор знаходиться в лівому мертвому положенні.

V) Канал 6 регенератора A закритий з боку гарячої порожнини, але з'єднаний з правою коморою холодної порожнини, від якої відводиться теплота. Порція робочого тіла, що заповнює цю порожнину і канал 6 регенератора A стискається при сталій температурі T_2 . Ротор обертається навколо верхнього центра. В каналі 1 того самого регенератора A знаходиться невелика

порції розширеного робочого тіла з температурою T_1 , але оскільки маса порції робочого тіла, що стискається, значно перевищує масу порції робочого тіла, закритої в каналі 1 регенератора A , то теплообміном в регенераторі A можна знехтувати.

VI) Порція робочого тіла в стисненому стані замкнена в каналі 6 регенератора A .

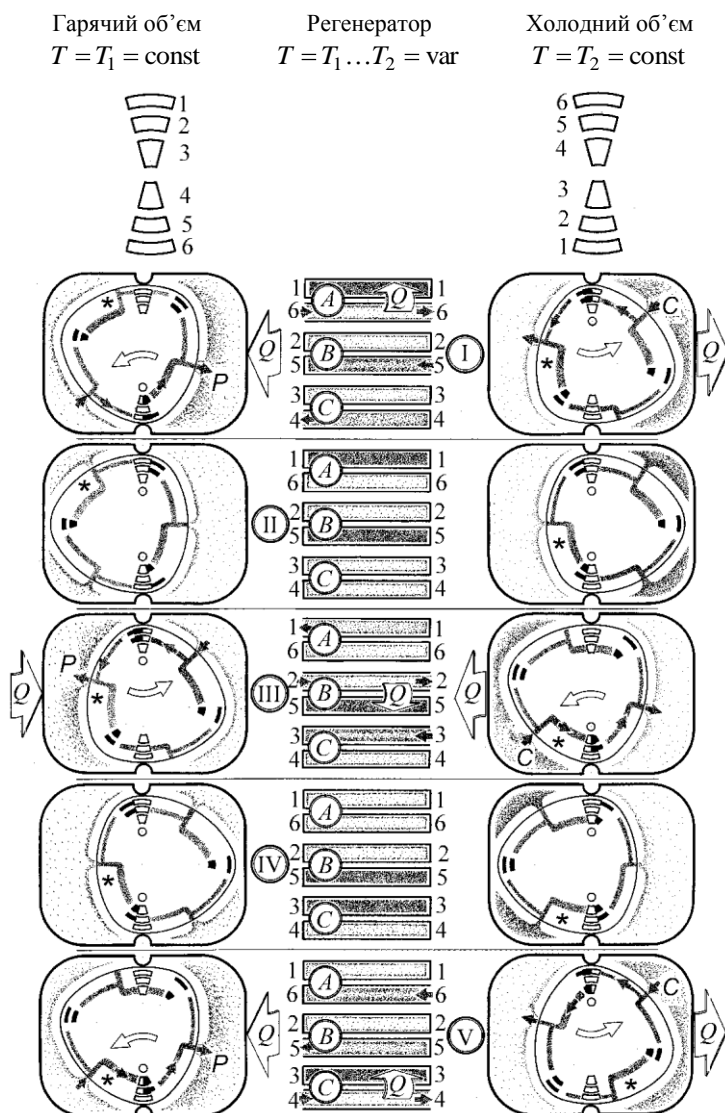


Рисунок 5.82 Послідовність основних станів двигуна.

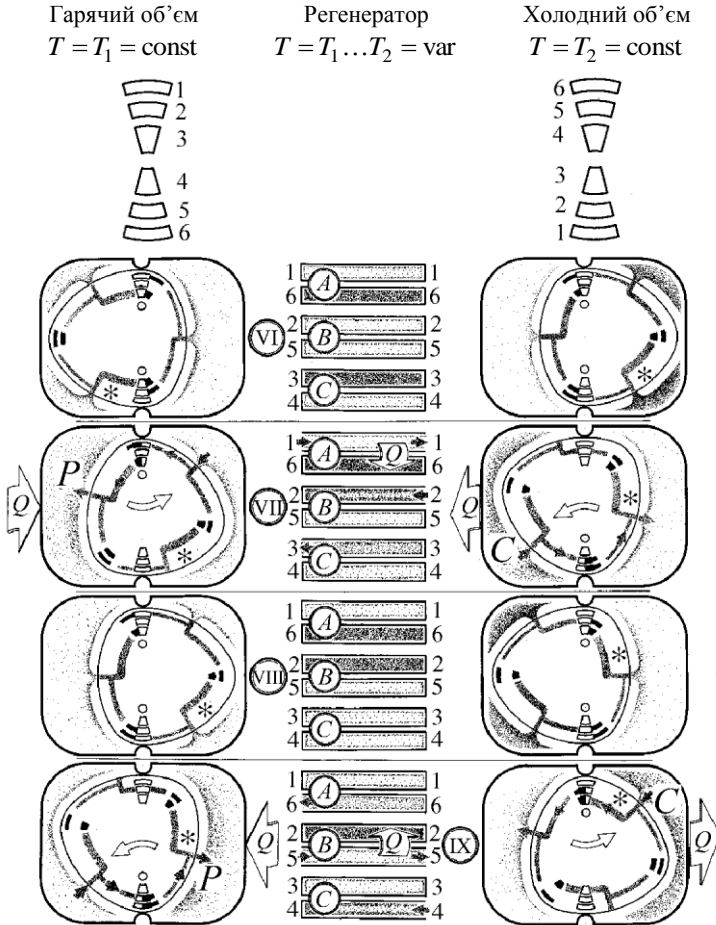


Рисунок 5.82 Послідовність основних станів двигуна (закінчення).

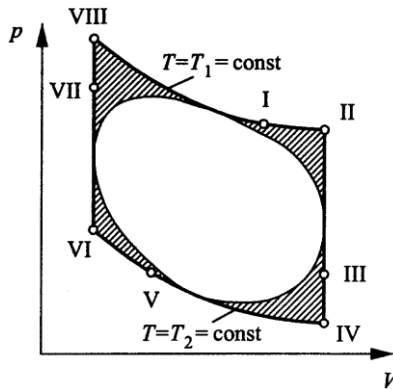


Рисунок 5.83 Індикаторна діаграма двигуна Стирлінга.

VII) Порції робочого тіла, закритої в каналі 6 регенератора A надається теплота Q від порції нагрітого робочого тіла, що перетікає після розширення каналом 1 регенератора A . Порція робочого тіла, замкнена в каналі 6 регенератора A , нагрівається до температури T_1 .

VIII) Порція робочого тіла в стисненому стані замкнена в каналі 6 регенератора A .

IX, I) Канал 6 регенератора A , закритий з боку холодної порожнини, але з'єднаний з лівою коморою гарячої порожнини, до якої підводиться теплота. Порція робочого тіла, що заповнює цю комору і канал 6 регенератора A розширюється при сталій температурі T_1 . Ротор обертається навколо нижнього центра.

Поряд з описаним процесом I–II–...–IX(I), ілюстрованим діаграмою тиску (рис. 5.83), в двигуні паралельно перебігають й інші цілком подібні процеси (див. рис. 5.82).

Неможливість технічно втілити робочий цикл двигуна ідеально в термодинамічному відношенні завжди призводить до втрат механічної роботи. На рис. 5.83 ці втрати відповідують заштрихованій площі діаграми тиску.

На рис. 5.84 наведено схему У-подібного реального двигуна з двома поршнями: 1 — гаряча порожнина (циліндр розширення), 2 — холодна порожнина (циліндр стискування), 3 — нагрівач, 4 — охолоджувач, 5 — регенератор, 6 — нагрівач повітря теплом відпрацьованих газів; Пв — надсилання повітря в комору згоряння нагрівача, Пл — надсилання палива в комору згоряння, ВГ — відпрацьовані гази з комори згоряння нагрівача, Вд0 і Вд1 — надсилання і вилучення води на вході і виході охолоджувача. В даному разі об'єми стискування і розширення розташовані в порожнинах над поршнями і сполучені між собою каналом через теплообмінники — нагрівач, регенератор, охолоджувач.

Поршні рухаються неперервно і несинхронно так, що не існують такі кінематично зумовлені режими, при яких можна було б здійснити ізохорні процеси підведення і відведення теплоти (робоче тіло в стані сталого об'єму належно тривалий час не перебуває). Власне тому діаграма тиску відображається кривою без зламів (див. рис. 5.83). Подібне спостерігається практично у всіх реальних двигунів Стирлінга.

Натомість в описаному роторно-поршневому двигуні (див. рис. 5.78—5.82) були вжиті цілком вмотивовані конструктивні заходи, щоб процеси нагрівання і охолодження робочого тіла відбувалися власне ізохорно. Термодинамічний цикл Стирлінга організовано в окремих гарячій та холодній коморах, які керовано сполучаються між собою шістьма каналами, об'єднаними в три теплообмінники A , B , C (див. рис. 5.82). Керування сполученням комор здійснюють самі ротори-поршні за допомогою власних внутрішніх каналів з вікнами на своїх поверхнях — циліндричних і бокових (бокові вікна на стінках комор і канали, з яким вони сполучаються, на рис. 5.82 позначено однаковими цифрами).

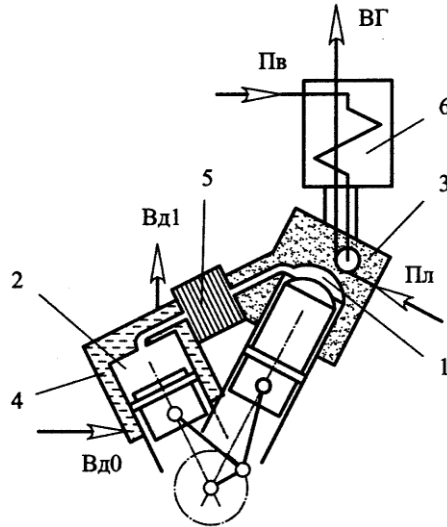


Рисунок 5.84 Схема двопоршневого двигуна Стирлінга.

Зокрема, стан I двигуна (див. рис. 5.82) відповідає миті, коли в правій частині гарячої камери відбувається ізотермічне розширення робочого тіла. Ця частина гарячої камери з'єднана з каналом 4. Натомість в правій частині холодної камери перебігає процес ізотермічного стискування робочого тіла з пересиланням його в канал 5. З лівої частини гарячої камери в ліву ж частину холодної камери частина робочого тіла пересилається каналом 6 з ізохорним охолодженням, при якому теплота віддається в каналі 1 частині стиснутого робочого тіла. Взагалі в двигуні перебігають одночасно чотири незалежні процеси, теоретично відповідні ідеальній індикаторній діаграмі (вони легко простежуються за наведеною на рис. 5.82 діаграмою).

Бажання точно відтворити цикл Стирлінга, проте, зумовило необхідність ускладнити конструкцію механічної частини двигуна. Треба ще мати на увазі, що в роторно-поршневих двигунах завжди гостро стоїть проблема ущільнення робочих порожнин.

Чотиритактний автомобільний двигун з „поступальним” поршнем має принаймні два принципові недоліки: по-перше, впорядковано змінюваний об'єм робочого тіла трансформується в енергію бажаного обертового руху опосередковано — через перетворення енергії зворотно-поступального руху поршнів з суттєвим проявом інерційних чинників; по-друге, такти роботи двигуна впорядковуються за допомогою вельми складного клапанного газорозподільного механізму. Натомість в роторно-поршневому двигуні бажаний обертовий рух формується безпосередньо; до того ж, газорозподіл здійснюється самим поршнем через нерухомі вікна і канали. В значній мірі завдяки цьому двигун Ванкеля, наприклад, здобув незаперечне технічне визнання, хоча ринкова успішність все ж залишилася за двигуном з поступальним поршнем.

Ще один різновид реально втіленого роторного двигуна відображає рис. 5.85. Він відтворює типовий чотиритактний цикл „наповнення (впуск)—стискання—розширення—випорожнення (випуск)” в поєднанні з внутрішнім згорянням пальної суміші при примусовому запаленні (цикл Отто) чи самоzapаленні від стискання (цикл Дизеля).

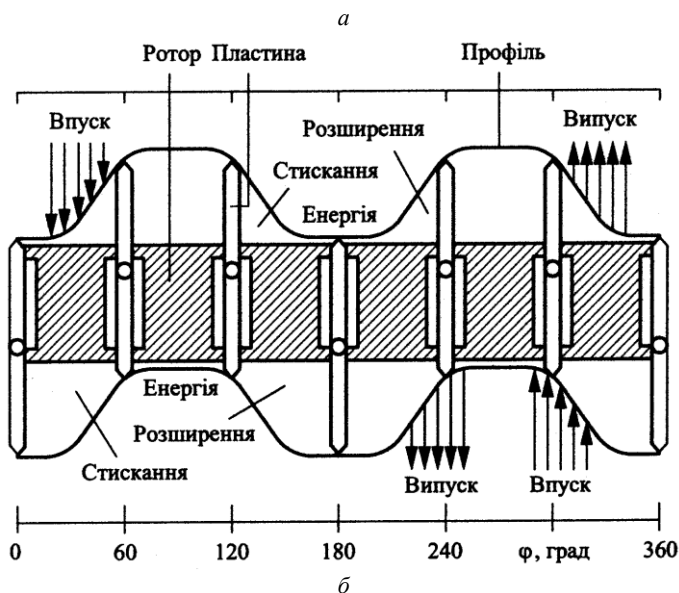
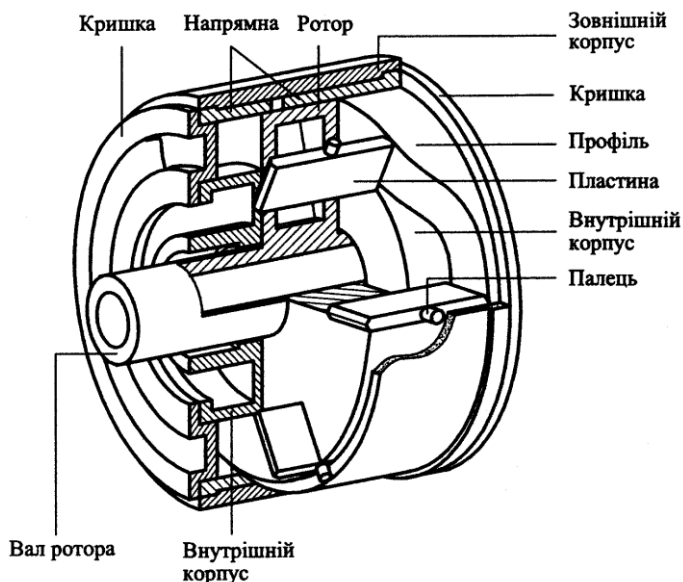


Рисунок 5.85 Схеми пластинчатого роторного двигуна внутрішнього згоряння.

Він має тільки сім (чи дев'ять) рухомих елементів — шість (або ж вісім) пластин та ротор, об'єднаний з валом двигуна (рис. 5.85, а); за кількістю рухомих деталей його важко порівняти зі звичайним автомобільним двигуном внутрішнього згоряння (рис. 5.86).

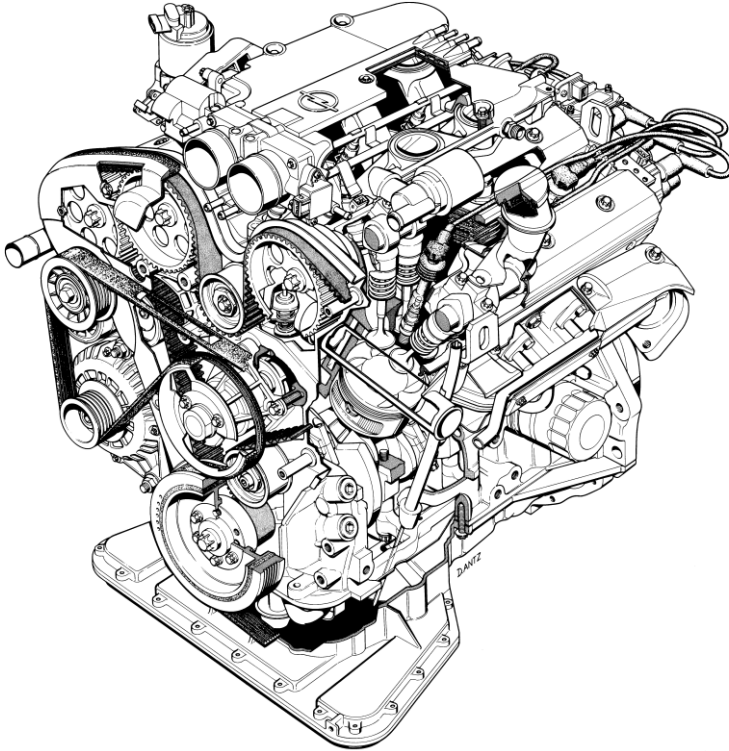


Рисунок 5.86 Згальний вигляд звичайного У-подібного двигуна внутрішнього згоряння (фірма Opel).

Геометричний простір двигуна формують зовнішній і внутрішні корпуси та кришки з профільними напрямними поверхнями (профілями на кшталт кулачків, кулачкових дисків). З двох боків ротора розташовані однакові за об'ємом робочі півпростори. Робочі комори змінного об'єму розмежовуються в цих півпросторах пластинами, які пересуваються у вісному напрямі в прорізах ротора завдяки тому, що вони затиснуті між двома еквідистантними криволінійними напрямними профілями кришок двигуна (рис. 5.85, б; тут двигун умовно розгорнуто на площину за кутом φ ; термін „Енергія” позначає процес примусового запалювання чи самозаймання пальної суміші). Ще одна напрямна (периферійна) скеровує рух пальців пластин, розвантажуючи від вісних сил профілі кришок (пальці можуть мати обіймиці на голчастих вальницях). Кожний напрямний профіль має два виступи і дві впадини; виступи одного з профілів розташовані навпроти впадин іншого, і навпаки.

Власне пластини, що мають значно меншу масу (а отже й інерційність), аніж звичайні поршні, разом з ротором та нерухомими профілями утворюють механізм стискування-розширення газоподібного робочого тіла (тож зникає потреба в застосовуванні традиційних хитнів чи ексцентрикових механізмів). Замість механічно керованих клапанів влаштовані вікна газорозподілу. Такт наповнення, наприклад, починається тоді, коли пластина, ковзаючи вздовж крутих схилів напрямних профілів, сприяє збільшенню об'єму робочої комори і створює тим самим розрідження, завдяки якому повітря чи пальна суміш всмоктується через впускне вікно при відповідному розташуванні ротора. Швидкість ковзання пластинок досягає приблизно 20 м/с.

Повний чотиритактний цикл здійснюється між кожною парою пластин з обидвох боків ротора (див. рис. 5.85, б). Швидкості обертання вала двигуна (ротора) є меншими за 2000 хв^{-1} (двигун тихохідніший за типовий двигун Ванкеля). Але при цьому забезпечують високий ступінь стискування пальної суміші ($\epsilon = 17$). Питома потужність двигуна може досягати більш як 2 кВт на кілограм маси. Потенційно описаний роторний двигун є легшим, компактнішим, врівноваженішим за традиційний. Його можна живити різними видами палива, забезпечуючи при цьому належний рівень екологічності викидів.

5.5 Реактивний рух

Маса ракети, що досягла швидкості v (початкова швидкість ракети дорівнює нулю), визначається за формулою Ціолковського

$$m = M_0 e^{-\frac{v}{V}},$$

де M_0 — початкова маса ракети; V — швидкість витікання робочого тіла з сопел ракети (відносна швидкість руху робочого тіла), яка вважається сталою. Цю формулу можна подати і у вигляді

$$v = V \ln \frac{M_0}{m}.$$

Формула Ціолковського засвідчує, що швидкість ракети може перевищувати швидкість витікання робочого тіла, якщо початкова маса ракети достатньо більша за кінцеву масу. Кінцева маса m зумовлена кількістю корисного вантажу, яку необхідно винести на орбіту, і кількістю матеріалів, що формують конструкцію самої ракети. Не знижуючи рівня корисності ракети кінцевої її масу можна зменшити тільки за рахунок зменшення конструктивної маси. А щоб зменшити конструктивну масу, використовують матеріали з особливими механічними властивостями і ракету виготовляють ступеневою, передбачаючи можливість відкидання тих частин ракети, які вже вичерпали свої корисні функції (в першу чергу йдеться про випорожнені ємності для пального).

Для отримання високих швидкостей руху ракети при заданих M_0 і m необхідно збільшувати швидкість V витікання робочого тіла. Якщо, наприклад, швидкість витікання становить 2 км/с , то при досягненні першої космічної швидкості $7,9 \text{ км/с}$ кінцева маса буде у $e^{7,9/2} \approx 52$ рази меншою від початкової, а при досягненні другої космічної швидкості $11,2 \text{ км/с}$ — у $e^{11,2/2} \approx 270$ разів меншою. Проте, для ракет, що використовують енергію хемічних реакцій, швидкість витікання обмежена власне швидкостями перебігу реакцій.

Нехай q — теплотворна здатність суміші палива й окислювача (енергія, що вивільняється при реагуванні палива і окислювача в одному кілограмі їх суміші). Ця енергія йде на нагрівання робочих газів і надання їм кінетичної енергії.

Продукована в усталеному режимі двигуном кінетична енергія ΔE витрачається на зміну кінетичної енергії викинутих продуктів згорання ΔE_g та на зміну кінетичної енергії ракети ΔE_r : $\Delta E = \Delta E_g + \Delta E_r$.

Частка Δm маси робочого тіла до миті витікання її з сопел рухалась зі швидкістю v ракети, а отже була наділена кінетичною енергією $\frac{\Delta m v^2}{2}$. Відразу поза ракетною швидкість цієї частки і її кінетична енергія, вимірювані в нерухомій системі відліку, становитимуть відповідно $V - v$ і $\frac{\Delta m (V - v)^2}{2}$.

Отже

$$\Delta E_g = \frac{\Delta m (V - v)^2}{2} - \frac{\Delta m v^2}{2}.$$

Маса Δm робочого тіла викидається з сопел за деякий час Δt , виносячи з собою за межі ракети кількість руху $\Delta m V$. Тому на неї діє сила

$$F = \frac{\Delta m V}{\Delta t} = \mu V.$$

Така сама за величиною, але протилежна за напрямом, сила діє на ракету. Це власне і є сила тяги двигуна. Якщо за час Δt ракета пролітає відстань ΔS , то сила тяги двигуна здійснює роботу, спрямовану на збільшення кінетичної енергії ракети,

$$\Delta E_r = F \cdot \Delta S = \mu V \Delta S.$$

Таким чином,

$$\Delta E = \mu V \Delta S + \frac{\Delta m (V - v)^2}{2} - \frac{\Delta m v^2}{2}.$$

Отже “кінетична” потужність двигуна становить

$$N_d = \frac{\Delta E}{\Delta t} = \mu V v + \frac{\mu(V-v)^2}{2} - \frac{\mu v^2}{2} = \frac{\mu V^2}{2}.$$

Вона, природно, залежить тільки від швидкості витікання робочого тіла.

Закріпимо двигун нерухомо (на стенді). При згоранні маси μ пальної суміші виділяється енергія $q\mu$. Оскільки тільки частина η_0 цієї енергії перетворюється у кінетичну енергію $\mu V^2/2$ продуктів реакції, то завжди $V^2/2 < q$. Величину

$$\eta_0 = \frac{(\mu V^2/2)}{\mu q} = \frac{V^2}{2q}$$

можна назвати коефіцієнтом стендової ефективності двигуна.

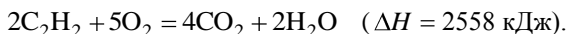
То ж, швидкість витікання робочого тіла

$$V = \sqrt{2\eta_0 q}$$

не може перевищувати деякої граничної швидкості $V_0 = \sqrt{2q}$ (оскільки $\eta_0 < 1$).

Обчислимо означені таким чином граничні швидкості витікання для окремих хемічних реакцій.

1. Горіння ацетилену і кисню

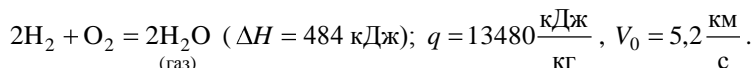


В дужках вказано тепловий ефект реакції, у якій бере участь маса речовин, що дорівнює стехіометричній сумі молів пального і окислювача. В даному випадку 2558 кДж енергії виділяється при згоранні двох молів C_2H_2 і п'яти молів O_2 , тобто $2 \cdot 26 + 5 \cdot 32 = 212$ г речовин. Теплотворна здатність стехіометричної суміші ацетилену і кисню та гранична швидкість витікання продуктів згорання в такому разі становлять

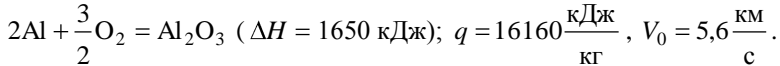
$$q = \frac{2558 \text{ кДж}}{212 \text{ г}} = 12066 \frac{\text{кДж}}{\text{кг}} = 1,21 \cdot 10^7 \frac{\text{М}^2}{\text{с}^2},$$

$$V_0 = \sqrt{2q} = \sqrt{2 \cdot 1,21 \cdot 10^7} \frac{\text{М}}{\text{с}} = 4,9 \frac{\text{км}}{\text{с}}.$$

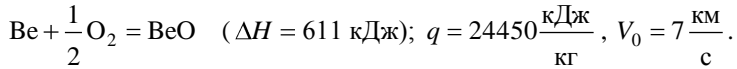
2. Горіння водню і кисню



3. Горіння алюмінію і кисню



4. Горіння металічного берилію (надзвичайно отруйного) і кисню



Коефіцієнт корисної дії ракети можна означити як відношення корисної енергії, яку можна ототожнити з кінетичною енергією $mv^2/2$ залишкової маси ракети, до залученої енергії, яку наближено можна ототожнити з величиною qM_0 (оскільки переважна початкова маса ракети припадає на енергоносії):

$$\eta = \frac{mv^2}{2M_0q} = \frac{v^2}{2q} e^{-\frac{v}{V}},$$

або

$$\eta = \eta_0 \left(\frac{v}{V} \right)^2 e^{-\frac{v}{V}}.$$

Залежність величини η/η_0 від величини v/V наведено на рис. 5.87. Легко бачити, що досягання ракетою швидкості, помітно більшої за швидкість витікання робочого тіла, коефіцієнт корисності (корисної дії) стає дуже малим. Наприклад, якщо ракета при швидкості витікання $V = 2$ км/с досягає другої космічної швидкості $v = 11,2$ км/с, то це означає, що

$$\eta = 0,116\eta_0$$

і що досить велику частку $0,884\eta_0$ енергії ракети виносять з собою відхідні газы.

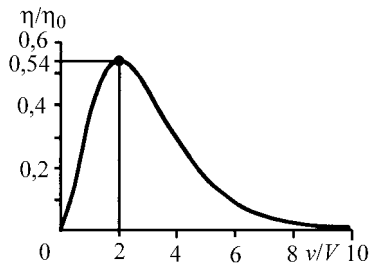


Рисунок 5.87 Оцінка ефективності ракети.

Отже тільки частина енергії робочої суміші паливо—окислювач використовується корисно. Частина $(1 - \eta_0) qM_0$ енергії переходить у тепло при згоранні суміші. Решта енергії

$$(1 - \eta) qM_0 - (1 - \eta_0) qM_0 = (\eta - \eta_0) qM_0 = \eta_0 \left(1 - \left(\frac{v}{V} \right)^2 e^{-\frac{v}{V}} \right) qM_0$$

є кінетичною енергією відпрацьованих газів (вимірюваною в системі відліку, пов'язаною з Землею). І вона раніше чи пізніше перетвориться на тепло.

Суттєво підвищити коефіцієнт корисності можна, вдаючись до потужних двигунів з великими швидкостями витікання, що використовують ядерні енергоносії чи ефект розгону іонів в електричному полі.

Розгляньмо приклад.

► **Приклад 8** Нехай в ракетному двигуні за паливо править водень, тепловорна здатність якого — $q = 1,1 \cdot 10^8$ Дж/кг, а за окислювач — рідкий кисень. При згоранні водню і кисню утворюється водяна пара (газ). Швидкість витрати водню — $\mu = 24$ кг/с, а швидкість витікання пари — $V = 4,2 \cdot 10^3$ м/с. Оцінім основні показники ефективності роботи двигуна.

— Потужність, яку розвиває двигун, визначаємо за формулою

$$N = q\mu = (1,1 \cdot 10^8) \cdot 24 = 26,4 \cdot 10^8 \text{ Вт.}$$

Ототожнимо корисну потужність двигуна з кінетичною енергією водяної пари, що витікає з сопла. З рівняння реакції згорання $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ (газ)

впливає, що при згоранні 1 кмоль H_2 (2 кг) утворюється 1 кмоль пари H_2O (газ)

(18 кг). Таким чином, кожної секунди при згоранні 24 кг водню із сопла витікає $\mu_r = 216$ кг пари. Отже корисна потужність становить

$$N_r = \frac{\mu_r V^2}{2} = \frac{216 \cdot (4,2 \cdot 10^3)^2}{2} \approx 19 \cdot 10^8 \text{ Вт.}$$

Обчислимо коефіцієнт ефективності двигуна:

$$\eta = \frac{N_r}{N} = \frac{19 \cdot 10^8}{26,4 \cdot 10^8} \approx 0,72.$$

Сила тяги двигуна за абсолютною величиною дорівнює силі, що діє на пару, яка полишає сопло. Оскільки за час $\Delta t = 1$ с пара набуває імпульсу $\mu_r |\mathbf{V}|$, то сила, що діє на частки пари, за абсолютною величиною становить $\frac{\mu_r |\mathbf{V}|}{\Delta t}$. Отже сила тяги двигуна дорівнює

$$|F_r| = \frac{\mu_r |\mathbf{V}|}{\Delta t} = \frac{216 \cdot (4,2 \cdot 10^3)}{1} \approx 9 \cdot 10^5 \text{ Н.} \blacktriangleleft$$

5.6 Тепловий рух

На великих відстанях молекули притягуються з силами, що зменшуються із збільшенням відстані, а на малих відстанях відштовхуються з силами, що швидко зростають із зближенням молекул. Відстань між центрами молекул, на якій сили притягання переходять у сили відштовхування, приймається за діаметр молекули. У газах за нормальних умов середні відстані між молекулами великі у порівнянні з їх діаметрами, а молекулярні сили настільки слабкі, що не відіграють якоїсь істотної ролі. Молекулярні сили стають впливовими лише на близьких відстанях, зіставними з діаметрами молекул. За дії цих сил швидкості зближених молекул зазнають значних змін як за модулем, так і за напрямом. Взаємодію молекул на близьких відстанях називають зіткненням.

Між двома черговими зіткненнями молекула газу рухається практично вільно — прямолінійно і рівномірно. При кожному зіткненні вона миттєво змінює напрям свого руху, і далі рухається знову прямолінійно і рівномірно, але вже з новою швидкістю, допоки не відбудеться наступне зіткнення. Якщо газ знаходиться в спокої (наприклад, закритий в посудині), то внаслідок зіткнень встановлюється хаотичний рух, в якому всі напрями руху молекул однаково ймовірні. Такий рух називають *теповим рухом*.

Чим розрідженіший газ, тим довший в середньому шлях проходить молекула між двома послідовними зіткненнями. Для достатньо розрідженого газу, замкненого в посудині, в першому наближенні можна знехтувати розмірами молекул та їх взаємними зіткненнями. Тож залишиться брати до уваги тільки зіткнення молекул зі стінками посудини, в які поміщено газ. В такому разі молекули газу можуть розглядатися як матеріальні точки, які не взаємодіють між собою й рухаються прямолінійно та рівномірно між кожними двома послідовними зіткненнями зі стінками посудини. Спробуймо з'ясувати, який тиск сприйматимуть стінки посудини, в якій знаходиться такий ідеалізований газ, а також відповідний таким модельним уявленням зміст температури і так званої внутрішньої енергії газу.

Тиск газу на стінку посудини є результатом ударної дії всіх молекул газу на цю стінку. Удар окремої молекули газу — це миттєва дія її на стінку з певною (за макроскопічними мірками зі зникаюче малою) силою. Обернено скерована сила, з якою діє на молекулу стінка посудини, примушує молекулу відбиватися від стінки. Якби в посудині містилося усього декілька молекул, то вони ударялися б по чергово (а не сукупно), рідко і безладно, а тому складно було б говорити про якусь регулярну силу тиску на стінку. Якщо ж кількість молекул в посудині буде значною, то великою буде й кількість ударів їх зі стінкою посудини. Одночасно в стінку посудини щомиті ударятиметься величезна кількість молекул. Нескінченно малі сили окремих ударів складатимуться в скінченну і майже сталу силу, що діє на стінку. Ця сила, усереднена за часом, і є тиском газу.

Нехай газ, всі молекули якого є однаковими, перебуває в закритій посудині. Молекули рухаються з різними швидкостями, як за величиною, так і за напрямом. Розділимо всіх їх на групи так, щоб молекули з однієї і тієї самої

групи в поточну мить часу мали приблизно однакові за величиною і напрямом швидкості. Швидкість молекул i -ї групи позначмо через v_i , а кількість таких молекул в одиниці об'єму — через n_i .

Візьмімо на стінці посудини невеличку ділянку σ (рис. 5.88). Якщо молекули рухаються у напрямі до ділянки σ , то вони можуть зіткнутися з нею. Якщо ж вони рухаються від неї, то зіткнень не буде.

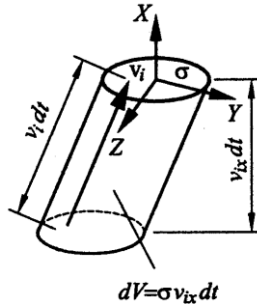


Рисунок 5.88 До визначення тиску газу на стінку посудини.

Припустімо, що молекули i -ї групи рухаються у напрямі до ділянки σ . Підрахуємо кількість z_i молекул з цієї групи, що ударяються в ділянку σ стінки за малий проміжок часу dt . Побудуємо на ділянці σ , як на основі, косий циліндр з твірними $v_i dt$, розташований всередині посудини. Кожна молекула i -ї групи, що перебуває в цьому циліндрі, за час dt встигне досягнути ділянки σ і вдаритися в неї. Тому кількість ударів z_i дорівнюватиме кількості молекул i -ї групи всередині побудованого циліндра, тобто $z_i = n_i dV$, де dV — об'єм циліндра. Скеруємо координатну вісь X вздовж зовнішньої нормалі до площинки σ . Тоді висота циліндра дорівнюватиме $v_{ix} dt$, а його об'єм — $dV = \sigma v_{ix} dt$. Отже,

$$z_i = \sigma n_i v_{ix} dt.$$

Зазвичай вважають, що стінка гладка, а молекули при ударі відбиваються від неї за законами ударяння пружної кульки, тобто так, що абсолютна величина швидкості при відбиванні не змінюється, а кут падіння дорівнює куту відбивання. Потім доводять, що ці припущення не є істотними. Проте насправді стінка посудини для молекули, що вдаряється в неї, не може бути ідеальним дзеркалом — адже вона сама складається з молекул. Завдяки цьому молекули i -ї групи після відбивання будуть мати, взагалі кажучи, найрізноманітніші за величиною і напрямом швидкості, скеровані від стінки і належні різним швидкісним групам. Тому недоречно вводити конкретного змісту припущення щодо законів відбивання молекул від стінки посудини. Єдине припущення, яке в даному разі має сенс, полягає в тому, що при відбиванні

від стінки молекула в середньому не втрачає і не набуває кінетичну енергію. Далі буде з'ясовано, що це припущення означає те, що температура газу повинна дорівнювати температурі стінки.

Процес взаємодії молекули зі стінкою зручно уявити собі двоетапним. На першому етапі молекула сповільнюється і зупиняється, немовби прилипаючи до стінки. На другому молекула відштовхується стінкою, пришвидшується і відскакує від неї. Обчислимо спочатку силу F_1 , яка діяла б на ділянку σ посудини з боку газу, якби весь процес взаємодії молекул газу зі стінкою обмежувався лише першим етапом, тобто за припущення, що після ударів молекули газу прилипають до стінки.

Молекули i -ї групи, що зіткнулися з ділянкою σ за час dt , сприйняли кількість руху $z_i p_i = \sigma n_i v_{ix} p_i dt$, де p_i — кількість руху однієї молекули. Щоб зупинити ці молекули, стінка повинна діяти на них з силою f'_i , імпульс якої дорівнює $f'_i dt = -\sigma n_i v_{ix} p_i dt$. Змінивши напрям вектора f'_i на протилежний, знайдемо силу $f_i = -f'_i = \sigma n_i v_{ix} p_i$, з якою діють на ділянку σ молекули i -ї групи на першому етапі. Сила F_1 , що діє на цю ділянку з боку всього газу, знайдеться додавання цих виразів за всіма групами молекул, що пересуваються у напрямі до стінки (для них $v_{ix} > 0$), тобто

$$F_1 = \sum_{v_{ix} > 0} \sigma n_i v_{ix} p_i .$$

До сили F_1 слід долучити силу F_2 , яка діє на ділянку σ на другому етапі. Сила F_2 цілком подібна до сили віддачі, що сприймається гарматою при пострілі. Роль гарматного ядра виконують молекули, що летять від ділянки σ , тобто молекули, для яких $v_{ix} < 0$. Тож

$$F_2 = \sum_{v_{ix} < 0} \sigma n_i v_{ix} p_i .$$

Насправді сили F_1 і F_2 діють одночасно і складаються в одну підсумкову силу

$$F = F_1 + F_2 = \sigma \sum n_i v_{ix} p_i$$

(додавання здійснюється вже за всіма групами молекул, що летять як до стінки, так і від неї).

Сила F спрямована нормально до ділянки σ . Це випливає з хаотичності теплового руху молекул. Дійсно, складова сили F в напрямі вісі Y дорівнює

$$F_y = \sigma \sum n_i v_{ix} p_{iy} .$$

Через хаотичність теплового руху серед доданків суми зустрінуться приблизно стільки ж додатних членів, скільки й від'ємних; сума зведеться до

нуля. Те саме справедливе й для складової F_z . Цього не буде тільки для нормальної складової F_x , що можна відобразити сумою

$$F_x = \sigma \sum n_i v_{ix} p_{ix},$$

всі члени якої істотно додатні, оскільки знаки проекцій v_{ix} і p_{ix} завжди однакові. Поділивши складову F_x на площу σ , отримаємо тиск газу на стінку посудини:

$$P = \sum n_i v_{ix} p_{ix}.$$

Останній вираз можна спростити, якщо ввести середнє значення добутку $v_x p_x$. Сума таких добутків для молекул газу, що перебувають в одиниці об'єму, дорівнює $\sum n_i v_{ix} p_{ix}$. Щоб знайти середнє, потрібно цю суму поділити на загальну кількість молекул n в одиниці об'єму:

$$\langle v_x p_x \rangle = \frac{1}{n} \sum n_i v_{ix} p_{ix}$$

(кутові дужки позначають усереднення за сукупністю всіх молекул). Тож тиск P тепер можна подати у вигляді

$$P = n \langle v_x p_x \rangle.$$

За означенням скалярного добутку

$$\mathbf{vp} = v_x p_x + v_y p_y + v_z p_z.$$

Усереднимо це співвідношення:

$$\langle \mathbf{vp} \rangle = \langle v_x p_x \rangle + \langle v_y p_y \rangle + \langle v_z p_z \rangle.$$

При хаотичному русі, яким є тепловий рух молекул газу, всі напрями швидкостей молекул однаково ймовірні, а тому

$$\langle v_x p_x \rangle = \langle v_y p_y \rangle = \langle v_z p_z \rangle = \frac{1}{3} \langle \mathbf{vp} \rangle.$$

Тож

$$P = \frac{1}{3} n \langle \mathbf{vp} \rangle. \quad (5.46)$$

Якщо об'єм посудини, в якій розміщено газ, має значення V , а загальна кількість молекул в цьому об'ємі становить N , то $n = N/V$. Підставляючи це значення в попередню формулу, отримаємо

$$PV = \frac{1}{3} N \langle \mathbf{vp} \rangle. \quad (5.47)$$

Вирази (5.46) і (5.47) побудовані за ігнорування ефекту зіткнення молекул між собою. Для не дуже густих газів міжмолекулярні зіткнення практично не позначаються на кінцевому результаті. При зіткненнях молекули переходять лише з однієї швидкісної групи в іншу. Тому склад кожної швидкісної групи швидко і безперервно змінюється. Але для обчислення тиску P неістотно, які саме індивідуальні молекули входять до кожної швидкісної групи. Істотними є лише середні кількості молекул в групах. Якщо стан газу ustalений, що повинно передбачатися при виведенні формул (5.46) і (5.47), то середня кількість молекул в кожній із швидкісних груп залишається незмінною. Залишається в середньому незмінною і сума $\sum n_i(\mathbf{v}_i \mathbf{p}_i)$, а з нею і тиск газу P .

Однак зіткнення вносять якісні зміни у фізичну інтерпретацію тиску P . Доки не було взаємних зіткнень, молекули газу абсолютно не взаємодіяли між собою. Величина P мала лише один зміст: вона відповідала тискові газу на стінку посудини. За наявності зіткнень виникає силова взаємодія між макроскопічними частинами газу. Роль стінки для будь-якої макроскопічної частини газу може відігравати інша макроскопічна частина того самого газу, що межує з нею. За цих умов величина P набуває також сенсу внутрішнього тиску, завдяки якому здійснюється силова взаємодія між прилеглими одна до одної макроскопічними частинами газу. Саме такий зміст має тиск P в гідродинаміці й аеродинаміці.

Формули (5.46) і (5.47) застосовні як до нерелятивістських, так і до релятивістських рухів молекул. У разі нерелятивістських рухів маса молекули m може вважатися сталою. Покладаючи в (5.46) і (5.47) $p = mv$, отримуємо для цього випадку

$$P = \frac{1}{3} nm \langle v^2 \rangle, \quad (5.48)$$

$$PV = \frac{1}{3} Nm \langle v^2 \rangle. \quad (5.49)$$

При виведенні цих формул молекули розглядалися як безструктурні матеріальні точки. Не бралось до уваги обертання молекул, а також внутрішньо-молекулярний рух. При зіткненнях можуть змінюватися швидкості обертання молекул. Молекула може перейти в збуджений стан або із збудженого стану повернутися в нормальний. Але всі ці процеси не мають значення, коли йдеться про обчислення тиску газу. Істотною є тільки зміна поступальної кількості руху молекули при зіткненнях її зі стінкою. Вона дорівнює масі молекули, помноженій на зміну швидкості її центра маси. Тому формули (5.48) і (5.49) залишаються чинними. Треба тільки під v розуміти швидкість поступального руху молекули (точніше, її центра маси). Таким чином, формулі (5.49) можна надати вигляду

$$PV = \frac{2}{3} \langle \bar{E}_n \rangle, \quad (5.50)$$

де $\langle \bar{E}_n \rangle$ — середнє значення суми кінетичних енергій поступального руху всіх молекул газу. При зіткненнях енергії обертального і внутрішньомолекулярного рухів можуть перейти в енергію поступального руху і навпаки. Однак в усталеному стані середнє значення величини \bar{E}_n залишається незмінним.

Формула (5.50), як зрозуміло з алгоритму її виведення, справедлива не тільки для однорідного газу, але й для суміші різних газів. У цьому випадку під \bar{E}_n , як і раніше, слід розуміти суму кінетичних енергій поступального руху молекул всіх газів, що містяться в посудині. Очевидно також, що для модельного газу, в якому молекули не взаємодіють між собою, справджується закон Дальтона: тиск суміші газів дорівнює сумі парціальних тисків цих газів.

Отримані співвідношення дають уявлення про швидкості теплового руху молекул газу. Тож не всі молекули газу рухаються з однаковими швидкостями. Зустрічаються дуже повільні молекули, швидкості яких наближаються до нуля. Але зустрічаються й дуже швидкі молекули; швидкості їх руху у багато разів перевищують середні швидкості молекулярного руху. А сукупно молекули з неоднаковою ймовірністю набувають найрізноманітніших швидкостей, що лежать в цих межах. Про розподіл швидкостей молекул газу дають певне уявлення деякі середні величини, обчислювані за певними правилами. Розглянемо передусім середню квадратичну швидкість

$$\bar{v}_{\text{кв}} = \sqrt{\langle v^2 \rangle},$$

тобто квадратний корінь з середнього значення квадрата швидкості поступального руху молекули. Згадаймо, для обчислення $\langle v^2 \rangle$ потрібно швидкість кожної молекули піднести до квадрату, додати отримані результати і суму поділити на загальну кількість молекул. Пам'ятаймо, що середня арифметична або просто середня швидкість молекули \bar{v} визначається як сума абсолютних швидкостей всіх молекул газу, поділена на їх загальну кількість. Виявляється, величини $\bar{v}_{\text{кв}}$ і \bar{v} відрізняються одна від одної числовим множником порядку одиниці.

З (5.48) випливає рівність

$$\bar{v}_{\text{кв}} = \sqrt{3P/\rho} \quad (5.51)$$

(ρ — густина газу). Швидкість $\bar{v}_{\text{кв}}$ — величина того самого порядку, що й швидкість звуку в газі $c = \sqrt{\gamma P/\rho}$ (γ — так званий показник адіабати). Обидві швидкості пов'язані співвідношенням

$$\bar{v}_{\text{кв}} = c\sqrt{3/k}.$$

Цього слід було сподіватися. Пересилання збурень звуковою хвилею здійснюється молекулами, що рухаються з тепловими швидкостями. Тому швидкість звуку за порядком величини повинна збігатися з середньою швидкістю теплового руху молекули. Те саме стосується й швидкості витікання газу у вакуум.

Якщо відомі P і ρ за якої-небудь температури T , то легко обчислити й середню квадратичну швидкість $\bar{v}_{\text{кв}}$ за тієї самої температури. Формулу (5.51), зрештою, можна звести до зручнішого вигляду, беручи до уваги рівняння стану ідеального газу $P/\rho = RT/\mu$ (R — універсальна газова стала, μ — молекулярна маса газу):

$$\bar{v}_{\text{кв}} = \sqrt{3RT/\mu}.$$

Зокрема, для молекулярного водню ($\mu = 2 \cdot 1,008$) за температури 0°C ($T = 273,15\text{ K}$) ця формула дає значення

$$\bar{v}_{\text{кв}} = \sqrt{\frac{3 \cdot 8,3143 \cdot 10^3 \cdot 273,15}{2 \cdot 1,008}} = 1838 \text{ м/с}.$$

Аналогічно, для азоту $\bar{v}_{\text{кв}} = 493 \text{ м/с}$, для кисню $\bar{v}_{\text{кв}} = 461 \text{ м/с}$ тощо.

Коли швидкість частинок газу співвимірна зі швидкістю світла, то *газ* називається *релятивістським*, в іншому разі його називають *нерелятивістським*. Формули (5.48) і (5.49) якраз і застосовні до нерелятивістського газу, в якому швидкості теплового руху молекул зникаюче малі у порівнянні зі швидкістю світла. Натомість, застосування формул (5.46) і (5.47) не обмежене поняттям (не)релятивності. В земних умовах релятивістським є *фотонний газ*, тобто газ з фотонів, які хаотично рухаються у різних напрямках зі швидкістю світла.

Припустімо, що задана порожнина, стінки якої виготовлені з довільного матеріалу і підтримуються при сталій температурі; ці стінки випромінюють і поглинають фотони, внаслідок чого в порожнині власне й утворюється так званий фотонний газ. Кожний фотон, поглинаючись стінкою або відбиваючись від неї, пересилає їй деякий імпульс; при випромінюванні фотона стінка сприймає віддачу. Внаслідок цих процесів виникає тиск фотонний газу на стінки порожнини.

Оскільки фотонний газ вважається ізотропним, тобто всі напрями руху фотонів в ньому представлені з однаковою ймовірністю, то для обчислення тиску фотонний газу на стінку посудини можна скористатися загальною формулою (5.47). Енергія фотона E_f пов'язана з його імпульсом співвідношенням $p = E_f/c$, швидкість фотона $v = c$, де c — швидкість світла. Тож на підставі (5.47)

$$PV = \frac{1}{3} \langle NE_f \rangle = \frac{1}{3} \bar{E}, \quad (5.52)$$

де N — загальна кількість фотонів в порожнині, а \bar{E} — середня енергія

усього фотонного газу. Таким чином, тиск фотонного газу дорівнює одній третині густини енергії випромінювання в порожнині. Формула (5.52) подібна до формули (5.50), відрізняючись від неї коефіцієнтом. Різниця зумовлена відмінністю співвідношень між енергією й імпульсом для нерелятивістської частинки і для фотона.

На відміну від звичайного газу, в якому молекули не можуть виникати і знищуватися, кількість фотонів N в порожнині — величина нестала (фотони можуть випромінюватися і поглинатися стінками порожнини). Тому для середньої енергії випромінювання в порожнині не можна писати $\bar{E} = \langle N\bar{E}_f \rangle$, а потрібно писати $\bar{E} = \langle NE_f \rangle$, що власне і зроблено в формулі (5.52).

Коефіцієнт $1/3$ виник тому, що випромінювання в порожнині вважалося ізотропним (розподілена енергія випромінювання у спектрі частот не має особливого значення; істотною є тільки ізотропія випромінювання). Якщо випромінювання неізотропне, то формула (5.52) збереже свій вигляд, але коефіцієнт $1/3$ зміниться на інший. Наприклад, коли випромінювання потрапляє на стінку нормально і нормально ж від неї відбивається, то $PV = \bar{E}$.

Формула (5.52) відіграє важливу роль в теорії теплового випромінювання.

З'ясуємо тепер фізичну суть поняття температури в рамках молекулярно-кінетичної теорії. Візьмемо циліндр з поршнем (рис. 5.89), який може вільно без тертя пересуватися вздовж циліндра. По різні боки поршня знаходяться однакові або різні ідеальні гази. Величини, що характеризують перший газ, будемо позначати індексом 1, а ті, що характеризують другий газ, — індексом 2.

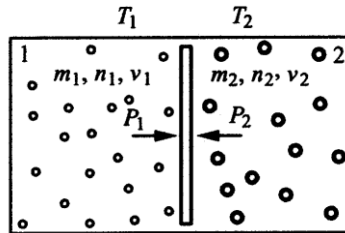


Рисунок 5.89 Схема системи з поршнем.

Для механічної рівноваги необхідно, щоб тиск газів з обидвох боків поршня був однаковим:

$$P_1 = P_2 \text{ або } \frac{1}{3} n_1 m_1 \overline{v_1^2} = \frac{1}{3} n_2 m_2 \overline{v_2^2}.$$

Але для того щоб рівновага зберігалася тривало, необхідна ще й однаковість температур обидвох газів: $T_1 = T_2$. Дійсно, припустимо, що $T_1 > T_2$. Тоді почнеться процес вирівнювання температур, внаслідок якого перший газ буде охолоджуватися, а другий — нагріватися. Тиск на поршень ліворуч стане

знижуватися, а праворуч — підвищуватися, і поршень буде вимушений рухатись вліворуч. У процесі теплообміну молекули газів обмінюватимуться між собою кінетичними енергіями. Фізичний зміст макроскопічного параметра — температури — можна буде з'ясувати, розглядаючи процес теплообміну під молекулярно-кінетичним кутом зору.

Швидкість та й інші характеристики теплообміну змінюються із зміною матеріалу і розмірів поршня. Але результат теплообміну, який власне тут найважливіший, від цього не залежить. Тому з метою спрощення обчислень можна помітно ідеалізувати задачу, цілком відволікаючись від молекулярної структури поршня. Розглядатимемо поршень як суцільне ідеально гладке тіло, з яким молекули газів можуть зазнавати пружних зіткнень. Удари з боку молекул, яких зазнає поршень ліворуч і праворуч, в середньому врівноважують один одного. Але в кожному окрему мить часу миттєві сили ударів, взагалі кажучи, не урівноважуються. У результаті поршень як ціле тіло безперервно здійснює безладний тепловий рух. З цим явищем в даній ідеалізованій моделі, власне і пов'язана можливість обміну кінетичними енергіями теплового руху газів.

Вважатимемо, що гази з обидвох боків поршня настільки розріджені, що в кожному мить часу з поршнем стикається усього лише одна молекула. Процеси, в яких з поршнем стикаються дві або декілька молекул одночасно, настільки рідкісні, що ними можна цілком знехтувати. Зрештою, остаточні результати, які тут будуть отримані, не пов'язані з цим обмеженням.

Розгляньмо зіткнення довільної молекули першого газу з рухомим поршнем. Поршень масою M може рухатися тільки вздовж вісі X циліндра. Нехай u — швидкість поршня до удару, u' — після удару. Відповідні компоненти швидкості молекули позначмо через v_{1x} і v'_{1x} . При ударі справджується закон збереження імпульсу, а оскільки удар пружний, то зберігається також і кінетична енергія:

$$m_1 v_{1x} + Mu = m_1 v'_{1x} + Mu',$$

$$\frac{m_1}{2} v_{1x}^2 + \frac{M}{2} u^2 = \frac{m_1}{2} v'_{1x}{}^2 + \frac{M}{2} u'^2.$$

Такими рівняннями, як відомо, описуються в механіці зіткнення ідеально пружних кульок. З них випливає, що

$$v'_{1x} = \frac{2Mu - (M - m_1)v_{1x}}{M + m_1},$$

і формула для визначення кінетичної енергії руху молекули вздовж вісі X після удару матиме вигляд

$$\frac{m_1 v'_{1x}{}^2}{2} = \frac{m_1}{2} \frac{4M^2 u^2 - 4M(M - m_1)u v_{1x} + (M - m_1)^2 v_{1x}^2}{(M + m_1)^2}.$$

Таке співвідношення можна записати для кожної з молекул першого газу, яка стикається з поршнем. А далі можна скласти суму величин $m_1 v_{1x}^2 / 2$ за всіма зіткненнями і поділити її на кількість зіткнень. Тим самим буде виконана операція усереднення зазначеної величини за множиною всіх зіткнень. Якщо стан системи усталиться, тобто макроскопічний процес теплообміну завершиться, то середня швидкість поршня дорівнюватиме нулю. Поршень здійснюватиме безладні тремтіння біля положення рівноваги, його швидкість u з однаковою ймовірністю прийматиме додатні і від'ємні значення. Тому внаслідок усереднення добутку uv_{1x} отримаємо нуль, і для середньої кінетичної енергії молекули після зіткнення можна записати

$$\frac{m_1}{2} \langle v_{1x}'^2 \rangle = \frac{m_1}{2} \frac{4M^2 \langle u^2 \rangle + (M - m_1)^2 \langle v_{1x}^2 \rangle}{(M + m_1)^2}.$$

Теплообміну між газами не буде тоді, коли середня кінетична енергія молекули внаслідок відбивання від поршня не зміниться. Тому для усталеного стану системи написаний вираз повинен дорівнювати середній кінетичній енергії молекули безпосередньо перед ударом $(m_1/2) \langle v_{1x}^2 \rangle$. Це дає підстави записати:

$$\frac{4M^2 \langle u^2 \rangle + (M - m_1)^2 \langle v_{1x}^2 \rangle}{(M + m_1)^2} = \langle v_{1x}^2 \rangle.$$

Звідси після простих перетворень випливає, що

$$\frac{m_1 \langle v_{1x}^2 \rangle}{2} = \frac{M \langle u^2 \rangle}{2}.$$

Наведені міркування, зрозуміло, можна застосувати і до другого газу. Тож

$$\frac{m_2}{2} \langle v_{2x}^2 \rangle = \frac{M}{2} \langle u^2 \rangle,$$

а тому

$$\frac{m_1}{2} \langle v_{1x}^2 \rangle = \frac{m_2}{2} \langle v_{2x}^2 \rangle.$$

Через хаотичність теплового руху молекул газу в ньому немає жодних переважних напрямів руху — всі напрями однаково вірогідні. Тому

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle,$$

а отже,

$$\frac{m_1}{2} \langle v_1^2 \rangle = \frac{m_2}{2} \langle v_2^2 \rangle.$$

Таким чином, в стані теплової рівноваги середні кінетичні енергії всіх молекул газу однакові.

Середня кінетична енергія \bar{E}_n поступального руху молекули газу, таким чином, має основну властивість температури — в стані теплової рівноваги вона однакова для всіх молекул газів, що знаходяться в тепловому контакті, а також для різних молекул газової суміші. Вона не залежить від маси і внутрішньої структури молекули. Тому величину \bar{E}_n або будь-яку монотонну функцію від неї можна взяти за вимірник температури газу, а також тіла, що знаходиться з ним в тепловій рівновазі. Зокрема вигідно за вимірник температури взяти величину

$$\theta = \frac{2}{3} \bar{E}_n. \quad (5.53)$$

Перевага такого вибору полягає в тому, що формула (5.50) набуває вигляду

$$PV = \frac{2}{3} N \bar{E}_n = N \theta, \quad (5.54)$$

що нагадує рівняння Клапейрона $PV = RT$.

З молекулярно-кінетичного тлумачення температури можна вивести закон Авогадро. Візьмемо два ідеальних газу 1 і 2. Для них можна записати

$$P_1 V_1 = N_1 \theta_1, \quad P_2 V_2 = N_2 \theta_2.$$

Якщо $P_1 = P_2$, $V_1 = V_2$, $\theta_1 = \theta_2$, то з наведених рівнянь випливає рівність $N_1 = N_2$: в однакових об'ємах ідеальних газів при однакових тисках і температурах міститься однакова кількість молекул. Це і є власне закон Авогадро.

Величина θ , що визначається за формулою (5.53), називається *енергетичною* або *кінетичною температурою*. Вона вимірюється в тих самих одиницях, що й енергія (наприклад, в джоулях).

Принагідно згадаймо таке.

Сучасна термометрія спирається на температурну шкалу ідеального газового термометра, яка характеризується співвідношенням

$$\frac{p_k}{p_0} = \frac{T_k}{T_0} = 1,3661,$$

де p_k — тиск газу за температури T_k кипіння води, p_0 — тиск газу за температури T_0 топлення льоду. За одиницю шкали (її назвали кельвін — К) вибирають частку від ділення величини $(T_k - T_0)$ на 100:

$$(T_k - T_0) = 100.$$

З останніх двох рівностей випливає, що температура T_0 топлення льоду в даній шкалі становить 273,15 К. Для будь-якої іншої температури T , відповідної тискові p , слід писати

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

Отже температура, що дорівнює нулю, — це температура, за якої тиск ідеального газу обертається на нуль. Якщо при нулю температурної шкали термометрична величина (в даному разі тиск) набирає значення нуль, таку шкалу і відліковувати за нею температуру доречно було назвати термодинамічною (абсолютною).

Для окреслення газової термометричної шкали використовується єдина реперна точка (від франц. *repère* — мітка, карб, позначка) — так звана трійна точка води (температура, за якої лід, вода, водяна пара знаходяться у взаємній рівновазі). Її значення було прийнято рівним 273,16 К за абсолютною шкалою. Оскільки відповідна трійній точці води температура становить 0,01 °С, абсолютна шкала вельми просто погоджується зі 100-градусною шкалою Цельсія:

$$T \text{ К} = t \text{ °С} + 273,15.$$

Окреслену шкалу часто називають шкалою Кельвіна. Хоча, задля точності, слід сказати, що Кельвін в дійсності запропонував шкалу, яка впливала з поняття ідеальної теплової машини Карно і відповідного їйому співвідношення

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{Q_1}{|Q_2|},$$

де T_1 і T_2 — температури нагрівника і холодильника, Q_1 і Q_2 — кількості теплоти, відданої нагрівником і поглиненої холодильником. Отже за вимірник температури було взято, по суті, енергію. Сталось так, що шкала Кельвіна спочатку набула визнання не за суттю, а через те, що вона збігається зі шкалою газового термометра.

Для встановлення зв'язку між кінетичною температурою θ і абсолютною термодинамічною температурою T слід скористатися циклом Карно над ідеальним одноатомним газом. Внутрішня енергія U такого газу складається тільки з кінетичної енергії поступального руху його молекул. Вона дорівнює $U = N\bar{E}_n = 3/2 N\theta$, тобто залежить тільки від температури θ . Тому можна довести, що

$$\theta_1/T_1 = \theta_2/T_2.$$

Отже, відношення θ/T є універсальною сталою, що залежить тільки від вибору одиниць для θ і T . Вона називається *сталюю Больцмана* і є однією з

найважливіших фундаментальних сталих фізики. Цю сталу прийнято позначати буквою k . Таким чином, за означенням

$$\theta = kT. \quad (5.55)$$

Позначмо через N_A кількість молекул в одному молі. Ця універсальна величина називається *сталю Авогадро*. Візьмемо один моль ідеального газу. З одного боку, справджується співвідношення (5.54), яке з урахуванням формули (5.55) можна подати у вигляді

$$PV = N_A kT.$$

З іншого боку, за рівнянням Клапейрона $PV = RT$. Порівнюючи ці рівняння, отримаємо

$$R = N_A k.$$

Це співвідношення дозволяє визначити сталу Больцмана k як універсальну газову сталу, віднесену до однієї молекули газу: $N_A = R/k$.

Енергетична шкала температур, у якій за температуру береться величина θ , в теоретичному відношенні є найбільш довершеною температурною шкалою. Вона відрізняється від суто термодинамічної шкали тільки розмірністю і одиницею температури. Температура в енергетичній шкалі вимірюється тими самими одиницями, що і енергія. Та обставина, що для температури введена особлива одиниця — градус, пояснюється перш за все історичними причинами. Крім того, енергетичні одиниці температури — скажімо, джоуль — для вимірювання температур, що пересічно зустрічаються, надто великі. Натомість, для вимірювання надвисоких температур дуже зручна інша одиниця енергії — електронвольт.

За температур порядку 1000...3000 К молекули газу дисоціюють. За температур порядку 10 000 К і вищих відбувається йонізація атомів. Під надвисокими температурами розуміють температури, за яких процеси йонізації стають істотними. Енергію йонізації прийнято вимірювати власне в електронвольтах. Електронвольт — це енергія, яку набуває електрон при прикладанні до системи різниці потенціалів в один вольт. Для атома водню енергія йонізації дорівнює 13,56 еВ. Для інших атомів вона того самого порядку. Найбільшою енергією йонізації володіють атоми благородних газів, а найменшою — атоми лужних металів. Таким чином, енергія йонізації є порядку десятка електронвольт. Тому електронвольт є зручною одиницею для вимірювання надвисоких температур. Оскільки заряд електрона $e = 1,60 \cdot 10^{-19}$ Кл, то $1 \text{ еВ} = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Дж. Вдаючись до сталої Больцмана, можна знайти

$$1 \text{ еВ} = \frac{1,6 \cdot 10^{-12}}{1,38 \cdot 10^{-16}} = 1,16 \cdot 10^4 \text{ К}.$$

Температури, що виникають в мить вибуху атомної чи водневої бомби, становлять порядку $10 \text{ кеВ} \approx 10^8 \text{ К}$. Приблизно до таких самих температур треба нагріти плазму (провідний йонізований газ), щоб у ній розпочалися термоядерні реакції — процеси злиття або розпаду атомних ядер, зумовлені їх взаємними зіткненнями за надвисоких температур.

Отже можна підсумувати: температура є мірою середньої кінетичної енергії молекул ідеального газу. Зв'язок між енергією W , температурою в кельвінах T і температурою θ в одиницях енергії відображають рівності

$$W = \frac{3}{2} kT, \quad W = \frac{3}{2} \theta,$$

де $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$ — стала Больцмана. Таким чином, $\theta = kT$; одному кельвіну відповідає енергія, що дорівнює $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж}$ або $0,86 \cdot 10^{-4} \text{ еВ}$.

5.7 Очевидне й неочевидне в механіці

Бажаючи приготувати мартіні з вишуканим смаком, до кварти джину додають квартиру вермуту. Інтуїція підказує, що результатом буде дві кварти мартіні. Однак, сподівання виявляться хибними: мартіні вийде лише 1,9 кварти. Тож молекули „віднайшли” можливість розташуватись об'ємно більш ошадливо. Це приклад промаху в інтуїтивному сприйнятті закону збереження (незнищуваності).

Деколи твердять, що нагріта вода сприймається як тепліша, коли у неї занурено охолоджену руку, і як холодніша, коли рука тепла. Близько чотирьох століть тому про це говорив і англійський філософ Бекон. Звідси ніби випливало, що покладатися на людське сприйняття тепла немає сенсу, коли йдеться про вимірювання чи оцінювання температури. Але подібні відчуття в тій самій нагрітій воді “переживають” і два термометри — той, що побував попередньо у холоді, і той, що побував у теплі. Всі розуміють, що спочатку термометри обов'язково показуватимуть різні температури однієї і тої самої води, і лише за певний час термометрам можна вже буде довіряти. То чому ж до людських рук має бути інше відношення? Для об'єктивного сприйняття температури їм має наданий достатній час, певна річ більший, ніж термометрам. Ще Кельвін наголошував, що руками можна вловлювати різницю температур, меншу за чверть градуса Цельсія.

Нетерпимі один до одного n братів будують собі окремі будинки на великій квадратній ділянці, рис. 5.90. Вони поставили собі за мету розташувати ці будинки так, щоб найменша з віддалей між двома будинками була якомога більшою. Ця задача сприймається як проста, а насправді належить до алгоритмічно досить складних (притім нелінійних).

Подібну невідповідність між очікуваним (очевидним на перший погляд) та дійсним можна зустріти і в механіці, яка далеко не належить до найскладніших розділів фізики.

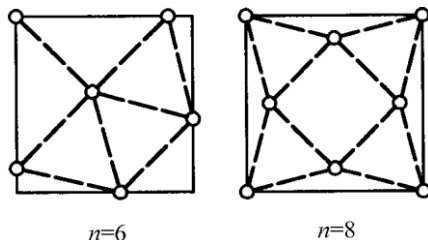


Рисунок 5.90 Приклади розв'язків задачі про братів.

Розглянемо класичний приклад. Нехай до вас здалека їде залізницею знайомий. Поїзд долає весь шлях за n діб. При цьому кожної доби в один і той самий час він минає станцію. На станції відправлення і всіх проміжних станціях, що розташовані на однаковій віддалі одна від одної, знайомий відсилає вам вітальну листівку. Листівка відразу ж потрапляє на кур'єрський поїзд, що рухається швидше за пасажирський, наприклад так швидко, що віддаль, яку долає поїзд знайомого за n діб, він може здолати за $m < n$ діб. Отже, перша листівка потрапляє до вас через m діб від миті вирушення знайомого в дорогу, а остання за якийсь не дуже великий час перед його приїздом. Таким чином всі n листівок були отримані вами за $n - m$ діб. Якщо оцінювати швидкість пасажирського поїзда за середньою швидкістю надходження листівок, то виявиться, що він рухається значно швидше, ніж насправді. Зокрема, при $n = 7$ і $m = 5$ уявна швидкість перевищуватиме дійсну в три з половиною рази.

Здається, що заданий переріз балки гарантує певний рівень її міцності і що, зменшуючи поперечний переріз балки, її спротив згинанню можна тільки зменшити. Однак, це не завжди так.

Розглянемо для прикладу квадратний переріз балки, зображений на рис. 5.91. Як відомо, максимальна напружка згинання, наприклад, в поздовжній площині симетрії, якій належить вісь y , визначається за формулою

$$\sigma_{mx} = \frac{T_x y_m}{J_x} = \frac{T_x}{W_x},$$

$$J_x = \int_A y^2 dA, \quad W_x = \frac{J_x}{y_m},$$

де T_x — згинальний момент, y_m — координата найвіддаленішої від центральної осі x точки поперечного перерізу, y — координата довільної точки перерізу, J_x — момент інерції перерізу відносно центральної осі x , A — площа перерізу. Подібно визначаються напруження при згинанні балки в ортогональній площині:

$$\sigma_{my} = \frac{T_y x_m}{J_y} = \frac{T_y}{W_y},$$

$$J_y = \int_A x^2 dA, \quad W_y = \frac{J_y}{x_m}.$$

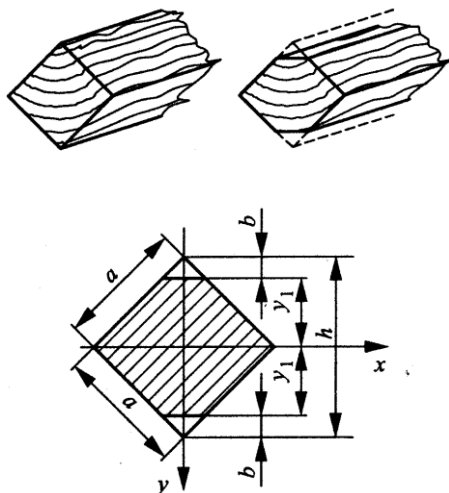


Рисунок 5.91 Поперечні перерізи балок.

Моменти опору балки з квадратним перерізом, розташованим так, що вісь x проходить через центр перерізу паралельно до однієї із сторін перерізу, визначаються за формулою

$$A = a^2, \quad x_m = y_m = \frac{a}{2}, \quad J_x = J_y = \frac{a^4}{12} = \frac{a^2 A}{12}, \quad W_x = \frac{J_x}{y_m} = W_y = \frac{J_y}{x_m} = \frac{a^3}{6}.$$

Натомість для квадратного перерізу, розташованого відповідного до рис. 5.91, a ,

$$A = a^2, \quad x_m = y_m = \frac{h}{2} = \frac{\sqrt{2}}{2} a = 0,71a,$$

$$J_x = J_y = \frac{a^4}{12} = \frac{a^2 A}{12} = \frac{h^4}{48},$$

$$W_x = \frac{J_x}{y_m} = W_y = \frac{J_y}{x_m} = \frac{\sqrt{2}}{12} a^3 = \frac{h^3}{24} = 0,118a^3 = 0,042h^3.$$

Отже одна і та сама балка може чинити більший або менший опір згинанню залежно від орієнтації її перерізу.

Але виявляється, що, не змінюючи орієнтації перерізу, міцність балки можна частково відновити, якщо стесати верхній та нижній її кути (див. рис. 5.91). При $b = \frac{h}{18}$ ($y_m = y_1 = \frac{h}{2} - b$) момент опору перерізу стесаної балки виявиться найбільшим:

$$0,042h^3 = 0,118a^3 < W_{\text{зм}} = 0,124a^3 = 0,044h^3 < \frac{a^3}{6}.$$

Літак, що летить зі сталою лінійною швидкістю, описує в горизонтальній площині задану замкнену траєкторію K . Виявляється, що в безвітряну погоду літак знаходиться в дорозі менше часу, ніж тоді, коли дме вітер з будь-якою за величиною та напрямом (незмінним) швидкістю.

Позначмо: V — швидкість літака у безвітряну погоду; W — швидкість вітру (незмінного напрямку); v — складова швидкості руху літака, яка спрямована вздовж дотичної до замкненої горизонтальної (пласкої) кривої K , описуваної літаком; γ — кут між напрямом вітру і дотичною до кривої K .

Оскільки на замкненій кривій є точки, в яких $\frac{\pi}{2} < |\gamma| < \pi$, то повинна дотримуватися умова $V > W$. До того ж завжди справджуються співвідношення

$$V^2 = W^2 + v^2 - 2Wv \cos \gamma, \quad v = U + W \cos \gamma, \quad U = \sqrt{V^2 - W^2 \sin^2 \gamma}.$$

(Знак мінус перед квадратним коренем в останньому виразі усунуто, оскільки $v \geq 0$, і, якщо б вибрати знак мінус, то мали б $V \geq W$.)

Час, який необхідно відвести літаку на те, щоби описати криву K , можна визначити за формулою

$$T = \int_C \frac{ds}{v(s)} = \int \frac{U - W \cos \gamma}{V^2 - W^2} ds = \int \frac{U}{V^2 - W^2} ds.$$

Тут враховано, що $\int \cos \gamma ds = 0$. Легко бачити, що

$$T = \int_C \frac{\sqrt{V^2 - W^2 \sin^2 \gamma}}{V^2 - W^2} ds > \int \frac{\sqrt{V^2 - W^2}}{V^2 - W^2} ds = \int \frac{ds}{\sqrt{V^2 - W^2}} > \int \frac{ds}{V}.$$

Власне, це і треба було довести.

Змонтована на ковзанах платформа зі щоглою і керованим вітрилом називається буером. Буер — це ефективний засіб пересування по крижаній поверхні без застосування двигуна. Швидкість його руху сягає 100 км/год. Оскільки рушійним чинником є потік повітря — вітер, то, здавалося б, швидкість буера v_b не повинна перевищувати швидкість вітру v_w . Проте виявляється, що v_b буває вдвічі-втричі більшою за v_w . Пояснити цю обставину можна дуже легко, вдаючись до аналогії.

Розгляньмо клин $Kл$, що має змогу рухатись без тертя вздовж нерухомих напрямних $Нп$, рис. 5.92. Нехай вздовж перпендикулярної до напрямних нерухомої прямої на скіс клина діє сила F . При переміщенні клина з положення 1 в положення 2 точка прикладання сили F зміщується на віддаль δy ,

а клин пересувається на віддаль δx . Очевидно, що $\delta x = \frac{\delta y}{\operatorname{tg} \alpha}$, де α — кут

скосу клина. За аналогією

$$v_b = \frac{v_w}{\operatorname{tg} \alpha}.$$

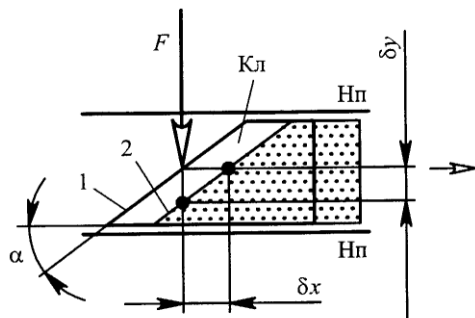


Рисунок 5.92 Схема, що пояснює рух буєра.

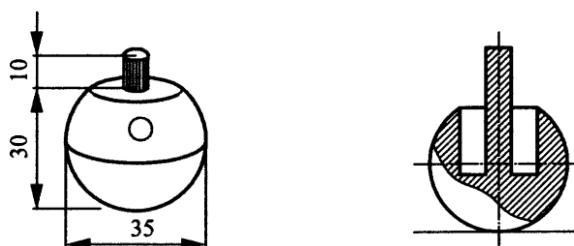


Рисунок 5.93 Дзига Томсона.

Отже $v_b > v_w$, коли $0 < \alpha < \frac{\pi}{4}$. Аналогія відповідає ситуації, коли вітер дме перпендикулярно до ковзанів буєра. Проте, її легко поширити й на інші ситуації.

Позитивні емоції завжди викликає дзига, що самотужки перевертається (інколи її називають дзигу Томсона). Найчастіше вона має вигляд кульки зі зрізаним сегментом і ніжкою в центрі зрізу, рис. 5.93 (зображено два варіанти; розміри дзиги можуть бути найрізноманітнішими, аби тільки центр мас був розташований достатньо нижче за геометричний центр первісної кулі).

Розкручена на рівній поверхні кулькою донизу дзига спочатку похиляється і кладеться набік, далі торкається ніжкою опорної поверхні, а потім повністю стає на ніжку і обертається вже на ній. Зі зменшенням швидкості обертання вона повертається знову у первісне положення. Перш за все дивує те, що, стаючи на ніжку, дзига збільшує свою потенціальну енергію, а за переконаннями кожного система завжди прагне до такого стану, в якому її потенціальна енергія є найменшою. До слова, цей приклад засвідчує, статична і динамічна рівновага системи — це принципово різні речі.

Спитаємо себе й інших, у який бік обертатиметься дзига після того, як вона стане на ніжку? Хтось міркуватиме так: якщо дзигу розкручено, скажімо, за годинниковою стрілкою (дивлячись згори), то напрям обертання її навколо власної вісі повинен би зберегтися; оскільки нижній та верхній кінці дзиги міняються місцями, то, дивлячись на дзигу згори, доведеться бачити її обер-

тання в протилежний бік — проти годинникової стрілки. Інший (було б добре, щоб він не чув попередньої відповіді) випалить „закон збереження моменту імпульсу зобов’язує, щоб в процесі вільного обертання дзига весь час оберталася в один і той самий бік; отже чи в початковому, чи в перевернутому стані вона обертатиметься за годинниковою стрілкою”.

Зваживши варіанти відповіді на поставлене запитання, обидва вони, скоріш за все, будуть спантеличені. Доведеться зійтися на тому, що в якусь мить напрям обертання дзиги навколо власної вісі повинен змінитися на протилежний; на якусь мить це обертання цілком повинно припинитися. Насправді воно власне так і є. В цьому легко переконатися: якщо дзигу розкрутити на гладкій поверхні, покритій тонким шаром кольорової пудри, то на її сферичній поверхні відіб’ється траєкторія точки контакту з поверхнею; траєкторія спочатку розкручується спіраллю в напрямі екватора, а на екваторі, коли дзига лежить на боці, вона починає ніби дзеркально закручуватися в напрямі до ніжки, рис. 5.94. Помітити зміну напрямку обертання дзиги за звичайних умов практично неможливо: траєкторія руху точки дотику (див. рис. 5.94) не має ні зламу, ні розриву неперервності, а тому зміна напрямку обертання нічим особливим себе не виявляє.

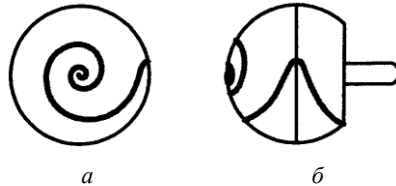


Рисунок 5.94 Траєкторія точки дотику дзиги до опорної поверхні, відбита на поверхні кульової частини дзиги: вигляд здолу (*а*), вигляд збоку (*б*).

Розгляньмо маховик — масивний однорідний циліндричний диск, що швидко обертається навколо ортогональної до нього вісі $O-O'$, рис. 5.95 (центр мас диска знаходиться на перетині взаємно ортогональних прямих $O-O'$, $A-A'$, $B-B'$). Спроба повернути маховик навколо вісі $A-A'$, прикладаючи сили \mathbf{F} і \mathbf{F}' в площині, що проходить через прями $O-O'$ і $B-B'$, нашттовхнеться на значний його спротив: виникнуть протидійні сили, які засвідчують, як і слід було сподіватися, схильність маховика зберегти свій момент імпульсу \mathbf{L} (за величиною L та напрямом), а отже й кутову швидкість ω та орієнтацію вісі обертання.

Прикладання пари сил $\mathbf{F}-\mathbf{F}'$ (обертального моменту \mathbf{T} , який не змінює розташування центра мас маховика в просторі; напрям його визначається за правилом свердлика) інтуїтивно сприймається як спонукання до обертання маховика навколо вісі $A-A'$. Натомість маховик несподівано набуде обертання навколо вісі $B-B'$, перпендикулярної до $A-A'$ (відповідно до пари швидкостей $\mathbf{v}-\mathbf{v}'$).

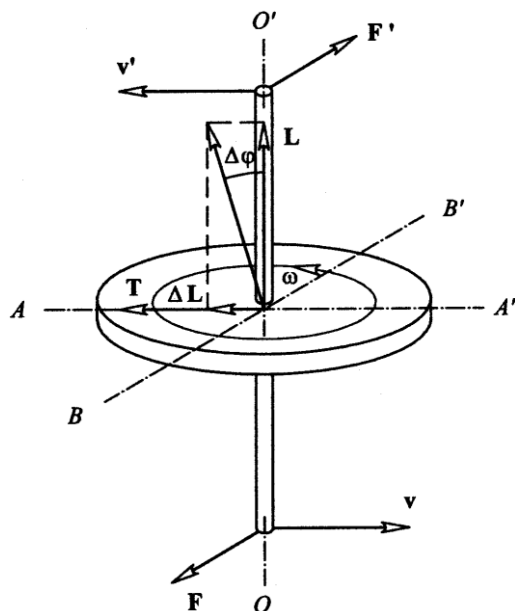


Рисунок 5.95 Схема маховика.

Як зазначалося раніше, при обертвовому русі тіла вектор момента зовнішніх сил дорівнює швидкості зміни момента імпульсу:

$$\mathbf{T} = \frac{\Delta \mathbf{L}}{\Delta t} = \frac{\Delta(J\omega)}{\Delta t} = J \frac{\Delta \omega}{\Delta t}$$

(Δt — зникаюче малий проміжок часу, $\Delta \mathbf{L}$ — зміна момента імпульсу за час Δt , J — момент інерції диска відносно вісі $O-O'$). Вектор $\Delta \mathbf{L}$ зміни момента імпульсу спрямований так само, як вектор \mathbf{T} момента сил (перпендикулярно до \mathbf{L}). Якщо $\Delta \mathbf{L}$ є малою величиною у порівнянні з великим \mathbf{L} (припускалося, що маховик обертається швидко, а отже великими є величини ω та $J\omega$), то можна вважати, що прикладання \mathbf{T} спричинило лише зміну напрямку вектора \mathbf{L} і не позначилося на його величині L ; це означає також, що не змінюється і швидкість ω обертання маховика навколо вісі $O-O'$. Якщо б маховик обертався в протилежний бік, то описана силова дія на вісь $O-O'$ власного його обертання спричинила б її додаткове обертання знову ж навколо вісі $B-B'$, але вже в протилежний бік. Отже, якщо до маховика прикласти пару сил, яка намагається повернути його навколо деякої вісі $A-A'$ ($B-B'$), ортогональної до вісі $O-O'$ власного обертання, то він насправді обертатиметься навколо третьої, ортогональної до попередніх двох, вісі $B-B'$ ($A-A'$). Відхилення вісі тіла, що швидко обертається, в напрямі, перпендикулярному до площини дії спонукувальних сил, називають *прецесією*.

Якщо момент зовнішніх сил є сталим, то й швидкість зміни величини $J\omega$ є сталою: $\frac{\Delta(J\omega)}{\Delta t} = \text{const}$. В такому разі вісь маховика обертається з декою сталою швидкістю

$$\Omega = \frac{\Delta\varphi}{\Delta t} = \frac{\frac{\Delta(J\omega)}{J\omega}}{\Delta t} = \frac{1}{J\omega} \frac{\Delta(J\omega)}{\Delta t} = \frac{T}{J\omega},$$

яку називають *кутовою швидкістю прецесії* (тут $\Delta\varphi = \frac{\Delta(J\omega)}{J\omega}$, оскільки $\Delta\varphi$ — мала величина, див. рис. 5.95). Чим швидше обертається маховик (чим більшими є ω і $J\omega$), тим менших при заданому T значень набуває швидкість прецесії, тим в меншій мірі простежується вплив силового збурення на його рух.

Поки звичайна дзига крутиться з великою кутовою швидкістю, її вісь зберігає вертикальне положення. Але згодом обертання сповільнюється через тертя з повітрям та в опорі A , і дзига починає прецесіювати так, що її вісь описує деяку конічну поверхню з вершиною в A , рис. 5.96, *a*. В такому разі на дзигу подіяли якісь силові чинники.

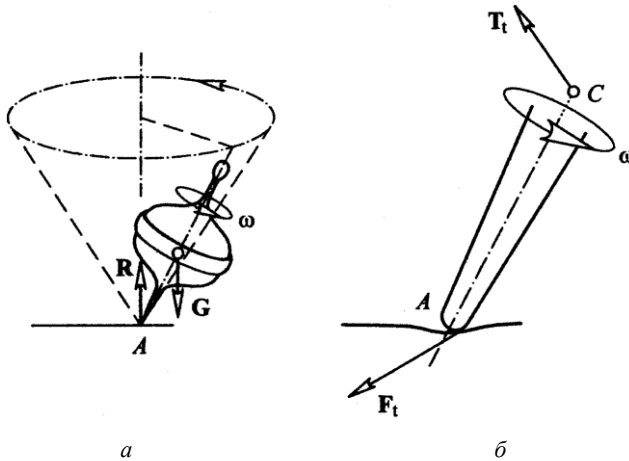


Рисунок 5.96 Сили, що діють на звичайну дзигу.

Безперечно, певна, хоч би яка мала, прецесія завжди існує з самого початку, бо розкрутити дзигу цілковито вертикально практично не можливо. Це означає, що на дзигу завжди з самого початку діятиме момент від сили ваги дзиги \mathbf{G} та нормальної реакції опори \mathbf{R} , див. рис. 5.96, *a*. Цей момент намагається перевернути дзигу на бік, а вона у відповідь вдається до прецесії.

До того ж, якою б не була ніжка дзиги, на її вістрі A завжди виникають сили тертя \mathbf{F}_t , які зумовлюють формування відповідного моменту тертя \mathbf{T}_t (рис. 5.96, б: окіл точки A значно збільшено; C — центр мас дзиги); цей момент в даному разі лежить у площині рисунка і спрямований до вісі конуса прецесії (відповідно до правила свердлика). Зумовлена моментом тертя \mathbf{T}_t зміна моменту імпульсу також спрямована до вісі конуса прецесії, а отже дзига намагатиметься знову стати вертикально. В тому, що тертя спричиняє вирівнювання дзиги легко перекопати дослідом: якщо розкрутити дзигу під кутом на дуже гладкій поверхні, то вона довго перебуватиме в стані прецесії і може з нього взагалі не вийти; натомість, на достатньо шершавій поверхні вона вирівнюється доволі швидко.

Нехай йдеться про дзигу, яка не має гострого вістря, а може перекочуватися по опорній поверхні, рис. 5.97. При розкручуванні дзиги їй надаються деякі кутова швидкість ω обертання навколо вісі $O-O$ та швидкість \mathbf{v} центра мас. Точка A дотику похиленої дзиги до опорної поверхні зміщена від вісі $O-O$ на деяку віддаль r . Отже точка дзиги, що в дану мить збігається з A , обертається навколо $O-O$ (відносно центра мас) зі швидкістю ωr , а відносно поверхні рухається зі швидкістю $\mathbf{v}' = \mathbf{v} - \omega r$. Вектори швидкостей \mathbf{v} і \mathbf{v}' спрямовані перпендикулярно до площини рисунка (див. рис. 5.97; точка позначає вектор, спрямований від площини рисунка, а хрестик — вектор, спрямований за площину рисунка). Якщо $v > \omega r$, то точка A проковзує і виникає момент тертя такого спрямування, що вісь $O-O$ ще більше нахилиться, а центр мас опускається, рис. 5.97, а. Зрештою, при нахиланні $O-O$ величина r зростає, і може статися так, що набуде чинності нерівність $v < \omega r$. Напрямок проковзування зміниться на протилежний, рис. 5.97, б. Тож виникне момент тертя, який, навпаки, спричинить піднімання центра мас. Зрозуміло, стійка рівновага встановиться лише при такому положенні дзиги, при якому $v = \omega r$. За цієї умови в точці дотику дзига не проковзуватиме; вона котитиметься по опорній поверхні.

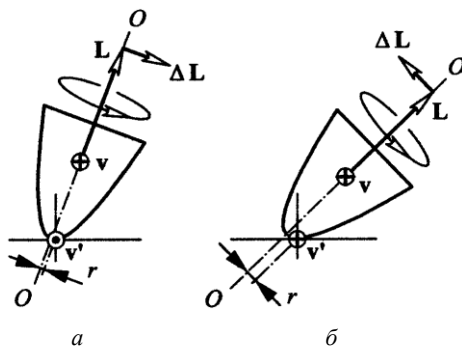


Рисунок 5.97 Два варіанти проковзування дзиги.

Сила ваги і сила тертя, обов'язково позначаються і на русі дзига Томсона.

Коли б дзига Томсона оберталася строго вертикально, то її центр мас знаходився б найнижче, і до того ж, точно на вісі обертання. Це розташування центра мас позначмо через c . В початкову мить вільного обертання дзига завжди перебуватиме в деякому відхиленому стані (як вже зазначалося, зберегти цілковиту вертикальність дзиги при її розкручуванні ніколи не вдасться). В цю мить центр мас перебуває поза віссю обертання дзиги, яка залишається вертикальною. Він самовільно піднімається далі, і тому з майже вертикального положення (рис. 5.98, *a*) дзига перейде в стан, в якому центр мас перебуватиме в деякій точці c' , що знаходиться на геометричній вісі вище від точки c , але нижче від геометричного центра кулі (рис. 5.98, *б*). Подібне відбувається з обертовим маятником (див. рис. 5.98, *б*): на масу m діє відцентрова інерційна сила, яка відхиляє її від вісі обертання підвісу маятника.

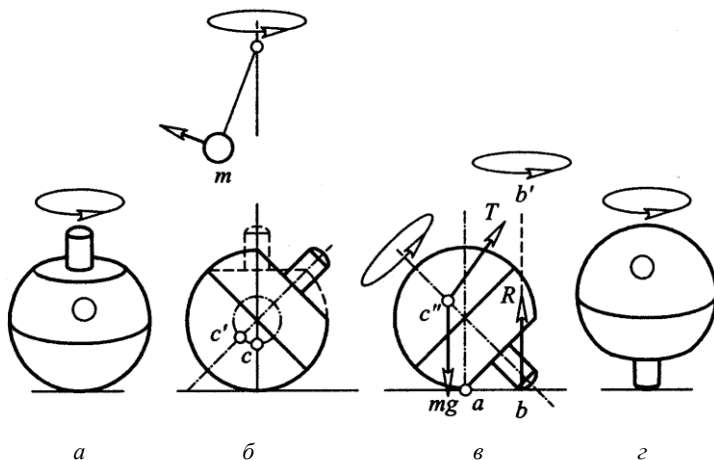


Рисунок 5.98 Схема перевертання дзиги.

Через інерцію дзига Томсона не затримається в боковому положенні, а раніше чи пізніше доторкнеться ніжною до опорної поверхні, рис. рис. 5.98, *в*. В цю мить точка опори перестрибне з точки a в точку b , і дзига Томсона уподібниться до звичайної дзиги, що перебуває в стані прецесії навколо вісі $b-b'$. На неї діють сила ваги $G = mg$, реакція опорної поверхні R та сили тертя, що виникають на опорній поверхні (в початкову мить сила тертя виникає навіть в точці a , досить віддаленій, як від вісі дзиги, так і від вісі прецесії). Власне момент від сил тертя спричинить усунування прецесії, і згодом дзига обератиметься вже вертикально на своїй ніжці кулькою догори, рис. 5.98, *г*. Якщо б тертя не було, то дзига, ударившись ніжною до опорної поверхні, повернулася б у бокове положення і так би оберталася доти, поки обертання не сповільниться настільки, що момент від сили ваги здатен був би відновити стан ніжною догори.

6.1 Мінливість і стабільність

Наука минулого залишила спадкоємцям поряд з вражаючими досягненнями, ще й ґрунтовні протиріччя. Зокрема, якщо пристати на бік Ч. Дарвіна (покластися на відкриті ним в 1859 році закони біологічної еволюції), то доведеться визнати, що матерії властиво прямування до складності, що в Природі править флуктуаційність, випадковий відбір (добір), стохастичність процесів, які всі разом підпорядковані ідеї еволюції, необоротного зародження нових структур*.

Зміни, що виникають в генах спонтанно або під впливом зовнішніх чинників, постачають матеріал для природного добору, який відбраковує непридатне та пестить нове корисне. Природний добір забезпечує пристосовуваність видів до конкретних умов довкілля і творення нових видів.

Ніби-то й визнана, панівна на сьогодні еволюційна теорія, однак, у багатьох викликає відчуття невдоволеності, тривожної розгубленості. Досі декому здається, що селекція і виведення нових порід — це модель еволюційного процесу. Але більш глибокий аналіз завжди переконує, що штучний добір зовсім не імітує еволюційний процес, а навпаки, засвідчує власне незмінність характеристик видів. Всі породи, які людству вдалося вивести за всю історію, залишилися в межах своїх видів. В сприятливих умовах бактерії діляться кожні 20—30 хвилин. Отже за півстоліття еволюція цих мікроорганізмів проходить шлях, який вищі організми з середнім терміном зміни поколінь 10 років проходять за 12—14 млн. років. За цей час на Землі з'явилися сучасні примати, а от в мікробів не виникло жодних ознак нового виду. Складається

* Згадаймо, що на початку XIX століття Жаном Батистом Ламарком була висунута концепція успадковування ознак, набутих сприянням. За цією концепцією у відповідь на різні життєві обставини в організмі можуть виникати успадковувані зміни, які дозволяють пристосуватися до умов існування. Висунута ж пізніше Чарльзом Дарвіном теорія природного добору цілком заперечувала погляди Ламарка. За Дарвіном спадкові зміни виникають в організмі випадково і ніколи не мають пристосовницького спрямування. Теорія Дарвіна не заперечує можливість прижиттєвого формування корисних ознак (наприклад, спеціальними атлетичними вправами можна наростити м'язи, зробити їх красивими і міцними; можна цілеспрямовано розвивати розумові здібності), але гарантовано передати їх нащадкам не можливо. Набуття нащадками ознак такого штибу можливе лише унаслідок випадкових наслідкових змін, які стали вигідними організму. Приблизно столітня суперечка між ламаркатистами та дарвіністами закінчилася на користь прихильників теорії Дарвіна.

враження, що провести „вирішальний” експеримент людству не під-силу; залишається все-таки спасувати перед непідвладною спогляданню людини тривалістю еволюційного процесу. Але тут насторожує відсутність в „архівах” палеонтології проміжних форм видів. Іншими словами, дані про декларовану Дарвіном нескінченну кількість варіацій, з яких Природа могла б віднайти найбільш „привабливі”, цілком відсутні.

Принагідно можна зазначити, що за останні чотири тисячі років людство взагалі не спромоглося вивести бодай ще одну свійську тварину.

Дарвінізм, зрештою, переконливо пояснює все, що відбувається в рамках окремого виду і що сприяє процвітанню або принаймні виживанню виду. А от щодо походження видів — основного питання вчення про еволюцію — виникає суцільна прогалина. Але цікавим є й те, що *основні чинники еволюції* — змінюваність, спадковість, природну добірність — можна подумки несуперечливо спрямувати на результат, протилежний до сповіданого в теорії Дарвіна (на цьому, зокрема, свого часу наголошував Л. Берг). Вони сприяють не перетворенню видів, а їх стабілізації: змінюваність дозволяє виду захопити ширший ареал, а отже розширити можливість вижити за несприятливих умов; спадковість гарантує стійкість виду до виродження; добір дозволяє уникнути відхилень змін у ризикований бік, позбутися усяких „забруднень” виду. То ж всі три чинники сприяють збереженню виду у повній недоторканості перед всіма силами природи.

З іншого боку, як сучасній людині з традиційним світобаченням не визнати вірність відкритого Клаузіусом (шість років після оприлюднення теорії Дарвіна) закону зростання ентропії? За цим законом в ізольованій системі ентропія прямує до максимуму, а тому в природі панує хаос. Система біжить до рівноваги, необоротні ж явища — до кінцевої зупинки. До речі, сам термін „ентропія” запозичений з грецької і позначає перетворення, розвиток і є, по суті, синонімом до терміну „еволюція”.

Скільки вже було спроб як найбездоганніше розкрити суть другого закону термодинаміки!.. Але в освіченого і допитливого розуму все-одно залишається якась дешиця перестороги, розум далі перебуває в стані нетерплячого очікування ще якогось важливого „слова”, яке б нарешті остаточно розкрило механізм термодинамічних явищ.

Л. Больцман застосував ідею еволюції до вивчення поведінки газів. І основним його висновком було те, що ентропія безпосередньо пов’язана з імовірністю, доборою — з першого погляду це ніби те саме, що висноував Дарвін. Але за суттю висновок Больцмана абсолютно протилежний: ймовірність стає максимальною при досягненні повної одноманітності; наближення до стану стійкої рівноваги — це, по суті, забуття первісної структури, її знищення.

Чим в такому разі керуватися: пристати на бік або Дарвіна, або Больцмана; зігнорувати і те, і те та шукати Вищу Ідею, яка б теоретично суміщала неминучість деградації структур та їх самозароджуваність?

6.2 Штучний лад

— Хто живе серед мудреців? — Звичайно ж, мудрець.

Три мудреці поставили собі за мету будь-що з'ясувати, хто з них наймудріший. Це ніяк їм не вдавалося, аж поки не нагодився перехожий (напевне також мудрець). Перехожий витяг із суми три білих і два чорних ковпаки. Далі він посадовив мудреців у коло обличчями назустріч один одному, зав'язав їм очі і кожному на голову одяг по ковпаку, а два зайвих сховав назад у суму. Визнання наймудрішого мав здобути той з мудреців, хто першим вгадав би, який на ньому ковпак.

Мудреці швидко розв'язали собі очі, але потім довго і напружено довелося їм думати. Аж нарешті один з них вигукнув: “На моїй голові білий ковпак”.

Відповідь виявилась правильною. Мудрець міркував так: “Я бачу перед собою два білі ковпаки. Якщо на мені чорний ковпак, то будь-хто з моїх суперників повинен розуміти ситуацію так: “Переді мною чорний і білий ковпак. Якщо на мені чорний ковпак, то суперник у білому ковпаку зобов'язаний розгледіти очевидну відповідь”. Але вони обоє мовчать. Отже на мені, без сумніву, білий ковпак”.

Мудрець думав довго! Можливо тому, щоб дати змогу належно подумати двом іншим; тільки достатньо тривала мовчанка суперників дала йому підстави для вірного висновку.

Але якщо б він занадто забарився з відповіддю? А якщо б один з мудреців взагалі не міг розв'язати задачу через низький інтелект, і його мовчання нічого корисного не означало? А якщо хтось з мудреців не збирався давати відповідь, щоб, наприклад, дошкулити розумнику-перехожому? А якщо хтось з мудреців взагалі вдався б до примітивного вгадування, а не до логіки? А якщо б один з мудреців не розв'язав собі очі?..

Мудрим пасувало б прагнути до цілком вмотивованої відповіді, не переймаючись виключно першістю в часі. В такому разі, можливо, довелося б вдатися до міркувань за схемою “Припустимо, на мені ... ковпак ...”.

В табл. 6.1 здійснено формальний перебір можливих варіантів одягання ковпаків. Варіант 0 неможливий, оскільки чорних ковпаків у перехожого було тільки два. Але й інші варіанти можна сприймати з пересторогою: в помічених зірочкою ситуаціях перехожий подарував одному з випробовуваних мудреців заздалегідь вигранше становище.

Мудріший серед мудрих міркував за себе і своїх суперників. Але був ще четвертий учасник протистояння — перехожий. Відразу спадає на думку запитання, а чи перехожий справедливий суддя? Якщо він надав неоднакові шанси суперникам, то потім мудреці висловлять йому своє розчарування і невдоволення, а відтак не визнають результатів тестування. Вірніше, результатом буде переконаність, що перехожий — не мудрець. Скоріш за все ймовірність того, що хтось з мудреців побачить два чорні ковпаки є нульовою. Ще якось можна було б оправдати використання одного чорного ковпака. Тому до уваги є сенс брати лише варіанти 3, 5, 6, 7 з табл. 6.1.

Таблиця 6.1 Перебір варіантів одягання ковпаків

Варіант	Перший мудрець	Другий мудрець	Третій мудрець	Примітка
0	чорний	чорний	чорний	Не можливий
1	білий	чорний	чорний	*
2	чорний	білий	чорний	*
3	білий	білий	чорний	
4	чорний	чорний	білий	*
5	білий	чорний	білий	
6	чорний	білий	білий	
7	білий	білий	білий	

А от, щоби бути абсолютно справедливим, перехожий мав би одягнути на всіх білі ковпаки. Проте, якщо мудреці зрозуміють це заздалегідь, то задача стає тривіальною і тест на мудрість не буде витриманий самим перехожим: йому — не місце серед мудреців.

Взагалі кажучи, мудрецам не личить сперечатись, хто наймудріший: занадто розумних ой як не люблять. Мудрецам нема сенсу бути і судьями серед “мудрих”: суддів пересічно б’ють. Але припустимо, що всі четверо причетних до окресленої “проблеми” розуміють тривіальність абсолютної справедливості. Тоді вони всі зроблять ставку на варіанти 3, 5, 6 (табл. 6.1), в яких фігурує один чорний ковпак. Але в такому разі йдеться вже про імовірнісне сприйняття задачі: з імовірністю $2/3$ на голові мудреця мусить бути білий ковпак (див. табл. 6.1).

Правильна відповідь є такою самою як і у разі абсолютної справедливості. Проте залишається імовірність програти (не вгадати, який ковпак на голові). Зрештою, така імовірність існувала і у разі абсолютної справедливості: не даремно ж виникло стільки запитань, коли аналізувалась задача.

І взагалі, чи можна чогось сподіватись напевне серед людей?

Припустимо, що перехожий-суддя заборонив мудрецам-піддослідним розв’язувати очі. Тоді, не ризикуючи стати несправедливим, він міг би використати будь-який з семи (табл. 6.1) варіантів одягання ковпаків. Імовірність, того, що на голові мудреця виявиться білий ковпак тепер становить $4/7$.

Вдамося тепер до чистої евристики, яка не вимагає особливих мудрувань. Побачивши у судді три білих і два чорних ковпаки, легко порахувати, не вдаючись в тонкощі, що імовірність того, що на голові мудреця виявиться білий ковпак становить $3/5 > 1/2$.

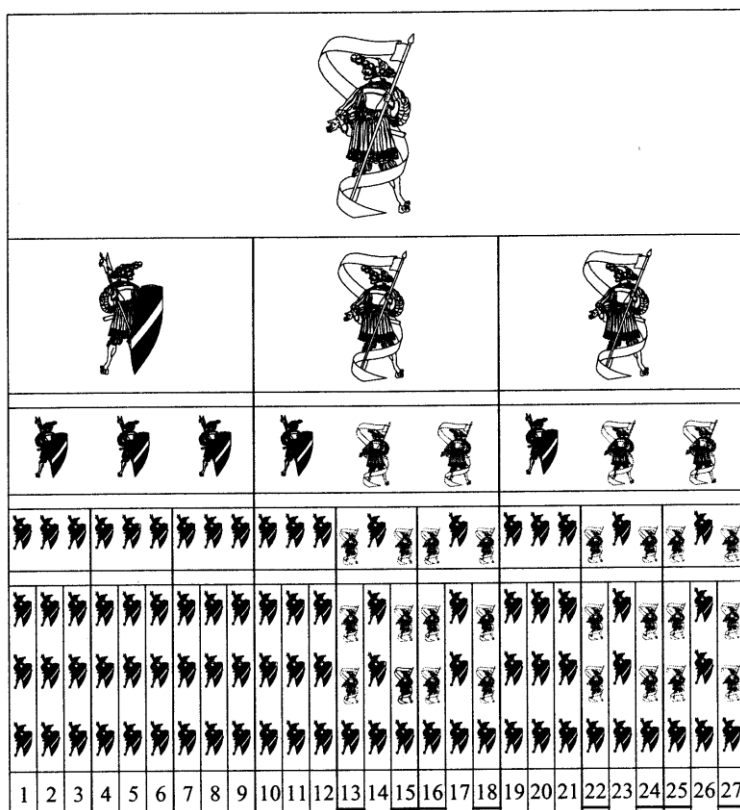
Часто буває так, що не варто претендувати кожного разу, з великими затратами часу й інтелектуальних зусиль, на абсолютно точний результат. В житті доводиться розв’язувати багато задач, і краще їх розв’язати якнайбільше, керуючись простим принципом: домагаючись евристично найімовірнішого

результату в кожній конкретній задачі, можна й промахнутись, але за підсумками багатьох ситуацій можна досягнути в загальному значних успіхів. Зрештою, й оточенню подобається, коли хтось програє хоча б від випадку до випадку, і зовсім не подобається, коли виграє завжди, хоча й не дуже часто.

Але існують принципово інші ситуації.

Припустимо, що виникла потреба об'єднати окремі князівства в одну державу. При цьому інтелектуально необтяжливий метод „вогнем і мечем” виявився неефективним. Виникає запитання, чи може абсолютна меншість отримати владну булаву суто на засадах виборчих принципів? Виявляється, що можна.

Розгляньмо для прикладу дуже просту модель виборчої ситуації (за Л. Клешельським): агресивніша з двох політичних сил поширила свій вплив на регіони так потужно, що в 27 виборчих осередках (з трьома вирішальними голосами в кожному, рис. 6.1) її підтримують 65 уповноважених виборців; натомість поміркованіша сила заручилася підтримкою лише 16 голосів, не переобтяжуючи себе передвиборчими видатками, обіцянками, тиском на інших, а вельми раціонально зосереджуючи свої впливи.



І що ж? Після перемоги в 13, 15, 16, 18, 22, 24, 25, 27 осередках у поміркованої сили залишилося 8 прихильників і 19 супротивників (раніше це співвідношення становило 16/65 і було зовсім непривабливим); після другого туру прихильників залишилося 4 і лише 5 супротивників; далі — невідворотний прихід до влади меншості.

Якщо кількість голосів у меншості та більшості позначити відповідно через M і B , то найменша кількість представників меншості, що має шанс взяти владу, повинна б задовольняти умову

$$\frac{M}{M+B} = \left(\frac{n+1}{2n+1} \right)^k,$$

де $n+1$ — кількість голосів, яка достатня для проведення свого кандидата у наступний тур (); k — кількість турів голосування. В щойно розглянутому прикладі $n+1 = 2$, $k = 4$, $M = (2/3)^4 \cdot 27 \cdot 3 = 2^4$.

Дуже спрощена модель виборчої ситуації перекоонує, тим не менш, у цілком реальній можливості проігнорувати домагання більшості. Зрозуміло, думку більшості якось треба поважати. Проте, незаперечним є й те, що охлократія — найгірший спосіб порядкування в суспільстві. До того ж, перемога агресивної більшості переобтяжує владу: неможливість повноцінно віддячити за підтримку, задовольнити у повній мірі всі сподівання і дотриматись стимулюючих до єдності обіцянок або що, породжує чвари і протистояння в майбутньому; бажання швидко компенсувати надмірні передвиборні втрати ресурсів скоріш за все спонукає до владних зловживань.

Ніхто ніколи не визнає, що він дурніший за іншого. В цьому сенсі Бог наділяв божественним всіх порівну. Але складається так, що правда й істина завжди належні меншості. Зокрема, нікому ж не доводилося брати участь в голосуванні за вірність чи хибність, скажімо, законів термодинаміки. І взагалі, мало що підвладно більшості. Але в даному разі важливим є наголос на тому, що лад визначальніший за кількість, що кількість — не завжди сила.

Розгляньмо ще приклад гіпотетичного абсолютного ладу.

Свого часу С. Рудаков запропонував *принцип пастки для світла*. Мотивацією був факт того, що зірки, випромінюючи світло, гублять свою масу, а отже можна припустити існування протилежного явища — концентрування світла та конденсування його у речовину (відповідно до співвідношення $E = mc^2$).

За законами геометричної оптики світловий промінь, потрапляючи у плоский дзеркальний кут, обов'язково полишить його (рис. 6.2, а). Але якщо лініями відбивання променя будуть дзеркальні вітки гіперболи (рис. 6.2, б), то промінь, спрямований в один з фокусів F_1 чи F_2 гіперболи, прямуватиме до прямої F_1F_2 , але ніколи не перетне її. Відбиваючись від якоїсь одної вітки гіперболи, він обов'язково буде спрямований у фокус іншої. Врешті-решт промінь вимушений буде коливатися між точками A_1 і A_2 , що є вершинами віток гіперболи. Циліндрична лінза з фокусним колом, що збігається з фокусним колом гіперболоїда (рис. 6.2, в), повинна б загнати пучок паралельних променів на вершинний круг гіперболоїда (ефект напompовування світла, своєрідна чорна діра).

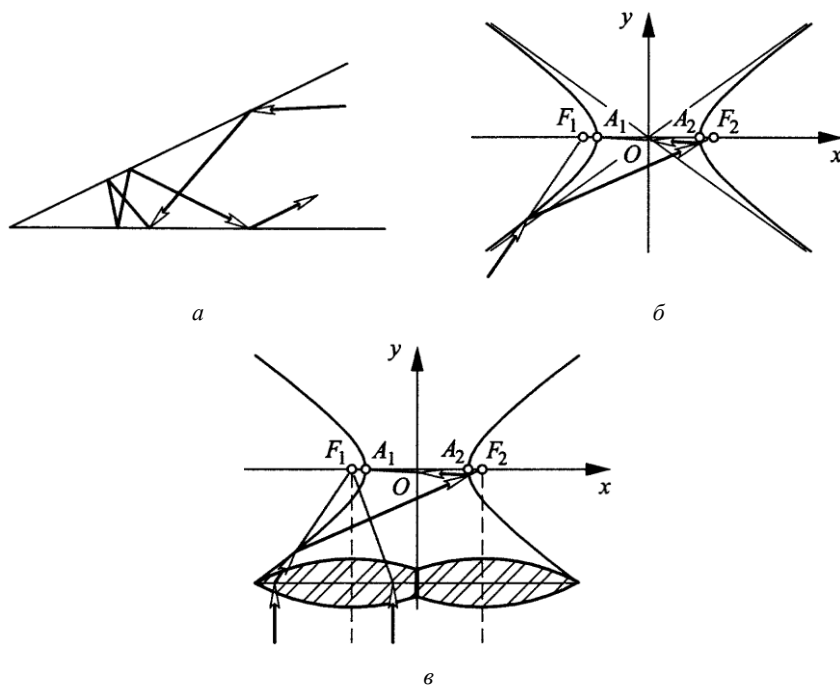


Рисунок 6.2 Ілюстрація „принципу пастки для світла”.

Звичайно, коли основний та відбитий промені поблизу вершинного круга гіперболіда опиняться на віддалі, меншій за довжину хвилі світла λ , то закони геометричної оптики втраять чинність, натомість будуть простежуватися хвильові та квантові ефекти (для видимого світла $\lambda \approx 4,5 \cdot 10^{-7}$ м, а тому, щоб хвиля існувала, їй потрібен простір, який би охоплював принаймні кілька таких довжин). Отже геометричне концентрування світла не зовсім вдала модель чорної діри, зате вона змістовно ілюструє фокальні властивості гіперболи.

6.3 Самоорганізація

Поза всяким сумнівом, *еволюція* — це в тій чи іншій мірі пристосування всього живого до умов довкілля. Натомість, все живе на Землі дивовижно вирізняється з земного середовища. Наприклад, різуче відрізняються газовий склад організму людини і атмосфери Землі, табл. 6.2. До цього варто ще додати, що для нормального перебігу біохемічних процесів в земних живих організмах вкрай необхідний молібден, власне який надзвичайно рідко зустрічається на Землі.

Таблиця 6.2 Газовий склад організму людини і атмосфери Землі

Газ	Організм людини масою 70 кг		Атмосфера Землі
	дм ³	%	%
Вуглекислота	123	97,6	0,03
Кисень	2	1,6	20,95
Азот	1	0,8	78,08
Разом	126	100,0	99,06

З цих фактів інколи висновують, що якщо зародження життя відбулося спонтанно за земних умов, то в організмах живих істот повинні б переважати поширені власне на Землі хемічні елементи, а оскільки цього не спостерігається, то... Підсилюють цей висновок і дані щодо поширення хемічних елементів, наведені (у відсотках) в табл. 6.3.

Таблиця 6.3 Хемічні елементи у Всесвіті

Хемічні елементи	Жива речовина Землі (суха біомаса)	Міжзоряна речовина	Летка фракція комет	Космічна речовина
Водень	50,9	55,3	56,2	76,5
Вуглець	29,2	12,7	10,1	0,34
Кисень	18,8	30,1	30,7	0,82
Азот	1,0	1,0	2,7	0,12
Сірка	0,1	0,7	0,3	0,0015

Проте, за відсутності прямих доказів можна стверджувати і майже протилежне: якщо живий організм — це надзвичайна за властивостями відкрита система, то вона обов'язково повинна перебувати в стані динамічної самоорганізаційної рівноважності, дуже далекому від того стану рівноваги, в якому перебуває тло, оточення, а тому й не дивно, що життя і “нежиття” хемічно принципово відмінні.

Свого часу Френсіс Гойл (Хойл) звернув увагу на істотну відмінність максимумів спектру випромінювання Сонця і спектру поглинання хлорофілу, що можна вважати ознакою надзвичайно низького ККД рослинності. Знову запитання: чи Природа надає перевагу енергоощадності, чи вона на чільне місце висуває самоорганізаційний принцип динамічної рівноваги, якому енергоощадність у звичайному розумінні не притаманна?

Відомо, що деякі патологічні процеси в організмі можна загальмувати введенням в нього кисню інгаляцією — вдиханням. Але відомо також, що інгаляційне насичення організму киснем призводить до різкого звуження судин і збільшення опору кровогону у 5—10 разів, а також до помітного

зменшення частоти серцевих скорочень, що разом може призвести навіть до кисневого (!) голодування. Отже організм “змагається” з такою зовнішньою допомогою йому. То ж дійшли висновку, що в процесі інгаляції до кисню доцільно добавляти до семи відсотків вуглекислоти, яка сприяє розширенню судин і врівноваженню обмінних процесів. Суміш вуглекислоти CO_2 і кисню O_2 увійшла в медичну практику під назвою карбогену.

В умовах природної гіпоксії — кисневої нестачі — перебувають жителі високогірних регіонів Землі. Наслідок — непересічно висока тривалість життя. Жителі пустельної Сахари — туареги все обличчя, окрім очей, закривають спеціальним простирадлом. Це суттєво посилює рекупераційний газовий процес — підмішування вуглекислоти, котра виділилася після видихання, до повітря, котре вдихається. За давніми містичними переконаннями туарегів спеціальне простирадло — літам — не дає можливості душі полишити тіло з видиханням, а зим духам потрапити в тіло з вдиханням. Разом з штучно створена гіпоксія не спричиняє відчуття дискомфорту в доволі суворох пустельних умовах проживання. Хатха-йога переконує, що дихати треба нечасто та з великою затримкою видиху. Отже правильним є дихання, яке сповільнює вентиляцію легенів і сприяє збільшенню вмісту вуглекислоти в крові?! Багатьом доводилося відчувати погіршення самопочуття і запаморочення після одного-двох десятків глибоких вдихів-видихів поспіль. Та й спеціальні дослідження довели, що посилення легеневої вентиляції і надмірне видалення вуглекислоти з організму призводить до підсилення ефекту зв'язування кисню з гемоглобіном — погіршення газообміну, до спазмів бронхів та судин серця і мозку; натомість дихання, яке спричиняє підвищений вміст вуглекислоти в організмі, полегшує деякі больові відчуття, усуває спазми судин, покращує загальне самопочуття, підвищує фізичну і розумову активність.

Отже досвід долі (горців), містики (туарегів), культурно-філософських устремлінь (йогів), побутових і наукових спостережень доводить одне і те саме: вуглекислота є однією з найважливіших складових середовища живих організмів.

Метою традиційного наукового пізнання завжди було відкриття системи абсолютно чітких, однозначних законів Природи. Одного-єдиного Закону ніби й не існувало. Посягнути на відкриття Всесвітнього Закону вважалося тим самим, що пізнати Бога, а це — або не можливо, або заборонено.

В свій час Архімед відкрив закони плавання тіл. В наш дуже віддалений від архімедового час кожен з нас може пересвідчитись в істинності цих законів, створюючи належні умови для дослідження, однакові в будь-якому куточку Землі. Важко описати ситуацію, за якої в різних куточках Землі закони природи були б різними. Роблячи наукові відкриття у Львові ми ніякої користі не принесли б, скажімо, киянам, і навпаки. Це означало б неможливість концентрувати дослідження Природи в певних наукових центрах або спеціалізувати на дослідження окремі групи людей-науковців. А якщо б закони змінювались з часом, то взагалі накопичувати знання стало б неможливим, а займатись

наукою не мало б жодного сенсу. Досвід засвідчує, що особливості перебігу процесів, які ми називаємо законами Природи не залежать від місця і часу їх спостереження. А тому кажуть, що простір і час є однорідними щодо цих законів.

Традиційне (європейське, західне) бачення світу постулювало всесильність індивідуального розуму. Окремому інтелекту часто відводилася функція щойно витісненого бога, якщо цей інтелект спромігся пізнати окремий закон Природи, який би дозволяв до подробиць описати або завбачити будь-яку подію з певної множини.

Проте успіхи в дослідженні поведінки, наприклад, комах заставляють звернути увагу на те, що комаха сама по собі є істотою, що „знає” дуже мало і на мало що спроможна навіть з огляду виживання. Натомість комашина спільнота виявляє ознаки особливого колективного розуму, визначної та багато в чому повчальної колективної стратегії й екологічної стійкості.

Перебуваючи в стані вивчення Природи, людина себе до неї в цей час не відносить, ніби „хтось” їй дав нагоду бути вищим за неї, перебувати поза нею, споглядати з боку — такі традиції європейської науки. Тепер усе більше й більше доводиться визнавати, що не було жодних вагомих підстав заперечувати ідею пізнання світу (якщо хочете, Бога) через пізнання самого себе (такого собі прояву Бога). Цю ідею приписують азійській (східній) культурі, хоча вона пробувала вкоренитися в усьому світі, але в європейській науці завжди відкидалася як ересь. Такий ідейний розбрат розпорошив світовий колективний розум. Доречно наголосити й на тому, що фактично в акті пізнання світу бере участь все суще, а не тільки люди, а тим паче не тільки вчені. Можна углядіти в сучасному світосприйнятті певне розчарування традиційною методологією пізнання та й навіть загасання великої наукової революції, на початках якої стояли Г. Галілей та І. Ньютон.

Фундаментальними є такі *принципи самоорганізації*: система повинна бути відкритою, тобто здатною обмінюватися з довкіллям енергією і масою; вона має бути нелінійною, щоб реакція на зовнішній вплив не була йому пропорційною; серед можливих її станів повинні існувати закритичні, бо переходи від безладу до порядку можливі лише через критичні стани (точки біфуркації), далекі від стану термодинамічної рівноваги. За самоорганізацію доводиться платити доволі значною кількістю енергії.

Доречно нагадати, що матеріальні *системи* за особливостями їх зв'язку з довкіллям поділяють на 1) *ізольовані* — цілком виокремлені з зовнішнього світу, 2) *закриті* — здатні на обмін енергією з оточенням, 3) *відкриті* — здатні як на енергообмін, так і обмін речовиною з довкіллям. Перші дослідження відкритих систем провадилися засобами класичної термодинаміки (рівноважної термодинаміки Карно, Клаузіуса, Больцмана, Гіббса), призначеної для вивчення суто ізольованих та закритих систем. Лише згодом була створена термодинаміка необоротних процесів, покликана вивчати власне відкриті системи. Але існує й альтернативний підхід, що спирається на поняття *динамічної системи*, під якою формально розуміють систему диференціальних рівнянь.

Ознаки самоорганізованості у простому його вияві — саморегулюванні — можна знайти у багатьох ситуаціях. Електромагнетний потік в замкнутому контурі збуджує індуктивні струми, які скеровані так, щоб створюваний ними магнетний потік протидівав первісному потоку (правило Ленца стосовно самоіндукції). За принципом Ле Шательє — Брауна, зовнішній вплив, що виводить систему зі стану термодинамічної рівноваги, провокує в ній процеси, які скеровані проти цього впливу.

Світ був здивований, коли в 1972 році на урановому родовищі в Окло (Габон) було виявлено, що концентрація ізотопу ^{235}U є суттєво нижчою за природну (в окремих місцях збіднення, „вигорання” урану досягало 50 %), і водночас було знайдено величезний надлишок таких ізотопів (неодиму, рутенію, ксенону тощо), які пересічно виникають в процесі реакції ділення урану-235. Виник висновок: близько 2 млрд. років тому в Окло запрацював атомний реактор; тривалість його роботи — приблизно півмільйона років.

За сповільнювач нейтронів може правити вода. Накопичившись у місцях залягання значних кількостей ^{235}U , вона цілком реально могла „запустити” реактор. Зі збільшенням потужності реактора підвищувалася температура і вода випаровувалася. Шар води, покликаної сповільнювати нейтрони, тоншав і потужність реактора вимушено спадала. Нові поступлення води, навпаки, знову збільшували потужність реактора. Так, завдяки саморегулюванню налаштувався самоорганізаційний процес роботи ядерного реактора далеко від стану термодинамічної рівноваги. Отже, в даному разі зовсім не обов’язково припускати існування далеких в часі розвинутих земних цивілізацій чи порядкування на Землі подібних чужих.

6.4 Нерівноважність, впорядкований рух, робота

Джерелом роботи може бути будь-яка *нерівноважність* в природному середовищі: нерівномірна розосередженість механічних видів енергії, густини однієї і тієї ж речовини, концентрацій різноманітних речовин, температур, тисків тощо. Навпаки, будь-яка стійка рівновага є свідченням відсутності так званої термодинамічної доступності енергії, свідченням ексергетичної неспроможності. Поняття нерівноважності, стійкої рівноваги, доступності енергії, ексергії набули в сучасній термодинаміці статусу фундаментальних.

Повчальним прикладом теплового двигуна, в якому простежується явище термофізичної нерівноважності і саморегулювання, є популярна у повоєнні роки скляна іграшка — стилізований спраглий журавель, рис. 6.3. За тіло „журавля” править скляна трубка, один кінець якої завершується кулястою порожниною у формі журавлиної голови з дзьобом, та герметична ємність, у яку впаяно другий кінець трубки. Ємність та сполучена з нею трубка містять ефір — речовину, яка легко випаровується за кімнатної температури і зі змінною температури помітно змінює тиск своєї насиченої пари. Масові параметри журавля можна підібрати так, щоб його горизонтальне положення відповідало станові нестійкої рівноваги.

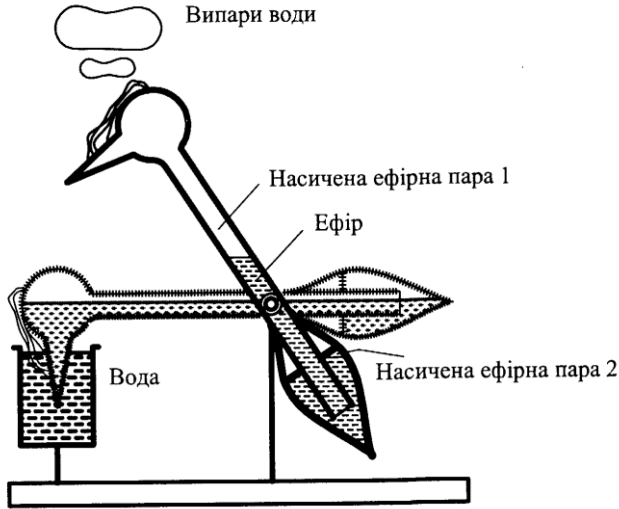


Рисунок 6.3 Схема „спраглого журавля” — термофізичного теплового двигуна.

Нехай спочатку журавель перебуває в негоризонтальному положенні. Якщо його голову зволожити водою, то температура в трубці-ший (завдяки випаровуванню води) спаде нижче за температуру повітря в оточенні. Щоб збільшити кількість випаровувань води, можна передбачити на голові чуб з матеріалу, що інтенсивно всмоктує вологу (скажімо, з вати). Разом з охолодженням голови в трубці-ший журавля спадає тиск насиченої ефірної пари 1. Під впливом дещо вищого тиску насиченої ефірної пари 2 в нижній ємності тіла журавля рівень ефіру в трубці-ший почне підніматися. Загальний центр мас зміститься догори і журавель вимушено нахилиться вперед, обертаючись навколо нерухомої осі.

В горизонтальному положенні журавля порожнини його голови і нижньої ємності виявляться сполученими і тиски насичених ефірних випарів всюди урівняються. Рідкий ефір під власною вагою попрямує у нижню ємність і журавель почне підніматися.

Скориставшись нагодою, журавля в цьому положенні можна „напоїти” водою (змочити чуба у воді зі склянки). Перш ніж охолонути, голова журавля встигне піднятися на певну висоту. А далі знову гору візьме ефект висихання чуба і охолодження голови; журавель знову нахилиться, щоб „напитися”.

Первісною причиною періодичних коливань журавля є різниця у „вологості” води в склянці і вологості повітря. Якщо вода зі склянки вичерпається або вологість повітря перевищить певну межу, то „двигун” перестане діяти. Зокрема за низької температури атмосфери чи за підвищеної вологості повітря (після дощу, наприклад) журавель помітно сповільнює свої рухи і може

зупинитися. По суті, журавель періодично відбирає тепло зі склянки з водою і пересилає її повітряю атмосфери, а тому говорити тут про якийсь перпетуум-мобіле, зрозуміло, нема жодного сенсу. Якщо журавля і склянку з водою закрити скляним дзвоном, то через деякий час, поки під дзвоном насичуються випари і не створюються перепади температур, коливання припиняться. Якщо згодом дзвін зняти, то журавель почне коливатися самостійно.

Найпростішим з усіх пристроїв для переганяння рідини з вищого рівня на нижчий через високу перешкоду є *сифон*. Цей пристрій відомий ще з античних часів (про нього згадує, зокрема, Герон Олександрійський). Звичним для всіх є те, що сифон починає діяти лише за відсутності повітря в його колінах. Однак його можна сконструювати й так (за С. Платоновим), що видалення повітря стане зайвою операцією.

Такого штибу сифон зображено на рис. 6.4. Основний його елемент — зігнута скляна трубка довжиною 600 мм. В короткому коліні трубки, що має довжину приблизно 250 мм, на віддалі 33—35 мм від його кінця зроблено боковий отвір, площа якого не перевищує 0,5—1 мм. Коротке коліно трубки пронизує своїм кінцем кульку для пінг-понгу так, щоб боковий отвір виявився всередині кульки біля її оболонки. В поверхні кульки поблизу вільного кінця трубки зроблено отвір діаметром приблизно 1 мм.

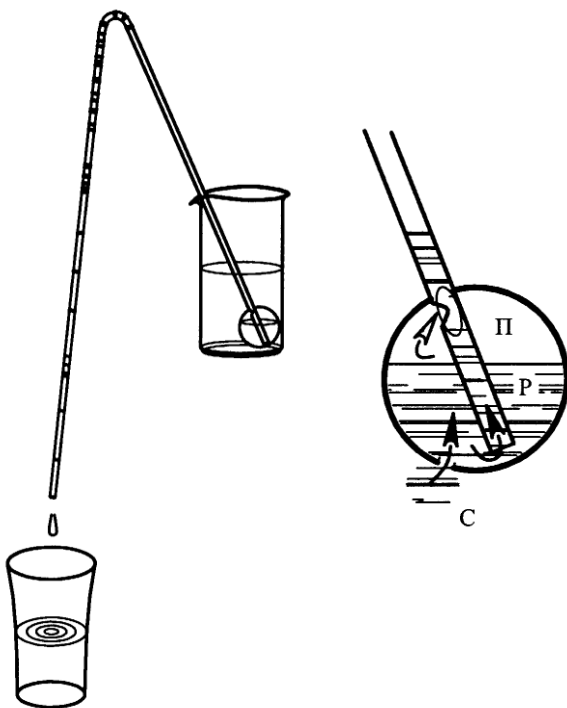


Рисунок 6.4 Сифон.

У разі вдалого підбору прохідних перерізів бокового отвору в трубці і отвору в оболонці кульки сифон почне працювати відразу, як тільки-но його коротке коліно з кулькою швидко опустити в склянку з водою. Майже відразу трубкою почне підніматися стовп води перемежований повітряними пухирцями. Через деякий час після того, як повітряно-водяний стовп потрапить у довге коліно скляної трубки, з вільного кінця цього коліна почне бити суцільна струмина.

З опусканням короткого коліна сифона у склянку з водою вода проникає у кульку через отвір в нижній частині її оболонки і далі в трубку через її відкритий кінець. При частковому заповненні порожнини кульки водою можна умовно виділити три простори — середовищний С ззовні кульки та рідинний Р і повітряний П всередині неї. В просторі С тиск завжди буде більшим (у певній мірі він залежить від глибини занурювання кульки у воду).

Рівень води у трубці підніматиметься швидше за рівень води у кульці, і це в даному разі є необхідною умовою прояву сифонного ефекту. Раніше чи пізніше стовп води в трубці перекриє боковий отвір у ній. Отже простір П виявиться ізольованим від атмосфери. Зі збільшенням кількості води в просторі Р зростатиме тиск повітря в просторі П. В деяку мить цей тиск досягне значення, достатнього для проштовхування деякої кількості повітря з простору П у трубку через боковий отвір. Так в стовпі рідини з'явиться перший повітряний пухирець, який відсіче частину водяного стовпа і підніме її вище. Далі основний стовп води знову перекриє боковий отвір в трубці. З'явиться в трубці ще один повітряний пухирець, який відсіче ще одну порцію води. Нарешті в трубці сифона сформується повітряно-водяний стовп, середня густина якого, зрозуміло, буде меншою за густину води. Тому він за дії гідростатичного тиску підніметься до перегину сифонної трубки і потрапить у її вільне (довге) коліно. Через деякий час після заповнення кульки вщерть повітряно-водяний стовп, що знаходиться в довгому коліні сифонної трубки, витягне суцільну струмину води, і сифон далі запрацює як звичайний.

Так поєднання сил гідростатичного тиску, поверхневого натягу (явища капілярності) і ефекту штучного зменшення густини середовища породжує цілком особливий сифонний ефект.

Пристрій „картезіанський водолаз”, рис. 6.5, — це проста ілюстрація можливості перетворення коливного руху у спрямований в один і той самий бік обертовий рух.

За водолаза править скляна пробірка діаметром приблизно 20 мм, заповнена водою приблизно на три чверті свого об'єму і закрита корком з двома отворами. В отвори корка вмонтовано дві трубки, що утворюють таке собі сегнерове колесо (див. праву частину рис. 6.5). Водолаз уверх дном занурюють у водойму, функції якої виконує циліндрична скляна посудина, майже повністю заповнена водою і зтягнена тонкою гумовою плівкою.

Щоб пробірка-водолаз плавала, кількість води в ній доводиться попередньо регулювати. Плавання можливе тоді, коли сила ваги пробірки з водою урівноважується виштовхувальною силою.

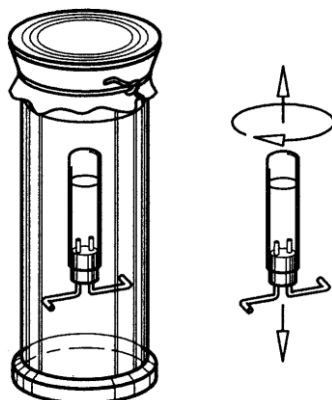


Рисунок 6.5 Пристрій „картезіанський водолаз”.

При натисканні пальцями на гумову плівку гідростатичний тиск в посудині-водоймі зростає, а тиск повітря в пробірці-водолазі залишиться в першу мить незмінним. Різниця тисків спричинить до перетікання деякої кількості води з посудини в пробірку через трубки в корку; об’єм повітря в пробірці зменшуватиметься, а тиск — збільшуватиметься. Перетікання припиниться, коли тиски в посудині і пробірці урівняються. Зі збільшенням вмісту води в пробірці зростає сила ваги, що діє на пробірку, а от виштовхувальна сила не зазнає змін (за законом Архімеда на занурене в рідке середовище тіло діє виштовхувальна сила, яка дорівнює вазі середовища, витісненого тілом). Тож пробірка вимушена буде опуститися, зануритися глибше.

При знятті пальців з плівки гідростатичний тиск в посудині спаде до початкового значення. Вода з пробірки витече, пробірка стане легшою, а тому глибина її занурення стане меншою (пробірка досягне первісного рівня занурення).

Опускання пробірки відбуватиметься поступально, без її обертання. Це означає, що струминки, які затікають в сегнерове колесо ззовні, не створюють якогось реактивного ефекту. Натомість при підніманні пробірка одночасно ще й обертатиметься: струминки, що витікають зі сегнерового колеса назовні, обов’язково створюватимуть реактивний обертовий момент. Отже, якщо тривалий час з деякою частотою по черзі натискати на плівку і відпускати її, то пробірка-водолаз набуде впорядкованого обертання в один і той самий бік.

Гумова волосінь, розтягнута підвішеною на ній важкою, при нагріванні скорочується, а не видовжується, як можна було б сподіватися, орієнтуючись на властивості неполімерних матеріалів. Цей ефект був виявлений в 1805 році Гухом, а через півстоліття ретельними дослідями підтверджений Джоулем. Тепер він називається *ефектом Гуха — Джоуля*. Цікаво, що з охолодженням каучук частково кристалізується і ефект змінюється на протилежний: частково-кристалізований каучук з нагріванням розширяється.

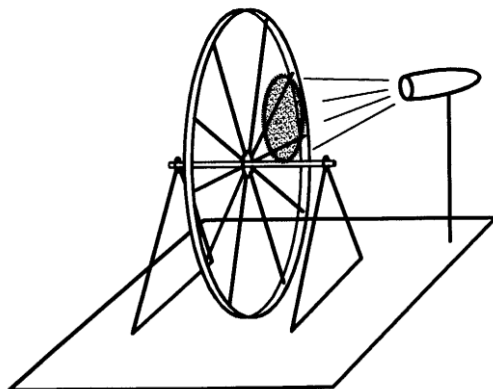


Рисунок 6.6 Схема, що унаочнює ефект Гуха—Джоуля.

На рис. 6.6 подано схему пристрою, який ефектно унаочнює описаний ефект. Основним його елементом є колесо, обід якого сполучається з маточною натягнутими замість спиць смужками м'якої гуми (доцільно, щоб довжина розтягнутих смужок була приблизно втричі більшою за їх довжину у вільному стані). Вісь обода повинна бути горизонтальною, оскільки важливу роль в роботі пристрою відіграє гравітаційна сила. Збоку колесо нагрівається джерелом тепла, розташованим на рівні його вісі і зміщеним відносно неї приблизно на пів-радіуса обода. При скороченні гумових смужок центр мас обода зміщується відносно маточини так, що нагріта частина колеса піднімається. В зону дії нагрівача потрапляють інші, холодні смужки. Отже при фіксованій інтенсивності нагрівання встановлюється відповідна стала кутова швидкість обертання колеса.

Деталі з деяких спеціальних стопів, сплавів (наприклад, нітинола — нікель-титанового сплаву) мають властивість „запам'ятовувати” свою первісну геометричну форму, відновлюючи її щоразу при відповідній зміні температури. Цією властивістю металевих стопів можна скористатися для створення таких перетворювачів теплової енергії в механічну, у яких функціонально визначальним є не циклічна зміна об'єму газоподібного робочого тіла, а відповідна зміна конфігурації твердого тіла. Ефект „пам'яті” металів — джерело практично невичерпних можливостей цілеспрямованої зміни конструкції і властивостей теплових двигунів, що не зачіпає, однак, проблеми теплоносія.

Вирушаючи у відносно далеку подорож пішки, можна покласти собі за сорочку біля поясу пшеничний колос. Про нього на деякий час забуваєш, особливо, коли подорож цікава. Потім цей колосок раптом можна знайти і за спиною, і в рукаві або ще де-небудь, але не там, де його покладено. Здивування викликає та обставина, що рух тіла людини і складок сорочки сприймається як вельми хаотичний, а от викликаний ним рух колоска є досить впорядкований.

Кожен з описаних прикладів по-своєму ілюструє різні можливості виникання впорядкованого руху — примусового, самовільного, обставинного.

6.5 Коливальні хемічні перетворення

Наочним матеріалом пізнання законів самоорганізації свого часу стали так звані *хемічні годинники* — коливальні реакції, які збурили науковий світ і уяву вчених. Про них тепер знає кожен, про них пишуть надзвичайно багато — доречно, і не зовсім. Досліди з коливальною хемічною реакцією тепер вже стали рутиною. Разом з тим вони вважаються одним з найголовніших експериментів ХХ століття.

Проте пріоритет відкриття коливної хемічної реакції належить зовсім не ХХ століттю. Про гетерогенну електрохемічну реакцію коливного штибу йшлося, наприклад, в науковій публікації 1828 року. В 1834 році була описана гомогенна реакція, яка отримала назву „блімаюча колба”. В 1855 році на тему коливальних реакцій вже була написана монографія. Були віднайдені також хемічні реакції, які супроводжуються не колірними, а світловими (хемілюмінесцентними) ефектами з періодом 20...30 секунд. Існування коливальних реакцій доводить можливість утворення в гомогенних хемічних системах стійких коливальних станів, дуже далеких від термодинамічної рівноважності в звичайному розумінні.

На початку п'ятдесятих років ХХ століття Б. Білоусов виявив, що при змішуванні водних розчинів бромнатової і лимонної кислот та солі церію в якості каталізатора починається періодична реакція, в процесі якої суміш стає то жовтою, то безколірною. Фізик О. Жаботинський обгрунтував механізм реакції теоретично.

Реакція Білоусова—Жаботинського вирізняється особливою простою реалізації. Тепер подібних реакцій відомо дуже багато. Ефектною є, наприклад, „українська” реакція окислення малонової кислоти надлишком перекису водню за присутності йодат-йонів та йонів марганцю, що правлять за каталізатор, а також крохмалю як індикатора кольору (рис. 6.7).

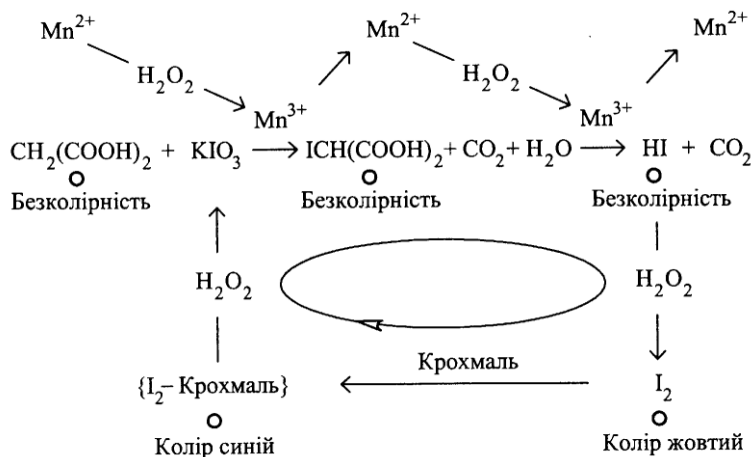
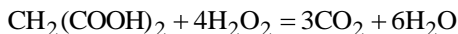


Рисунок 6.7 Схема процесу виникнення коливальної реакції.

На відміну від стехіометрії звичайної підсумкової реакції



стехіометрія коливальної реакції, схема якої в загальних рисах наведена на рис. 6.7, визначається такими цифрами (в моль на дм^3 розчину): окислювач — йодат калію KIO_3 — 0,067; окислювач — перекис водню H_2O_2 — 1,2; хлорна кислота HCl — 0,053 (її можна замінити на еквівалентну кількість сірчаної кислоти H_2SO_4); малінова кислота $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ — 0,05; сульфат марганцю MnSO_4 — 0,0067; вміст крохмалю — 0,01 %. Технологія проведення реакції передбачає підготовку трьох розчинів:

розчин 1 — 102,5 мл 30 %-го H_2O_2 , розбавлянням водою доводять до об'єму 250 мл;

розчин 2 — піпеткою відміряють 1,1 мл концентрованої H_2SO_4 (з густиною 1,84 г/см^3) і розчиняють в 10 мл води, далі розчин доводять водою до об'єму 50...60 мл і в ньому розчиняють 4,28 г KIO_3 (з помірним нагріванням розчину) і нарешті об'єм доводять до 100 мл;

розчин 3 — в невеликій кількості води готують розчин 0,08 г крохмалю (з нагріванням), розчиняють 3,9 г малінової кислоти і 0,85 г MnSO_4 , а потім доводять об'єм до 250 мл.

Розчини можуть зберігатися в темному місці цілими місяцями.

Готуючись до досліду, у велику хемічну склянку наливають 100 мл розчину 2, а в малі склянки — по 100 мл розчинів 1 і 3. Нарешті вміст малих склянок швидко виливають у велику склянку.

Безколірний спочатку розчин за 3—4 секунди набуває жовтого кольору, який швидко переходить у темно-синій, через декілька секунд колір зникає (розчин знову стає безколірним). Потім цикл повторюється знову і знову, поки повністю не окислиться вся малінова кислота. При зміні складу реактивів змінюється й період коливань.

Ця коливальна система була б неідеальною без каталізатора — йонів марганцю. Зміна ж кольору пов'язана з періодичними перетвореннями йодату: жовтий колір належить йоду, а синій — комплексу йод — крохмаль. Причому цей комплекс утворюється тільки тоді, коли концентрація йодат-йонів досягає 10^{-4} М (коли кажуть „1 М розчин”, то мають на увазі, що в 1 дм^3 розчину міститься 1 моль розчиненої речовини). Цим пояснюється різке виникнення і зникання синього кольору.

У сімдесятих роках ХХ століття з'явилися повідомлення про прояви коливальних ефектів також і в газофазових реакціях окислення оксиду вуглецю, пропану, ацетальдегіду... Якщо це дійсно так (у чому, однак, багато-хто сумнівається й досі), то всеосяжна простота поняття стійкої рівноваги виявиться безпідставним сподіванням у відношенні до переважної більшості енергоперетворювальних термодинамічних систем. Якщо ж термодинамічний аналіз не зачіпає основ хемічних перетворень речовин, то поняття стійкої рівноваги виявляється дійсно елементарним і конструктивним.

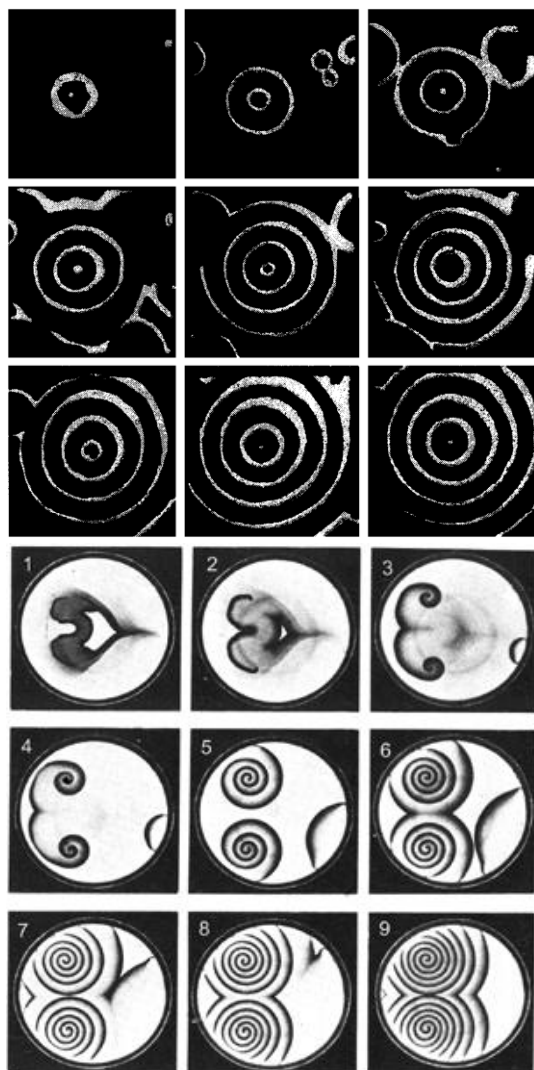


Рисунок 6.8 Приклади формування „кольорових хвиль” в хемічно активному середовищі малої товщини.

Можливі позірні ефекти від коливальних реакцій відображає рис. 6.8.

Згадані тут *хемічні системи* належать власне до класу *розосереджених збуджуваних (розосереджено активних) систем*: розчин, що містить суміш взаємно „небайдужих” речовин, наділений запасом вільної енергії, рівномірно розподіленої в просторі і здатної вивільнитися в будь-якій його точці за „сигналом” з сусідньої точки, де відповідно склався перебіг реакції. Активні середовища принципово відрізняються від пасивних, у яких власних запасів вільної енергії немає (енергія в пасивне середовище надходить лише ззовні).

Збуджуване звуковими хвилями в якій-небудь точці простору коливання повітря — типового пасивного середовища — поширюються у всі напрямки й обов'язково згасають. Згасання зумовлене хоча б тим, що надіслана в повітряне середовище енергія поширюється на все більший його об'єм, долаючи при цьому в'язкість повітря і перетворюючись в тепло.

Подібно згасає в електромагнетна енергія в коливальному контурі (електричному колі з індуктивністю). Але за допомогою простого автоматичного пристрою в контур можна постійно надсилати енергію ззовні, і тоді коливання будуть самопідтримуватися — контур стане автоколивальним.

Найпростіша модель процесу в активному середовищі — поширення вогню вздовж бікфордого шнура. Носієм розосередженої енергії (хемічної) тут є порохова начинка; тому поверхнєве горіння шнура стає напрямленим автохвильовим процесом. Згоряючи, одні частинки порошу пересилають частину енергії ще не запаленим частинкам, ті збуджуються і також вступають в реакцію. Процес завершиться тоді, коли вигорить весь порох. Але можна собі уявити, що з деяким належно малим запізненням вичерпаній запас розосередженої вздовж шнура енергії якось знову поновлюється. Тоді хвиля горіння, відбившись від одного кінця шнура, попрямує до іншого і навпаки. Можна також через певні проміжки часу запалювати шнур з одного і того самого його кінця зовнішнім запальним пристроєм, тоді хвиля бігтиме в одному і тому самому напрямі, „перескакуючи” час від часу на початок шнура. Нарешті, шнур можна згорнути в кільце і хвиля горіння бігтиме колом неперервно. В уяві ми, по суті, поєднали локальний і глобальний прояви автохвильового явища. Необхідність поновлювати енергетичну активність поверхні шнура (і періодичного запалювання одного з його кінців) є ознакою відкритості системи.

Серед найбільш відомих, але непростих, автоколивальних процесів — поширення нервового імпульсу в живому організмі. Автохвильовим процесом є скорочення серця завдяки дії серцевого м'яза, який власне і править за активне середовище. Автохвилі підтримують кровообіг, сприяють просуванню їжі шлунково-кишечним трактом, забезпечують діяльність головного мозку. Засобами теорії автохвильових процесів можна пояснити складну поведінку екологічних систем — зокрема періодичну масову появу шкідників чи поширення епідемій. Поширення тенденцій моди — також в багатьох відношеннях автохвильовий процес. Зрештою, процеси в активному середовищі — в хемічній чи фізичній активній системі, живій клітині чи організмі, популяції чи суспільстві — стали предметом вивчення для такої відносно нової науки про самоорганізаційні ефекти та явища, як *синергетика*.

Особливою властивістю хвиль в активних середовищах є не тільки стабільність параметрів коливального процесу (амплітуди коливання, швидкості хвилі...), а й те, що вони здатні утримувати на своєму балансі й джерело коливань, втягуючи його в автоматичний коливний режим роботи. По суті, автохвильові процеси — це особливий тип рівноважності.

Якщо точково запалити вкритий сухою травою степ, то його поверхнєво побіжить колова хвиля пожежі, залишаючи за собою випалену землю, тобто те, що горіти вже не може. Через деякий час виросте і зсохне нова трава.

Запалюючи її в тому самому місці, можна викликати нову вогняну хвилю. Так можна робити багато разів, спостерігаючи в „безмежному” степу, що є, по суті, активним середовищем, низку вогняних кілець, що виникають в одній і тій самій точці — провідному центрі цього активного середовища.

Хвилі світла (чи звуку), наприклад, перетинаючись в пасивному середовищі, енергетично не нівелюють одна одну; вони лише інтерферують — послаблюються чи відповідно посилюються. Натомість автохвилі при зустрічі обов'язково гасять одна одну. Так, щоб загасити пожежу в степу, достатньо послати „зустрічний вал” вогню: належно спрямована зустрічна хвиля вогню обов'язково загасить первісну пожежу. Основний вал вогню часто спрямований туди, куди дме вітер, а отже, зустрічний вал доведеться скеровувати проти вітру! І це можливо: нагріваючись над морем вогню, повітря стає легшим і витісняється угору холоднішим повітрям, що надходить з оточення, де пожежа ще не бушує, або вже вщухла; тож попереду валу вогню виникає тяга назустріч йому; тому започатковувати зустрічний вал вогню необхідно лише тоді, коли вогонь наблизиться на прийнятну віддаль. Таким чином, якщо в активному середовищі виникають кілька провідних центрів, то вони конкурують між собою, і переможе більш високочастотний центр.

Концентричні колові хвилі виникають лише в однорідному активному середовищі. Коли ж на шляху хвилі виникає неоднорідність, то її фронт ніби переривається і через це з'являється спіральна хвиля (джерело такої хвилі називають ревербератором). Зокрема, якщо на шляху фронту суцільного фронту вогню в степу поставити вогнетривку перешкоду, а через деякий час її забрати, то частина фронту хвилі забіжить вперед і далі почне поширюватися вперед і вбік, аж поки не закрутиться.

Ревербератори, виявляється, ведуть себе подібно до провідних центрів: вони взаємодіють як непримиримі конкуренти. Ревербераторами, джерелами нових хвиль можуть ставати розриви фронтів, які виникають при зіткненні первісних автохвиль. Отже активне середовище з багатьма неоднорідностями лавинно множить автохвилі, і вони хаотично захоплюють весь його простір — виникає картина турбулентності. В степу, наприклад, через відхилення його поверхні від ідеальної площини вогонь може непередбачувано кидатись у різні боки. Пожежа в такому степу вельми небезпечна, оскільки завбачити напрям втечі від вогню надзвичайно важко або й неможливо.

Цікавим є поняття *активного* чи збуджуваного *середовища* — середовища, в якому міститься певний запас прихованої до часу енергії. Збуджуване середовище є пасивним, доки зовнішнє збурення (збудження) не перевищить певної межі, а далі воно набуває якості активного, доки не буде вичерпано первісний запас енергії. За таке середовище може правити, наприклад, пальне — звичайна плинність, пасивна рідина, але поти, поки її не підпалили. Зрештою, з вичерпуванням енергії збуджуване середовище може поновлювати її запаси, і започаткований в системі процес не згасатиме. В таких середовищах-системах також виникають динамічні впорядкованості; вони також описуються нелінійними диференціальними рівняннями і за означенням належать до відкритих.

Поняття відкритої системи корисне й при вивченні ще складніших явищ та процесів — таких, як біологічні чи соціальні. В широкому сенсі відкритість — це необхідна умова уникання застою, виродження, вмирання будь-якої системи. Далеко від стану рівноваги, в якому панує універсальність і повторюваність, на перший план виходять унікальне і неповторне.

6.5 Динамічна рівновага

Широке коло явищ (в рамках, наприклад, класичної та квантової механіки, електродинаміки тощо) довгий час успішно досліджувалось засобами досконало опрацьованої теорії лінійних диференціальних рівнянь — без бачення різниці між малими та великими впливами, збуреннями. Досягнуті успіхи (перш за все Лапласом в небесній механіці) спонукали навіть таке всеосяжне узагальнення (філософію лапласівського детермінізму): зібравши інформацію про структуру і елементи Всесвіту, про початкові положення та швидкості цих елементів і, нарешті, про сили, що діють між ними, а далі, укладаючи і розв'язуючи відповідну систему диференціальних рівнянь, можна вичерпно з'ясувати все про майбутнє світобудови.

Принагідно зазначмо: із структури рівнянь класичної динаміки випливає, що при оберненні швидкостей v всіх точок системи (перетворенні $v \rightarrow -v$) система поверне назад — почне розвиватися в часі назад через всі ті стани, в яких вона вже побувала раніше; отже обертання $v \rightarrow -v$ швидкостей еквівалентне обертанню $t \rightarrow -t$ часу.

Час, мабуть, чи найсуперечливіша категорія фізики. В класичній механіці, зокрема, напрям часу принципово жодної ролі не відіграє. В ній ні для добору, ні для незворотної зміни місця немає. Але й квантова механіка, незважаючи на те, що в ній імовірність як така береться до уваги, що йдеться в ній не про детерміновані траєкторії, а про хвильові функції, все ж спирається на той самий фундамент — на зворотність і детермінізм.

Легкий светр (чи одяг з легкої пружної тканини), покладений на спинку стільця, через деякий доволі тривалий час може опинитися на долівці без жодних зовнішніх причин. Система окремих ниток не зобов'язана перебувати в стані рівноваги, коли светр загалом, як здається, знаходиться власне в такому стані. Внутрішня нерівноважність призводить до малих взаємних переміщень ниток, а потім і цілих складок куска „м'якої речовини” так, що загальний центр його мас зміщується на величину, достатню для руйнування рівноваги. Це приклад очевидно механічного явища, але непідвладного класичній механіці.

Першим кількісним описом явища, непідвладного класичній механіці, був закон Фур'є поширення теплоти. Вчення про перетворення енергії у поєднанні з теорією теплових машин стали по суті осередком зародження першої „некласичної” науки — термодинаміки. Непересічним її внеском у розуміння світобудови є другий її закон, який у певному сенсі наполягає на існуванні напрямку часу. В рамках термодинаміки обов'язково розрізняються два типи процесів: оборотні, незалежні від напрямку часу, і необоротні, принципово від нього залежні.

Але треба мати на увазі й інше... Якщо деякий хемічний процес відповідно до законів термодинаміки неможливий, то жодними хитруваннями його здійснити не вдасться. Але якщо хемічна термодинаміка дає „згоду” на певне перетворення, то воно обов’язково відбудеться — хай навіть настільки повільно, що нічого помітити не вдасться продовж багатолітніх спостережень. В такому разі можна говорити, що для термодинаміки значення терміну (тривалості, але не напрям часу) жодної ролі не відіграє: вона раче зорієнтована на розпізнавання рівноважних кінцевих станів систем, коли будь-які зміни далі припиняються. Яким власне буде цей кінцевий стан залежить від тільки від властивостей реагентів та умов, в яких вони перебуватимуть; змінюючи умови, можна змінити й кінцевий рівноважний результат хемічного процесу.

З іншого боку, для кожної людини час — це особлива реальність, реальність, у якій світ змінюється власне реально, швидко і незворотно. Незворотність — внутрішньо притаманна, глибинна властивість нашого світу — не єдина, але важливіша, мабуть, ніж добір за випадковими ознаками. Вона є причиною, як би кому це не здавалося прикрим, того, що можливість забачити майбутнє є вельми обмеженою (на противагу детермінізму). Натомість закон зростання ентропії оголошує немислимі явища — наприклад, зворотний перебіг подій, які вже відбулися — лише малоймовірними, але не неймовірними.

Всюди існує певний поріг, переступаючи який доведеться пізнати вже не кількісні, а якісні зміни: штивний стержень раптом за надмірних навантажень або набирає властивостей гнучкої пружини, або ламається; від надмірного тертя дві поверхні або злипаються, або виникає самозаймання... А отже в дійсності завжди існує межа лінійності, і загалом, „у великому” всі системи — нелінійні. Зокрема, ті системи, які класична термодинаміка досліджувала в околі стану рівноваги і які за цих умов поводити себе цілком лінійно, раптом, при виникненні потоків енергії-речовини ззовні-назовні, ставали нелінійними і виявляли несподівані властивості, непідвладні їй (класичній термодинаміці).

За хороший приклад може правити явище формування *чарунок Бенара*, рис. 6.9. Первісно пасивне середовище, що знаходиться у сталому полі тяжіння, наприклад, розлита на горизонтальній сковороді олія, у разі сильного нагрівання стає схильним до формування макроструктури — множини шестигутих циркуляційних чарунок, рис. 6.9, *а*. Тут за належно інтенсивного нагрівання рідинного середовища, коли достатньо великим є значення „оберненого” градієнта $(T_1 - T_2)/(T_1 + T_2)$ (T_1 та T_2 — температури нижнього та верхнього шарів середовища, $T_1 > T_2$), стан спокою стає нестійким і на допомогу звичайному теплопересиланню приходить конвекційний механізм пересилання енергії. Світлина (М. G. Velarde, М. Yuste, J. Salan, рис. 6.9, *б*) відображає збільшену приблизно у 10 разів конвекційну гексагональну структуру, що виникає в шарі силіконової оливи товщиною 1 мм при рівномірному нагріванні здолу; згори шар оливи межує з повітрям. Світло, відбиване дрібними пластівцями алюмінієвого порошку, засвідчує підймання рідини догори в центрі кожної чарунки та її опускання на периферії, рис. 6.9, *в* (час експозиції становить 10 с, а час руху рідини від центру чарунки до її краю — 2 с).

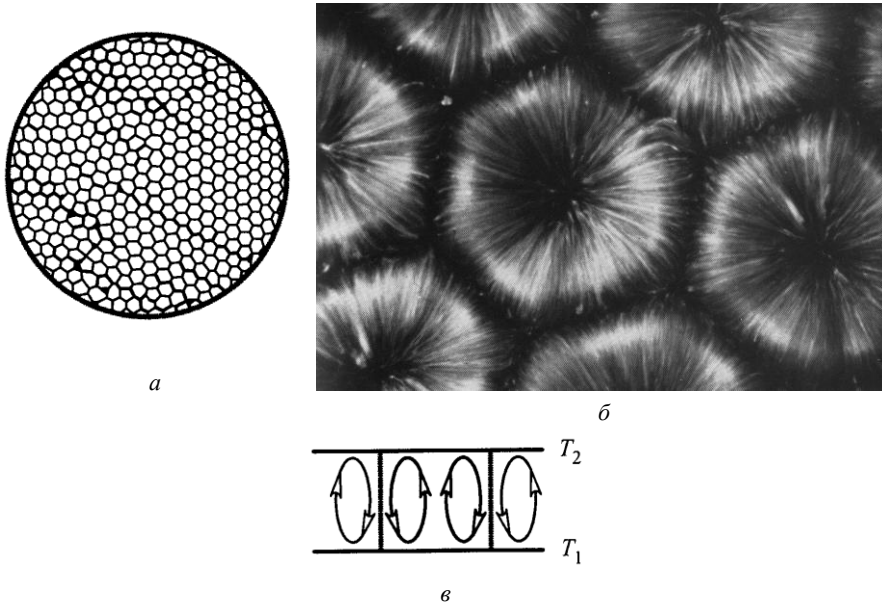


Рисунок 6.9 Просторова структура конвекційних чарунок
(*a* — вигляд згори, *б* — *в* — переріз; середовище нагрівають здолу).

Зазначмо, що конвекційний рух середовища є організованішим за макроскопічний рух у стані звичайного спокою, а тому кажуть, що нерівноважність в даному разі є джерелом порядку. Щоб підтримувати прояв організованості (динамічного порядку), доводиться підтримувати у рідинному середовищі нерівноважний стан, надсилаючи у нього енергію з надлишком.

Виявляється, що відкрита система (2.5) прямує до стану, в якому x і y не схильні змінюватися в часі. Цей стан (режим функціонування) називають *станом рухомої рівноваги* чи стаціонарним. Він зовсім не рівноцінний стану термодинамічної рівноваги, який можна ототожнити зі станом теплової „смерті” системи; навпаки, він є станом особливої активності системи і знаходиться далеко від дійсного стану рівноваги.

Подібні системи можуть мати декілька стаціонарних станів (загальна їх кількість завжди непарна). Зокрема, система (2.5) має три такі стани. І якщо який-небудь стаціонарний стан, в якому система перебуває в дану мить, під впливом зовнішніх чинників стає нестійким, то самовільно зміняться температура і концентрації речовин так, що система майже миттєво знайде новий стаціонарний стан. За певних обставин зміна станів може набути ознак періодичного процесу і тоді виникнуть незгасні коливання концентрацій і температури (приклад — коливальні реакції, про які вже йшлося). Такого типу незгасні коливання в загальному називають автоколиваннями.

Шлях, траєкторію у напрямі до стану стаціонарної рівноваги називають *аттрактором* (англ. to attract — притягувати, привертати, полонити). За певних обставин кожна така траєкторія стає нестійкою і тоді через різноманітні

флуктуації система непередбачуваним чином перескакуватиме з траєкторії на траєкторію, прямуючи до невідомо якого стану стаціонарної рівноваги чи одразу до всіх. В такому разі говорять про „дивний аттрактор”. Відкриті системи, які описуються трьома і більше диференціальними рівняннями, можуть мати властивість функціонувати якраз в режимі „дивного аттрактора”. Посилення нестійкості веде до повної хаотичності поведінки системи; система цілковито „забуває” свій первісний стан — якраз всупереч лапласівському детермінізму.

Приклад прояву цілковитої нестійкості — дивний „аттрактор Лоренця”. Він відповідає автономній динамічній системі якраз третього порядку

$$\frac{dx}{dt} = \sigma(y - x), \quad \frac{dy}{dt} = \rho x - y - xz, \quad \frac{dz}{dt} = xy - \beta z,$$

траєкторія якої цілком хаотична і повністю заповнює деякий простір рис. 6.10; два навіть дуже близькі початкові стани породжують надзвичайно різні рухи, ніби вони спровоковані випадковими незалежними одна від одної причинами. Зазначмо, нелінійність тут зумовлена лише примітивними членами xz та xy в другому та третьому рівняннях.

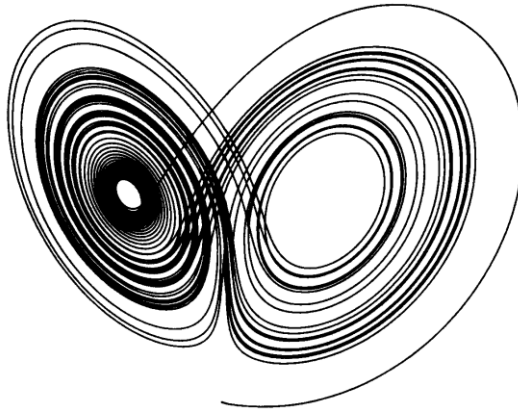


Рисунок 6.10 Проекція на площину траєкторії динамічної системи Лоренця.

Варто наголосити, що якщо фазовий простір є двовимірним, то траєкторії автономних систем не можуть бути хаотичними (оскільки не можуть перетинатися лінії „потоків”).

Елементарним прикладом динамічної моделі, що виявляє ознаки хаотичної поведінки, вважають так зване *рівняння зміни популяції*

$$x_{n+1} = f(x_n) \equiv \lambda x_n (1 - x_n)$$

(різницеве першого порядку), в якому лінійний член λx_n покликаний відобразити природну тенденцію народжуваності, а нелінійний член $-\lambda x_n^2$ — пригнічувальний вплив обмеженості енергетичних чи харчових ресурсів.

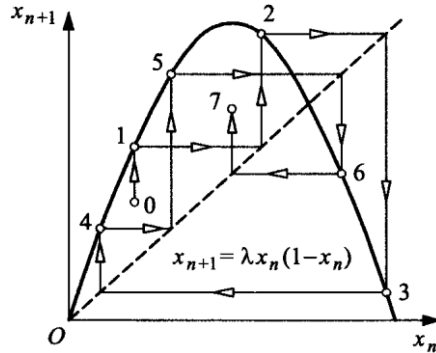


Рисунок 6.11 Графічне розв'язування різницевого рівняння.

При $\lambda > 1$ існують дві точки рівноваги (точки перетину параболи і прямої, рис. 6.11); вони, звісно, задовольняють рівність $x = \lambda x(1 - x)$. При $1 < \lambda < 3$ з двох точок рівноваги $x = 0$, $x = (\lambda - 1)/\lambda$ перша (початок координат) стійка, а друга нестійка. Якщо в точці рівноваги $|f'| > 1$, то рівновага є нестійкою. Наприклад, при $\lambda = 3$ обидві точки рівноваги стають нестійкими; зате стійкою залишається двоперіодна „орбіта” ітерацій процесу розв'язування різницевого рівняння (періодом в даному разі вважається ціле число p , при якому x_{n+p} збігається з x_n). При подальшому збільшенні λ орбіта стає нестійкою і виникає цикл з періодом 4, який згодом біфуркаційно змінюється на цикл з періодом 8... Процес подвоєння періоду триватиме доти, поки λ не досягне значення $\lambda_\infty = 3,56994\dots$ Власне, рис. 6.11 ілюструє вже хаотичну орбіту 01234567... ітерацій. Однією з найцікавіших властивостей наведеного різницевого рівняння є те, що послідовність $\{\lambda_m\}$ значень параметра λ , при яких відбувається подвоєння періоду траєкторії, задовольняє співвідношення

$$\lim_{m \rightarrow \infty} \frac{\lambda_{m+1} - \lambda_m}{\lambda_m - \lambda_{m-1}} = \frac{1}{\delta}.$$

($\delta = 4,6692\dots$ — число Фейгенбаума).

Ще один приклад — система Енона

$$x_{n+1} = 1 - \alpha x_n^2 + y_n, \quad y_{n+1} = \beta x_n.$$

При $\beta = 0$ вона зводиться до попередньої одновимірної системи.

7

ТЕРМОДИНАМІЧНІ СИСТЕМИ

7.1 Основні поняття термодинаміки рівноважних процесів

Термодинаміка — наука, що вивчає процеси в природі під кутом зору обміну енергією та її перетворення. Сама по собі вона не дає жодних відомостей про будову речовин, їх мікроструктуру (як, скажімо, статистична фізика). В основу класичної термодинаміки покладено три експериментальні закони та рівняння стану: перший закон (перше начало) — закон збереження і перетворення енергії; другий закон вказує напрямок перебігу процесів в природі; третій закон стверджує, що абсолютний нуль температури недосяжний. Власне наявність цих законів дозволяє отримувати корисну інформацію про навколишні явища, не вдаючись до відомостей про мікроструктуру речовин.

Частину природи (Всесвіту), яку вирізняють для дослідження, називають *системою*. Все решта — оточення або довкілля. Об'єктами вивчення термодинаміки є різноманітні *термодинамічні системи*, кожна з яких представляє собою сукупність тіл (елементів), що обмінюються між собою (а часом і з довкіллям) енергією та речовиною. Те, що відділяє систему від довкілля, називають *контрольною поверхнею, оболонкою, границею системи*. *Термодинамічна система* називається *гомогенною*, якщо між її елементами нема фізичної поверхні поділу. Розрізняють також відкриті системи, що обмінюються з довкіллям речовиною, і закриті (замкнуті) — без такого обміну. В свою чергу, серед замкнутих систем вирізняють: ізольовані, на які довкілля вплинути не може; *системи, виділені адіабатно*, на які довкілля може впливати, але тільки шляхом виконання роботи над ними; *системи, виділені діатермічно*, границі яких роблять неможливим виконання роботи самими системами або над ними і в той самий час не є адіабатними.

Надзвичайно важливу роль в термодинаміці відіграє поняття *найпростішої термодинамічної системи* — ідеального газу в жорсткій оболонці, частини якої можуть переміщатися. Зазвичай цю систему представляють як вельми розріджений газ, що знаходиться в циліндрі за поршнем (рис. 7.1: p_0 — тиск в довкіллі, P — сила на поршні). При цьому не розглядається рух системи як цілого і не береться до уваги потенціальна енергія системи в зовнішніх силових полях. Зокрема, при переміщенні поршня на відстань dX центр мас газу переміщується з точки C в точку C' на відстань X_C , але цей ефект до уваги цілком не береться.

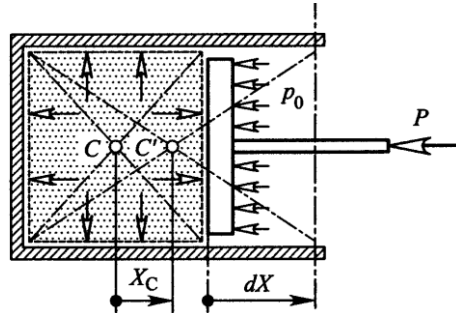


Рисунок 7.1 Схема найпростішої термодинамічної системи.

Стан системи кількісно оцінюють за допомогою параметрів (вимірників, ідентифікаторів) стану, серед яких вирізняють інтенсивні (тобто такі, які можна виміряти локально) та екстенсивні (такі, виміряти які можна для системи в цілому).

Згадаймо, стан ідеального газу характеризується такими параметрами: тиском p , об'ємом V , температурою T , масою m і молярною масою μ . Взаємозв'язок між цими параметрами математично відображає *рівняння газоваго стану* — *рівняння Клапейрона* —

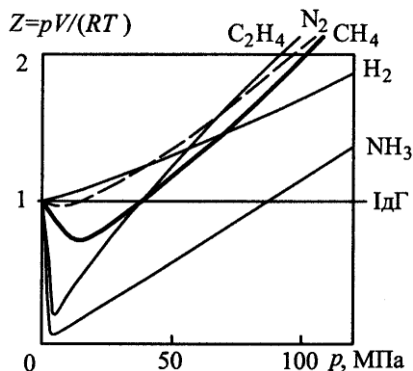
$$pV = \frac{m}{\mu} RT = nRT, \quad (7.1)$$

де R — універсальна газова стала, $\frac{m}{\mu} = n$ — кількість молів газу.

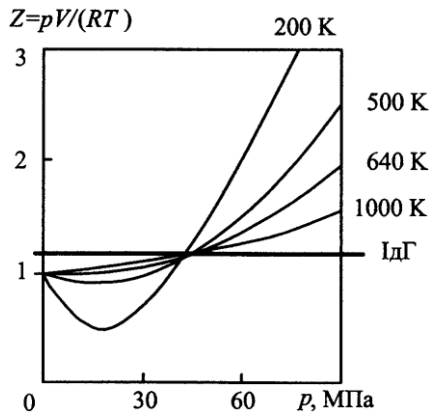
Для одного моля цього ідеального газу величина $Z = pV/(RT)$ — *коефіцієнт стискуваності* — завжди дорівнює одиниці (рис. 7.2 і 7.3, прямі ІдГ). Для реальних ж газів коефіцієнт стискуваності помітно відрізняється від одиниці. Менші за одиницю значення Z при малих значеннях тиску p (див. рис. 7.2) зумовлені ефектом взаємного притягання молекул; більші ж за одиницю значення Z при великих значеннях p пояснюються відштовхуванням молекул на близьких віддалях, коли молекули зосереджуються в об'ємі простору, співрозмірному з їх власним загальним об'ємом. На величині Z суттєво позначається і температура (див. рис. 7.3). Тільки при належно високих температурах за термодинамічними властивостями реальний газ починає нагадувати ідеальний.

Рівняння (7.1) справді стосується деякого виняткового, абстрактного газу. Уявімо собі газ як систему абсолютно пружних твердих кульок настільки малих за розмірами, що їх загальний об'єм є зникаюче малим у порівнянні з об'ємом, який їм надано для руху; при цьому між кульками не діють жодні притягальні чи відштовхувальні сили, а рухаються вони виключно хаотично, ударно стикаючись одна з одною та з обмежувальними стінками. Якщо до цієї системи застосувати елементарну класичну механіку, то можна отримати

власне рівняння (7.1). В даному разі тиск, який сприймають обмежувальні стінки, — це середнє значення ударного імпульсу, що передається через зіткнення кульками одиниці площі цих стінок за одиницю часу (див. 5.6). Температура ж — це середня кінетична енергія \bar{E}_n поступального руху молекули газу. Так абстраговано газ розглядається в так званій кінетичній теорії, статистичній механіці.



Рисуюнок 7.2 Залежність коефіцієнта стискуваності ідеального газу ІдГ, амонію NH_3 , водню H_2 , метану CH_4 , азоту N_2 , C_2H_2 від тиску за сталої температури $T = 273 \text{ K}$.



Рисуюнок 7.3 Вплив тиску і температури на стискуваність одного моля метану CH_4 .

За модель ідеального газу може правити навіть одна кулька-атом маси m , що рухається вздовж прямої між нерухомою стінкою St і кулею-поршнем маси $M \gg m$ (рис. 7.4). Стінка, кулька-атом, куля-поршень є абсолютно пружними. До того ж маси m і $M \gg m$ — точкові (не мають розмірів) і їх розташування можна задати відповідно координатами x_1 і x_2 на вісі Ox .

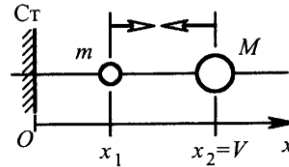


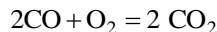
Рисунок 7.4 Кулька-атом як модель газу.

Вводячи похідні координати $y_1 = \sqrt{mx_1}$ і $y_2 = \sqrt{Mx_2}$, одночасний рух мас m і M можна зобразити як рух точки $A(y_1, y_2)$ на координатній площині Oy_1y_2 . Виявляється, що якщо маси взаємодіють з дотриманням законів збереження імпульсу і енергії, то точка $A(y_1, y_2)$ рухається всередині деякого кута площини Oy_1y_2 , „взаємодіючи” з променями кута за законом більярда (кут падіння дорівнює куту відбивання). Для такої моделі чинні аналоги рівняння стану $pV = RT$ та адіабатного процесу $pV^k = \text{const}$, в якому, до речі, $k = 3$. При цьому за об’єм V править координата x_2 (віддаль кулі-поршня від нерухомої стінки), а за p — середнє в часі значення імпульсу, яким обмінюються маси m і M при зіткненнях.

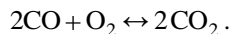
Кажуть, що система знаходиться в *термодинамічній рівновазі* (в стані термодинамічної рівноваги), якщо кожен з термодинамічних параметрів набуває одного і того самого значення в кожній точці системи. Наприклад, газ, залишений напризволяще, завжди розосереджується рівномірно по всьому наданому йому об’ємі так, що тиск усюди стає однаковим. Такий стан газу і системи відповідає власне рівноважному. Якщо хоча б один з параметрів почне змінюватися від точки до точки, то стан системи стане нерівноважним, а це означає, що в системі перебігають якісь процеси: дифузія, теплопересилання тощо. В рівноважному стані система може знаходитися як завгодно довго, якщо, звичайно, не змінюються зовнішні умови.

Рівноважність зовсім не еквівалентна статичності. Звернімося, наприклад, до хемічних перетворень (за Р. Хейвудом).

Рівнянню хемічної реакції



можна надати більш інформативний вигляд

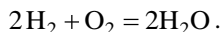


Другий „динамічний” запис реакції на противагу першому „статичному” відбиває факт існування неперервної динамічної двосторонньої хемічної активності (за будь-яких значень температури і тиску): з одного боку, окис вуглецю взаємодіє з киснем, завдяки чому утворюється вуглекислий газ, а з другого, вуглекислий газ розкладається з утворенням окису вуглецю і кисню. Стан термодинамічної рівноваги настає в ту мить, коли швидкість процесу сполучення окису вуглецю з киснем з утворенням вуглекислого газу точно

дорівнює швидкості розкладання вуглекислого газу на окис вуглецю та кисень. При цьому всі три хемічні компоненти будуть присутні у вигляді рівноважної суміші, навіть якщо частка одного з них в такій суміші цілком мізерна (наприклад, з суміші CO і O_2 при атмосферних умовах отримується незначна кількість CO_2). За високих температур точка рівноваги двостороннього процесу суттєво зсувається зі зміною температури і, в значно меншій мірі, зі зміною тиску. Таким чином, стан стійкої рівноваги за даних температури і тиску є станом динамічної рівноваги.

Варто розрізняти також поняття мета(квазі)стабільності (грецьке $\mu\epsilon\tau\alpha$... — префікс, що означає проміжне становище; італійське *meta* — половина; латиське *quasi* — ніби, майже, немовби — в складних словах означає „немовби”, „позірний”, „несправжній”).

Добре відомо, що ізольована від зовнішніх впливів суміш двох об'ємних частин водню H_2 і одної частини кисню O_2 за атмосферних умов зберігає свій склад незмінним (залишається сама собою) надзвичайно довго. Але достатньо лише слабкої зовнішньої дії у формі, наприклад, електричного розряду малої потужності, щоб в системі відбулось загоряння, в результаті якого весь водень і весь кисень сполучаються з утворенням води:



Електричний розряд в даному разі відіграє роль каталізатора. Поверхня платинової чорноти також може правити за каталізатор, що ініціює деякі хемічні реакції з початкового метастабільного стану, при цьому каталізатор залишається незмінним в процесі реакції. Суміш водню й кисню в дійсності перетворюються в воду й без жодної іскри. Але швидкість такої реакції дуже мала (для повного перетворення суміші водню й кисню в воду за відсутності іскри необхідний час, який можливо перевищує 10^{100} років). Реакція стає непомітною, через що стан рівноваги в суміші доречно трактувати як метастабільний.

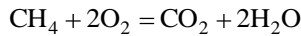
Власне для рівноважних станів вірною є формула (7.1). Вона залишається вірною і для суміші ідеальних газів. При цьому, однак, повинна дотримуватися додаткова умова рівноважності — об'ємна однорідність суміші. Тиск в суміші газів, що містяться в деякому об'ємі, в даному разі визначається як сума парціальних тисків (*закон Дальтона*; парціальним називають тиск, який виник би при заповненні всього об'єму тільки одним різновидом газу).

Розбіжність між реальним і ідеальним не береться до уваги в переважній більшості випадків, коли густина термодинамічного тіла є не надмірно велика, а температура не занадто висока і не занадто низька у порівнянні з нормальною. Це стосується навіть багатоатомних реальних газів. Рівняння стану ідеального газу застосовне також і до деяких очевидно нерівноважних термодинамічних систем — таких, скажімо, як земна атмосфера, в межах якої і тиск, і температура, і хемічний склад помітно просторово змінюються (перш за все зі зміною висоти над рівнем моря). Воно ж використовується для описування поведінки пари, навіть насиченої. Але кожного разу існує необхідність усвідомлювати межі ідеального тлумачення реального. Наприклад, тиск в насиченій парі, яка такою лишається продовж всього процесу, що розглядається,

визначається лише температурою, причому для різних рідин за однакових температур значення цього тиску можуть вельми суттєво відрізнятись. Не зважаючи на це, за допомогою рівняння стану ідеального газу можна достатньо точно знайти, зокрема, масу пари в заданому об'ємі за відомих значень тиску і температури.

► **Приклад 1** Вибухова комора заповнена сумішшю метану і кисню за кімнатної температури і тиску $p_0 = 760$ мм рт. ст. Суміш така, що парціальні тиски метану і кисню однакові. Продукти вибуху в коморі охолоджено до первісної температури, за якої тиск насичених парів води $p_{\text{нс}} = 17$ мм рт. ст. Необхідно знайти тиск, який усталився всередині комори.

— З підсумкового рівняння реакції



впливає, що кожен моль метану сполучається з двома молями кисню, а результатом реакції є один моль вуглекислого газу та два молі води.

Відповідно до рівняння газового стану (7.1) тиск газу пропорційний кількості молів газу. Перед вибухом парціальні тиски метану і кисню були однаковими (і становили $\frac{p_0}{2}$). Це означає в першу чергу те, що в коморі первісно знаходилися однакові кількості молів цих газів, а також, те, що весь кисень прореагував з метаном і недоторканого метану залишилася ще половина від первісної його кількості.

Отже після вибуху в коморі знаходяться метан, вуглекислий газ і вода. Тиск у ній дорівнює сумі парціальних тисків метану, вуглекислого газу і водяної пари:

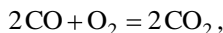
$$p = p_{\text{CH}_4} + p_{\text{CO}_2} + p_{\text{H}_2\text{O}\uparrow}$$

Після охолодження суміші парціальний тиск метану становитиме $\frac{p_0}{4}$ — половину від його первісного значення. Кількість молів вуглекислого газу в коморі є такою самою як кількість метану, що вступив в реакцію, а отже і метану, що залишився недоторканим. А тому парціальний тиск метану після вибуху суміші становить також $\frac{p_0}{4}$. Оскільки кількість молів води вдвічі більша за кількість молів метану, що залишився недоторканим, то слід було б вважати, що парціальний тиск води набирає значення $\frac{p_0}{2} = 380$ мм рт. ст. Але ж ця величина перевищує тиск насичених парів води $p_{\text{нс}} = 17$ мм рт. ст. Отже доведеться взяти до уваги, що частина води перебуває у газовому стані, а частина (причому більша) — в рідкому. Тож за парціальний тиск води в коморі після вибуху необхідно взяти тиск насичених парів води $p_{\text{нс}} = 17$ мм рт. ст.

Конденсація води веде до зменшення частини об'єму комори, котру займають гази. Але об'єм рідкої води значно менший за об'єм пари, що дозволяє знехтувати цією обставиною. Таким чином тиск в коморі після вибуху і охолодження суміші можна знайти за формулою

$$p = p_{\text{CH}_4} + p_{\text{CO}_2} + p_{\text{H}_2\text{O}\uparrow} = \frac{p_0}{4} + \frac{p_0}{4} + p_{\text{ns}} = 397 \text{ мм рт. ст.} \blacktriangleleft$$

У разі реакції



як вже відзначалось, сполуки CO , O_2 , CO_2 співіснують у вигляді стійкої (динамічно) рівноважної суміші, склад якої залежить від температури. Якщо взяти 1 моль CO_2 за атмосферних температури і тиску та нагріти його при сталому тиску до температури 3000 К, то виявиться, що частина CO_2 дисоціювала. Стійка рівноважна суміш при цій температурі буде містити 0,56 моля CO_2 , 0,44 моля CO і 0,22 моля O_2 . Якщо потім суміш повільно охолодити до початкової температури, то практично весь CO і весь O_2 з'єднаються з утворенням CO_2 . Якщо ж рівноважну при 3000 К суміш охолодити дуже швидко, то рекомбінація CO з O_2 може вже не встигнути здійснитись до встановлення атмосферної температури. При цій температурі швидкість реакції настільки мала, що суміш залишиться практично “замороженою” при складі, який був стійким рівноважним при 3000 К. Для складу стійкої рівноважної суміші при кімнатній температурі характерна наявність лиш мізерних слідів CO і O_2 . Таким чином, в результаті швидкого охолодження суміші ми отримуємо стан “замороженої рівноваги”. В аналогічному стані знаходилась розглянута раніше киснево-воднева суміш до миті виникнення спалаху.

Якщо пара, яка знаходиться теоретично в точці конденсації (за температури насичення при заданому тиску), швидко розширюється внаслідок зменшення тиску, зменшуючи тим самим свою температуру, то конденсація може настати не одразу після початку зниження тиску, як слід було сподіватись, а лише після того, як тиск знизиться достатньо суттєво. На протязі цього проміжку часу пара знаходиться в метастабільному пересиченому стані, що є відхиленням від стану стійкої рівноваги. З плином часу метастабільність сама по собі зникне. Вона може бути також усунена при введенні достатньої кількості центрів конденсації (наприклад, порошку чи електрично заряджених частинок), які слугують необхідним “каталітичним” стимулом. Подібно низькотемпературний водень, тиск якого в “бульбашковій” коморі раптово знижується, залишається перегрітою рідиною за температури, що перевищує температуру кипіння для даного тиску, поки проходження через комору зарядженої частинки не призведе до утворення ядер локального пароутворення (в цьому випадку виникають видимі бульбашки навколо частинки).

Ще один приклад переохолодженої рідини — автомобільне скло (яке сприймається як тверде тіло). При ударі маленького камінця по вітровому склу автомобіля, на всій його площі виникає мережа тріщин (як наслідок “каталітичного впливу” — удару по мізерній частинці поверхні скла).

Переконатись в метастабільності можна двома способами: або надзвичайно довго вичікувати, або ж знайти необхідний “каталітичний” (зникаюче малий провокативний) вплив, що руйнує метастабільність.

Вже сам факт існування метастабільності засвідчує, що розпізнавання рівноважних станів системи не слід відносити до простих, рутинних операцій. Деякі інтелектуальні зусилля потрібні навіть в доволі прозорому прикладі, наведеному на рис. 7.5. З першого погляду ситуація, зображена на рис. 7.5, *a*, відповідає стану стійкої рівноваги. Але не слід забувати про її динамічність (вважається, що вплив принади є постійним і незгасальним). Переростання ситуації з рис. 7.5, *a* в ситуацію з рис. 7.5, *б* є вельми імовірним, але не обов’язковим. Натомість обернена зміна ситуацій з тими самими „учасниками” (живими істотами, приманкою, посудиною, гравітаційним чинником) цілком не можлива — навіть, якщо не вимагати, щоб приманка „повернулася” на попереднє місце. Тут явно не простежується також і каталітичний чинник (сама лише приманка не є „каталізатором”, хоча як тільки-но до неї доберуться, зміна ситуацій відбудеться практично миттєво).

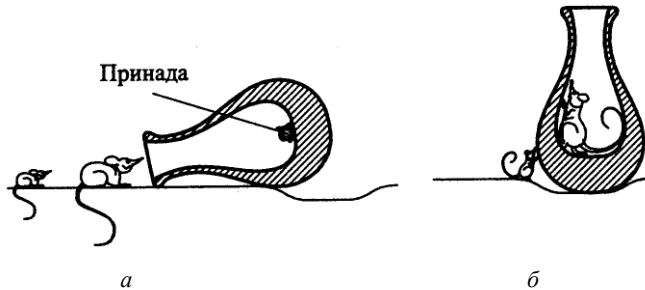


Рисунок 7.5 До поняття про стійку рівновагу.

Кажуть, що система знаходиться в стані стійкої рівноваги, якщо в ній неможливі кінцеві зміни доти, поки вона не почне взаємодіяти з довкіллям, в результаті чого довкілля зміниться кінцевим чином. Звідси випливає, що якщо ізольована система перейшла в стійкий стан, то доти, поки вона залишатиметься ізольованою, кінцеві відхилення її від цього стану не можливі.

Конкретний досвід переконує в тому, що системи повсюдно і повсякчасно прямують до стійких станів. Навіть стикання з метастабільністю не заважає припустити, що Природа підпорядкована закону прямування до стійкої рівноваги. А закон — це те, що доведенню не підлягає, що можна прийняти лише на віру (покладаючись, зрозуміло, на досвід; а досвід є лише підставою для сподівань чи віри, бо скільки б позитивних фактів не довелося накопичити, все-дно не буде впевненості в тому, що в майбутньому не знайдеться якийсь заперечний факт).

Закон стійкої рівноваги можна сформулювати так (Д. Хацопулос, Д. Кінан, Р. Хейвуд): із заданого початкового допустимого стану зв'язана система може переходити в якийсь один і тільки один стійкий стан, якщо в системі перебігають лише такі процеси, які не залишають жодних змін у довкіллі. Допустимим називається потенційно (будь-яким способом) досяжний системою стан, а зв'язаною — система, на яку накладені в'язі, що не змінюються з перебігом процесу. Зрозуміло, якщо заданий початковий допустимий стан є стійким, то він і є тим єдиним досяжним станом, в якому ізольована від довкілля система повинна надалі перебувати.

В класичній термодинаміці пересічно оперують поняттям оборотного процесу як послідовності рівноважних стійких станів. З одного боку, оборотність усуває дисипативність як таку. Але з другого боку, закон стійкої рівноваги передбачає, власне навпаки, існування дисипативних ефектів повсюдно і завжди, бо інакше неможливо було б дійти до стійкої рівноваги (лише явище згасання змін спричиняє рух до рівноваги).

Якщо в системі деякий процес перебігає з якоюсь конкретною швидкістю, то з цього беззастережно випливає наявність деякого відхилення системи від стану істинної стійкої рівноваги. Теоретичні ж розрахунки повинні бути пов'язані зі стійкими станами, хоча б через те, що власне для таких станів існують змістовні термодинамічні дані. З цієї причини стає доречним постулювати деякі гіпотетичні *квазістатичні процеси*, в яких система проходить через неперервну послідовність (низку) квазістатичних стійких станів. При цьому вважають, що процес перебігає зникаюче повільно. Наприклад, щоб розташований в циліндрі газ брав участь в деякому квазістатичному процесі, тиск в циліндрі повинен відрізнятися від тиску ззовні (питомого зусилля на поршні) на нескінченно малу величину — лише в такому разі газ буде проходити через нескінченну послідовність квазістатичних станів (поршень при цьому повинен рухатись нескінченно повільно).

Якщо єдиним зовнішнім по відношенню до кожної зі систем проявом їх взаємодії могла б бути зміна висоти розташування вантажу в гравітаційному полі, то про таку взаємодію кажуть як про взаємодію, що виконує лише роботу; кажуть також (Хейвуд), що в ході такої взаємодії між системами переноситься (пересилається) робота.

Уявімо собі, що тиск p в циліндрі перевищує суму тиску p_0 у довкіллі та питомої сили P/A на поршні (P — сила, прикладена до поршня; A — площа поршня) весь час на зникаюче малу величину. В такому разі поршень пересуватиметься назовні циліндра зі зникаюче малою швидкістю (процес руху поршня здійснюватиметься квазістатично).

Робота, яка здійснюється над поршнем (робочим тілом, що знаходиться під ним, рис. 7.6 — система X), відповідає роботі переміщення W . За такого ідеального оборотного переміщення поршня

$$dW = pAdX = pdV,$$

рис. 7.7. У разі розширення робочого тіла від об'єму V_1 до об'єму V_2 (зміни стану 1 системи на стан 2)

$$W = \int_{V_1}^{V_2} pdV. \quad (7.2)$$

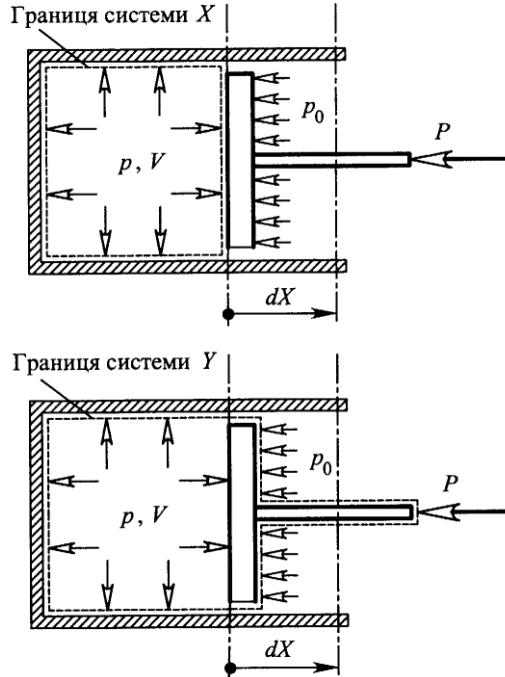


Рисунок 7.6 Схема циліндра з поршнем.

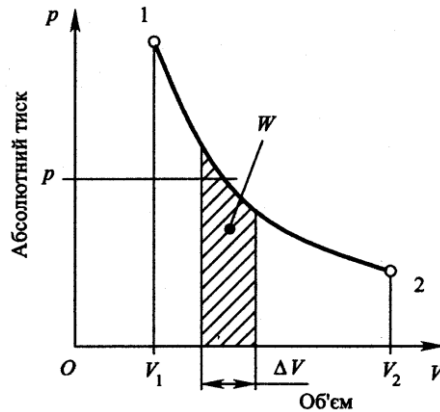


Рисунок 7.7 Визначення роботи переміщення поршня.

Якщо за границю системи взяти робоче тіло разом з поршнем (система Y , див. рис. 7.6), то замість $p dV$ слід писати $p_0 dV$. Різницею між $p dV$ і $p_0 dV$ є шукана величина $P dX$, яка дозволяє визначити роботу системи

$$W_S = \int_{V_1}^{V_2} p dV - \int_{V_1}^{V_2} p_0 dV = \int_{V_1}^{V_2} p dV - p_0 (V_2 - V_1).$$

Однак часто існують підстави користуватись рівнянням (7.2) для оцінки номінальної роботи переміщення (роботи об'єму) за індикаторною діаграмою, отриманою навіть на високошвидкісній поршневій машині, коли вимога квазістатичності процесу порушується (індикатор — прилад, що автоматично будує графік $p = p(V)$). В даному разі для об'єктивності отримуваної інформації важливо, щоб відповідне локальній швидкості газу так зване число Маха (відношення локальної швидкості руху газу до локальної швидкості звуку в ньому), було в кожній точці всередині циліндра в будь-яку мить часу достатньо меншим за одиницю.

Виявляється (рис. 7.8, *a*), що взаємодія електричної батареї (система X) та електричного опору (система Y) при проходженні в колі електричного струму також може супроводжуватися виключно тим, що батарея здійснюватиме роботу над опором, не зважаючи на те, що насправді проявом проходження струму є нагрівання цього опору.

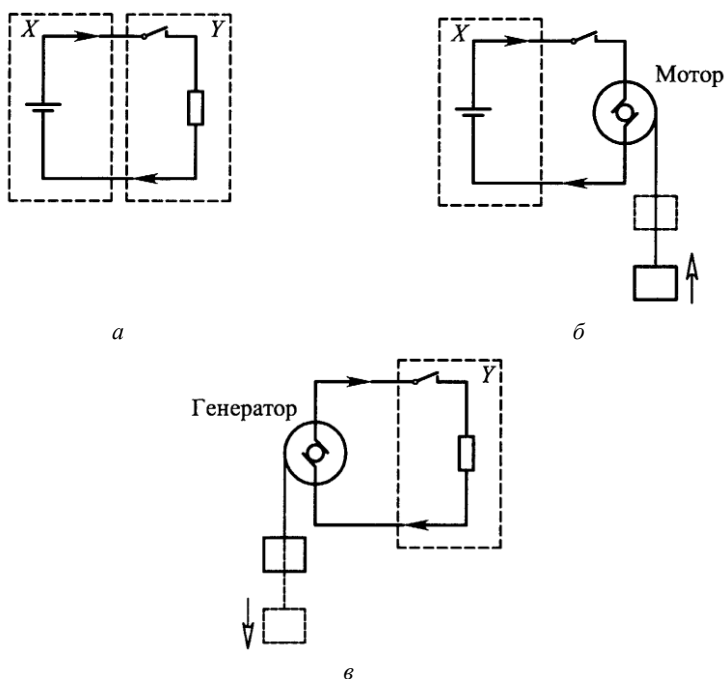


Рисунок 7.8 Взаємодія систем через електричну роботу.

Справді... Вважатимемо, що всі процеси квазістатичні (перебігають значаюче повільно), опір батареї і з'єднувальних провідників — нескінченно малі, опір покритий ідеальним теплоізолятором, а теплопровідністю провідників можна знехтувати. За короткий проміжок часу через границю систем X і Y (рис. 7.8, *a*) від X до Y проходить електричний струм (він в даному разі викликає нагрівання Y). Але точнісінько такий самий процес спостеріга-

тиметься на цій границі, якщо здійснити одну з замін: а) опору на ідеальний мотор (рис. 7.8, б), робота якого зводиться до підняття вантажу; б) батареї на ідеальний генератор, що приводиться в рух знову ж таки вантажем при його опусканні (рис. 7.8, в). В обидвох випадках такої (еквівалентної) заміни опору єдиним зовнішнім ефектом по відношенню до кожної з систем X, Y буде зміна висоти знаходження вантажу. Отже системи X і Y взаємодіють способом здійснення роботи, в даному разі — електричної.

З досвіду відомо, що теплова взаємодія між системами можлива в тому разі, коли тепліше тіло вводиться в контакт з холоднішим. Іншими словами теплова взаємодія відбувається між тілами, що мають різну температуру, причому температура може вимірятись довільним способом, наприклад висотою стовпчика ртуті в термометрі.

Розглядатимемо дві замкнені посудини, покриті ідеальним теплоізолятором і наповнені робочими тілами (газами чи рідинами) з різними температурами, як системи X, Y , що не взаємодіють з довкіллям (рис. 7.9, а). Оголімо маленькі ділянки поверхонь посудин і з'єднаймо їх через ідеальний теплопровідний стержень (рис. 7.9, б), який також покритий ідеальним теплоізолятором. В результаті отримаємо нову систему Z . Через деякий час температури тіл в посудинах урівняються (набудуть деякого значення $\theta_X = \theta_Y = \theta_Z$). Чи можна в даному разі сказати, що відбулася взаємодія систем шляхом виконання роботи?

Система X охолодиться, а система Y нагріється. Але систему Y можна нагріти також і за допомогою мішалки, яка приводиться в дію вантажем, що опускається за дії гравітаційного поля (рис. 7.10). Нагрівання відбудеться завдяки в'язкості робочого тіла (зрештою, нагрівання можна здійснити і за допомогою фрикційного тертя твердих поверхонь, занурених в робоче тіло). Натомість зменшити за рахунок переміщення вантажу температуру робочого тіла в системі X не можливо; піднімання вантажу змінить лише напрям обертання мішалки, але не ефект в цілому. Отже описана взаємодія систем не може бути відтворена шляхом виконання лише роботи. А це означає, що така взаємодія здійснюється якимсь іншим шляхом, принципово відмінним від виконання роботи. Таку взаємодію називають тепловою (взаємодією шляхом пересилання теплоти).

Можливість пересилання чи роботи, чи теплоти окреслюється поняттям адіабатності, про яке вже йшлося.

Адiabатним найдоречніше називати *процес*, в якому єдиною взаємодією між системою і навколишніми тілами є робота (робота є єдиним наслідком взаємодії). Відповідно, й границю між системами, яка допускає взаємодію виключно здійсненням роботи, також називають адіабатною. Разом з тим, часто адіабатний процес означають як процес, в якому нема пересилання теплоти через границі системи. В цьому разі поняття адіабатної оболонки є ідеалізацією властивостей таких реальних оболонок, як оболонка з пористого матеріалу чи посудина Дюара. Інколи такий процес ще називають адіатермічним.

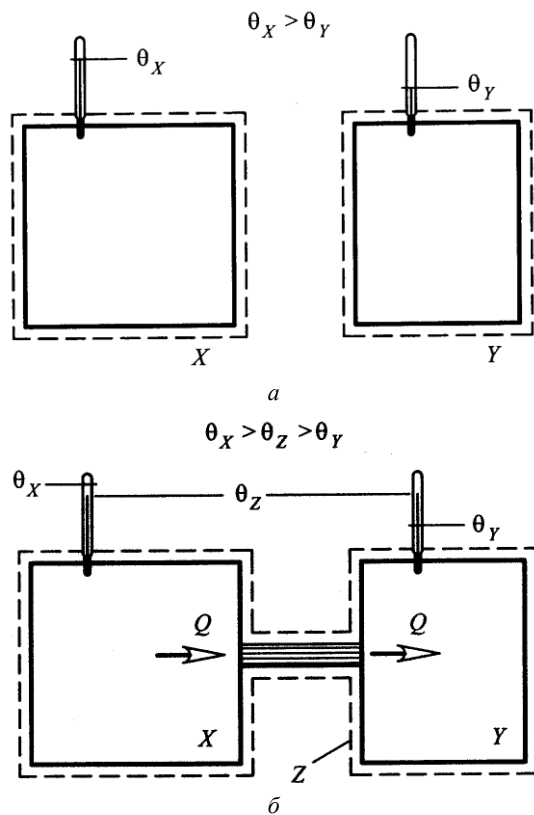


Рисунок 7.9 Взаємодія систем через пересилання теплоти.

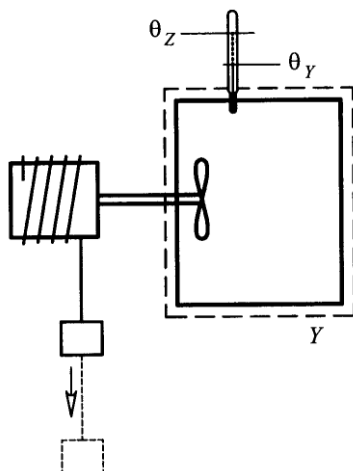


Рисунок 7.10 Схема „механічного” нагрівання тіла.

Або ще... *Адіабатно ізольованою* називають *систему*, поставлену в такі умови (вміщену в таку оболонку), що її стан можна змінити тільки шляхом зміни зовнішніх параметрів, але зміна температури зовнішніх тіл не впливає на стан системи. Можна казати, що адіабатно ізольована система взаємодіє з навколишніми тілами тільки через такі сили, які відповідають вибраним зовнішнім параметрам.

Як свідчить досвід, адіабатний перехід між двома будь-якими станами можливий хоча б в одному напрямку. Так, наприклад, можна повільно і адіабатно розширювати газ так, що при цьому його температура знизиться на певну величину (оборотний адіабатний перехід), пов'язану зі ступенем розширення газу. І навпаки, при повільному адіабатному стисканні отримуємо відповідне нагрівання. Адіабатний перехід, при якому за однакового ступеня розширення виникає зниження температури більше, ніж в першому з цих процесів, не можливий. Але при швидкому адіабатному стисканні (необоротний процес), коли на процесі позначаються сили тертя, можна отримати нагрівання більше (причому наскільки завгодно більше), ніж при повільному стисканні.

Виявляється, що перший закон термодинаміки, який пересічно вважають основним, можна тлумачити і як наслідок закону стійкої рівноваги. Звернімося до тлумачень Д. Хацопулоса, Д. Кінана, Р. Хейвуда.

З задекларованого закону стійкої рівноваги впливає серед іншого вельми змістовний наслідок: в усіх адіабатних процесах переходу системи між двома заданими станами здійснюється одна і та сама робота.

Щоб довести цей наслідок, необхідно проаналізувати два типи адіабатних процесів: адіабатний процес, в якому споживається робота, і адіабатний процес, в якому робота продукується (вивільняється). При цьому важливо мати на увазі таке: коли якийсь адіабатний перехід системи зі стійкого стану 1 в стійкий стан 2 виявляється можливим, то не існує жодного адіабатного процесу, який би переводив систему зі стійкого стану 2 в стійкий стан 1.

Розглянемо тільки один випадок — адіабатні процеси, в яких відбувається споживання роботи (випадок продукування роботи аналізується подібно). При аналізі послуговуватимемося рис. 7.11.

Припустімо, що наслідок закону стійкої рівноваги не виконується. Ототожнюючи процес виконання роботи з опусканням вантажу, розглянемо перехід системи X зі стану X_1 в стан X_2 в результаті двох адіабатних процесів A_{12} і B_{12} зі споживанням різних кількостей роботи. В процесі A_{12} споживана робота зумовлена опусканням одного стандартного вантажу з положення z_1 в положення z_2 (наприклад за рахунок обертання мішалки, поміщеної в системі X). В адіабатному процесі B_{12} перехід $X_1 \rightarrow X_2$ виникає за рахунок опускання двох вантажів з висоти z_1 до висоти z_2 .

Якщо після процесу A_{12} здійснюється процес A_{23} , в якому із z_1 в z_2 опускається другий стандартний вантаж, що взаємодіє зі системою X (наприклад, здійснюючи над X роботу шляхом обертання мішалки). Як підказує досвід, при цьому стан системи зміниться і вона опиниться в деякому стійкому стані X_3 (замість апеляції до досвіду на основі закону стійкої рівноваги можна засвідчити, що перебігання процесів, єдиним наслідком яких було б зменшення висоти вантажу, є неможливим).

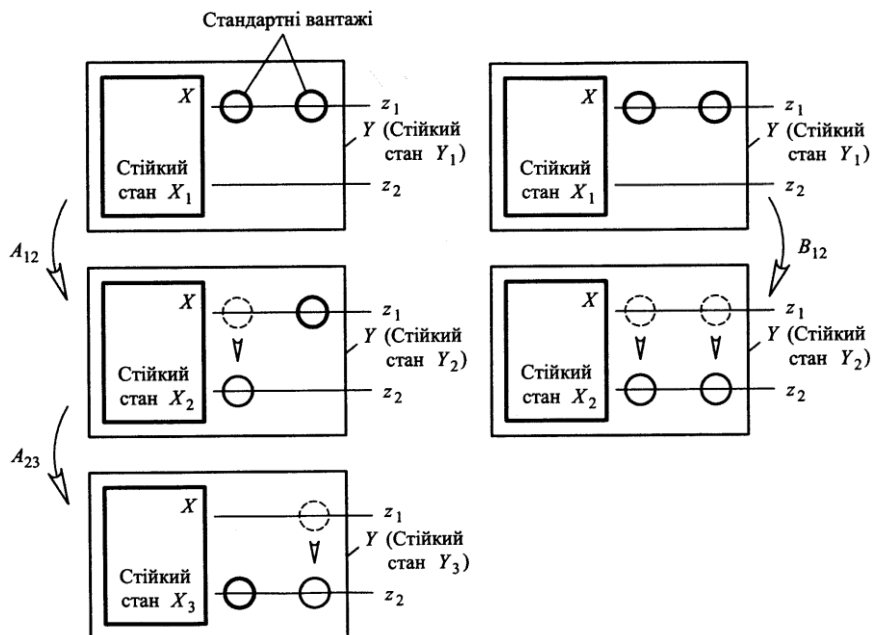


Рисунок 7.11 Ілюстративний супровід доведення наслідку закону стійкої рівноваги у разі адіабатних процесів, що перебігають зі споживанням роботи (за Д. Хацопулосом та Д. Кінаном).

Розгляньмо тепер систему X , яка включає в себе і систему X , і обидва вантажі. Тут з одного і того самого стану X_1 система переходить в два різні стани — в стан X_3 у разі здійснення процесу $A_{12} - A_{23}$, та в стан X_2 у разі здійснення процесу B_{12} . Легко бачити, що підвішені на висоті z_1 вантажі можна звільнити без жодного зовнішнього ефекту по відношенню до системи X . А отже без будь-якого зовнішнього ефекту систему можна перевести з одного і того самого стану X_1 в різні стійкі стани X_3 та X_2 . А це суперечить закону стійкої рівноваги.

Звідси власне випливає, що у всіх адіабатних переходах системи X зі стану X_1 в стан X_2 споживана робота буде однаковою. Загальне твердження „У всіх адіабатних переходах системи X зі стійкого стану X_1 в стійкий стан X_2 (споживана чи продукована) робота буде однаковою” і є формулюванням першого закону термодинаміки без використання поняття термодинамічного циклу.

Наведемо приклад адіабатних переходів, про які щойно йшлося.

► **Приклад 2** Нехай йдеться про зміну стану газоподібної речовини, розміщеної в циліндрі під рухомих поршнем. Перехід газу із деякого стійкого стану 1 в деякий стійкий стан 2 можна здійснити двома альтернативними процесами 1–A–2 та 1–B–2 (рис. 7.12; p — тиск, V — об'єм, T — температура, S — ентропія).

В процесі 1–A–2 спочатку при фіксованому положенні поршня за рахунок пересилання роботи газіві шляхом обертання повітряної мішалки виникає підвищення тиску від значення p_1 до значення p_A за сталого об'єму V_1 (частина 1–A процесу зображується графічно як ізохора Ih). Далі прикладену до поршня силу опору зменшують, щоб дати поршню можливість пересуватись і тим самим здійснювати розширення газу (частина A–2 процесу зображується графічно власне як адіабата Ad).

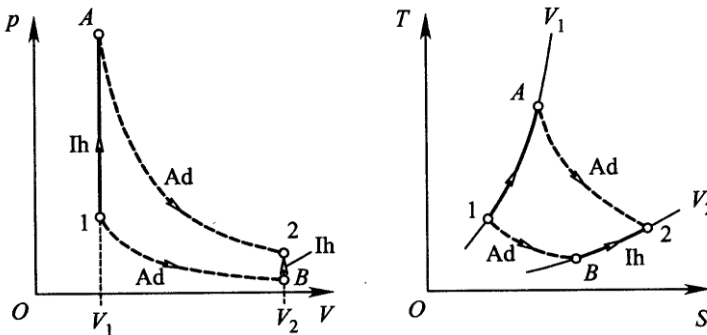


Рисунок 7.12 Графічне зображення двох адіабатних процесів.

В результаті над поршнем буде здійснена певна робота, причому тиск газу знизиться до значення p_2 , а об'єм зросте до значення V_2 . В процесі 1–B–2 ці дві операції над газом здійснюються в зворотній послідовності. Процеси 1–A–2 і 1–B–2 є альтернативними адіабатними. Адіабатна робота в цих процесах однакова. ◀

Підкреслимо, що наведені міркування спиралися не тільки на закон стійкої рівноваги, а ще й на переконаність того, що зміна напрямку обертання мішалки (як засобу пересилання системі роботи) не забезпечує оборотності адіабатних процесів. Останній факт також можна було б віднести до законів.

Розглянемо тепер перший закон термодинаміки у первісному і найпоширенішому тлумаченні.

Розрізняють перш за все такі різновиди взаємодії систем (системи і довкілля):

1) *Механічна взаємодія*, коли одна система виконує роботу над іншою системою за допомогою механічних чи, скажімо, електромагнетних сил.

2) *Теплова взаємодія*, в результаті якої спричиняється зміна енергії, і яка здійснюється у формі пересилання тепла. *Оболонка*, яка блокує теплову взаємодію, називається *адиабатною* (грецьке *ἀδιάβατος* означає неперехідний).

3) *Матеріальна взаємодія*, коли відбувається обмін речовиною між двома системами.

Всі різновиди взаємодії систем сукупно підпорядковані власне першому закону термодинаміки, про який йтиметься далі.

При переході системи з деякого початкового стану 1 в деякий кінцевий стан 2 отримувана системою від довкілля сума роботи W , теплоти Q і енергії переносу маси Z визначається тільки станами 1 та 2; ця сума не залежить від того яким способом здійснюється перехід з 1 в 2. Це означає, що існує така величина U , яка характеризує внутрішній стан системи, і різниця значень якої в станах 1 та 2 визначається співвідношенням

$$\Delta U = U_2 - U_1 = W + Q + Z.$$

Функція U представляє собою *внутрішню енергію системи*.

При мікроскопічному розгляді внутрішня енергія дорівнює сумі кінетичної енергії окремих молекул та енергії взаємодії між ними. Термодинаміка пересічно залишається байдужою щодо природи внутрішньої енергії.

Перший закон термодинаміки — це закон збереження (незнищеності) енергії. Формально ж він твердить, що внутрішня енергія є функцією стану, тобто такою величиною, зміна якої залежить тільки від початкового та кінцевого станів системи (і не залежить від того яким шляхом відбулася зміна станів). За нульову точку відліку внутрішньої енергії можна взяти її рівень, що відповідає будь-якому стану системи.

На відміну від U величини W , Q , Z обов'язково залежать від того, яким шляхом здійснено перехід з одного стану в інший. А от сума цих величин, як твердить перший закон термодинаміки, є обов'язково функцією стану (через те, що $W + Q + Z = \Delta U$). Очевидно, що для кожного циклічного процесу

$$W + Q + Z = 0.$$

Отже, якщо система виконує роботу над довкіллям, то отримує від нього ефект $Q + Z$. А це означає, що *вічний двигун першого роду*, тобто двигун, який виконує роботу над довкіллям, нічого від нього не отримуючи, не можливий.

Перехід із стану 1 в стан 2 можна зумовити, зокрема, або тільки пересиланням теплоти

$$U_1 - U_2 = Q,$$

або тільки механічною дією

$$U_1 - U_2 = W.$$

Це означає, що величину Q можна охарактеризувати величиною W , надавши обидвом цим величинам однакові одиниці вимірювання. Експериментально *еквівалентність теплоти і роботи* довів Джоуль.

Якщо зміна стану системи здійснюється при сталому тиску (ізобарний процес), то механічна робота пов'язана зі зміною об'єму ΔV і визначається як добуток $p\Delta V$. І якщо при цьому не виконується ніякої іншої роботи, то відповідно до першого закону термодинаміки повинно справджуватися співвідношення

$$U_1 - U_2 = p(V_1 - V_2) + Q.$$

Тому стає доречним ввести функцію

$$H = U + pV$$

і писати

$$H_2 - H_1 = Q.$$

Таким чином, різним станам системи можна поставити у відповідність величину $H = U + pV$ (p — тиск в системі, V — об'єм системи), яку називають ентальпією (від грецького $\acute{\epsilon}\nu\theta\acute{\alpha}\lambda\lambda\omega$ — нагрівати) або тепловою функцією.

Нехай системі квазістатично (зникаюче повільно) надається кількість теплоти $d'Q$. І нехай це здійснюється за допомогою такого процесу, в якому зберігається сталою якась величина x . Температура ж системи при цьому змінюється на деяку величину dT . Відповідну такому процесу величину

$$C_x = \frac{d'Q}{dT}$$

називатимемо *теплоємністю системи* власне для такого процесу (x -теплоємністю). Теплоємність, що припадає на одиницю маси системи називається *питомою теплоємністю*, *теплоємність* же одного моля речовини — *молярною або молекулярною*.

Молекули реального газу накопичують, окрім енергії поступального руху, ще й енергію обертання та енергію коливання. На засадах кінетичної теорії можна довести, що питома теплоємність ідеального газу при сталому об'ємі становить $c_V = \frac{C_V}{\mu} = \frac{3}{2} \frac{R}{\mu}$. За аналогією можна також ввести поняття ідеальних двоатомного і триатомного газів. Для двоатомного газу — $c_V = \frac{5}{2} \frac{R}{\mu}$, а для триатомного — $c_V = 3 \frac{R}{\mu}$. Атомам двоатомного і триатомного газів надано лише додаткову ступінь вільності — обертову, і це зумовило помітне зростання теплоємності. Але навіть для досить простого реального триатомного газу CO_2 (вуглекислоти) теплоємність за звичайних температур виявляється все ж на 15 % вищою за теплоємність ідеального триатомного газу.

Молярна теплоємність газу при сталому тиску визначається за формулою $C_p = C_V + R$. Відношення C_p до C_V визначає так званий *показник адиабати*

$$k = \frac{C_p}{C_V} = \frac{C_V + R}{C_V}.$$

Для одноатомного газу

$$C_V = \frac{3}{2}R, C_p = \frac{5}{2}R \text{ і } k = \frac{5}{3},$$

для двоатомного —

$$C_V = \frac{5}{2}R, C_p = \frac{7}{2}R \text{ і } k = \frac{7}{5},$$

а для триатомного —

$$C_V = 3R, C_p = 4R \text{ і } k = \frac{4}{3}.$$

Загалом величина $d'Q$ залежить від процесу, але стає функцією стану у певним чином фіксованому процесі (при певному заданому x). Можна вирізнути теплоємність при сталому тиску (ізобарну), при сталому об'ємі (ізохорну). Можна також формально ввести величину $C_{Ad}(=0)$ для адиабатного процесу і $C_{It}(=\infty)$ для ізотермного процесу.

Нехай про пересилання речовини не йдеться. Тоді теплота Q , що підводиться до системи (речовини, сукупності речовин), витрачається на зміну її внутрішньої енергії ΔU та на здійснення роботи W (системою над довкіллям):

$$Q = \Delta U + W \quad (7.3)$$

Рівняння (7.3) є аналітичний запис закону збереження енергії (першого закону, начала чи принципу термодинаміки), коли обмін речовиною відсутній.

Внутрішню енергію системи складають енергія поступального та обертального рухів молекул, енергія внутрішньомолекулярних коливань атомних груп, енергія руху електронів в атомах, внутрішньоядерна енергія тощо; потенціальна енергія та кінетична енергія системи як цілого не належать до складових внутрішньої енергії. Під величиною W розуміють роботу системи проти всіх силових чинників, що діють на систему (проти зовнішнього тиску, електричного поля, магнетного поля тощо).

У 1840 році на підставі експериментальних даних було встановлено (Г. І. Гесс), що тепловий ефект хемічної реакції не залежить від того, яким шляхом система перейшла з одного стану в інший, а визначається власне самими початковим і кінцевим станами системи. Наприклад, рис. 7.13, якщо речовина A перетворюється в речовину B трьома принципово різними шляхами — безпосередньо ($A \rightarrow B$), через проміжні стадії з творенням речовин C і D ($A \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow B$), через проміжні стадії з творенням речовин E , M , N ($A \rightarrow E \rightarrow M \rightarrow N \rightarrow B$), — то $Q_1 = Q_2 + Q_3 + Q_4$, $Q_1 = Q_5 + Q_6 + Q_7 + Q_8$, звідки $Q_2 + Q_3 + Q_4 = Q_5 + Q_6 + Q_7 + Q_8$ (Q_i — теплові ефекти реакції загалом чи в окремих її стадіях). Вдаючись до такого типу співвідношень, легко обчислити тепловий ефект будь-якої хемічної реакції (в першу чергу той ефект, який важко знайти експериментально) за відомими тепловими ефектами інших відповідних реакцій.

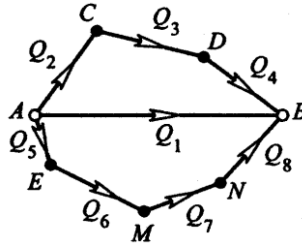


Рисунок 7.13 Схема, що ілюструє закон Гесса.

Твердження про тепловий ефект хемічної реакції (так званий *закон Гесса*) є, по суті, формулюванням закону збереження (незнищуваності) енергії стосовно хемічних перетворень. І було це твердження задеклароване (що цікаво) ще до того, як набутком науки став закон збереження енергії як такий. Необхідно, проте, мати на увазі, що закон Гесса справджується тільки тоді, коли $V, T = \text{const}$ чи $pT = \text{const}$.

З *закону Гесса* випливають змістовні *наслідки*, що мають велике практичне значення.

1. Тепловий ефект розкладання сполуки $Q_{\text{роз}}$ за величиною однаковий і протилежний за знаком тепловому ефекту творення $Q_{\text{ТВ}}$ цієї сполуки з продуктів розкладу:

$$Q_{\text{роз}} = -Q_{\text{ТВ}}.$$

2. Якщо з двох хемічних систем утворюються одні і ті самі кінцеві продукти двома різними шляхами, то різниця між значеннями теплових ефектів хемічних реакцій дорівнює тепловому ефекту перетворення однієї хемічної системи в іншу. Так, наприклад, для реакцій творення речовини B з речовин A і C (рис. 7.14, *a*)

$$Q_1 = Q_2 + Q_3,$$

звідки тепловий ефект перетворення речовини A в C становить

$$Q_3 = Q_1 - Q_2.$$

3. Якщо однакові за хемічним складом системи двома шляхами перетворюються в різні кінцеві продукти, то різниця між значеннями теплових ефектів, дорівнює теплоті, отриманій при перетворенні одного кінцевого продукту хемічної реакції в другий. Так при утворенні з речовини A речовин B і C (рис. 7.14, *б*)

$$Q_1 = Q_2 + Q_3,$$

звідки тепловий ефект перетворення речовини C в речовину B становить

$$Q_3 = Q_1 - Q_2.$$

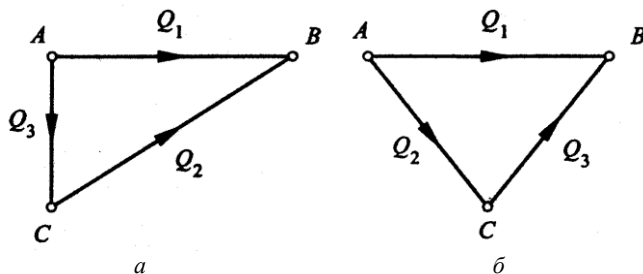


Рисунок 7.14 Схеми, що ілюструють другий (а) та третій (б) наслідки закону Гесса.

Теплові ефекти залежать від фізичного стану речовин, що беруть участь в реакціях та від умов, за яких ці реакції перебігають. Для того, щоб ефекти можна було зіставляти між собою, їх відносять до певних однакових умов — стандартних. За стандартні стани простих рідких та твердих речовин беруть їх стійкі стани при заданій температурі і тиску $p = 1 \text{ атм} = 760 \text{ мм рт. ст.}$ ($1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$; атм — фізична атмосфера), а для простих газів — такий їх стан, коли при тиску $p = 760 \text{ мм рт. ст.}$ і заданій температурі вони задовольняють рівняння стану ідеального газу. В довідниках найчастіше теплові ефекти відносять до тиску $p = 1 \text{ атм}$ ($1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$) та температури $t = 25^\circ\text{C}$ ($298,15 \text{ K}$) і позначають як Q_V^0 та Q_p^0 або ΔU_{298}^0 та ΔH_{298}^0 (індекси V, p вказують на сталість об'єму V або тиску p).

При термохімічних розрахунках особливе значення мають два види теплових ефектів хемічних реакцій: теплота творення сполук Q_{tv} і теплота згоряння Q_{zg} . *Теплотою творення сполуки* прийнято називати тепловий ефект творення даної сполуки з відповідних простих речовин. *Теплотою згоряння сполуки* називають тепловий ефект реакції окислення даної сполуки киснем з утворенням вищих окислів відповідних елементів, наприклад теплоту згоряння вуглецю і водню визначають в реакціях $\text{C} \rightarrow \text{CO}_2$; $\text{H} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$.

На основі закону Гесса можна записати такі рівняння для визначення теплового ефекту реакції:

$$Q_r = \sum_{i=1}^n (n_i Q_{\text{tv}})_{\text{prod}} - \sum_{j=1}^m (n_j Q_{\text{tv}})_{\text{perv}}, \quad Q_r = \sum_{i=1}^n (n_i Q_{\text{zg}})_{\text{prod}} - \sum_{j=1}^m (n_j Q_{\text{zg}})_{\text{perv}}.$$

Таким чином: *тепловий ефект реакції* дорівнює різниці теплоти творення продуктів (prod) реакції і теплоти творення первісних (perv) речовин, взятих з відповідними стехіометричними коефіцієнтами n_k ; тепловий ефект реакції згоряння дорівнює різниці між теплотою згоряння початкових речовин та теплотою згоряння продуктів реакції з урахуванням відповідних стехіометричних коефіцієнтів.

Легко дійти простого висновку: складне за хемічною структурою паливо завжди виділяє меншу кількість теплоти, аніж його складові частини, взяті окремо.

Закон Гесса, виявляється, може бути виснуваний з принципу еквівалентності теплоти і роботи (він є менш загальним за принцип еквівалентності).

За законом Гесса загальний тепловий ефект кругового хемічного процесу дорівнює нулю. Тоді відповідно до принципу еквівалентності загальна кількість роботи в цьому круговому процесі також повинна дорівнювати нулю.

При калориметричних вимірюваннях єдиною чинною силою є зазвичай тиск p , а тому принцип еквівалентності можна записати як

$$\oint dQ = \oint p dV$$

(Q — теплота, V — об'єм). Загальна кількість роботи може дорівнювати нулю, коли а) процес перебігає при незмінному об'ємі ($dV \equiv 0$) і б) процес відбувається при сталому тиску ($p = \text{const}$).

Якщо в кожному круговому процесі загальна кількість теплоти дорівнює нулю, то в некруговому процесі кількість теплоти визначається тільки початковим та кінцевим станами системи, тобто цілком не залежить від шляху зміни станів. Оперуючи рівнянням (7.3), можна довести, що незалежність кількості теплоти від шляху зміни станів системи можлива власне тоді, коли або $V = \text{const}$, або $p = \text{const}$.

Зробімо такий відступ.

В ідеальному тепловому двигуні лише частку $\eta = 1 - T_2/T_1$ підведеної теплоти можна перетворити в механічну роботу, а частку $\upsilon = T_2/T_1$ теплоти ($T_1 > T_2 > 0$) доведеться переслати в охолоджувач (по суті у довкілля) як плату за можливість виконання роботи; тут T_1 і T_2 — абсолютні температури ідеальних нагрівника і охолоджувача. Величину $\eta < 1$ називають *коефіцієнтом корисної дії*.

Якщо дві ізольовані системи A і B уведені в контакт одна з одною, то повна система $A+B=AB$ раніше чи пізніше приходить в стан рівноваги (термодинамічної, теплової). Кожна з систем A і B окремо також знаходиться в стані теплової рівноваги. Ця рівновага не порушиться, якщо усунути контакт між системами, а потім через деякий час поновити його.

Отже, якщо встановлення контакту між системами A і B , що були до цього ізольованими, не призводить до ніяких змін, то можна вважати, що ці системи знаходяться в тепловій рівновазі одна з другою ($A \sim B$).

Якщо системи A і B знаходяться в тепловій рівновазі та системи B і C знаходяться в тепловій рівновазі, то системи A і C також знаходяться в тепловій рівновазі між собою:

$$(A \sim B, B \sim C) \rightarrow A \sim C.$$

Цей емпіричний закон називається *нульовим законом термодинаміки (закон транзитивності теплової рівноваги)*.

7.2 Термодинамічні потоки

Поняття потоку можна ввести для кожного інтегрального, екстенсивного параметра середовища — такого, як маса, заряд, енергія абощо.

Дискретну систему великої кількості матеріальних частинок (молекул чи атомів, скажімо) часто доречно розглядати як суцільне середовище (поле, континуум). Чи не найважливішою характеристикою суцільного середовища, є маса — додатна дійсна величина, що є мірою кількості речовини, інерції, гравітації. Границю

$$\rho_m = \lim_{\Delta\Omega \rightarrow 0} \frac{\Delta m}{\Delta\Omega} = \frac{dm}{d\Omega}$$

називають *густиною маси* (густиною розподілу маси; m — маса, Ω — об'єм,). Якщо густина маси — локальний параметр середовища — задана функцією $\rho_m = \rho_m(\mathbf{r}, t)$, то маса частини середовища, охопленої деяким об'ємом Ω , — інтегральна величина — визначається за формулою

$$m_\Omega(t) = \int_{\Omega} \rho(r, t) d\Omega$$

(r позначає чи вирізняє в просторі точку, t — час). Подібно можна означити *густину розподілу* будь-якої іншої величини, *заряду* e (скажімо, електричного заряду):

$$\rho_e = \lim_{\Delta\Omega \rightarrow 0} \frac{\Delta e}{\Delta\Omega} = \frac{de}{d\Omega}.$$

Звісно, ніщо не заважає оперувати й лінійним розподілом маси вздовж координатної вісі x :

$$\rho_m = \rho_m(x, t) = \frac{dm}{dx}.$$

Величина

$$J_m = J_m(x, t) = \rho_m(x, t)v(x, t)$$

(v — швидкість середовища), що, як і $\rho_m(x, t)$, є локальним параметром середовища, називається потоком маси. У кожній точці вісі x в кожному мить часу напрям (знак) потоку збігається з напрямом (знаком) швидкості. Потік пропорційний як до густини, так і до швидкості.

Через точку x за час dt проходить ділянка середовища довжини $dx = vdt$; маса цієї ділянки становить

$$\rho_m dx = \rho_m v dt = J_m dt.$$

Тож, потік маси — це маса середовища, що проходить через дану точку вісі за одиницю часу. Подібний сенс має потік будь-якого іншого інтегрального параметра e середовища:

$$\rho_e = \rho_e(x, t) = \frac{de}{dx}, \quad J_e = J_e(x, t) = \rho_e(x, t)v(x, t) = \frac{de}{dx} v.$$

Рух середовища на площині чи в просторі виявляє векторний характер потоку. *Потоком маси*, зокрема, називається вектор (раче, векторне поле)

$$\mathbf{J}_m = \mathbf{J}_m(\mathbf{r}, t) = \rho_m(x, t) \mathbf{v}(x, t) = \frac{\Delta m}{\Delta \Omega} \mathbf{v}.$$

У кожній точці \mathbf{r} простору він скерований туди ж, куди й швидкість частинок. Розмірність потоку маси в просторі

$$[\mathbf{J}_m] = \frac{[m]}{[\Omega]} [\mathbf{v}] = \frac{[m] [l]}{[l^3] [t]} = \frac{[m]}{[l]^2 [t]}.$$

Виділімо подумки в просторі орієнтовану (тобто з вказаними зовнішньою і внутрішньою сторонами) елементарну ділянку ($d\sigma$) поверхні, рис. 7.15. Таку ділянку поверхні прийнято позначати вектором $\mathbf{d}\sigma$: вектор $\mathbf{d}\sigma$ спрямований перпендикулярно до ($d\sigma$) від внутрішньої сторони ($d\sigma$) до зовнішньої і за модулем дорівнює площі ($d\sigma$). За час dt через ($d\sigma$) проникне порція середовища, що заповнює косий циліндр, зображений на рис. 7.15 пунктиром; маса цієї порції становить

$$d^2m = \rho_m (v dt \cos \alpha) = |\mathbf{J}_m| d\sigma \cos(\angle \mathbf{J}_m, \mathbf{d}\sigma) dt = \mathbf{J}_m \cdot \mathbf{d}\sigma dt$$

(знак d^2 тут підкреслює, що як $d\sigma$, так і dt — нескінченно малі величини, а отже він повинен виражати змішаний диференціал). Тож

$$\mathbf{J}_m \cdot \mathbf{d}\sigma = \frac{d^2m}{dt}, \quad (7.4)$$

тобто скалярний добуток потоку маси на вектор елементарної ділянки поверхні дорівнює масі середовища, що проникає через цю ділянку зсередини назовні за одиницю часу. Якщо в одній і тій самій точці P ділянку ($d\sigma$) орієнтувати по-різному, то відповідно до формули (7.4) значення величини $\frac{d^2m}{dt}$

змінюватиметься; $\frac{d^2m}{dt}$ набуде найбільшого значення $J_m d\sigma$ тоді, коли ($d\sigma$) виявиться перпендикулярним до \mathbf{J}_m . Таким чином, вектор \mathbf{J}_m вказує напрям поширення маси, а за модулем він дорівнює швидкості цього поширення, з розрахунку на одиницю площі.

Потік маси через скінченну орієнтовану поверхню (σ) можна визначити як суму елементів (7.4), що можуть мати різні знаки та дорівнювати нулю (коли \mathbf{q}_m паралельний до (σ)). Зокрема, якщо поверхня (σ) — замкнута, то потік маси

$$\oint_{(\sigma)} \mathbf{J}_m \cdot \mathbf{d}\sigma = \oint_{(\sigma)} \rho_m \mathbf{v} \cdot \mathbf{d}\sigma = \frac{dm}{dt}$$

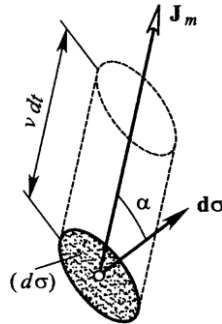


Рисунок 7.15 Схема потоку.

дорівнює масі середовища, що за одиницю часу проникає крізь всю поверхню (σ) з охоплюваного нею об'єму назовні. Зазначмо, що відповідно до термінології векторного аналізу в даному разі треба було б казати „потік потоку маси”, оскільки слово „потік” має два різних значення: одне — окреслене тут, а друге — потік $\int_{(\sigma)} \mathbf{a} \cdot d\sigma$ довільного вектора \mathbf{a} через довільну орієнтовану поверхню (σ) .

Потік \mathbf{J}_m ніби несе в собі частинки, що рухаються зі швидкістю середовища. Можна говорити й про потік \mathbf{J}_e кожної екстенсивної характеристики e середовища — завжди, коли справджується співвідношення

$$\mathbf{J}_e \cdot d\sigma = \frac{d^2 e}{dt}. \quad (7.5)$$

Щоправда, тут пересилання величини e не обов'язково має бути пов'язане з „регулярним” рухом якихось частинок (і навіть взагалі з частинками).

Припустімо, що в русі бере участь суміш декількох різновидів частинок, яким можна поставити у відповідність густини ρ_i ; притім кожен різновид частинок рухається зі своєю швидкістю \mathbf{v}_i . Умова (7.4) дотримуватиметься, якщо покласти

$$\mathbf{J}_m = \sum_i \rho_i \mathbf{v}_i.$$

Тобто з огляду на баланс мас виглядає так, ніби рух суміші рівноцінний рухові середовища густиною $\rho = \sum_i \rho_i$ зі спільною середньою швидкістю

$$\mathbf{v} = \frac{1}{\rho} \sum_i \rho_i \mathbf{v}_i.$$

Подібна ситуація виникне при русі електрично заряджених частинок, якщо за інтегральну характеристику взяти електричний заряд e . З загального означення (7.5) випливає, що за потік заряду в даному разі правитиме густина струму $\mathbf{j} = \mathbf{J}_e$. Якщо рухаються частинки тільки одного різновиду з густиною

зарядів в середовищі $\sigma = \frac{dn}{d\Omega} e_0$ ($\frac{dn}{d\Omega}$ — кількість частинок, що припадає на одиницю об'єму; e_0 — заряд однієї частинки) і швидкістю \mathbf{v} , то, звісно, $\mathbf{j} = \sigma \mathbf{v}$. Якщо ж рухаються частинки кількох різновидів, то, як і раніше, $\mathbf{j} = \sum_i \sigma_i \mathbf{v}_i$. Проте, в даному разі густини σ_i можуть бути різного знаку.

Зокрема, можливий випадок, коли $\sum_i \sigma_i \equiv 0$, але $\sum_i \sigma_i \mathbf{v}_i \neq 0$. Тобто сумарний заряд може дорівнювати нулю в кожному об'ємі, а от сумарний струм залишатиметься відмінним від нуля; тож не існує якогось фіктивного середовища з єдиною швидкістю руху, еквівалентного системі частинок.

Наприклад, звичайний металевий провідник можна уявити собі як жорсткий каркас з додатних йонів (нерухомих в системі координат, жорстко зв'язаний з цим провідником), заповнений газом з легко рухомих електронів. Притім, заряди йонів і електронів за абсолютною величиною однакові, і в кожному кінцевому об'ємі кількість йонів дорівнює кількості електронів. Вважаючи йони першим середовищем, а електрони — другим, матимемо: $\sigma_1 = -\sigma_2$ (сумарний заряд в кожному кінцевому об'ємі дорівнює нулю). Якщо провідник непорушний в просторі, то $\mathbf{v}_1 = 0$, і тому густина струму визначається за формулою $\mathbf{j} = \sigma_2 \mathbf{v}_2$. Якщо провідник рухається зі швидкістю $\mathbf{v}_1 = \mathbf{v}$, то $\mathbf{j} = \sigma_2 (\mathbf{v}_2 - \mathbf{v})$; зокрема, при $\mathbf{v} = \mathbf{v}_2$ струм зникне ($\mathbf{j} = 0$, електрони нерухомі відносно каркасу йонів).

Нехай тепер йдеться про дифузію частинок в деякому середовищі, і за інтегральний параметр вибрано масу m дифузійної речовини. Рух дифузійних частинок є випадковим, броунівським, так що для нього не можна указати певне поле швидкостей; однак, можна показати, що формула (7.5) при $e = m$ справджуватиметься, якщо покласти $\mathbf{J}_m = -D \text{grad} \tilde{\rho}$ (D коефіцієнт дифузії, $\tilde{\rho} = \frac{dm}{d\Omega}$ — густина дифузійної речовини). Таким чином, в даному разі потік маси цілком не пов'язаний з певним, як раніше, полем швидкостей частинок.

Аналогічний вигляд має вектор потоку $J_Q = -\lambda \text{grad} T$ теплової енергії Q в процесі теплопровідності (температура T в найпростішому випадку пропорційна густині теплової енергії; λ — коефіцієнт теплопровідності). В даному разі процес не завжди пов'язаний безпосередньо з переміщенням частинок. Наприклад, в кристалі атоми коливаються навколо фіксованих положень рівноваги, притім чим вища температура, тим більша амплітуда коливань. Інтенсивні коливання в одній частині кристалу за рахунок сил взаємодії між сусідніми молекулами викликають коливання в іншій його частині.

Потік не обов'язково пов'язаний з матеріальними частинками. Прикладом є потік енергії (в гідродинаміці)

$$\mathbf{J}_E = \mathbf{v} \left(p + \rho U + \rho \frac{v^2}{2} \right),$$

де \mathbf{v} — вектор швидкості, v — модуль швидкості, p — тиск, ρ — густина, U — внутрішня енергія речовини, що припадає на одиницю її маси. Таким чином, у разі ідеальної рідини чи газу вектор \mathbf{J}_E спрямований туди ж, куди й швидкість \mathbf{v} (\mathbf{J}_E відрізняється від \mathbf{v} тільки скалярним множником, що стоїть в дужках). Зв'язок потоку енергії і потоку частинок в цьому разі такий, що енергія і кількість частинок, що перетинають за одиницю часу малу ділянку (σ) поверхні за різних її орієнтацій змінюються в однаковому відношенні, пропорційно. Зокрема, як маса, так і енергія не проходять через (σ) тоді і тільки тоді, коли $\mathbf{v} = 0$ або $\mathbf{v} \perp d\sigma$ (речовина ковзає вздовж (σ), не перетинаючи її).

Однак, ця пропорційність порушується, коли йдеться про потік через кінцеву поверхню і, зокрема, через замкнену поверхню. Можливий випадок, коли

$$\frac{dM}{dt} = - \int_{(\sigma)} \rho \mathbf{v} \cdot d\sigma = 0,$$

$$\frac{dN}{dt} = - \int_{(\sigma)} n \mathbf{v} \cdot d\sigma = 0,$$

тоді як

$$\frac{dE}{dt} = - \int_{(\sigma)} \mathbf{J}_E \cdot d\sigma \neq 0.$$

Тут M , N , E — повна маса, кількість частинок, енергія в об'ємі (Ω), охопленому поверхнею (σ). Дійсно, уявімо собі, що перші два інтеграли дорівнюють нулю тому, що частина (σ_1) поверхні (σ) дає додатний внесок, а частина (σ_2) — від'ємний і вони компенсують один одного. Тоді і в третьому інтегралі (σ_1) дає додатний внесок, а (σ_2) — від'ємний, але вони мають інші множники, іншу вагу, а тому компенсації може не бути. Таким чином, навіть в ідеальній рідині потік енергії істотно відрізняється від потоку частинок, хоча й збігається з ним за напрямом.

При русі поршня вправоруч, рис. 7.16, а, не відбувається жодного реального пересилання об'єму dV крізь поршень в циліндр. Проте, результат такий (рис. 7.16, б), ніби до внутрішнього об'єму V долучився якийсь об'єм dV з довкілля. Звісно тут може йтися тільки про умовний потік об'єму (геометричного субстрату пересилання, і аж ніяк не матеріального).

Зазначмо ще, що в теорії теплопровідності потік енергії $\mathbf{J}_Q = -\lambda \text{grad}T$ також не пов'язаний з потоком маси чи частинок. Тим часом енергія в газі — це виключно енергія частинок. Здавалося б, що тут потік кількості частинок і потік енергії повинні бути пропорційними. Але уявімо собі, що потік швидко

змінюється в часі та ще й так, що змінюється його знак. Тоді може статися так, що середній за часом потік частинок може виявитися нульовим, але при відмінному від нуля середньому потоці енергії.

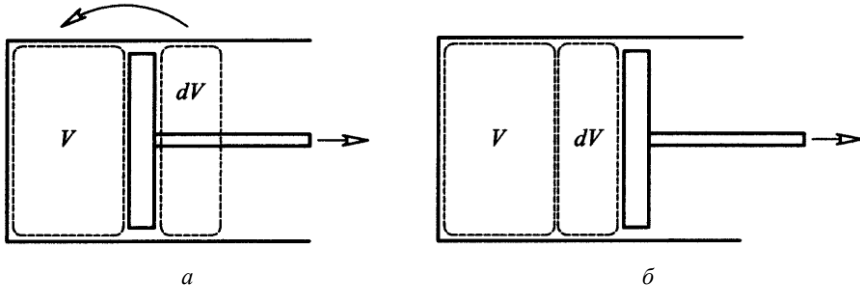


Рисунок 7.16 Схема умовного пересилання об'єму.

Потік електромагнетного поля, стан якого в кожній точці простору-вакууму в кожному мить часу характеризується двома векторами — електричним \mathbf{E} та магнетним \mathbf{H} , визначається за формулою Пойнтінга

$$\mathbf{J} = \frac{c}{4\pi} \mathbf{E} \times \mathbf{H}$$

(c — швидкість світла). Він зв'язаний з локальним скалярним параметром електромагнетного поля — густиною ρ_g енергії \mathcal{E}

$$\rho_g = \frac{1}{8\pi} (E^2 + H^2) —$$

співвідношеннями

$$\mathcal{E} = \int_{(\Omega)} \rho_g d\Omega, \quad \frac{d\mathcal{E}}{dt} = - \int_{(\sigma)} \mathbf{J} \cdot d\boldsymbol{\sigma}.$$

Вектор \mathbf{J} у разі електромагнетного поля вже цілком не пов'язаний з потоком частинок.

Таким чином, часто є сенс розглядати три типи величин, пов'язаних з тим чи іншим інтегральним (екстенсивним) параметром середовища: сам цей параметр, його густина та потік.

Прикладом, коли роль екстенсивного параметра середовища відведена векторній величині, є кількість руху

$$\mathbf{K}_{(\Omega)} = \int_{(\Omega)} \rho \mathbf{v} d\Omega$$

матеріального середовища. Для такого типу інтегральної характеристики s формула (7.5) може також справджуватися, але в даному разі потік \mathbf{J}_s буде

вже не вектором, а тензором 2-го рангу. Тензор 2-го рангу — це об'єкт, що характеризується своїми компонентами, які перетворюються за певними правилами при повороті осей декартових координат. Його можна подати у вигляді суми діад, тобто виразів вигляду \mathbf{ab} , де \mathbf{a} і \mathbf{b} — звичайні вектори. Такий тензорний добуток не зводиться до якого-небудь простішого об'єкта — на відміну від, скажімо, скалярного добутку $\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}$, який зводиться до скаляра. У тензорному добутку можна розкривати дужки за звичайними правилами, але не переставляти співмножники. Зокрема, можна в кожній діаді розкласти всі вектори за ортами декартових вісей $\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3$ і, здійснивши множення та зведення подібних членів, перетворити кожний тензор 2-го рангу до вигляду $\sum_{i,j=1}^3 \alpha_{ij} \mathbf{e}_i \mathbf{e}_j$.

Таким чином, кожний такий тензор цілком визначається набором дев'яти величин α_{ij} ($i, j = 1, 2, 3$), які, зрештою, залежать від вибору координатних вісей. Діаду можна скалярно помножити на вектор за правилом

$$(\mathbf{ab}) \cdot \mathbf{c} = \mathbf{a}(\mathbf{b} \cdot \mathbf{c}) = (\mathbf{b} \cdot \mathbf{c})\mathbf{a}, \quad (7.6)$$

отримуючи при цьому вектор.

В ситуації, відображеній на рис. 7.15, через елемент ($d\sigma$) поверхні за час dt проникне порція середовища, яка наділена кількістю руху

$$d^2\mathbf{K} = (d^2m)\mathbf{v} = \rho(v dt \cos \alpha) d\sigma \mathbf{v}.$$

Відповідно до (7.6) останній вираз можна подати у вигляді

$$\frac{d^2\mathbf{K}}{dt} = (\rho \mathbf{v}\mathbf{v}) \cdot d\sigma. \quad (7.7)$$

Це, власне, і є рівність вигляду (7.5). Таким чином, тензор потоку кількості руху визначається за формулою

$$\mathbf{J}_K = \rho \mathbf{v}\mathbf{v}. \quad (7.8)$$

В просторовій системі координат з ортами $\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3$ обидві частини формули (7.7) можна подати у вигляді розкладу

$$\mathbf{K} = \sum_i K_i \mathbf{e}_i, \quad \mathbf{v} = \sum_i v_i \mathbf{e}_i.$$

В такому разі

$$\sum_i \frac{d^2 K_i}{dt} \mathbf{e}_i = \rho(\mathbf{v} \cdot d\sigma)\mathbf{v} = \rho(\mathbf{v} \cdot d\sigma) \sum_i v_i \mathbf{e}_i$$

або в проекціях

$$\frac{d^2 K_i}{dt} = \rho(\mathbf{v} \cdot d\sigma) v_i = \rho v_i \sum_j v_j (d\sigma)_j, \quad i = 1, 2, 3. \quad (7.9)$$

Зокрема, якщо елемент поверхні ($d\sigma$) вибрано так, що орт \mathbf{e}_j скерований до неї вздовж зовнішньої нормалі, то права частина (7.9) дорівнює $\rho v_i v_j d\sigma$. Таким

чином, отримуємо значення компонентів тензора (7.8) $\rho \mathbf{v} \mathbf{v} = \sum \rho v_i v_j \mathbf{e}_i \mathbf{e}_j$:

$\rho v_i v_j$ дорівнює i -й проекції кількості руху середовища, що проноситься за одиницю часу в додатному напрямі j -ї вісі через одиничну елементарну ділянку поверхні, розташовану перпендикулярно до цієї вісі.

Досі розглядався цілком впорядкований рух частинок. Розгляньмо тепер іншу ситуацію.

Нехай ідеться про одновимірний рух частинок з однаковими густинами $\rho/2$ в протилежних напрямках зі швидкостями $\pm v(x, t)$. Частинки, що проходять через довільну точку $x = x_0$ вправоруч за час dt , приносять в область $x > x_0$ додатну порцію кількості руху, що дорівнює $dm \cdot v = \frac{1}{2} \rho v^2 dt$. За той самий час частинки, які проникають через точку $x = x_0$ вліворуч, виносять з області $x > x_0$ від'ємну порцію кількості руху, що дорівнює $dm \cdot (-v) = -\frac{1}{2} \rho v^2 dt$, внаслідок чого кількість руху в цій області зростає.

Отже в даному разі

$$J_K = \frac{dK}{dt} = \frac{1}{dt} \left(\frac{1}{2} \rho v^2 dt - \left(-\frac{1}{2} \rho v^2 dt \right) \right) = \rho v^2.$$

Нехай $F(v, x, t)$ — відносна частка кількості частинок, що мають в мить t координату x , і швидкість яких вкладається в межі між v та $v + dv$; іншими словами, $F(v, x, t)$ є функцією розподілу ймовірностей значень швидкості частинки (вона залежна від координати і часу як від параметрів). За час dt через точку x пройде порція цих часток, розташована на ділянці довжиною $v dt$; вона нестиме кількість руху $\rho v dt \cdot v \cdot F dv$ ($\rho = \rho(x, t, v)$). Підсумовуючи ці порції, отримуємо

$$dK = \int_{v=-\infty}^{\infty} \rho v^2 dt F dv;$$

отже потік кількості руху можна визначити за формулою

$$J_K = \frac{dK}{dt} = \int_{-\infty}^{\infty} \rho v^2 F dv.$$

А це є, власне, середнє (за швидкостями при зафіксованих t, x) значення величини ρv^2 ; тож $J_K = \overline{\rho v^2}$. Зазначмо, що результат в жодному разі не

можна звести до добутку $\overline{\rho(\bar{v})^2}$, оскільки середнє добутку не зобов'язане дорівнювати добутку середніх. Власне через це в розглянутому раніше прикладі \bar{v} , але $\overline{v^2} \neq (\bar{v})^2 \neq 0$.

Подібне виникає й при розгляді просторового руху частинок. Потік i -ї проекції кількості руху середовища в напрямі j -ї вісі ($i, j = 1, 2, 3$) дорівнює $(q_K)_{ij} = \overline{\rho v_i v_j}$, де осереднення провадиться за швидкостями частинок в даній точці в дану мить часу; можна писати також $\mathbf{J}_K = \overline{\rho \mathbf{v} \mathbf{v}}$. І тут вдатися до множення середніх швидкостей, взагалі кажучи, нема підстав.

Нехай ідеальний газ перебуває в нерухомому стані і має відмінну від нуля температуру. Це означає, що частинки (атоми чи молекули) мають хаотичний розподіл швидкостей, для якого регулярна складова відсутня, тобто для кожної малої порції газу $\bar{\mathbf{v}} = \frac{1}{n} \sum_k \mathbf{v}^{(k)} = 0$, а тому й $\bar{v}_i = 0$ для будь-якого напрямку ($i = 1, 2, 3$); тут індекс k нумерує частинки в порції, а n визначає загальну кількість частинок в ній. Проте, середні квадрати $\overline{v^2} = \frac{1}{n} \sum_k |\mathbf{v}^{(k)}|^2$ та $\overline{v_i^2} = \frac{1}{n} \sum_k (v_i^{(k)})^2$ додатні. Отже, в даному разі потоку маси немає, але потік кількості руху існує.

Знехтуймо взаємодією частинок газу між собою і вважатимемо, що розподіл швидкостей частинок є цілком симетричним (ізотропним). В такому разі всі три значення $\overline{\rho v_i^2}$ ($i = 1, 2, 3$) однакові і додатні, тоді як середні значення $\overline{\rho v_i v_j}$ ($i \neq j$) дорівнюють нулю.

Серед щойно описаного легко розпізнати тиск газу, який власне і породжує потік кількості руху, коли газ загалом є нерухомим. Та обставина, що $(J_K)_{11} = (J_K)_{22} = (J_K)_{33}$, а $(J_K)_{ij} = 0$ ($i \neq j$), означає, що тиск спрямований вздовж нормалі до поверхні при будь-кому її розташуванні (відповідно до закону Паскаля, що стосується тиску в рідинах чи газах). Тензорно можна писати $(J_K)_{ij} = p \delta_{ij}$ (δ_{ij} — символ Кронекера, який за означенням дорівнює 1 для $i = j$ і 0 для $i \neq j$; можна, зрештою, писати $\mathbf{J}_K = p \mathbf{I}$, де \mathbf{I} — так званий одиничний тензор з компонентами δ_{ij}).

Якщо, поряд з хаотичним рухом атомів (молекул), газ рухається ще й як одне ціле, то повний потік кількості руху складатиметься з двох частин:

$$\mathbf{J}_K = \rho \mathbf{v} \mathbf{v} + p \mathbf{I}, \text{ тобто } (J_K)_{ij} = \rho v_i v_j + p \delta_{ij} \quad (i, j = 1, 2, 3). \quad (7.10)$$

У цій формулі \mathbf{v} — середня швидкість (швидкість впорядкованого руху); внесок хаотичних швидкостей описується тиском. За порядком величини

$p \sim \rho c^2$ (c — швидкість звуку), оскільки швидкість атомів і молекул мало відрізняється від швидкості звуку. Тому при повільному дозвуковому русі газу другий член в правих частинах формул (7.10) набагато більший за перший.

Якщо тиск p скрізь однаковий (не залежить від координат), то для кожної замкненої поверхні (σ) справджується рівність $\oint_{(\sigma)} p d\sigma = 0$. Тож, істотною

є лише відмінність тиску від сталої величини. Тому вагомість тиску є того самого порядку, що й вагомість потоку кількості руху, що переноситься впорядкованим рухом газу.

Стосовно ідеального газу поняття тиску з'явилося внаслідок розгляду хаотичного руху частинок. Тиск не був пов'язаний зі зіткненнями частинок чи з їх фізичною взаємодією між собою (відштовхуванням, притяганням); відповідні цим взаємодіям величини не входять в формули для визначення тиску ідеального газу. Зокрема, можна говорити про тиск газу без зіткнень (роль зіткнень, звісно, побічна: зіткнення змінюють хаотичні швидкості частинок, від чого, в свою чергу, залежить і тиск). Однак якщо хаотичні швидкості завжди породжують тиск, то не кожен тиск створюється хаотичним рухом. Взаємодію частинок, наприклад, через відштовхування однойменних електричних зарядів також можна описати, користуючись поняттям тиску або, точніше, поняттям тензора $\mathbf{T} = \mathbf{J}_K$ потоку кількості руху, створюваного електричним полем. Зазначмо, що в найпростішому випадку вірний вираз $T_{ij} = \rho v_i v_j$, а в загальному випадку — вираз $T_{ij} = \rho v_i v_j + T'_{ij}$, в якому складова T'_{ij} містить внесок хаотичних рухів середовища, середня швидкість якого є \mathbf{v} , та внесок, залежний від електричних та магнетних полів, що відображають фізичні взаємодії в системі. Тензор з компонентами T'_{ij} узагальнює поняття тиску: в найпростішому ізотропному випадку, коли всі напрями рівноцінні, $T'_{ij} = p\delta_{ij}$, що є записом закону Паскаля.

Звернімося знову до одновимірного впорядкованого (без розкиду швидкостей) руху і припустімо, що маса кожної порції середовища в процесі еволюції, не змінюється, тобто маса і не виникає, і не зникає. Тоді між функціями $\rho(x, t)$, $v(x, t)$, що характеризують цю еволюцію, мусить існувати певний зв'язок. Виділімо уявно вздовж вісі x проміжок з кінцями x і $x + dx$, на якому в деяку мить t знаходиться порція середовища масою $dm = \rho dx$. За час dt через лівий кінець всередину проміжку увійде маса $J_m dt$, а через правий з інтервалу вийде маса $(J_m + \partial_x J_m) dt$. Різниця між цими величинами спричинить зміну маси в проміжку:

$$\partial_t (dm) = J_m dt - (J_m + \partial_x J_m) dt = -\partial_x J_m dt. \quad (7.11)$$

Тож, впливає співвідношення (останній вираз необхідно поділити на $dt dx$)

$$\frac{\partial J_m}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{dm}{dx} \right) = 0. \quad (7.12)$$

Оскільки $J_m = \rho v$, $dm = \rho dx$, доходимо так званого *рівняння нерозривності* суцільного середовища

$$\frac{\partial(\rho v)}{\partial x} + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0, \quad (7.13)$$

яке власне й виражає закон збереження маси.

Іноді вважають за краще користуватися інтегральною формою цього рівняння. Виділімо уявно довільний інтервал (a, b) вісі x . Масу середовища, що знаходиться в ньому в мить t позначмо через $m_{(a,b)}$. Тоді баланс маси, подібний до (7.11), після ділення на dt приводить до рівності

$$\frac{dm_{(a,b)}}{dt} = J_m|_{x=a} - J_m|_{x=b}. \quad (7.14)$$

Вона з використанням понять густини та швидкості набуває вигляду

$$\frac{d}{dt} \int_a^b \rho dx = (\rho v)|_{x=a} - (\rho v)|_{x=b}.$$

З останнього рівняння легко отримати (7.13) і навпаки.

Таким чином, функції $\rho(x, t)$, $v(x, t)$, що характеризують еволюцію середовища, повинні бути пов'язані між собою рівнянням нерозривності. Тому, хоча й будь-яку додатну функцію $\rho(x, t)$ можна трактувати як закон зміни густини в деякому середовищі, проте якщо ця функція вже відома, то свобода у виборі функції $v(x, t)$ стає вельми обмеженою. Справді, інтегруючи рівність (7.13) від деякого фіксованого x_0 до довільного x за будь-якого сталого t , отримаємо:

$$\rho v = (\rho v)|_{x=x_0} - \int_{x_0}^x \frac{\partial \rho(x, t)}{\partial t} dx = \varphi(t) - \int_{x_0}^x \frac{\partial \rho(x, t)}{\partial t} dx,$$

де $\varphi(t)$ — деяка функція від часу; звідси

$$v = \frac{\varphi(t)}{\rho(x, t)} - \frac{1}{\rho(x, t)} \int_{x_0}^x \frac{\partial \rho(x, t)}{\partial t} dx. \quad (7.15)$$

Зворотно, безпосередньою підстановкою легко пересвідчитися в тому, що при будь-якій функції $\varphi(t)$ вираз (7.15) задовольняє співвідношення (7.13). Отже, якщо закон зміни густини $\rho(x, t)$ заданий, то закон зміни швидкості $v(x, t)$ стає визначуваним з точністю до довільної функції від одного лише часу.

Рівняння нерозривності набуває особливо простого вигляду в двох ситуаціях. По-перше, — у разі стаціонарного потоку, для якого ρ і v не змінюються з часом, а можуть залежати лише від x : $J_m = \rho(x)v(x) = \text{const}$ (потік маси

повинен бути у всіх точках однаковим, бо права частина не залежить ні від t , ні від x). По-друге, — у разі однорідного потоку, для якого величини ρ і v не залежать від x , а можуть залежати тільки від t : $\rho \equiv \rho_0 = \text{const}$, а v може довільно залежати від t .

Беручи до уваги поняття повної похідної за часом

$$\frac{d\alpha}{dt} = v \frac{\partial \alpha}{\partial x} + \frac{\partial \alpha}{\partial t},$$

рівняння нерозривності (7.13) можна записати ще в одній корисній формі:

$$\frac{d\rho}{dt} + \rho \frac{\partial v}{\partial x} = 0.$$

Алгоритм виведення рівняння нерозривності (7.13) за допомогою проміжного співвідношення (7.12) переконує, що й подібне рівняння

$$\frac{\partial J_e}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{de}{dx} \right) = 0 \quad (7.16)$$

або рівноцінне інтегральне співвідношення

$$\frac{de_{(a,b)}}{dt} = J_e \Big|_{x=a} - J_e \Big|_{x=b}$$

(див. (7.14)) справджується для кожного інтегрального (екстенсивного) параметра e , що і не виникає, і не зникає в аналізованому процесі (зміна величини e в кожному інтервалі цілком зумовлена прониканням e через кінці цього інтервалу, і в жодному разі не виниканням чи зниканням e всередині інтервалу).

Якщо інтегральний (екстенсивний) параметр e всередині інтервалу довжиною dx за час dt виникає-зникає в кількості $\sigma_e dxdt$ ($\sigma_e = \sigma_e(x, t)$ — густина швидкості „притоку” параметра e , яка може бути як додатною, так і від’ємною), то рівняння нерозривності (замість (7.16)) матиме вигляд

$$\frac{\partial J_e}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{de}{dx} \right) = \sigma_e.$$

Нехай тепер ідеться про довільний скалярний інтегральний параметр e , що і не виникає, і не зникає в аналізованому процесі, та такий, до якого застосовне поняття потоку. Незнищуваність, збережуваність e означає, що для кожної області (Ω), охопленої поверхнею (σ), зміна величини e власне в самому (Ω) повинна дорівнювати кількості e , що проникає через (σ):

$$\frac{de_{(\Omega)}}{dt} = \frac{d}{dt} \int_{(\Omega)} \rho_e d\Omega = - \int_{(\sigma)} \mathbf{J}_e \cdot \mathbf{d}\sigma, \quad \rho_e = \frac{de}{d\Omega}; \quad (7.17)$$

знак „мінус” в правій частині покликаний засвідчити, що якщо \mathbf{J}_e утворює з $d\sigma$ гострий кут, тобто якщо $\mathbf{J}_e \cdot d\sigma > 0$, то e проникає через $d\sigma$ зсередини назовні, тобто наявна в (Ω) кількість e зменшується.

Для будь-якого векторного поля \mathbf{A} вірною є формула Остроградського

$$\oint_{(\sigma)} \mathbf{A} \cdot d\sigma = \int_{(V)} \operatorname{div} \mathbf{A} dV; \quad (7.18)$$

тут $\operatorname{div} \mathbf{A}$ позначає дивергенцію поля \mathbf{A} — скалярне поле, пов'язане з \mathbf{A} в декартових координатах співвідношенням

$$\operatorname{div} \mathbf{A} = \frac{\partial A_x}{\partial x} + \frac{\partial A_y}{\partial y} + \frac{\partial A_z}{\partial z} = \nabla \cdot \mathbf{A}.$$

Дивергенція поля \mathbf{A} дорівнює густині векторних ліній джерела цього поля, тобто потоку вектора \mathbf{A} через малу замкнуту поверхню, поділеному на обмежений цією поверхнею об'єм.

Застосовуючи до другого інтеграла в (7.17) формулу Остроградського (7.18) і проводячи в першому інтегралі диференціювання за t як за параметром (оскільки (Ω) не залежить від t), отримаємо рівність

$$\oint_{(\Omega)} \left(\frac{\partial \rho_e}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{J}_e \right) d\Omega = 0.$$

Ця рівність повинна справджуватися для довільної (кожної) області (Ω) . А це можливо тільки в тому разі, якщо підінтегральний вираз є нулем:

$$\frac{\partial \rho_e}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{J}_e = 0. \quad (7.19)$$

Співвідношення (7.19) — це власне і є рівняння нерозривності в просторі, подане в диференціальній формі (воно аналогічне до рівняння нерозривності (7.16) для одновимірного випадку). Помноживши обидві частини (7.19) на $d\Omega$, можна, звісно, отримати баланс величини e в малому об'ємі ($d\Omega$).

Наприклад, якщо мова йде про потік маси m , то $\rho_m = \rho$, $\mathbf{J}_m = \rho \mathbf{v}$ і рівняння нерозривності набуває вигляду

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \mathbf{v}) = 0 \quad (7.20)$$

(аналогічного до (7.13)).

Беручи до уваги рівність

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + (v_x \mathbf{i} + v_y \mathbf{j} + v_z \mathbf{k}) \cdot \left(\frac{\partial \rho}{\partial x} \mathbf{i} + \frac{\partial \rho}{\partial y} \mathbf{j} + \frac{\partial \rho}{\partial z} \mathbf{k} \right) = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \operatorname{grad} \rho,$$

де

$$\text{grad } \rho = \frac{\partial \rho}{\partial x} \mathbf{i} + \frac{\partial \rho}{\partial y} \mathbf{j} + \frac{\partial \rho}{\partial z} \mathbf{k} = \nabla \rho$$

— градієнт густини, а також рівність

$$\begin{aligned} \text{div}(\rho \mathbf{v}) &= \frac{\partial(\rho v_x)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho v_y)}{\partial y} + \frac{\partial(\rho v_z)}{\partial z} = \left(\frac{\partial \rho}{\partial x} v_x + \frac{\partial \rho}{\partial y} v_y + \frac{\partial \rho}{\partial z} v_z \right) + \\ &+ \rho \left(\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} + \frac{\partial v_z}{\partial z} \right) = \text{grad } \rho \cdot \mathbf{v} + \rho \text{div } \mathbf{v}, \end{aligned}$$

вираз (7.20) можна записати у вигляді

$$\frac{d\rho}{dt} + \rho \text{div } \mathbf{v} = 0. \quad (7.21)$$

Рівняння (7.21) має просте тлумачення. Величина $\text{div } \mathbf{v}$ — це відносна швидкість розширення (збільшення об'єму) середовища, що припадає на одиницю об'єму. Після множення її на ρ впливає відносна швидкість зменшення маси з розрахунку на одиницю об'єму, тобто швидкість убування густини малої порції частинок в процесі руху. Відмінність між рівносильними формами рівнянь (7.20) і (7.21) особливо наочна для стаціонарних полів: для них $\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$, але $\frac{d\rho}{dt}$, взагалі кажучи, відмінне від нуля, оскільки порція частинок в процесі свого руху може потрапити в більш розріджену зону і розширитися ($\text{div } \mathbf{v} > 0$, $\frac{d\rho}{dt} < 0$) або в більш стиснуту зону і стискуватися ($\text{div } \mathbf{v} < 0$, $\frac{d\rho}{dt} > 0$).

З рівняння (7.20) впливає, зокрема, що якщо поле $\rho(r, t)$ відоме, то поле масових швидкостей є визначеним з точністю до складової з нульовою дивергенцією, іншими словами, — з точністю до поля вихорів вигляду $\Psi(r, t)$. Таким чином, в даному разі існує більша свобода у задаванні поля масових швидкостей, ніж в одновимірному випадку, де така складова могла залежати тільки від часу.

Беручи в загальному рівнянні (7.19) за характеристику середовища електричний заряд e , матимемо рівняння нерозривності для електричних зарядів

$$\frac{\partial \sigma}{\partial t} + \text{div } \mathbf{j} = 0,$$

в якому σ — густина зарядів, а \mathbf{j} — густина струму. Це рівняння виражає закон збереження зарядів.

Тепер дещо загальніше: кожна екстенсивна величина $A(r, t) \equiv A(x, y, z, t)$ макроскопічної системи підпорядкована рівнянню балансу

$$\frac{\partial A}{\partial t} + \text{div } \mathbf{J}_A = \sigma_A, \quad (7.22)$$

де \mathbf{J}_A — густина повного потоку величини $A = \rho a$ (ρ — густина речовини, a — значення величини A , віднесене до маси), σ_A — зміна A за рахунок її джерел в одиниці об'єму за одиницю часу. Рівняння (7.22), в якому σ_A дорівнює нулю, виражає закон збереження величини A . Так, закон збереження маси має вигляд гідродинамічного рівняння неперервності (7.20).

Густина повного потоку \mathbf{J}_A загалом не зводиться до конвективного потоку $A\mathbf{v}$, тобто до перенесення величини A з потоком речовини, а містить також члени іншої природи (скажімо тепловий чи дифузійний потік):

$$\mathbf{J}_A = A\mathbf{v} + \mathbf{J}_{A(\text{nk})}$$

($\mathbf{J}_{A(\text{nk})}$ — неконвективна частина потоку).

Таким чином, рівняння балансу (7.22) адитивної величини можна записати у вигляді

$$\frac{\partial(\rho a)}{\partial t} + \text{div}(\rho a\mathbf{v} + \mathbf{J}_{A(\text{nk})}) = \sigma_A, \quad (7.23)$$

де частинна похідна $\frac{\partial(\rho a)}{\partial t}$ визначає зміну величини $A = \rho a$ в даній нерухомій точці простору. Цю похідну можна виразити через повну (субстанційну) похідну величини A — таку, що відноситься до „частинки” речовини, яка пересувається в просторі (як суцільне середовище). Для цього зважмо на те, що зміна dA величини A для частинки речовини складається з двох складових: зі зміни A в даному місці простору та зі зміни A при переході від даної точки до точки, віддаленої від неї на відстань $d\mathbf{r}$, пройдену частинкою речовини протягом часу dt . Перша з цих складових дорівнює $\frac{\partial A}{\partial t} dt$, а друга складових дорівнює

$$dx \frac{\partial A}{\partial x} + dy \frac{\partial A}{\partial y} + dz \frac{\partial A}{\partial z} = (d\mathbf{r}, \nabla)A.$$

Тож закон збереження маси (7.20) та рівняння (7.23) балансу величини A можна записати відповідно у вигляді

$$\begin{aligned} \frac{d\rho}{dt} + \rho \text{div} \mathbf{v} &= 0, \\ \rho \frac{da}{dt} + \text{div} \mathbf{J}_{A(\text{nk})} &= \sigma_A. \end{aligned} \quad (7.24)$$

Відповідно до загальної формули (7.24) рівняння балансу ентропії матиме вигляд

$$\rho \frac{ds}{dt} + \text{div} \mathbf{J}_S = \sigma, \quad (7.25)$$

де \mathbf{J}_S — густина потоку ентропії, σ — локальна швидкість виникнення ентропії.

7.3 Термодинамічні сили

Основним, визначальним в термостатиці (!) є рівняння (співвідношення) Гіббса

$$TdS = dU + \delta W, \quad (7.26)$$

яке поєднує в собі перший та другий закони (термодинаміки)

$$\delta Q = dU + \delta W, \quad \delta Q = TdS,$$

де T , S , U і Q — температура, ентропія, внутрішня енергія і теплота;

$$\delta W = \sum_i p_i V_i$$

— робота; p_i — термодинамічні сили, що є функціями координат V_i стану системи. Для повноти математичного опису рівняння (7.26) необхідно доповнити рівняннями стану (матеріальними рівняннями):

калоричним рівнянням (для внутрішньої енергії)

$$U = U(T, V_1, V_2, \dots), \quad (7.27)$$

термічними рівняннями (для узагальнених, термодинамічних сил)

$$p_i = p_i(T, V_1, V_2, \dots), \quad i = 1, 2, \dots \quad (7.28)$$

Рівняння (7.27) і кожне з рівнянь (7.28) не є незалежними, а пов'язані співвідношеннями Максвелла

$$T \frac{\partial p_i}{\partial T} = \frac{\partial U}{\partial V_i} + p_i, \quad i = 1, 2, \dots \quad (7.29)$$

Ці співвідношення випливають з виразу для диференціала ентропії

$$\frac{\partial S}{\partial T} = \frac{1}{T} \frac{\partial U}{\partial T}, \quad \frac{\partial S}{\partial V_i} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V_i} + p_i \right) \quad (i = 1, 2, \dots)$$

та з однаковості змішаних похідних

$$\frac{\partial^2 S}{\partial V_i \partial T} = \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V_i}, \quad i = 1, 2, \dots$$

В термодинамічно рівноважних системах, як відомо, температура T та хемічний потенціал μ обов'язково всюди сталі:

$$\text{grad}T = 0, \quad \text{grad}\mu = 0.$$

Якщо ці умови не дотримуються ($\text{grad}T \neq 0$, $\text{grad}\mu \neq 0$), то в системі виникають необоротні процеси перенесення маси, енергії, електричного заряду тощо. Це дає підстави тлумачити, зокрема, величини $-\text{grad}T = X_T$, $-\text{grad}\mu = X_\mu$ як своєрідні термодинамічні силові чинники (*термодинамічні сили*), що спонукують перебіг необоротних процесів.

При перенесенні засобів класичної термодинаміки на нерівноважні процеси спираються на уявлення про так звану локальну рівновагу: вважають, що, хоч загалом стан системи нерівноважний, окремі її малі частини, проте, рівноважні (раче, квазірівноважні), але мають термодинамічні параметри, що повільно змінюються як у часі, так і від точки до точки. Властивості нерівноважної системи при цьому визначаються локальними термодинамічними потенціалами, які залежать від просторових координат і часу тільки через характеристичні термодинамічні параметри, для яких справджуються рівняння термодинаміки. Так, якщо за характеристичні змінні взято локальну густину внутрішньої енергії $u(\mathbf{r}, t)$, питомий об'єм $v(\mathbf{r}, t)$ ($v = 1/\rho$, ρ — локальна густина маси середовища) та локальні концентрації $c_i(\mathbf{r}, t)$ різних компонентів, то стан фізично елементарного об'єму в околі точки \mathbf{r} у мить часу t описується локальною ентропією $s = s(u(\mathbf{r}, t), v(\mathbf{r}, t), c_1(\mathbf{r}, t), c_2(\mathbf{r}, t), \dots)$, визначуваною за рівнянням Гіббса

$$Tds = du + pdv - \sum_i \mu_i dc_i. \quad (7.30)$$

Рівняння (7.30) для питомих (за масою) локальних величин поєднує в собі перший і другий закони термодинаміки (як щойно зазначалося); воно ж є основним рівнянням нерівноважної термодинаміки.

Оскільки локальна ентропія s одиниці маси (або ρs — одиниці об'єму) залежить від термодинамічних параметрів $a_i(\mathbf{r}, t)$ так само, як і при повній рівновазі, то при необоротному процесі в адіабатній системі швидкість виникнення ентропії в одиниці об'єму (виробництво ентропії) визначається як

$$\sigma = \frac{d(\rho s)}{dt} = \sum_i \frac{\partial(\rho s)}{\partial a_i} \frac{da_i}{dt}. \quad (7.31)$$

Тлумачачи зростання ентропії при зміні локальних макроскопічних параметрів a_i за адіабатних умов як „причину” необоротного процесу, величини $\frac{\partial(\rho s)}{\partial a_i} \equiv X_i$ є сенс називати *термодинамічними силами*, а величини $\frac{da_i}{dt} \equiv J_i$,

що визначають швидкість зміни параметрів a_i , — *термодинамічними потоками*. Таким чином, вираз (7.31) можна записати у змістовно іншому вигляді — в білінійній формі від системи незалежних термодинамічних потоків та попарно спряжених з ними термодинамічних сил:

$$\sigma = \sum_i J_i X_i. \quad (7.32)$$

Ентропія S всієї нерівноважної системи, звісно, адитивно складається з ентропій її окремих частин:

$$S = \int_V \rho s dV.$$

Про поняття потоку ентропії говорилося раніше (див. рівняння (7.25)).

Вважається, що у виразі (7.32) величини J_i , X_i позначають як скалярні термодинамічні потоки та термодинамічні сили, так і декартові компоненти незалежних векторних та тензорних величин, що описують відповідні векторні та тензорні процеси.

Для макроскопічних процесів перенесення, що перебігають цілком незалежно, за певних умов (за не надто великих градієнтів) справджуються лінійні співвідношення між потоком і термодинамічною силою, що його породжує. Наприклад, стосовно перенесення електричного заряду справджується *закон Ома*

$$\mathbf{J}_e = -\sigma \nabla \varphi = -\sigma \text{grad} \varphi = \sigma \mathbf{X}_\varphi, \quad (7.33)$$

стосовно переносу тепла — *закон Фур'є*

$$\mathbf{J}_q = -\lambda \nabla T = -\lambda \text{grad} T = \lambda \mathbf{X}_T, \quad (7.34)$$

а стосовно процесу дифузії — *закон Фіка*

$$\mathbf{J}_i = -D_{ik} \nabla c_i = -D_{ik} \text{grad} c_i = D_{ik} \mathbf{X}_{c_i}, \quad (7.35)$$

де J_e — електричний струм в середовищі, яке має питому провідність σ , за дії електричного поля з потенціалом $\varphi = \varphi(\mathbf{r})$; J_q — потік тепла; ϑ — коефіцієнт теплопровідності; $T = T(\mathbf{r})$ — неоднорідне поле температури; J_i — потік маси i -ї компоненти; D_{ik} — дифузія i -ї компоненти відносно k -ї компоненти; $c_i = c_i(\mathbf{r})$ — масова концентрація i -ї компоненти;

$$\mathbf{r} = x\mathbf{i} + y\mathbf{j} + z\mathbf{k}$$

— радіус-вектор точки з координатами x , y , z ;

$$\nabla \dots = \frac{\partial \dots}{\partial x} \cdot \mathbf{i} + \frac{\partial \dots}{\partial y} \cdot \mathbf{j} + \frac{\partial \dots}{\partial z} \cdot \mathbf{k}$$

— оператор (набла), який при прикладанні до скалярної функції $F(x, y, z)$ формує градієнт

$$\nabla F = \frac{\partial F}{\partial x} \mathbf{i} + \frac{\partial F}{\partial y} \mathbf{j} + \frac{\partial F}{\partial z} \mathbf{k} = \text{grad} F = \frac{\partial F}{\partial n} \mathbf{n} = \lim_{\Omega \rightarrow 0} \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \mathbf{n} F d\sigma,$$

при скалярному множенні на векторну функцію $\mathbf{F}(x, y, z)$ — дивергенцію (розходження)

$$\nabla \cdot \mathbf{F} = \frac{\partial F_x}{\partial x} + \frac{\partial F_y}{\partial y} + \frac{\partial F_z}{\partial z},$$

а при векторному множенні — вихор (ротор)

$$\nabla \times \mathbf{F} = \left(\frac{\partial F_z}{\partial y} - \frac{\partial F_y}{\partial z} \right) \mathbf{i} + \left(\frac{\partial F_x}{\partial z} - \frac{\partial F_z}{\partial x} \right) \mathbf{j} + \left(\frac{\partial F_y}{\partial x} - \frac{\partial F_x}{\partial y} \right) \mathbf{k}.$$

Відомо, що внаслідок взаємодії двох або декількох примітивних явищ переносу, які відбуваються одночасно, можуть виникати нові, відмінні від цих примітивних, фізичні явища. Зокрема, взаємодія теплопровідності і електропровідності в колі, складеному з двох однорідних але різних провідників електрики, спаї яких перебувають за різних температур, супроводжується двома термоелектричними ефектами: ефектом Зеебека і ефектом Пельтьє. Інший приклад: взаємодія процесів теплопровідності і дифузії в газах призводить до термічної дифузії, коли виникає потік маси речовини за дії градієнта температури. В такому разі на противагу (7.33), (7.34) слід писати

$$J_1 = L_{11}X_1 + L_{12}X_2, \quad J_2 = L_{21}X_1 + L_{22}X_2,$$

де J_1 і J_2 позначають потоки J_e і J_q , а X_1 та X_2 — відповідні термодинамічні сили, пропорційні $\nabla\phi$ та ∇T ; L_{ij} ($i, j = 1; 2$) — коефіцієнти, причому L_{12} , L_{21} — визначають рівень перехресних взаємовпливів електричних та теплових ефектів. Кельвін (1854) теоретично виснував *співвідношення взаємності*

$$L_{12} = L_{21},$$

яке згодом було підтверджене експериментально. З нього випливає, що, наприклад, у разі складного процесу переносу, в якому простежується теплопровідність спільно з дифузєю, коефіцієнт, пов'язаний з переносом теплоти під впливом градієнта концентрації, точно дорівнюватиме коефіцієнту, пов'язаному з переносом речовини під впливом градієнта температури.

Подібне співвідношення взаємності віднайдено і в теорії процесів переносу в електролітах Гельмгольца (1876), при одночасному перетіканні теплового і дифузійного потоків (ефекти Соре і Дюфура), таке саме співвідношення отримав Істмат (1926). Через недостатню обґрунтованість ці ранні висновки про існування співвідношень взаємності (симетрії) Онзагера охарактеризував як квазітермодинамічні. Обґрунтування Онзагером в рамках теорії лінійної нерівноважності співвідношень взаємності в ширшому сенсі суттєво позначилося на подальшому розвитку термодинаміки необоротних процесів.

Отже, природно узагальнює окремі співвідношення (7.33)—(7.35) система лінійних диференціальних рівнянь зі сталими коефіцієнтами

$$J_i = \sum_j L_{ij} \nabla \Gamma_j = \sum_j L_{ij} \text{grad} \Gamma_j = \sum_j L_{ij} X_j, \quad \Gamma_j = T, -p, \mu, \dots, \quad L_{ik} = L_{ki}. \quad (7.36)$$

Лінійний зв'язок між термодинамічними потоками J_i та термодинамічними силами X_j , відображуваний рівняннями переносу (7.36)

$$J_i = \sum_{k=1}^n L_{ik} X_k, \quad i = \overline{1, n}, \quad (7.37)$$

посідає чільне місце в теорії Онзагера, але вірний він чи хибний в конкретних умовах, на думку багатьох, потребує теоретичної та дослідної перевірки.

Зрештою, статистична і кінетична теорії газів загалом в змозі передбачити числові значення коефіцієнтів L_{ik} . Разом з тим, й термодинаміка необоротних процесів, незалежно від особливостей молекулярної будови речовини, також в змозі запропонувати методи обчислення цих коефіцієнтів.

Умови взаємності

$$L_{ij} = L_{ji}, \quad i, j = \overline{1, n} \quad (7.38)$$

ведуть до співвідношень

$$\frac{\partial J_i}{\partial X_j} = \frac{\partial J_j}{\partial X_i},$$

які мають таке саме велике значення в теорії явищ переносу, як співвідношення Максвелла (7.29) в класичній термодинаміці. Отже, відповідно до (7.38) теорія Онзагера передбачає, що матриця (феноменологічних) коефіцієнтів L_{ik} системи рівнянь (7.37), є матрицею симетричною. Для доведення чинності співвідношень (7.38) Л. Онзагером був використаний принцип мікроскопічної оборотності, суть якого полягає в тому, що всі мікрофізичні закони руху частинок інваріантні до трансформації часу $t \rightarrow -t$ (отже не існує впливових на частинки сил, які були б непарними функціями).

Тож, відповідно до (7.37) будь-який потік \mathbf{J}_i , може бути зумовлений всіма силами разом. Проте, чи завжди воно так? Зокрема, для ізотропних середовищ повинен дотримуватись принцип Кюрі, відповідно до якого процеси різної тензорної розмірності не можуть бути взаємопов'язаними (цим принципом обмежується кількість відмінних від нуля коефіцієнтів L_{ij}). Досить часто, проте, наполягають на такому рівні загальності зазначеної лінійності, наскільки загальним є локальне формулювання нерівноважної термодинаміки. Хоча, коли йдеться про хемічні реакції, то лінійність вимагає, щоб хемічна зрідненість була набагато меншою за теплову енергію.

Спочатку теорія Онзагера розглядала існування рівнянь (7.37) як окремий дослідний факт; тому перш за все, обов'язково необхідно було пересвідчитися дослідом, що рівняння (7.37) справді адекватно описують досліджуване явище, а вже потім застосовувати апарат термодинаміки необоротних процесів. Проте, виявляється, що рівняння (7.37) можуть бути отримані з аналізу рівняння стану для взаємно пов'язаних внутрішніх ступенів свободи термодинамічної системи. При цьому для підтвердження їх чинності єдиною необхідною умовою є справджуваність рівняння переносу градієнтного типу для кожного з пов'язаних внутрішніх ступенів свободи нарізно (за відсутності інших потоків).*

З рівняння Гіббса (7.30) впливає такий вираз для продукування ентропії:

$$\rho \frac{ds}{dt} = \frac{\rho}{T} \frac{du}{dt} + \frac{\rho p}{T} \frac{dv}{dt} - \sum_i \frac{\rho \mu_i}{T} \frac{dc_i}{dt}, \quad (7.39)$$

Нове рівняння (Гіббса) (7.39) дозволяє побудувати баланси ентропії для різних нерівноважних систем в стані локальної рівноваги.

* Вейник А. И. Термодинамика.— Минск: Изд-во МВиССО БССР, 1961.— 366 с.

У загальному випадку необоротних процесів виробництво ентропії зумовлене як явищами переносу (енергії, електричного заряду тощо), так і внутрішніми перетвореннями в системі (хемічні реакції, релаксаційні явища тощо).

► **Приклад 3** Знайдемо рівняння балансу ентропії в однорідному твердому тілі, в якому сформувався певний градієнт температури. Нехай $u(x, y, z, t)$ — питома внутрішня енергія. Зміною об'єму тіла внаслідок теплового розширення нехтуватимемо; потік частинок у твердому тілі неможливий.

— На підставі (7.39) матимемо:

$$\frac{ds}{dt} = \frac{1}{T} \frac{du}{dt} = \frac{c_V}{T} \frac{dT}{dt}.$$

Відповідно до закону збереження енергії (відповідно до загальної формули (7.24) при $\sigma_A = 0$)

$$\rho \frac{du}{dt} + \operatorname{div} \mathbf{J}_Q = 0,$$

де \mathbf{J}_Q — густина потоку теплоти. На підставі цих рівнянь баланс ентропії можна подати у вигляді

$$\rho \frac{ds}{dt} + \frac{1}{T} \operatorname{div} \mathbf{J}_Q = 0, \quad (7.40)$$

і оскільки

$$\operatorname{div} \frac{\mathbf{J}_Q}{T} = \frac{\operatorname{div} \mathbf{J}_Q}{T} + \mathbf{J}_Q \cdot \operatorname{grad} \frac{1}{T} = \frac{\operatorname{div} \mathbf{J}_Q}{T} - \frac{\mathbf{J}_Q \cdot \operatorname{grad} T}{T^2} = \frac{1}{T} \operatorname{div} \mathbf{J}_Q - \frac{1}{T^2} (\mathbf{J}_Q \cdot \nabla T),$$

то

$$\rho \frac{ds}{dt} = -\operatorname{div} \frac{\mathbf{J}_Q}{T} - \frac{1}{T^2} (\mathbf{J}_Q \cdot \nabla T). \quad (7.41)$$

Зіставляючи (7.40), (7.41) з гідродинамічним рівнянням балансу ентропії (7.25), знаходимо, що густина потоку ентропії \mathbf{J}_S і виробництво ентропії σ відповідно становлять

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_S &= \frac{1}{T} \mathbf{J}_Q, \\ \sigma &= \mathbf{J}_Q \cdot \left(-\frac{1}{T^2} \nabla T \right) = \sum_{i=1}^3 J_i \left(-\frac{1}{T^2} \frac{\partial T}{\partial x_i} \right) = \sum_{i=1}^3 J_i X_i, \end{aligned} \quad (7.42)$$

де $X_i = -\frac{1}{T^2} \frac{\partial T}{\partial x_i}$ — декартова компонента термодинамічної сили, що відповідає декартовій координаті J_i потоку \mathbf{J}_Q .

Додатково залучаючи дослідні співвідношення між термодинамічними потоками і силами, можна з'ясувати, що у відповідності з другим законом термодинаміки $\sigma \geq 0$. Використовуючи, зокрема, закон теплопровідності

Фур'є

$$\mathbf{J}_Q = -\lambda \nabla T \quad (\lambda > 0),$$

з (7.42) висновуємо, що

$$\sigma = -\frac{\lambda}{T^2} (\nabla T)^2 > 0. \quad \blacktriangleleft$$

Формальний поділ величини $\frac{1}{T} \operatorname{div} \mathbf{J}_Q$ з рівняння (7.40) на потік і джерело ентропії відповідно до (7.41) є неоднозначним. Однозначність досягається вимогою дотримання умови $\sigma \geq 0$ та умови інваріантності виразу (7.42) відносно перетворень Галілея (перетворення Галілея — це перехід від однієї інерціальної системи відліку до іншої, тобто до похідної системи, що рухається зі сталою швидкістю відносно первісної).

► **Приклад 4** Розгляньмо продукування ентропії в термодинамічній системі, яка складається з n речовин різновидів i ($i = \overline{1, n}$), і в якій відбуваються лише r хемічних перетворень різновидів j ($j = \overline{1, r}$). Оскільки хемічні реакції не пов'язані з процесами переносу, систему можна вважати гомогенною та ізотропною. Потоки в даному разі зумовлюють прямування системи до стану рівноваги. Вони формуються не в просторових координатах, а в координатах складу системи N_i (N_i — кількість частинок i -го різновиду).

— Зміна за проміжок часу dt кількості частинок $d_j N_i$ різновиду i в реакції різновиду j визначається за формулою

$$d_j N_i = v_{ij} \mathbf{J}_j dt,$$

де v_{ij} — стехіометричний коефіцієнт, відповідний речовині i в реакції j ,

$$\mathbf{J}_j = \frac{1}{v_{ij}} \frac{d_j N_i}{dt} = \frac{d\xi_j}{dt} \quad (7.43)$$

— швидкість реакції j ; диференціал

$$d\xi_j = \frac{d_j N_i}{v_{ij}}$$

визначає „ступінь розвитку реакції” і має одне і те саме значення для всіх речовин, що беруть участь в реакції. З цієї причини величина $d\xi_j$ береться за внутрішній параметр системи і називається мірою повноти реакції. Зміна кількості частинок i -го різновиду у всіх реакціях в закритій системі дорівнює

$$dN_i = \sum_{j=1}^r d_j N_i = \sum_{j=1}^r v_{ij} d\xi_j.$$

Тому рівняння Гіббса (7.30) (процеси переносу відсутні, об'єм системи — сталий) набуває вигляду

$$TdS + \sum_{i=q}^n \sum_{j=1}^r \mu_i \nu_{ij} d\xi_j$$

чи

$$TdS = \sum_{j=1}^r A_j d\xi_j, \quad (7.44)$$

де S — об'ємна густина ентропії, яка з масовою густиною пов'язана співвідношенням $S = \rho s$; ρ — густина середовища;

$$A_j = - \sum_{i=1}^n \mu_i \nu_{ij}$$

— хемічна зрідненість реакції j ($j = \overline{1, r}$).

Тож продукування ентропії σ_S у разі хемічних реакцій в однорідній багатокомпонентній системі, відповідно до (7.44) і (7.43), визначається за формулою

$$\sigma_S = \frac{1}{T} \sum_{j=1}^r J_j A_j. \blacktriangleleft$$

7.4 Взаємозумовлені термодинамічні ефекти

В класичній термодинаміці (див. 7.1) нема місця для поняття часу. Тому в її рамках отримати достовірну інформацію про самовільні, самоплинні процеси нема жодного шансу. Недарма ж класичну термодинаміку пропонують називати термостатикою.

Тільки термодинаміка необоротних процесів, яка охоплювала б термостатику (рівноважну термодинаміку) як окремий випадок, може дати корисну інформацію про перебіг процесів в часі. Звісно, термодинаміка незрівнянно складніша за термостатику. Це впливає навіть з того, що вона повинна оперувати доволі складним поняттям термодинамічного потоку (значно складнішим у порівнянні з тими поняттями, якими керується термостатика; див. 7.2). До кінця не зрозуміло навіть, чи взагалі може бути побудована загальна термодинамічна теорія, яка б могла описувати процеси в часі на основі параметрів, що є функціями тільки макроскопічних величин.

Найпростішими є необоротні процеси, супроводжувані одним-єдиним потоком, який виникає під впливом постійно діючого в часі імпульсу (силового чинника), наприклад, електричним струмом, потоком теплоти, дифузійним потоком, потоком в'язкої рідини... Закони, яким підпорядковані ці процеси, відкриті ще в минулі століття; це закони Ома, Фур'є, Фіка, Ньютона...

Потік, означуваний як похідна за часом від деякої величини (заряду), відповідно до цих законів пропорційний до відповідної сили (імпульсу), притім коефіцієнт пропорційності може залежати від параметрів стану, але не від сили чи потоку. Наприклад, електричний струм J_e — похідна за часом від електричного заряду e — пропорційний різниці електричних потенціалів $\Delta\varphi$ на кінцях провідника: $J_e = de/dt = \sigma \Delta\varphi$; електропровідність σ залежить від типу і форми провідника та від температури, але не залежить ні від струму, ні від прикладеної різниці потенціалів (напруги). Подібно описується тепловий потік: $J_U = dU/dt = \lambda \Delta T$ (U — внутрішня енергія, тепловий заряд; T — температура); коефіцієнт теплопровідності λ не залежить ні від J_U , ні від T .

Складнішими, звісно, є процеси, в яких накладаються, взаємно зумовлюються декілька потоків. Наприклад, термоелектричний ефект — це взаємне накладання, взаємодія електричного струму й потоку теплоти, зумовлених різницями електричного потенціалу й температури.

► **Приклад 5** Йдеться про ізольовану систему, що складається з двох підсистем, між якими можливе неінтенсивне пересилання електричного струму та енергії у формі потоку теплоти. Необхідно в загальних рисах описати термоелектричний ефект, укладаючи рівняння Гіббса та вираз для визначення продукування ентропії в системі.

— Як вже зазначалося, приріст ентропії в підсистемах, що не взаємодіють інтенсивно (перебувають в станах, близьких до рівноваги), можна визначати так, ніби система знаходиться в стані рівноваги — за рівнянням Гіббса (див. (7.26) чи краще (7.30)). Позначмо теплову енергію (тепловий заряд) та електричний заряд першої підсистеми через U та e . Оскільки повна енергія та заряд зі системи не зникають (зберігаються в ній), то енергія та заряд другої підсистеми є залежними змінними. Тож якщо в першій підсистемі відбулися прирости dU та de енергії та заряду, то в другій підсистемі доведеться спостерігати прирости $-dU$ та $-de$. Рівняння Гіббса для підсистем можна подати у вигляді:

$$T_1 dS_1 = -dU + \frac{\Delta\varphi de}{2}, \quad T_2 dS_2 = dU + \frac{\Delta\varphi de}{2}, \quad (7.45)$$

де індекси 1 та 2 позначають першу та другу підсистеми, $\Delta\varphi$ — різниця потенціалів між підсистемами. Повна робота пересилання електричного заряду становить $\Delta\varphi de$ (вона розділена навпіл між підсистемами).

Система ізольована, тому $dS = dS_1 + dS_2$ і з рівнянь (7.45) випливає, що

$$dS = \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) dU + \left(\frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_1} \right) \frac{\Delta\varphi de}{2}.$$

Звідси

$$\sigma_S = \frac{dS}{dt} = \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \frac{dU}{dt} + \left(\frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_1} \right) \frac{\Delta\varphi}{2} \frac{de}{dt}. \blacktriangleleft$$

В термодинаміці практично завжди доводиться оперувати *диференціальними виразами* — математичними конструкціями, що записуються у вигляді

$$\sum_i Y_i dy_i, \quad (7.46)$$

де коефіцієнти Y_i можуть залежати не тільки від параметрів y_i , але й від довільних змінних z_i . Диференціальний вираз в загальному випадку не інтегрується навіть вздовж заданого шляху C , оскільки інтеграл $\int_C \sum_i Y_i dy_i$ зали-

шається невизначеним, поки змінні z_i не визначені через параметри y_i . Прикладом такої диференціальної форми є вираз для роботи, виконання якої необхідне для зміщення матеріальної точки на вектор-віддаль $d\mathbf{r}$ в полі сил, залежних від часу здійснення роботи. Щоб обчислити роботу, необхідну для зміщення точки вздовж заданого шляху, необхідно ще знати, коли ця точка була зміщена.

Вираз (7.46), в якому коефіцієнти Y_i залежать тільки від параметрів y_i , називається *формою Пфаффа*. Такий вираз піддається інтегруванню вздовж заданого шляху, і величина інтеграла залежить від шляху інтегрування. Вираз для роботи, необхідної для зміщення матеріальної точки на вектор-віддаль $d\mathbf{r}$ в полі сил, залежних тільки від положення точки в просторі, — це типовий приклад форми Пфаффа.

Найзручнішим різновидом форми Пфаффа є *повний диференціал*. Для того, щоб вираз (7.46) був повним диференціалом, необхідно й достатньо, щоб для кожної пари i, k справджувалася умова

$$\frac{\partial Y_i}{\partial y_k} = \frac{\partial Y_k}{\partial y_i}$$

або, що те саме, щоб виконувалась рівність

$$\oint_C \sum_i Y_i dy_i = 0$$

для довільної замкнутої кривої C , яку можна стягнути в точку, що не випадає за межі зміни параметрів y_i . Щоб зінтегрувати повний диференціал достатньо вказати початкову та кінцеву точки шляху інтегрування (проміжна частина шляху інтегрування на значенні інтеграла не позначається). Тож повний диференціал можна інтегрувати як нескінченно малий приріст деякої функції. Вираз для роботи, необхідної щоб змістити матеріальну точку на вектор-віддаль $d\mathbf{r}$ в полі сил, залежних від потенціалу, — це власне приклад повного диференціала.

Якщо повним диференціалом є форма $\sum_i F Y_i dy_i$, то функцію $F(x_1, x_2, \dots)$, відмінну від нуля, називають *коефіцієнтом інтегрування*. Вказати наперед, чи має вираз в даній формі Пфаффа коефіцієнт інтегрування, вкрай важко.

В термодинаміці змінні y_i завжди правлять за параметри системи. Коли в диференціальному виразі термодинамічного змісту який-небудь диференціал dy_i відсутній, то (якщо не зроблено припущення $y_i = \text{const}$) вважається, що $Y_i = 0$. Вираз для об'ємної роботи $-PdV$ (P — тиск на систему з боку доквілля) є загальною диференціальною формою, але якщо P дорівнює тиску p в системі, то цей вираз можна звести до форми Пфаффа

$$-pdV + 0dp.$$

Вважатимемо тут, що dS^i є формою Пфаффа (S^i — ентропія всередині системи). Виникання (продукування) ентропії визначається за формулою

$$\sigma_S = \frac{dS^i}{dt}. \quad (7.47)$$

Припустімо, що систему визначають параметри a_1, a_2, \dots, a_n . Термодинамічні сили визначатимуть вирази

$$X_i = \frac{\partial S^i}{\partial a_i},$$

а потоки — вирази

$$J_i = \frac{da_i}{dt}.$$

А тому формулу (7.47) можна записати у вже відомому вигляді

$$\sigma_S = \sum_{i=1}^n J_i X_i.$$

► **Приклад 6** Необхідно визначити термодинамічні потоки й сили для системи, що розглядалася в прикладі 5.

— Беручи за параметри системи величини U та e , матимемо:

$$J_U = \frac{dU}{dt}, \quad J_e = \frac{de}{dt};$$

$$X_U = \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \approx \frac{\Delta T}{T^2}, \quad X_e = \left(\frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_1} \right) \frac{\Delta \phi}{2} \approx \frac{\Delta \phi}{T},$$

$$\sigma_S \approx \frac{dU}{dt} \frac{\Delta T}{T^2} + \frac{de}{dt} \frac{\Delta \phi}{T}$$

Наближення в останніх трьох виразах відповідають малим значенням величини $|T_2 - T_1|$. Це цілком відповідає припущенню про малу інтенсивність процесів в системі. ◀

В теорії неінтенсивних процесів переносу, яка узгоджується з дослідом, потоки й сили пов'язані між собою вже відомими тут рівняннями

$$J_i = \sum_k L_{ik} X_k . \quad (7.48)$$

Коефіцієнти (кінетичні) L_{ik} в цих рівняннях не залежать від потоків і сил. Звісно, якщо влаштувати такі умови, за яких всі, крім одного, потоки зникають, то система рівнянь повинна зводитися до одного з відомих феноменологічних законів (Ома, Фур'є, Фіка...). Але, якщо накладається дія декількох термодинамічних сил, то система рівнянь (7.48) описуватиме цілком відмінне від того, чого можна сподіватися від простого складання елементарних феноменологічних законів (Ома, Фур'є, Фіка...).

► **Приклад 7** Спираючись на формулу (7.48) та результати, отримані в прикладі 6, оцінити прояв термоелектричного ефекту в термодинамічній системі.

— Згадаймо про три з'ясовані експериментально термоелектричні явища в ізотропних тілах.

1. *Ефект Зеебека*: на стику двох різних провідників 1 та 2, різниця температур яких становить dT , виникає термоелектрорушійна сила $\mathcal{E} = \pi_{12} dT$ ($\pi_{12} = \pi_1 - \pi_2$ — коефіцієнт термоелектрорушійної сили між даними провідниками, π — коефіцієнт диференціальної термоелектрорушійної сили даного провідника). Отже якщо з двох різних провідників скласти замкнуте коло і місця контактів провідників підтримувати за різних температур, то в цьому колі діятиме термоелектрорушійна сила. Величина π вважається додатною, якщо термострум, який виникає в провіднику, тече від гарячого контакту до холодного.

2. *Ефект Пельтьє*: при проходженні електричного струму в термічно однорідній системі в місці з'єднання двох різних провідників виділяється або поглинається теплота (теплота Пельтьє), кількість якої пропорційна силі струму.

3. *Ефект Томсона*: при проходженні електричного струму в провіднику з градієнтом температури крім джоулевої теплоти виділяється додаткова кількість теплоти (теплота Томсона), пропорційна градієнту температури та силі струму.

Беручи до уваги вирази

$$X_U = \frac{\Delta T}{T^2}, \quad X_e = \frac{\Delta \varphi}{T},$$

системі рівнянь (7.48) надамо вигляду

$$J_U = L_{11} X_U + L_{12} X_e = L_{11} \frac{\Delta T}{T^2} + L_{12} \frac{\Delta \varphi}{T},$$

$$J_e = L_{21} X_U + L_{22} X_e = L_{21} \frac{\Delta T}{T^2} + L_{22} \frac{\Delta \varphi}{T}.$$

З останніх рівнянь випливають закон *Ома*

$$\left. \frac{J_e}{\Delta\varphi} \right|_{\Delta T=0} = \frac{L_{22}}{T} = \sigma = \text{const}$$

та закон *Фур'є*

$$\left. \frac{J_U}{\Delta T} \right|_{J_e=0} = \left(L_{11} - \frac{L_{12}L_{21}}{L_{22}} \right) \frac{1}{T^2} = \lambda = \text{const} .$$

До того ж, з них випливають *ефект Пельтьє*

$$\left. \frac{J_U}{J_e} \right|_{\Delta T=0} = \frac{L_{12}}{L_{22}} = \Pi = \text{const} ,$$

ефект Зеебека

$$\left. \frac{\Delta\varphi}{\Delta T} \right|_{J_e=0} = - \frac{L_{21}}{L_{22}} \frac{1}{T} = \pi = \text{const}$$

(та ще вісім інших ефектів). Всі ці ефекти, які часто називаються перехресними, не могли б проявитися, коли б коефіцієнти L_{12}, L_{21} дорівнювали нулю ($L_{12} = L_{21} = 0$). На підставі отриманих записів двох законів та двох ефектів можна знайти:

$$L_{11} = (\lambda - \sigma\Pi)T^2, \quad L_{12} = \sigma\Pi T, \quad L_{21} = -\sigma\Pi T^2, \quad L_{22} = \sigma T .$$

Умова взаємності Онзагера стверджує, що $L_{12} = L_{21}$, а отже

$$\Pi = -\pi T .$$

Таким чином, справджується *рівняння Томсона*

$$\left. \frac{\Delta\varphi}{\Delta T} \right|_{J_e=0} = - \frac{\Pi}{T} . \blacktriangleleft$$

► **Приклад 8** Необхідно з'ясувати найзагальніші особливості взаємного перебігу двох необоротних процесів (скажімо, теплопровідності й дифузії). В процесах викають термодинамічні потоки J_1 та J_2 , зумовлені термодинамічними силами X_1 та X_2 (X_1 спряжена з J_1 , а X_2 — з J_2).

— Дисипативність в термодинамічній системі відображає умова

$$\sigma_s = J_1 X_1 + J_2 X_2 \geq 0, \quad (7.49)$$

а зумовленість потоків силами — система рівнянь

$$J_1 = L_{11} X_1 + L_{12} X_2, \quad J_2 = L_{21} X_1 + L_{22} X_2. \quad (7.50)$$

Ту обставину, що потік J_1 , викликаний силою X_2 , є таким самим як і потік J_2 , викликаний силою X_1 , відбиває в собі співвідношення взаємності

$$L_{12} = L_{21}. \quad (7.51)$$

Беручи до уваги (7.50), (7.51), на підставі (7.49) матимемо:

$$\sigma_s = L_{11}X_1^2 + 2L_{12}X_1X_2 + L_{22}X_2^2 \geq 0, \quad (7.52)$$

Отже йдеться про додатність квадратичної форми. Зрозуміло, що коефіцієнти L_{11} та L_{22} додатні: якщо $X_2 = 0$, то $\sigma_s = L_{11}X_1^2 > 0$, а отже $L_{11} > 0$; якщо ж $X_1 = 0$, то $\sigma_s = L_{22}X_2^2 > 0$, а отже $L_{22} > 0$ (кожен з процесів окремо є необоротним). Коефіцієнт L_{12} може мати довільний знак, але величина σ_s додатна тільки в тому разі, якщо

$$L_{12}^2 < L_{11}L_{22}.$$

Важливим є те, що додатність σ_s означає додатність суми добутків потоків і сил (див. (7.49)). Будь-який з доданків може бути від'ємним. Припустімо, що $J_1X_1 > 0$, але $J_2X_2 < 0$. Якщо $J_1X_1 > |J_2X_2|$, умова $\sigma_s > 0$ справджується. Звідси випливають важливі висновки. Від'ємність J_2X_2 означає, що окремо процес, якому відповідає сила X_2 і потік J_2 , відбутися ніяк не може — він мав би перебігати зі зменшенням, а не зі збільшенням ентропії. Але поряд зі спряженим процесом, для якого $J_1X_1 > 0$ (а точніше $J_1X_1 > |J_2X_2|$) його перебіг стає цілком можливим.

Якщо посудина, в якій знаходиться однорідна суміш двох різних газів, перебуває при однаковій всюди температурі, то суміш рівноважна, її ентропія максимальна. А от якщо дві стінки посудини мають різні температури, то відбувається часткове розділення суміші — біля гарячої стінки збільшується концентрація одного газу, а біля холодної — другого; втрата ентропії у зв'язку з розділенням газів перекривається з надлишком внаслідок пересилання теплоти. ◀

Низку важливих властивостей кінетичних коефіцієнтів L_{ij} , як, зокрема, засвідчив останній приклад, можна з'ясувати, виходячи безпосередньо з термодинамічних законів лінійних необоротних процесів. Дійсно, для таких процесів загальна формула (7.32) для виробництва ентропії набуває вигляду квадратичної форми від термодинамічних сил (подібної до (7.52)):

$$\sigma_s = \sum_{i,k} L_{ik} X_i X_k. \quad (7.53)$$

Відповідно до другого закону термодинаміки для необоротних процесів $\sigma_s > 0$, а отже, квадратична форма (7.53) є додатно визначеною, що накладає певні обмеження на кінетичні коефіцієнти L_{ij} .

Як відомо, необхідною і достатньою умовою додатної визначеності квадратичної форми є додатність детермінанта

$$\det L_{ik} = \begin{vmatrix} L_{11} & L_{12} & \cdots & L_{1n} \\ L_{21} & L_{22} & \cdots & L_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ L_{n1} & L_{n2} & \cdots & L_{nn} \end{vmatrix}$$

разом з головними мінорами. Тож діагональні коефіцієнти повинні бути додатними ($L_{ii} > 0$), а недіагональні — задовольняти нерівності

$$\begin{vmatrix} L_{ii} & L_{i,i+1} \\ L_{i+1,i} & L_{i+1,i+1} \end{vmatrix} > 0, \quad \begin{vmatrix} L_{ii} & L_{i,i+1} & L_{i,i+2} \\ L_{i+1,i} & L_{i+1,i+1} & L_{i+1,i+2} \\ L_{i+2,i} & L_{i+2,i+1} & L_{i+2,i+2} \end{vmatrix} > 0, \dots$$

Кількість незалежних коефіцієнтів L_{ij} вдається помітно зменшити, якщо взяти до уваги часову і просторову симетрію. Як вже зазначалося, у 1931 р. Л. Онзагер, виходячи з інваріантності мікроскопічних рівнянь руху щодо зміни знаку часу (часова симетрія) та уявлення про викликаний зовнішніми силами нерівноважний стан системи, як про велику флуктуацію рівноважної системи, з'ясував власне, що в області лінійності необоротних процесів матриця (L_{ij}) кінетичних коефіцієнтів симетрична:

$$L_{ik} = L_{ki}. \quad (7.54)$$

Цей закон термодинаміки лінійних необоротних процесів означає, що існує деяка симетрія у взаємозумовленості різних процесів: зростання потоку J_k , зумовлене збільшенням на одиницю сили X_i (у разі сталих $X_{k \neq i}$), дорівнює зростанню потоку J_i , зумовленому збільшенням на одиницю X_k .

Проте, є одна суттєва видозміна співвідношень симетричності, пов'язана з особливостями мікроскопічної оборотності у разі руху електричних зарядів в магнетному полі і в задачах, де зустрічаються сили Коріоліса. Рівняння руху в магнетному полі, наприклад, не змінюються при зміні знаку часу лише за умови одночасної зміни напрямку індукції поля. Відповідно до цього для системи в магнетному полі величини L_{ik} та L_{ki} в рівності (7.54) необхідно брати для протилежних напрямів індукції поля:

$$L_{ik}(H) = L_{ki}(-H). \quad (7.55)$$

Подібно слід поступати й у разі дії коріолісових сил. Вирази (7.55) разом з (7.54) власне і називають *співвідношеннями взаємності Онзагера*.

Розгляньмо перетворення потоків та сил

$$J'_i = J_i + \sum_{j=1}^n W_{ij} X_j, \quad X'_i = X_i \quad (i = \overline{1, n}), \quad (7.56)$$

в якому (W_{ij}) — довільна ненульова антисиметрична матриця: $W_{ij} = -W_{ji}$,

$i, j = \overline{1, n}$. Тоді

$$\sum_{i=1}^n J'_i X'_i = \sum_{i=1}^n J_i X_i \equiv \sigma_s,$$

тобто вираз (7.32) $\sigma_s = \sum_i J_i X_i$ для визначення продукування ентропії залишився інваріантним щодо зробленого перетворення. Рівняння (7.48) при цьому набувають вигляду

$$J'_i = \sum_{j=1}^n (L_{ij} + W_{ij}) X'_j.$$

Нові коефіцієнти $L'_{ij} = L_{ij} + W_{ij}$ вже не задовольняють умови взаємності (7.54). Зворотно, якщо (L_{ij}) — довільна несиметрична матриця, вона допускає однозначне розбиття на симетричну (D_{ij}) та відмінну від нуля антисиметричну (W_{ij}) частини:

$$(L_{ij}) = (D_{ij}) + (W_{ij}).$$

Тоді матимемо нові „потоки” й „сили”:

$$J''_i = J_i - \sum_{j=1}^n W_{ij} X_j, \quad X''_i = X_i \quad (i = \overline{1, n}), \quad (7.57)$$

а для них — нові співвідношення

$$\sum_{i=1}^n J''_i X''_i = \sum_{i=1}^n J_i X_i = \sigma_s, \quad J''_i = \sum_{j=1}^n D_{ij} X''_j \quad (i = \overline{1, n}).$$

Взагалі кажучи, непривабливим в перетвореннях (7.56), (7.57) є те, що вони „змішують” величини з принципово різним фізичним змістом — потоки й сили. Перші відповідають швидкостям зміни екстенсивних величин (таких, як маса, енергія...), що підлягають під закони збереження, чи величин переносу (таких, як теплота), що пов'язані з потоками в законах збереження; другі пропорційні градієнтам інтенсивних параметрів.

Мейкснер розглядав інваріантні щодо умов взаємності перетворення як потоків, так і сил окремо. Ці перетворення в матричній формі мають вигляд:

$$\mathbf{X}' = \mathbf{A}\mathbf{X}, \quad \mathbf{J}' = \tilde{\mathbf{A}}^{-1}\mathbf{J}, \quad (7.58)$$

де \mathbf{A} — довільна несингулярна матриця, $\tilde{\mathbf{A}}$ позначає транспоновану, а \mathbf{A}^{-1} — обернену матрицю.

Перетворення (7.58) залишає інваріантною білінійну форму $\sigma_s = \tilde{\mathbf{J}}\mathbf{X}$ (типу (7.53)) та зберігає симетрію матриці коефіцієнтів $\mathbf{L} = (L_{ij})$:

$$\mathbf{L}' = \tilde{\mathbf{A}}^{-1}\mathbf{L}\mathbf{A}^{-1}, \quad \mathbf{L} = \tilde{\mathbf{L}} \Leftrightarrow \mathbf{L}' = \tilde{\mathbf{L}}'.$$

Такими, що зберігають продукування ентропії, перетвореннями є й інші. Якщо покласти

$$\mathbf{J}'' = \mathbf{P}\mathbf{J} \quad (\det \mathbf{P} \neq 0), \quad \mathbf{X}'' = \mathbf{Q}\mathbf{X} \quad (\det \mathbf{Q} \neq 0),$$

та взяти до уваги феноменологічний зв'язок між потоками й силами

$$\mathbf{J} = \mathbf{L}\mathbf{X},$$

то дійдемо висновку, що рівняння

$$\sigma_s = \sigma_s'' \Leftrightarrow \tilde{\mathbf{X}}\tilde{\mathbf{L}}\mathbf{X} = \tilde{\mathbf{X}}\tilde{\mathbf{L}}\tilde{\mathbf{P}}\tilde{\mathbf{Q}}\mathbf{X}$$

допускає загальний розв'язок

$$\tilde{\mathbf{P}} = \tilde{\mathbf{L}}^{-1}(\tilde{\mathbf{L}} + \mathbf{W})\mathbf{Q}^{-1}, \quad \tilde{\mathbf{W}} = \mathbf{W}.$$

Зауважмо, що матриця

$$\mathbf{L}' = \mathbf{P}\mathbf{L}\mathbf{Q}^{-1} = \tilde{\mathbf{Q}}^{-1}(\mathbf{L} - \mathbf{W})\mathbf{Q}^{-1}$$

при $\mathbf{W} \neq 0$ не задовольняє співвідношення взаємності Онзагера.

Таким чином справджуваність принципу взаємності залежить від того, як означено потоки й сили. Щоб уникнути таких труднощів було запропоновано, наприклад, дотримуватися такої умови: перетворення повинно забезпечувати інваріантність відхилення ентропії ΔS від її рівноважного значення (в такому разі дотримується інваріантність виникнення ентропії та зберігаються співвідношення взаємності).

За певних обставин матрицю коефіцієнтів $\mathbf{L} = (L_{ij})$ можна конкретизувати у ще більшій мірі.

У виразах лінійного закону (7.37) фігурують потоки й сили, з яких одні є скалярними (в процесах з хемічними реакціями, а також з об'ємною в'язкістю), інші векторами (потоки маси і теплоти), а ще інші тензорами (в процесах зі зсувною в'язкістю). В залежності від симетрії середовища система лінійних рівнянь (7.37) повинна бути інваріантною відносно відповідних ортогональних перетворень. При перетвореннях компоненти, що входять в (7.37), різних величин перетворюються по-різному, в той час як встановлений зв'язок між потоком і силою не може змінюватися при перетвореннях. Це призводить у разі ізотропних систем до збереження зв'язків лише між потоками і силами однієї тензорної розмірності, що й виражає згадуваний раніше принцип Кюрі про збереження симетрії причини в симетрії наслідків.

Тому, хоч згідно з лінійним законом (7.37) кожна декартова компонента потоку J_i може залежати від декартових компонент всіх термодинамічних сил, відповідно ж до принципу Кюрі залежно від структури (симетрії) середовища може виявитися, що компоненти потоків будуть залежати не від всіх компонент термодинамічних сил і, отже, не всі причини викликають перехресні ефекти. Наприклад, унаслідок хемічної реакції (скалярний процес) не може виникнути дифузійний потік (векторний процес).

Основний зміст *принципу Кюрі* полягає в такому: завдяки можливій просторовій симетрії в анізотропних системах кількість коефіцієнтів в лінійних феноменологічних рівняннях зменшується таким чином, що не всі декартові компоненти потоків залежать від всіх компонент сил. Принцип Кюрі для ізотропних систем можна сформулювати так: в ізотропних системах явища, описувані як такі, що зумовлені термодинамічними силами й термодинамічними потоками неоднакового тензорного рангу й виду (принаймні у разі взаємодій, описуваних лінійними феноменологічними рівняннями), не впливають одне на одне.

Отже, якщо така ситуація трапляється, то частину коефіцієнтів в матриці $\mathbf{L} = (L_{ij})$ можна ототожнити з нулями.

7.5 Про узагальнення термодинамічної теорії

Білінійний вираз для продукування ентропії

$$\sigma_s = \sum_{i=1}^n J_i X_i \geq 0, \quad (7.59)$$

(n — кількість незалежних скалярних потоків J_i та спряжених з ними сил X_i) є загальним і вірним навіть тоді, коли не йдеться про лінійні зв'язки

$$J_i = \sum_{j=1}^n L_{ij} X_j \quad (i = \overline{1, n}). \quad (7.60)$$

Але якщо справджуються рівняння (7.60) разом зі співвідношеннями взаємності

$$L_{ij} = L_{ji} \quad (i, j = \overline{1, n}), \quad (7.61)$$

то величину σ_s можна ще записати у формі однорідного квадратичного виразу від термодинамічних сил:

$$\sigma_s = \sum_{i, j=1}^n L_{ij} X_i X_j \geq 0. \quad (7.62)$$

Звісно, вираз (7.62) вже не має того рівня загальності, що вираз (7.59) (він же ж впливає з лінійних співвідношень (7.60), які немає підстав вважати загальними).

Принаймні для нерівноважних процесів виробництво ентропії повинно бути додатно визначеним (цього вимагає другий закон термодинаміки, і це відображено в (7.59) та (7.62)). Звідси випливає, що елементи L_{ij} симетричної матриці цих коефіцієнтів (коефіцієнтів провідності) підпорядковані певним

умовам щодо своїх значень: всі діагональні елементи повинні бути додатними ($L_{kk} > 0$, $k = \overline{1, n}$), а недіагональні — задовольняти співвідношення $4L_{ii}L_{jj} \geq L_{ij} + L_{ji}$.

Система співвідношень (7.60) — (7.62) має рівноцінну альтернативу:

$$X_i = \sum_{j=1}^n R_{ij} J_j \quad (i = \overline{1, n}), \quad (7.63)$$

$$R_{ij} = R_{ji} \quad (i, j = \overline{1, n}), \quad (7.64)$$

$$\sigma_s = \sum_{i, j=1}^n R_{ij} J_i J_j \geq 0. \quad (7.65)$$

Альтернатива виникає, коли замість коефіцієнтів провідності L_{ij} оперувати коефіцієнтами опору R_{ij} , які є елементами матриці (R_{ij}) , оберненої до матриці (L_{ij}) . Взаємна оберненість матриць означає, що

$$\sum_{m=1}^n L_{ik} R_{kj} = \sum_{m=1}^n R_{ik} L_{kj} = \delta_{ij} \quad (i, j = \overline{1, n}),$$

де δ_{ij} — символ Кронекера.

Доречно ввести в розгляд так звані *локальні потенціали розвіювання*

$$\Psi = \Psi(X, X) \equiv \frac{1}{2} \sum_{i, j=1}^n L_{ij} X_i X_j \geq 0,$$

$$\Phi = \Phi(J, J) \equiv \frac{1}{2} \sum_{i, j=1}^n R_{ij} J_i J_j \geq 0. \quad (7.66)$$

Якщо справджуються лінійні співвідношення (7.60), кожен з цих потенціалів дорівнює половині продукування ентропії (див. (7.62) та (7.65)). Отже функції Ψ та Φ , подібно до σ_s , правлять за локальну міру нерівноважності, відрізняючись одна від одної тільки способом описання нерівноважного стану.

„Потенціальність” функцій Ψ та Φ легко розпізнати, якщо зважити на такі співвідношення:

$$J_i = \frac{\partial \Psi}{\partial X_i} = \sum_{j=1}^n L_{ij} X_j \quad (i = \overline{1, n}),$$

$$X_i = \frac{\partial \Phi}{\partial J_i} = \sum_{j=1}^n R_{ij} J_j \quad (i = \overline{1, n}),$$

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial X_i \partial X_j} = \frac{\partial J_i}{\partial X_j} = L_{ij} = L_{ji} = \frac{\partial J_j}{\partial X_i} = \frac{\partial^2 \Psi}{\partial X_j \partial X_i} \quad (i, j = \overline{1, n}),$$

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial J_i \partial J_j} = \frac{\partial X_i}{\partial J_j} = R_{ij} = R_{ji} = \frac{\partial X_j}{\partial J_i} = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial J_j \partial J_i} \quad (i, j = \overline{1, n}).$$

Ці співвідношення містять весь первісний опис термодинамічного явища: тут присутні і лінійні феноменологічні співвідношення між термодинамічними потоками та термодинамічними силами, і співвідношення взаємності Онзагера. Наявність співвідношень взаємності вигляду (7.61) чи (7.64) можна тлумачити як свідчення того, що в лінійній термодинамічній теорії n -вимірний „абстрактний простір” силових чинників $\{X_1, \dots, X_n\}$ та потоків $\{J_1, \dots, J_n\}$ є вільним від обертань, вихорів (згадаймо про особливість співвідношень взаємності у разі наявності коріолісових сил, див. 7. 4); тому функції Ψ та Φ в такому сенсі дійсно є потенціальними.

Інколи зручно користуватися потенціалами розвіювання

$$\tilde{\Psi} \equiv T \Psi = \frac{1}{2} \sum_{i, j=1}^n \tilde{L}_{ij} \tilde{X}_i \tilde{X}_j \geq 0, \quad \tilde{\Phi} \equiv T \Phi = \frac{1}{2} \sum_{i, j=1}^n \tilde{R}_{ij} \tilde{J}_i \tilde{J}_j \geq 0,$$

які безпосередньо відносяться до розвіювання енергії $T\sigma_s$.

Наведене тут вельми стисло, доволі лаконічними засобами, відтворює викладену раніше термодинамічну теорію. Проте ці міркування мають іншу мету — підійти до формулювання загального принципу термодинаміки, з якого випливали б всі її формальні рівняння та співвідношення.

Отже ж, основні закони й рівняння термодинаміки необоротних процесів були встановлені внаслідок узагальнення класичної термодинаміки та експериментально з'ясованих закономірностей перебігу окремих лінійних процесів. Але, крім такого індуктивного, можливого цілком інший підхід до викладу термодинаміки необоротних процесів — такий, при якому її рівняння дедуктивно випливають з деякого загального принципу як для нерівноважних процесів загального типу, так і для процесів деякого обмеженого класу. Подібний дедуктивний підхід добре відомий в механіці та електродинаміці.

Пошук варіаційного принципу термодинаміки вівся доволі широко. Онзагер довів (1931), що його співвідношення взаємності для лінійних процесів еквівалентні деякому варіаційному принципу, який він назвав *принципом найменшого розвіювання енергії* (назва зумовлена тим, що в стаціонарному випадку принцип виражають мінімуми введених Онзагером дисипативних функцій (функцій розвіювання (7.66)). В 1947 р. Пригожин з'ясував, що стаціонарні процеси характеризуються мінімумом виникнення ентропії (зрештою, це впливає і з принципу найменшого розвіювання енергії). У 1965 р. Дьярматі запропонував дещо загальніше формулювання варіаційного принципу найменшого розвіювання енергії і довів, що він поширюється на деякі класи нелінійностей. У 1961 р. Циглер сформулював принцип максимальної швидкості породження ентропії, згідно з яким система, підвладна дії заданих

термодинамічних сил, прагне до свого кінцевого стану найкоротшим можливим способом (з максимальним породженням ентропії при наближенні ізольованої системи до стану з максимальною ентропією). Циглер сам показав, що його принцип є еквівалентним принципу Онзагера. Таким чином, серед перелічених найзагальнішим варіаційним принципом термодинаміки необоротних процесів є принцип мінімального розвіювання енергії. В 1967 р. Бахарєва сформулювала загальний варіаційний принцип нерівноважної термодинаміки на основі аналогій з лагранжевою формою аналітичної механіки; цей принцип вірний як в лінійній, так і нелінійній області.

Повна зміна ентропії термодинамічної системи визначається як сума

$$dS = dS^e + dS^i \quad (7.67)$$

зовнішньої (оборотної) зміни ентропії

$$dS^e = \frac{d_e Q}{T},$$

пов'язаної з оборотним обміном теплоти $d_e Q$ між системою й довкіллям за абсолютної температури T , та внутрішньої невід'ємної зміни ентропії

$$dS^i \geq 0,$$

зумовленої необоротними процесами всередині системи (знак рівності відповідає оборотним процесам чи рівноважному випадку).

Для континууму з густиною ρ та питомою ентропією s до очевидного виразу (див. (7.67))

$$\frac{dS}{dt} = \frac{dS^e}{dt} + \frac{dS^i}{dt}$$

додамо вираз

$$S = \int_V \rho s dV,$$

що відображає повну ентропію системи, а також вирази

$$\frac{dS^e}{dt} = -\oint_{\Sigma} \mathbf{J}_s \cdot d\mathbf{\Sigma}, \quad \frac{dS^i}{dt} = \int_V \sigma_s dV \geq 0,$$

де \mathbf{J}_s — субстанційна густина потоку ентропії, Σ — поверхня, що охоплює об'єм V , $\sigma_s \geq 0$ — продукування ентропії (тобто виникнення ентропії за одиницю часу в одиниці об'єму).

Згадуючи поняття потоку (див. 7.2), доходимо висновку, що (7.67) є рівнянням глобального балансу ентропії, а отже в довільній внутрішній точці континууму баланс ентропії можна відобразити локальним рівнянням

$$\frac{\partial(\rho s)}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_s^0 = \sigma_s \geq 0,$$

якому відповідає субстанційне рівняння

$$\rho \frac{ds}{dt} + \nabla \cdot \mathbf{J}_s = \sigma_s \geq 0, \quad (7.68)$$

де \mathbf{J}_s^0 та $\mathbf{J}_s = \mathbf{J}_s^0 - \rho s \mathbf{v}$ — локальна та субстанційна густини потоку ентропії, $\rho s \mathbf{v}$ — конвекційний потік ентропії. Принцип найменшого розвіювання енергії формулюється з використанням функції (див. (7.59), (7.66), (7.68))

$$\rho \frac{ds}{dt} + \nabla \cdot \mathbf{J}_s - (\Psi + \Phi) = \sigma_s(\mathbf{J}, \mathbf{X}) - (\Psi(\mathbf{X}, \mathbf{X}) + \Phi(\mathbf{J}, \mathbf{J})). \quad (7.69)$$

Відповідно до цього принципу, у порівнянні зі всіма віртуальними нерівноважними процесами власне для процесу, що дійсно перебігає в системі, вираз (7.69) (функція Онзагера — Махлупа) набуває найбільшого значення:

$$O = O(\mathbf{J}, \mathbf{X}) \equiv \sigma_s(\mathbf{J}, \mathbf{X}) - (\Psi(\mathbf{X}, \mathbf{X}) + \Phi(\mathbf{J}, \mathbf{J})) = \max. \quad (7.70)$$

Необхідною умовою дотримання співвідношення (7.70) є рівність нулю варіації $\delta O(\mathbf{J}, \mathbf{X})$ за потоками та силами:

$$\delta O(\mathbf{J}, \mathbf{X}) = \delta \left(\sum_{i=1}^n J_i X_i - \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n L_{ij} X_i X_j - \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n R_{ij} J_i J_j \right) = 0.$$

Розкриваючи цю варіацію, матимемо

$$\delta O(\mathbf{J}, \mathbf{X}) = \sum_{i=1}^n \left(X_i - \sum_{j=1}^n R_{ij} J_j \right) \delta J_i + \sum_{i=1}^n \left(J_i - \sum_{j=1}^n L_{ij} X_j \right) \delta X_i = 0. \quad (7.71)$$

Оскільки дисипативні потенціали (7.66) є однорідними квадратичними та додатно визначеними виразами відносно потоків і сил, то окреслюваний умовою (7.71) екстремум може бути тільки максимумом. Звідси видно, що задекларований екстремальний принцип містить в собі лінійну термодинамічну теорію і в формі запису через потоки ((7.60) — (7.61)), і в формі запису через сили ((7.63) — (7.64)).

Цікаво, що порівнюючи описаний „термодинамічний” принцип з відомим принципом Гауса в механіці, Дьярматі виснував таку відповідність між величинами:

механіка	термодинаміка
маса, m	\leftrightarrow опір, R
пришвидшення, \mathbf{a}	\leftrightarrow швидкість (потік), \mathbf{J}
ньютонівська сила, \mathbf{F}	\leftrightarrow термодинамічна сила, \mathbf{X}

Варіаційний принцип може бути сформульований не тільки в локальній (диференціальній) формі (7.11), але також і в глобальній (інтегральній) формі.

Варіація повної ентропії континууму за часом має вигляд

$$\frac{dS}{dt} = \int_V \rho \frac{ds}{dt} dV,$$

а складається вона з величин $\frac{dS^*}{dt}$ та \mathcal{P} :

$$\frac{dS^*}{dt} [(\mathbf{J}_s)_n] \equiv -\frac{d_r S}{dt} = \int_V \nabla \cdot \mathbf{J}_s dV = \oint_{\Sigma} \mathbf{J}_s d\Sigma, \quad \mathcal{P} \equiv \frac{d_i S}{dt} = \int_V \sigma_s dV \geq 0.$$

Величина $\frac{dS^*}{dt}$ — лінійний функціоналом від $(\mathbf{J}_s)_n$ — зумовлена існуванням обміну між системою та довкіллям через поверхню Σ , що охоплює систему; $(\mathbf{J}_s)_n$ — нормальна компонента густини потоку ентропії. Натомість \mathcal{P} — повне продукування ентропії. Вводячи інтеграли від функцій розвіювання

$$\Phi(\mathbf{J}, \mathbf{J}) = \int_V \Phi(\mathbf{J}, \mathbf{J}) dV \geq 0, \quad \Psi(\mathbf{X}, \mathbf{X}) = \int_V \Psi(\mathbf{X}, \mathbf{X}) dV \geq 0,$$

нарешті можна побудувати інтегральну функцію

$$\mathcal{O} \equiv \int_V \mathcal{O} dV = \mathcal{P} - (\Psi + \Phi) = \frac{dS}{dt} + \frac{dS^*}{dt} - (\Psi + \Phi).$$

Зважмо, що подібно до (7.68) баланс ентропії в інтегральній формі має вигляд

$$\frac{dS}{dt} + \frac{dS^*}{dt} = \mathcal{P} \geq 0.$$

Тож інтегральну форму принципу найменшого розвіювання енергії можна записати у вигляді

$$\delta \mathcal{O} = \delta \left(\frac{dS}{dt} + \frac{dS^*}{dt} - (\Psi + \Phi) \right) = \delta (\mathcal{P} - (\Psi + \Phi)) = 0, \quad \delta \mathbf{J} \neq 0, \quad \delta \mathbf{X} \neq 0,$$

або ж у вигляді

$$\delta \mathcal{O} \equiv \delta \int_V \left(\rho \frac{ds}{dt} + \nabla \cdot \mathbf{J}_s - (\Psi + \Phi) \right) dV = \delta \int_V (\sigma_s - (\Psi + \Phi)) dV = \delta \int_V \mathcal{O} dV = 0,$$

$$\delta \mathbf{J} \neq 0, \quad \delta \mathbf{X} \neq 0.$$

А загалом принцип формулюється як вимога

$$\int_V (\sigma_s - (\Psi + \Phi)) dV = \max. \quad (7.72)$$

Аналогом суто лінійної моделі ((7.36), (7.38)) термодинамічних явищ є квазілінійна модель (різновид нелінійних)

$$J_i = \sum_{j=1}^n L_{ij}(\Gamma_1, \Gamma_2, \dots, \Gamma_n) \nabla \Gamma_j, \quad \nabla \Gamma_i = \sum_{j=1}^n R_{ij}(\Gamma_1, \Gamma_2, \dots, \Gamma_n) J_j \quad (\Gamma_j = T, -p, \mu, \dots),$$

$$L_{ij}(\Gamma_1, \Gamma_2, \dots, \Gamma_n) = L_{ji}(\Gamma_1, \Gamma_2, \dots, \Gamma_n), \quad R_{ij}(\Gamma_1, \Gamma_2, \dots, \Gamma_n) = R_{ji}(\Gamma_1, \Gamma_2, \dots, \Gamma_n).$$

Цікавим тут є те, що інтегральний принцип (7.72) залишається для неї цілком правомірним.

З загальної інтегральної форми принципу найменшого розвіювання енергії (7.72) легко знайти його окремі форми для необоротних процесів в адіабатно ізольованих системах та для стаціонарних процесів у відкритих системах.

В адіабатних системах потужність потоку ентропії $\frac{dS^*}{dt}$ крізь оболонку системи дорівнює нулю, а тому принцип формулюється так:

$$\frac{dS}{dt} - (\Psi + \Phi) = \max.$$

Принцип засвідчує, що при перебігу стаціонарних процесів у відкритих системах дисипація енергії мінімальна; повна ентропія системи стала ($\frac{dS}{dt} = 0$) і

величина $\frac{dS^*}{dt}$ задана, а тому $\Psi + \Phi = \min$. Стаціонарні процеси в ізольованих системах, звісно ж, неможливі, оскільки для підтримки цих процесів необхідний потік енергії.

З принципу найменшого розвіювання енергії випливає *принцип мінімуму виробництва ентропії Пригожина*: стаціонарному стану системи, в якому відбувається необоротний процес, властиво те, що швидкість виникнення ентропії має мінімальне значення у заданих зовнішніх умовах, що перешкоджають досягненню системою рівноважного стану.

► **Приклад 9** Розгляньмо ще раз приклад 3. Йдеться про теплопересилання в нескінченно довгому циліндрі з матеріалу, що має ізотропні властивості*. В ньому вздовж його вісі x підтримується градієнт температур $\text{grad}T = \frac{dT}{dx}$, унаслідок чого виникає тепловий потік q , скерований вздовж x протилежно до напрямку градієнта температури (рис. 7.17).

— Візьмімо вздовж x малий циліндр довжиною dx і одиничною площею поперечного перерізу та укладімо для нього енергетичний баланс на основі першого закону термодинаміки:

$$\rho dx du = -dq dt, \quad (7.73)$$

* Техническая термодинамика/ Под. ред. В. И. Крутова.— М.: Высш. шк., 1991.— 384 с.

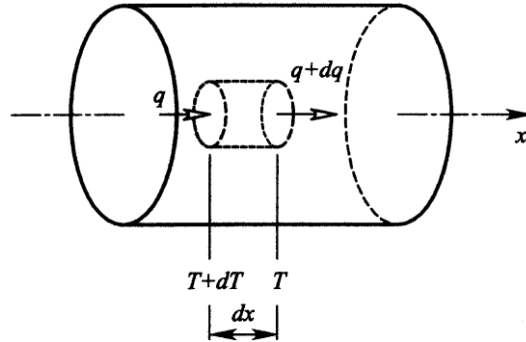


Рисунок 7.17 Схема потоку тепла в циліндрі.

де ρ — густина матеріалу циліндра, u — питома внутрішня енергія, q — тепловий потік, t — час (доречно оперувати такими розмірностями $[\rho] = \text{кг}/\text{м}^3$, $[u] = \text{Дж}/\text{кг}$, $[q] = \text{Дж}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$, $[t] = \text{с}$, $[x] = \text{м}$). Рівняння (7.73) відбиває в собі те, що зміна внутрішньої енергії в об'ємі виділеного циліндра дорівнює різниці теплових потоків що входить в об'єм і полишає його за одиницю часу.

Відповідно до другого закону термодинаміки

$$du = Tds,$$

а тому рівняння (7.73) можна подати у вигляді

$$\rho \frac{ds}{dt} = -\frac{dq}{T dx}.$$

Оскільки

$$\frac{d}{dx} \frac{q}{T} = \frac{1}{T} \frac{dq}{dx} - \frac{q}{T^2} \frac{dT}{dx},$$

то

$$\rho \frac{ds}{dt} = -\frac{d}{dx} \frac{q}{T} - \frac{q}{T^2} \frac{dT}{dx}. \quad (7.74)$$

Останній вираз визначає швидкість виникнення ентропії: перший член відповідає потоку ентропії $J_s = \frac{q}{T}$, що надходить в елементарний об'єм ззовні, а другий — пов'язаний з виробництвом (швидкістю виникнення) ентропії в самому об'ємі внаслідок необоротності процесів переносу теплоти. Таким чином, швидкість продукування ентропії визначається за формулою

$$\sigma_s = \frac{ds}{dt} = -\frac{q}{T^2} \text{grad}T \left(\text{grad}T = \frac{dT}{dx} \right). \quad (7.75)$$

Співвідношення (7.75), звісно, можна подати у вигляді

$$\sigma_s = J_q X_q,$$

де $J_q = q$, $X_q = -\frac{\text{grad}T}{T^2}$. При такому означенні потоку і сили закон пересилання теплоти набуде вигляду

$$J_q = -L \frac{1}{T^2} \text{grad}T. \quad (7.76)$$

Зіставляючи співвідношення (7.76) з законом Фур'є $J_q = -\lambda \text{grad}T$, доходимо висновку, що феноменологічний коефіцієнт L співвідноситься з теплопровідністю як

$$\lambda = \frac{L}{T^2}.$$

Якщо орієнтуватися на вираз для визначення виробництва ентропії у формі

$$\sigma_s = \frac{ds}{dt} = \frac{1}{T} JX,$$

то під термодинамічною силою слід розуміти величину

$$X_q = -\frac{\text{grad}T}{T}.$$

У разі стаціонарного процесу теплопровідності ентропія зберігає сталі значення в кожній точці циліндра, а сумарне виробництво ентропії дорівнює нулю. Тому (див. (7.74))

$$\frac{d}{dx} \frac{q}{T} + \frac{q}{T^2} \frac{dT}{dx} = 0. \quad (7.77)$$

Проте, потік ентропії $J_s = \frac{q}{T}$ тут не залишається сталим, оскільки вздовж вісі x температура зменшується. Співвідношення (7.77) лише наголошує на тому, що потік ентропії, який полишає межі виділеного об'єму, збігається з інтенсивністю її виробництва всередині об'єму внаслідок нерівноважності процесу пересилання теплоти. ◀

► **Приклад 10** Необхідно впевнитися у вірності принципу мінімуму виробництва ентропії при переносі енергії й речовини між двома фазами з різними сталими температурами.

— Запишемо модель явища переносу у вигляді системи рівнянь

$$J_1 = L_{11}X_1 + L_{12}X_2, \quad J_2 = L_{21}X_1 + L_{22}X_2, \quad \sigma_s = J_1X_1 + J_2X_2,$$

де J_1 — потік теплоти; J_2 — потік речовини; X_1, X_2 — спряжені з цими потокам сили.

При заданій різниці температур ($X_1 = \text{const}$) стан двофазної системи буде стаціонарним, якщо потік теплоти J_1 залишатиметься сталим ($J_1 = \text{const}$), а потоку речовини J_2 не існуватиме ($J_2 = L_{21}X_1 + L_{22}X_2 = 0$). Тому з урахуванням співвідношення взаємності $L_{12} = L_{21}$ виробництво ентропії в стаціонарному стані системи відобразатиме формула

$$\sigma_s = L_{11}X_1^2 + 2L_{12}X_1X_2 + L_{22}X_2^2 > 0.$$

Похідна від цієї функції за X_2 при сталому X_1 становитиме:

$$\left(\frac{\partial \sigma_s}{\partial X_2} \right)_{X_1} = 2(L_{12}X_1 + L_{22}X_2) = 2J_2 = 0,$$

що є умовою екстремуму. Оскільки σ_s є додатною квадратичною функцією, то за екстремум може правити тільки мінімум. ◀

Цей висновок легко узагальнити на випадок n незалежних сил X_1, \dots, X_n , з яких $m < n$ сил X_1, \dots, X_m за посередництва яких-небудь зовнішніх впливів залишаються сталими (цьому відповідає незмінність потоків J_1, \dots, J_m). При мінімальному виникненні ентропії всі потоки з номерами $m+1, \dots, n$ зникають і система перебуває в стаціонарному стані. Якщо якась сила X_i — стала величина, то „виникання ентропії” є мінімальним тоді, коли всі інші сили підібрані так, що всі потоки, крім спряженого з X_i потоку J_i , зникають. Де Гроот стверджував: система знаходиться в стаціонарному стані m -го порядку, якщо з n незалежних сил m фіксовані і при цьому виникнення ентропії має мінімум; тоді потоки, спряжені з нефіксованими силами, зникають і всі параметри стану системи набувають незмінного в часі значення. Якщо жодна з сил не фіксується ($m = 0$), але дотримується умова мінімуму виникнення ентропії, то тоді всі потоки і виникнення ентропії дорівнюють нулю і, отже, така система є замкнутою й рівноважною. Таким чином, стаціонарний стан нульового порядку відповідає термодинамічному рівноважному стану ізольованої системи.

Принцип мінімуму виникнення ентропії в стаціонарному випадку безпосередньо впливає з принципу $\Psi + \Phi = \min$ мінімального розвіювання (дисипації) енергії, оскільки при лінійних законах дисипативна функція $\Psi + \Phi$ дорівнює виробництву ентропії і їх мінімуми збігаються. Принцип мінімального виробництва ентропії справджується тільки у тому разі, коли феноменологічні коефіцієнти сталі і задовольняють співвідношення взаємності. Якщо ж ці умови не дотримуються, то стаціонарний стан реалізується без мінімального виробництва ентропії.

Згадаймо (про це йтиметься ще й в 9), відповідно до поглядів рівноважної термодинаміки, ізольована система з плином часу приходить в рівноважний стан з максимальною ентропією, хемічна реакційна система прямує до певного

рівноважного стану, в якому енергія Гіббса набуває мінімального значення тощо. Подібно, як засвідчує досвід, в системі, що перебуває під впливом незалежних від часу чинників, з плином часу встановлюється стаціонарний стан з мінімальним виробництвом ентропії σ_s ; при віртуальній зміні стану такої системи не надто далеко від стану рівноваги, вона знову повертається в первісний стаціонарний стан; тож стаціонарний стан є стійким. При зовнішньому впливі на систему в стаціонарному стані в ній виникають внутрішні потоки, що послаблюють наслідки цього впливу (прояв принципу Ле Шательє в лінійній термодинаміці необоротних процесів). Таким чином, в області лінійності необоротних процесів виробництво ентропії грає таку саму роль, як і термодинамічні потенціали в теорії рівноважних систем.

Доволі часто в живій і неживій природі доводиться стикатися з процесами, які хочеться називати самоорганізаційними. Кулька на пружині при підживлюванні енергією ззовні входить в автоколивний режим руху — динамічний стан який сприймається як краще організований. Автоколивання кульки — це приклад самоорганізації в часі. Ще приклади: перехід хаотичного поліхроматичного випромінювання до впорядкованого випромінювання лазера; формування особливих структур, так званих бенарів (див. 6), при нагріванні за певних умов тонкого шару рідини. Формування бенарів — прояв просторової самоорганізації. Спеціальні хвильові хемічні реакції (типу реакції Білоусова — Жаботинського) демонструють схильність деяких систем до просторово-часової самоорганізації. Тож, як прості системи (з єдиної кульки на пружині), так і складні системи (з величезної кількості елементів — фотонів, атомів, молекул) схильні до самовільного впорядкування.

Існують непорушні принципи самоорганізації (див. 6.3): система повинна бути відкритою (мати змогу обмінюватися з довкіллям потоками енергії й маси), нелінійною (щоб зовнішній вплив та реакції на нього не були строго пропорційними) та закритичною (в тому сенсі, що з хаосу виникає лад тільки при переході системи через деякий критичний стан, далекий від звичайної термодинамічної рівноваги і званий біфуркаційним.). Звісно, самоорганізація — це енерговитратний процес; задля неї доводиться відмовлятися від високого коефіцієнта корисної дії.

Самоорганізація в жодному разі не зводиться до саморегулювання. За правилом Ленца електромагнетний потік в замкнутому контурі збуджує індукційні струми, скеровані так, щоб створюваний ними магнетний потік протидіяв первісному потоку (явище самоіндукції широко використовується в електротехнічних пристроях). Відповідно до принципу Ле Шательє — Брауна зовнішній вплив, що виводить систему зі стану термодинамічної рівноваги, спричиняє в ній процеси, спрямовані на послаблення цього впливу. Це звичайні, але переконливі приклади саморегулювання, коли система вертається в первісний стан, завдяки внутрішнім зворотним зв'язкам, які, однак, принципово відрізняються від подібних зв'язків в самоорганізаційних системах. Самоорганізація — це виникнення цілком нової стійкої структури, а не стійке відтворення існуючої. Тут доречно згадати феномен Окло (гіпотезу про природний ядерний реактор, див. 6.3). Робота природного реактора — це вияв

саморегулювання. Але реактор мав колись самовільно виникнути в певному стійкому середовищі, а це могло бути вже наслідком самоорганізації. Нова стійка структура вельми далека за властивостями від стійкого середовища, з якого вона виникла.

Одна справа якось пояснити вже спостережуване явище самоорганізації, а цілком інша — завбачити і втілити принципово новий її вияв. Тут не обійтись без надійної теорії, якою повинна б бути „нелінійна” термодинаміка необоротних процесів.

Нелінійна нерівноважна термодинаміка покликана аналізувати й синтезувати суттєво нерівноважні системи, в яких зв'язок між термодинамічними потоками і силами перестає бути лінійним, а також тоді, коли не справджуються співвідношення взаємності Онзагера. Термодинамічна нелінійність, може призводити до спонтанного виникнення нетипових впорядкованих структур у суттєво нерівноважних відкритих системах, до процесу самоорганізації систем (див., зокрема, 6). Загальним для явищ утворення впорядкованих структур внаслідок необоротних процесів в суттєво нерівноважних відкритих системах є спільний (скоординований) рух великих груп молекул. Німецький вчений Г. Хакен запропонував для позначення самоорганізаційних явищ загальний термін „синергетика” (від грецького $\sigma\nu\nu\epsilon\rho\gamma\omicron\varsigma$ — дієвий спільно, разом). *Синергетичність* полягає в тому, що в нелінійній області, далеко від звичного рівноважного стану, система втрачає стійкість і малі флуктуації призводять до формування нового динамічно стійкого режиму сукупного руху багатьох часток.

Повне виробництво ентропії в системі визначається за формулою

$$\Sigma = \int_V \sigma dV = \int_V \sum_i J_i X_i dV.$$

Похідну $\partial\Sigma/\partial t$ можна подати як суму двох доданків

$$\frac{\partial\Sigma}{\partial t} = \int_V \sum_i J_i \frac{\partial X_i}{\partial t} dV + \int_V \sum_i \frac{\partial J_i}{\partial t} X_i dV = \frac{\partial_X \Sigma}{\partial t} + \frac{\partial_J \Sigma}{\partial t}, \quad (7.78)$$

перший з яких характеризує швидкість зміни продукування ентропії, зумовлену зміною термодинамічних сил, а другий — зумовлену зміною термодинамічних потоків.

У разі лінійних процесів (на підставі (7.60) і (7.61)) матимемо:

$$\begin{aligned} \frac{\partial_X \Sigma}{\partial t} &= \int_V \sum_i J_i \frac{\partial X_i}{\partial t} dV = \int_V \sum_{i,k} L_{ik} X_k \frac{\partial X_i}{\partial t} dV = \\ &= \int_V \sum_{i,k} X_k \frac{\partial(L_{ik} X_i)}{\partial t} dV = \int_V \sum_k \frac{\partial J_k}{\partial t} X_k dV = \frac{\partial_J \Sigma}{\partial t} = \frac{1}{2} \frac{\partial \Sigma}{\partial t} \leq 0. \end{aligned} \quad (7.79)$$

Отже, лінійність зумовлює те, що доданки в (7.78) однакові. Нерівність (7.79) впливає з принципу мінімуму виробництва ентропії.

В нелінійній області величина швидкості виробництва ентропії $\frac{\partial \Sigma}{\partial t}$ не підлягає яким-небудь загальним обмеженням. Натомість, як довели Гленсдорф та Пригожин, справджується інша нерівність загального характеру:

$$\frac{\partial_X \Sigma}{\partial t} \leq 0. \quad (7.80)$$

Ця нерівність є узагальненням принципу мінімального виробництва ентропії і називається вона *універсальним критерієм еволюції Гленсдорфа — Пригожина*. Це непрямий наслідок другого закону термодинаміки для нерівноважних процесів. Відповідно до цього критерію, в кожній нерівноважній системі з фіксованими крайовими умовами процеси перебігають так, що швидкість зміни виробництва ентропії, зумовлена зміною термодинамічних сил, постійно зменшується. Знак рівності в (7.80) відповідає стаціонарному стану. Цей критерій можна поширити й на системи з конвекцією, якщо ввести в (7.80) відповідні гідродинамічні члени.

Критерій еволюції (7.80) відбиває в собі тільки частину приросту ентропії (пов'язану зі зміною термодинамічних сил), а тому він не дозволяє ввести таку функцію стану — термодинамічний потенціал, екстремум якого відповідав би стаціонарному стану, подібно до ентропії, енергії Гельмгольца, енергії Гіббса при малих (спонтанних) відхиленнях від рівноваги. Однак, за деяких умов диференціальна форма $\partial_X \Sigma$ набуває властивості повного диференціала, що власне і дозволяє в суттєво нерівноважній області оперувати локальними потенціалами з екстремальними властивостями.

7.6 Поняття роботи в нерівноважній термодинаміці

Вдамося до викладу загальних принципів термодинаміки з наголосом на поняття термодинамічної роботи*. Об'єктом вивчення є достатньо мала система, подумки відокремлена від довкілля уявною контрольною поверхнею чи оболонкою. В межах такої малої системи зміною її макрофізичних властивостей від точки до точки можна знехтувати. Разом з тим система є достатньо великою, щоб можна було цілком не помічати прояв її мікрофізичних властивостей.

В загальному випадку система наділена деякою кількістю n суттєвих в термодинамічному відношенні форм руху матерії (термічної, механічної, хемічної, електричної тощо), тобто вона має n закладених в її структуру внутрішніх ступенів вільності. Кожен ступінь вільності визначає можливість діяти на систему чинником певного роду. Якщо система позбавлена якогось ступеня вільності, то це означає, що вона ізольована від дії відповідного роду (на неї накладена певна в'язь).

* Див., наприклад: 1) Вейник А. И. Термодинамика.— Минск: Вышэйшая школа, 1968.— 464 с.; 2) Вейник А. И. Термодинамика реальных процессов.— Минск: Наука і тэхніка, 1991.— 576 с.

Візьмімо для прикладу ще раз явище термодифузії. Нехай маємо посудину, заповнену однорідною сумішшю двох газів. Якщо посудина знаходиться при однаковій всюди температурі, то наявна в ній суміш рівноважна і нічого в ній не відбуватиметься. Але якщо дві стінки посудини перебуватимуть при різних температурах, то виникне часткове розділення суміші — поблизу гарячої стінки збільшуватиметься вміст одного з газів, а поблизу холодної — іншого. Отже наявність в системі двох газів зумовила ступінь вільності, якого б не було при заповненні посудини тільки одним газом. До того ж, знайшовся чинник — перепад температур, — яким вдається впливати на систему завдяки існуванню власне цього ступеня вільності. Тут спряжені потоки речовини і теплоти. Втрата ентропії при розділенні газів перебивається її виграшем унаслідок теплопровідності.

Рідини та тверді речовини практично нестисливі. Тому, якщо рідину чи тверду речовину взяти за робоче тіло в поршневій тепловій машині, то це означатиме, по суті, втрату механічного внутрішнього ступеня вільності, а разом з ним втрату сподіваних корисних функцій машини. Проте, наприклад, тверда речовина, може ефективно виконувати функції робочого тіла в тепловій машині якогось іншого типу. Зокрема, відомі зтопи (сплави) металів чи формозапам'ятовувальні полімери, що виявляють властивості пам'яті форми при зміні термодинамічного стану системи, якій вони належать. В даному разі визначальним стає термодформаційний внутрішній ступінь вільності. Зміною своєї форми суттєво реагують на потоки теплоти бі(полі)металеві конструкції (правда, первісними причинами суттєвих деформацій форми тут є знову-таки об'ємні ефекти — малі розширення та стискування).

Отже, потенційно система може брати участь в n різновидах взаємодії з довкіллям. Але те, що відокремлює систему від довкілля (те, що називають поверхнею чи оболонкою) далеко не завжди дає можливість (технічно чи подумки) проявитися всім внутрішнім ступеням вільності. Наприклад, якщо стінки посудини з двома газами цілком теплонепроникні, то, створюючи зовні хоч би який перепад температур, організувати термодифузцію не вдається; зрештою, якщо матеріал стінок, навпаки, є добрим провідником тепла, то термодифузія буде зникаюче малою, оскільки не вдається створити і підтримати належний перепад температур. Газ в калориметричній бомбі не має жодної змоги змінити свій об'єм; можливість реалізувати „об'ємний” ступінь вільності з'явиться хіба-що тоді, коли частину оболонки калориметричної бомби трансформувати в циліндр, а частину — в рухомий поршень. Тож є сенс розрізняти ще й зовнішні ступені вільності (їх кількість позначмо через N). Фактична кількість v різновидів взаємодії системи з довкіллям визначається також тим, скільки та якого роду ізоляцій (в'язей) усунено з контрольної поверхні. Очевидно, що завжди $v \leq N$ і $v \leq n$; для зовнішньо ізольованої системи ($N = 0$) чи системи, у якій жоден різновид внутрішніх ступенів вільності не збігається з жодним різновидом зовнішніх ступенів вільності, $v = 0$.

Як зазначалося раніше, стан системи кількісно оцінюють за допомогою інтенсивних та екстенсивних величин (змінних, параметрів). Якщо систему, що перебуває в термодинамічній рівновазі, розділити на частини непроник-

ними перегородками, то кожна частина залишиться знову ж таки в рівноважному стані (це відомо з практичного досвіду). Рівноважність системи в такому разі є її внутрішньою властивістю і мусить визначатися якимиись термодинамічними змінними, які не залежать від розмірів системи. Власне ці *змінні* називаються *інтенсивними*. Натомість *змінні*, значення яких залежать від розмірів системи, називають *екстенсивними*.

Якщо виміряти значення якої-небудь величини для двох довільних частин системи, а потім об'єднати ці частини в одну (усуваючи між ними перегородку), і знову провести таке саме вимірювання (тим самим приладом), то може виявитися, що значення величини, отримане для злучених частин дорівнює сумі значень цієї величини, отриманих для окремих частин. Далі можна провести процедуру вимірювання зі всіма іншими можливими парами частин, на які заздалегідь поділена система, потім зі всіма групами частин по три, по чотири, ..., і нарешті зі всією сукупністю частин. Поділ системи на частини можна, зрештою, нескінченною кількістю способів змінювати. Якщо при цьому виникнуть достатні підстави вважати, що між результатами вимірювань завжди існує адитивний (сумовний, додавальний) взаємозв'язок, то можна з абсолютною впевненістю стверджувати й те, що вимірювана величина є екстенсивною. Отже ознакою екстенсивності величини є, перш за все її адитивність.

Легко сприймається адитивність, а отже й екстенсивність, маси чи об'єму термодинамічної системи. До екстенсивних величин належать також енергія, ентропія, електричний заряд...

В той самий час сума температур частин рівноважної системи сприймається як абсурдна величина, яка нічого спільного з температурою всієї системи не має (температура всієї рівноважної системи збігається з температурою кожної з її частин). Візьмімо низку рівноважних систем з різними температурами і об'єднаймо їх в одну велику систему. Нова система, зрозуміло, обов'язково перебуватиме в нерівноважному стані. І виявиться, що й поняття температури для неї в цілому не існуватиме доти, поки вона якось не досягне рівноважного стану. Можна говорити хіба-що про локальні температури в рамках малих підсистем, що складають велику, зберігаючи деякий час свою уособленість. Тож за будь-яких обставин температура — це типова інтенсивна величина (їй властиві неадитивність, локальність). Значення інтенсивної величини не прямує до нуля для систем, розміри яких стають зникаюче малими. До інтенсивних величин належать також тиск, хемічний потенціал...

Вимірювання екстенсивної величини зводиться до примітивного зіставлення спостережуваного її значення зі значенням тієї ж величини, прийнятого за одиницю вимірювання. Найочевидніші приклади — вимірювання довжини, площі, об'єму.

Беручи за одиницю довжини метр, домовилися, що за одиницю площі (похідну від одиниці довжини) правитиме квадратний метр — площа квадрата, сторона якого дорівнює одному метру (відповідно до цієї домовленості, за одиницю об'єму повинен правити кубічний метр — об'єм куба, сторона якого дорівнює метру). Але довжину, площу (об'єм) можна вимірювати і в „круглих” метрах (з меншими хіба що практичними зручностями); одиницею дов-

жини в даному разі є прямий відрізок довжиною один метр, а одиницею площі (об'єму) — площа круга (кулі), за діаметр якого (якої) править цей одиничний відрізок. Формулами для визначення площ, наприклад, квадрата, круга, трикутника в квадратних метрах, є вирази

$$A = l^2, \quad A = \frac{\pi}{4} l^2, \quad A = \frac{\sqrt{3}}{4} l^2.$$

Вони читаються так: якщо за одиницю площі взяти площу квадрата, сторона якого дорівнює одиниці довжини, то число, яке виражає площу довільного квадрата, дорівнюватиме другому степеню числа l , що виражає довжину його сторони; за тієї самої умови число, яке виражає площу довільного круга, дорівнюватиме помноженому на $\frac{\pi}{4}$ другому степеню числа l , що виражає довжину діаметра круга; за тієї самої умови число, яке виражає площу довільного трикутника, дорівнюватиме помноженому на $\frac{\sqrt{3}}{4}$ другому степеню числа l , що виражає довжину сторони трикутника. Формули для обчислення площ квадрата, круга, трикутника в „круглих” метрах мають вигляд

$$A = \frac{4}{\pi} l^2, \quad A = l^2, \quad A = \frac{\sqrt{3}}{\pi} l^2$$

(l — довжина сторони квадрата, діаметр круга, довжина сторони трикутника). При цьому „круглий” метр є сенс позначати через m^2 (так само як квадратний), наголошуючи на тому, що одиниця площі є похідною від одиниці довжини.

Натомість значення інтенсивної величини можна визначити тільки через її зв'язок з якоюсь екстенсивною величиною. Наприклад, без сумніву ртутним термометром вимірюють температуру, але ж при цьому відліковують довжину стовпчика ртуті (відповідну об'ємові ртуті та скляної оболонки, що охоплює її). Подібно, тиск вимірюють за деформацією якого-небудь чутливого твердого тіла.

Екстенсивні величини, поділені на об'єм системи, називаються *густинами*, поділені на кількість речовини в системі — *мольними властивостями* (величинами), а на масу — *питомими властивостями* (величинами). Згадаймо, в Міжнародній системі одиниць (СІ) одиницею вимірювання кількості речовини є моль, а одиницею маси — кілограм. Перед тим, як використовувати поняття „моль”, необхідно вказати структурні одиниці речовин, взяті за основу розрахунку їх кількостей, бо за означенням моль дорівнює кількості речовини в системі, що містить стільки само структурних одиниць речовини (чи атомів, чи молекул,...), скільки атомів (!) міститься в 0,012 кг ізотопу вуглецю-12.

Цікаво, що густини, мольні та питомі властивості (величини), а разом з ними кожна частка від ділення будь-яких двох екстенсивних величин одна на одну, є інтенсивними властивостями (величинами).

Не завжди вживані способи вимірювання є бездоганними в якісному сенсі.

Згадаймо (див. 5.1): наскільки відомо сьогодні, довжина, маса, час не мають обмежень щодо протяжності (вони можуть бути як завгодно малими і як завгодно великими). Власне довжина, маса, час не можуть бути цілими кратними деяких малих основних одиниць, вони не підлягають квантуванню. Натомість момент імпульсу є квантованою величиною. Основна, елементарна одиниця (квант) момента імпульсу — це стала Планка. Якщо частота визначується в циклах чи обертах, то стала Планка становить

$$h = 6,626 \cdot 10^{-34} \frac{\text{кг} \cdot \text{м}^2}{\text{с}}.$$

Але швидкість обертання можна визначати в рад/с; в такому разі йдеться про сталу Планка

$$\hbar = 1,054 \cdot 10^{-34} \frac{\text{кг} \cdot \text{м}^2}{\text{с}}.$$

Звісно, квантованість момента імпульсу ніяк не позначається на русі макроскопічних тіл з нашого оточення, а тому до уваги ніколи не береться. Але, якщо б стала Планка зросла у 10^{-34} разів, то звичайне велосипедне колесо поводитиме себе вельми дивно: воно б оберталося в той чи інший бік тільки з певною мінімальною швидкістю та швидкостями, кратними їй (більшими вдвічі, втричі,...); зміна напрямку обертання була б можлива тільки стрибками з певними порціями.

Кожній формі руху матерії може бути поставлена у відповідність своя особлива екстенсивна фізична величина E (узагальнений чинник екстенсивності, або *координата стану*), зміна якої в системі супроводжується проявом відповідної форми руху. Для термічної форми руху — це ентропія (термічний заряд) S , механічної — об'єм V , кінетичної — імпульс сили $K = mw$ (m — маса, w — швидкість), гідродинамічної — маса m або об'єм V , хемічної та дифузійної — маса m , електричної — електричний заряд Ψ тощо. Цю величину доречно називати *узагальненим зарядом* (за пересічних обставин — просто зарядом).

Зміна узагальненого заряду відбувається внаслідок переходу (перенесення, пересилання) його через контрольну поверхню (ззовні в систему або з системи у довкілля). Тож заряд E є субстратом обміну при взаємодії тіл природи (кількісною мірою перенесення заряду). Саме проникання заряду через контрольну поверхню є ознакою наявності взаємодії визначеного роду, відсутність перенесення заряду свідчить про відсутність взаємодії.

Кожній формі руху матерії (а отже кожній екстенсивній фізичній величині E) може бути поставлена у відповідність ще одна своя особлива, але на цей раз інтенсивна фізична величина P (узагальнений чинник інтенсивності, або *узагальнений потенціал*, або *узагальнена сила*), яка кількісно визначає рівень спонукування до прояву відповідної форми руху. За узагальнені потенціали правлять абсолютна температура T , тиск p , швидкість w , хемічний потенціал μ , електричний потенціал ϕ тощо. Узагальнені сили є рушійними чин-

никами процесу переносу зарядів; різниця потенціалів (напір δP потенціалу на контрольну поверхню або перепад ΔP потенціалу в системі) визначає інтенсивність (швидкість) цього процесу.

Зазначмо, що вживана тут термінологія в значній мірі запозичена з теорії електричних явищ.

Отож кожній формі руху відповідає пара взаємопов'язаних, спряжених фізичних величин — інтенсивна P та екстенсивна E . Разом вони характеризують якийсь один різновид взаємодії між тілами через такий важливий вимірник, як *узагальнена робота*, що є добутком потенціалу на кількість відповідного йому (спряженого з ним) перенесеного заряду:

$$dQ = PdE.$$

Тож узагальнена робота — це кількісна міра взаємодії системи та довкілля (яка розрізняє форми руху). Величини E , P , Q є взаємно спряженими.

Надалі вважатимемо, що мають змогу проявитися всі n внутрішніх ступенів вільності системи. Кожен з n різновидів взаємодії системи з довкіллям, очевидно, має свою власну кількісну міру

$$dQ_i = P_i dE_i \quad (i = \overline{1, n}). \quad (7.81)$$

Узагальнену взаємодію системи з довкіллям n окремих її різновидів (7.81) складаються адитивно:

$$dQ_s = \sum_{i=1}^n dQ_i = \sum_{i=1}^n P_i dE_i = P_1 dE_1 + P_2 dE_2 + \dots + P_n dE_n. \quad (7.82)$$

До того ж, якщо dQ_s — робота довкілля над системою, то величина

$$dQ_d = -dQ_s \quad (7.83)$$

є роботою системи над довкіллям ($dQ_d + dQ_s = 0$). Про це можна здогадатися, принаймні, з того, що крізь границю великої системи „окреслена нами мала система — довкілля” узагальнені заряди не пересилаються (для великої системи не існує ще якогось свого довкілля).

Стан системи визначається всіма n формами руху. Через це узагальнені заряди E_i ($i = \overline{1, n}$) правлять за кількісні вимірники стану (за параметри стану) системи. Тож і всі властивості стану (всі функції стану) визначаються сукупністю величин E_i ($i = \overline{1, n}$). Наприклад, внутрішня енергія системи записується як функція

$$U = U(E_1, E_2, \dots, E_n), \quad (7.84)$$

при $n = 2$, зокрема,

$$U = U(E_1, E_2). \quad (7.85)$$

Внутрішня енергія є кількісною мірою форм руху усіх разом, вона не розрізняє рухи за формами (рівняння (7.84) називають *калоричним*). Які б взаємні перетворення форм руху не відбувалися всередині системи, загальна її (внутрішня) енергія від цього не зміниться (для ізольованої від довкілля системи $dU \equiv 0$). З цього, до речі, випливає кількісна (але не якісна, зрозуміло) еквівалентність різних форм руху матерії. Зміна енергії системи, а отже й енергії довкілля, можлива тільки за умови зняття зовнішньої ізоляції.

Існує однозначний зв'язок між зміною внутрішньої енергії системи та сумою узагальнених робіт, виконуваних довкіллям над системою:

$$dU = \sum_{i=1}^n P_i dE_i = P_1 dE_1 + P_2 dE_2 + \dots + P_n dE_n. \quad (7.86)$$

Диференціюючи (7.84) та порівнюючи результат з (7.86), знайдемо, що

$$P_1 = \left(\frac{\partial U}{\partial E_1} \right)_{\bar{E}_1}, \quad P_2 = \left(\frac{\partial U}{\partial E_2} \right)_{\bar{E}_2}, \quad \dots, \quad P_n = \left(\frac{\partial U}{\partial E_n} \right)_{\bar{E}_n} \quad (7.87)$$

(індекс “ \bar{E}_i ” означає незмінність при диференціюванні, інваріантність усіх зарядів, окрім заряду E_i). При $n = 2$, зокрема,

$$dU = P_1 dE_1 + P_2 dE_2,$$

де

$$P_1 = \left(\frac{\partial U}{\partial E_1} \right)_{E_2}, \quad P_2 = \left(\frac{\partial U}{\partial E_2} \right)_{E_1} \quad (7.88)$$

(див. (7.85); індекс “ E_i ” тут означає незмінність, інваріантність E_i ; $i = 1, 2$).

Існує, звісно, певна свобода у виборі зарядів, а отже, й спряжених з ними потенціалів (про це вже йшлося раніше). Наприклад, для механічних явищ зарядами можуть слугувати чи об'єм V , чи густина ρ , для гідродинамічних та хемічних — чи маса, чи об'єм... Цю свободу обмежує співвідношення (7.81), яке відбиває в собі правило добору потенціалів за відомими зарядами і їх розмірностями. Зокрема, беручи до уваги розмірності таких зарядів, як переміщення x , об'єм V , маса m , електричний заряд Ψ , а також розмірності роботи dQ_i чи внутрішньої енергії dU ($[x] = \text{м}$, $[V] = \text{м}^3$, $[m] = \text{кг}$, $[\Psi] = \text{Кл}$, $[Q_i] = [U] = \text{Дж}$), однозначно знайдемо розмірності відповідних (спряжених) потенціалів

$$[P_x] = \left[\frac{dU}{x} \right] = \frac{\text{Дж}}{\text{м}} = \frac{\text{Н} \cdot \text{м}}{\text{м}} = \text{Н},$$

$$[P_V] = \left[\frac{dU}{V} \right] = \frac{\text{Дж}}{\text{м}^3} = \frac{\text{Н} \cdot \text{м}}{\text{м}^3} = \frac{\text{Н}}{\text{м}^2} = \text{Па},$$

$$[P_m] = \left[\frac{dU}{m} \right] = \frac{\text{Дж}}{\text{кг}} = \frac{\text{Н} \cdot \text{м}}{\text{Н} \cdot \text{с}^2 / \text{м}} = \frac{\text{м}^2}{\text{с}^2},$$

$$[P_\Psi] = \left[\frac{dU}{\Psi} \right] = \frac{\text{Дж}}{\text{Кл}} = \frac{\text{В} \cdot \text{А} \cdot \text{с}}{\text{Кл}} = \frac{\text{В} \cdot \text{Кл}}{\text{Кл}} = \text{В}.$$

Такі розмірності мають відповідно звичайна сила, тиск, квадрат швидкості, електричний потенціал.

Тож, роботу можна виконати, змінюючи об'єм системи. В такому разі

$$dQ_V = -pdV.$$

Якщо система складається з декількох частин, то, як відомо з механіки суцільного середовища, умовою механічної рівноваги є рівність тисків в кожній частині системи. Та сама умова входить в склад умов термодинамічної рівноваги.

Робота деформації елементарного об'єму абсолютно пружного тіла визначається виразом

$$dQ_u = p_{ij} du_{ij}.$$

Тут p_{ij} і u_{ij} — тензори напруги і деформації.

Робота пересилання електричного заряду є добутком електричного потенціалу ϕ на приріст електричного заряду $d\Psi$:

$$dQ_\Psi = \phi d\Psi.$$

Роботу над системою можна виконати також і за сукупного посередництва електричного та магнетного полів:

$$dQ_{DB} = \mathbf{E} \cdot d\mathbf{D} + \mathbf{H} \cdot d\mathbf{B},$$

де \mathbf{E} — вектор напруженості електричного поля, \mathbf{D} — вектор електричного зміщення (електричної індукції), \mathbf{H} — вектор напруженості магнетного поля, \mathbf{B} — вектор магнетної індукції.

Звісно, виникає необхідність оперувати й іншими різновидами робіт:

— механічною лінійного переміщення (F — сила, x — зміщення)

$$dQ_x = F dx,$$

— механічною обертання ($T_{\text{об}}$ — обертовий момент, α — кут повороту)

$$dQ_\alpha = T_{\text{об}} d\alpha,$$

— кінетичною лінійного переміщення (w — швидкість, $K = mw$ — кількість руху, імпульс сили; за сталої маси інтеграл від цієї величини дорівнює кінетичній енергії $E = mw^2/2$)

$$dQ_K = w dK,$$

— кінетичною обертання (ω — швидкість обертання, $M_K = I\omega$ — момент імпульсу, I — момент інерції; за сталого інерційного параметра I інтеграл від цієї величини дорівнює кінетичній енергії $E = I\omega^2 / 2$))

$$dQ_{M_K} = \omega dM_K,$$

— часовою або хрональною переміщення (вона впливає з попередньої рівності; $dK = d(mw) = Fdt$, $dM_K = d(I\omega) = T_{ob} dt$)

$$dQ_t = wF dt = P dt, \quad dQ_{to} = \omega T_{ob} dt = P_{ob} dt,$$

— хемічною (μ — хемічний потенціал, m — маса)

$$dQ_m = \mu dm,$$

— термічною (T — температура, Θ чи S — термічний заряд чи ентропія)

$$dQ_{\Theta} = Td\Theta \quad (\text{чи } dQ_S = TdS)$$

тощо.

Можливість поєднання в термодинамічних співвідношеннях (зокрема, в лінійних рівняннях пересилання) різних силових чинників, як зазначалося, регламентується теоремою Кюрі: в лінійних рівняннях пересилання силові чинники повинні мати однаковий тензорний ранг, або ж ранги можуть різнитися тільки на парне число. Розрізняють тензори нульового, першого та другого рангів. До тензорів нульового рангу відносять скаляри — температуру, тиск, хемічний потенціал, електричний потенціал тощо. Тензори першого рангу — це вектор, наприклад градієнт скаляра. Тензорами другого рангу є власне тензори; зокрема, в'язкий потік, визначуваний законами в'язкого тертя, є тензорним потоком.

Рівняння (7.83) математично відбиває в собі закон взаємодії системи з довкіллям (через продукування роботи). Цей закон можна висловити так: „дія завжди викликає таку саму протидію” (подібно до третього закону Ньютона, але не в сенсі механічної силовой взаємодії). Разом рівняння (7.86), (7.82), (7.83) розкривають механізм зміни стану системи через взаємодію з довкіллям, а водночас і закон незнищуваності (збереження) енергії. З них безпосередньо впливає, що сума зміни внутрішньої енергії системи dU та зміни внутрішньої енергії довкілля dU_d дорівнює нулю:

$$dU + dU_d = 0. \quad (7.89)$$

Рівняння (7.86) конкретно для термомеханічної взаємодії (перше начало термодинаміки) має вигляд

$$dU = TdS - pdV,$$

а для термо-механічно-хемічної (рівняння Гіббса, 1874) — вигляд

$$dU = TdS - pdV + \mu dm,$$

де T — температура, S — термічний заряд (ентропія), p — тиск, V — об'єм, μ — хемічний потенціал, m — маса; знак „-” (мінус) при величині pV підкреслює, що зміна об'єму та відповідна йому зміна внутрішньої енергії завжди мають різні знаки.

Підкреслимо, що в рамках даної теорії субстратом переносу (обміну) не може бути ні внутрішня енергія, ні будь-яка з узагальнених робіт (7.81). Про перенесення енергії можна говорити хіба що тоді, коли через контрольну поверхню переноситься матерія, від якої рух, звісно, невіддільний. Тож пересилаються винятково узагальнені заряди.

Отже, перше, на чому особливо наголошує термодинаміка, це існування універсальної міри руху — внутрішньої енергії U . Власне через поняття внутрішньої енергії декларується підтверджуваний досвідом закон збереження (незнищеності) енергії: $dU + dU_d = 0$. Відповідно до (7.84) внутрішню енергію однозначно визначають деякі екстенсивні величини E_i , $i = \overline{1, n}$ (параметри стану системи). Віднайти достатньо повну систему величин E_i — це також „обов'язок” термодинаміки. Якщо б величини E_i , $i = \overline{1, n}$, та вираз (7.84) були відомими, то нічого не вартувало б побудувати форму Пфаффа (7.86) та висувати поняття повної системи сил $P_i = P_i(E_1, E_2, \dots, E_n)$ (7.87), а разом з ним поняття повної системи елементарних робіт $dQ_i = P_i(E_1, E_2, \dots, E_n) dE_i$, $i = \overline{1, n}$. Ця операція є необхідною кожного разу, коли з'ясовується механізм

функціонування системи. Вираз $dU = \sum_{i=1}^n P_i(E_1, E_2, \dots, E_n) dE_i$, звісно, править за повний диференціал. Але на цьому етапі до повного опису термодинамічних явищ ще вельми далеко.

Припустімо, що термодинамічна система цілком ізольована від довкілля. В такому разі справджується тотожність

$$dU = \sum_{i=1}^n P_i dE_i \equiv 0,$$

звідки випливає, що $U(E_1, E_2, \dots, E_n) = U_0 = \text{const}$. Остання умова при $n > 1$, однак, може дотримуватися для безлічі точок (E_1, E_2, \dots, E_n) , тобто вираз

$$\sum_{i=1}^n P_i dE_i \equiv 0$$

загалом може задовольнятися тоді, коли не всі його доданки одночасно дорівнюють нулю. Але якщо б самовільна зміна стану системи вздовж лінії $U = U_0$ була можливою, то це означало б, що існує можливість взаємного перетворення зарядів.

Термодинаміка має багато підстав стверджувати, що умова $\sum_{i=1}^n P_i dE_i \equiv 0$ у разі ізольованості системи від довкілля справджується тільки тоді, коли $dE_i \equiv 0$, $i = \overline{1, n}$. Кожна ж рівність $dE_i \equiv 0$ засвідчує факт незмінності (збе-

реження, незнищеності) заряду E_i . Те, що у виразі $\sum_{i=1}^n P_i dE_i \equiv 0$ не всі P_i дорівнюють нулю, означає зарядженість ізольованої системи, її готовність до взаємодії з оточенням.

Отже, закон збереження (незнищеності) слушний не тільки для енергії, але і для зарядів (включаючи термічний — ентропію). І взагалі, якщо через контрольну поверхню з довкілля в систему (чи з системи у довкілля) проникає заряд, то наскільки зменшиться (зросте) заряд у довкіллі, настільки його стане більше (менше) в системі:

$$dE_i + dE_{id} = 0, \quad (7.90)$$

де dE_i і dE_{id} — зміна i -го заряду відповідно в системі і в довкіллі.

Нехай довкілля взаємодіє тільки з аналізованою термодинамічною системою. Отже для „великої” системи, що поєднує в собі аналізовану систему та довкілля, на підставі законів збереження (7.89) та (7.90) матимемо:

$$d\mathcal{U} = d(U + U_d) = \sum_{i=1}^n P_i dE_i + \sum_{i=1}^n P_{id} dE_{id} = \sum_{i=1}^n (P_i - P_{id}) dE_i = 0,$$

де P_i відображають вплив системи на довкілля, а P_{id} — протидію довкілля цьому впливові (в механіці, наприклад, можна було б писати конкретніше — $P_i = P_{id}$, — висловлюючи переконання, що „кожна дія викликає таку саму протидію”).

Узагальнені сили (потенціали) P є функціями стану (див. (7.87)):

$$P_i = P_i(E_1, E_2, \dots, E_n), \quad i = \overline{1, n}. \quad (7.91)$$

Зокрема, при $n = 2$ система рівнянь (7.91) має вигляд

$$P_1 = P_1(E_1, E_2), \quad P_2 = P_2(E_1, E_2). \quad (7.92)$$

Диференціювання виразів (7.91) дає

$$dP_i = \sum_{r=1}^n A_{ir} dE_r, \quad i = \overline{1, n}; \quad (7.93)$$

$$A_{ii} = \left(\frac{\partial P_i}{\partial E_i} \right)_{\overline{E_i}} = \frac{\partial^2 U}{\partial E_i^2}, \quad A_{rr} = \left(\frac{\partial P_r}{\partial E_r} \right)_{\overline{E_r}} = \frac{\partial^2 U}{\partial E_r^2},$$

$$A_{ir} = \left(\frac{\partial P_i}{\partial E_r} \right)_{\overline{E_r}} = \frac{\partial^2 U}{\partial E_i \partial E_r}, \quad A_{ri} = \left(\frac{\partial P_r}{\partial E_i} \right)_{\overline{E_i}} = \frac{\partial^2 U}{\partial E_r \partial E_i}, \quad i, r = \overline{1, n}. \quad (7.94)$$

Зокрема, при $n = 2$ (див. (7.92))

$$dP_1 = A_{11} dE_1 + A_{12} dE_2, \quad dP_2 = A_{21} dE_1 + A_{22} dE_2, \quad (7.95)$$

де (див. також (7.88))

$$A_{11} = \left(\frac{\partial P_1}{\partial E_1} \right)_{E_2} = \frac{\partial^2 U}{\partial E_1^2}, \quad A_{22} = \left(\frac{\partial P_2}{\partial E_2} \right)_{E_1} = \frac{\partial^2 U}{\partial E_2^2}; \quad (7.96)$$

$$A_{12} = \left(\frac{\partial P_1}{\partial E_2} \right)_{E_1} = \frac{\partial^2 U}{\partial E_1 \partial E_2}, \quad A_{21} = \left(\frac{\partial P_2}{\partial E_1} \right)_{E_2} = \frac{\partial^2 U}{\partial E_2 \partial E_1}. \quad (7.97)$$

Диференціальні рівняння (7.93) та (7.95) виражають закон стану. В них основні коефіцієнти A_{ii} , A_{11} та A_{22} (див. (7.94) та (7.96)) характеризують кількісний бік впливу даного заряду на спряжений з ним потенціал. Ці коефіцієнти обернені до ємностей K системи щодо відповідних зарядів, тобто

$$A_{ii} = \frac{1}{K_{ii}}; \quad A_{11} = \frac{1}{K_{11}}; \quad A_{22} = \frac{1}{K_{22}}. \quad (7.98)$$

Перехресні коефіцієнти A_{ir} , A_{ri} , A_{12} та A_{21} (див. (7.94) та (7.97)) визначають кількісний бік впливу даного заряду на неспряжені з ним потенціали.

Прикладом є газ, в якому пов'язані між собою термічний та механічний внутрішні ступені вільності:

$$dU = TdS - pdV, \quad dT = A_{11}dS + A_{12}dV, \quad dp = A_{21}dS + A_{22}dV, \quad (7.99)$$

де

$$A_{11} = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V, \quad A_{22} = \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_S; \quad A_{12} = \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S, \quad A_{21} = \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V. \quad (7.100)$$

Зміна ентропії супроводжується одночасними змінами як температури, так і тиску; подібне спостерігається при зміні об'єму. Величина A_{11} (див. (7.98)) обернена до так званої термоємності K_{11} , яка пов'язана зі звичною теплоємністю співвідношенням

$$C_{11} = TK_{11} \text{ [Дж/К]}.$$

Якщо $A_{ir} = A_{ri} = 0$ (зокрема, $A_{12} = A_{21} = 0$), то внутрішні ступені вільності виявляються цілком не пов'язаними між собою (взаємного впливу відповідних явищ не відбувається). При цьому диференціальні рівняння стану (7.93) та (7.95) розпадаються на незалежні прості рівняння вигляду

$$dP_i = A_i dE_i = \frac{dE_i}{K_i}. \quad (7.101)$$

Диференціальні рівняння стану придатні для вивчення будь-яких явищ. Вони відображають зв'язок між всіма суттєвими для системи змінними; це стосується, зокрема, й ентропії, яку пересічно усувають з рівнянь стану.

Для ідеальних твердих, рідких та газоподібних тіл коефіцієнти A є константами. Інтегрування рівнянь (7.93), (7.95) та (7.99) в такому разі дає (вважається, що нульовим значенням зарядів відповідають нульові значення потенціалів):

$$P_i = \sum_{r=1}^n A_{ir} E_r, \quad i = \overline{1, n}; \quad (7.102)$$

$$P_1 = A_{11}E_1 + A_{12}E_2, \quad P_2 = A_{21}E_1 + A_{22}E_2; \quad (7.103)$$

$$T = A_{11}S + A_{12}V \text{ [K]}, \quad p = A_{21}S + A_{22}V \text{ [Н/м}^2\text{]}. \quad (7.104)$$

Калоричне рівняння стану ідеального тіла при $n = 1$ має вигляд

$$U = \frac{1}{2} KP^2 = \frac{1}{2} PE = \frac{1}{2} AE^2 \text{ [Дж]}. \quad (7.105)$$

Рівняння типу (7.102), (7.103) та (7.105) застосовні до всіх явищ, включаючи термічні. Але зважмо, для термічних явищ внутрішню енергію прийнято вважати пропорційною не квадрату температури (формула (7.105)), а температурі в першій степені. Проте, закономірності (7.101) та (7.105) є цілком логічними. Ними можна користуватись нарівні з загальноприйнятими (теплоємність з температурою, як правило, зростає, а ентропіємність — спадає). Рівняння стану (7.104) особливого ідеального газу відрізняється від рівняння Клапейрона (7.1) власне тим, що в особливого ідеального газу внутрішня енергія зіставляється з квадратом температури. Відповідно до (7.102) — (7.104), для системи з непов'язаними ступенями вільності потенціал прямує до нуля при прямуванні до нуля відповідного заряду; для системи ж з пов'язаними ступенями вільності даний потенціал прямує до нуля при прямуванні до нуля всіх зарядів (або ж на нуль повинні обертатись всі коефіцієнти A з вирожденням, звісно, термодинамічної системи).

Співвідношення (7.91) — (7.97) було легко виснувати, спираючись на поняття внутрішньої енергії (7.84) $U = U(E_1, E_2, \dots, E_n)$. З властивостей функції (7.84) випливають й інші особливості перебігу термодинамічних явищ. Якщо функція $U = U(E_1, E_2, \dots, E_n)$ від n змінних 1) означена у (відкритій) області \mathcal{D} , 2) в цій області має всілякі змішані похідні до $k-1$ порядку включно, а також змішані похідні k -го порядку, 3) всі ці похідні неперервні в \mathcal{D} , то значення кожної k -ї змішаної похідної не залежить від порядку, в якому здійснюються послідовні диференціювання. При $k = 2$, зокрема,

$$\frac{\partial^2 U}{\partial E_i \partial E_j} = \frac{\partial^2 U}{\partial E_j \partial E_i}.$$

Тож, відповідно до (7.94),

$$A_{ir} = A_{ri}. \quad (7.106)$$

Але, на протидію внутрішній енергії, первісною можна вважати і систему рівнянь стану (7.91), або ще загальнішу систему рівнянь стану

$$F_i(E_1, E_2, \dots, E_n; P_1, P_2, \dots, P_n), \quad i = \overline{1, n}. \quad (7.107)$$

Згадаймо, величини $E_1, E_2, \dots, E_n; P_1, P_2, \dots, P_n$ в термодинаміці прийнято називати параметрами стану.

Отже припустімо, що система рівнянь стану (7.91) є заданою. Вона повинна бути такою, щоб форма Пфаффа (див. (7.86))

$$\sum_{i=1}^n P_i dE_i = P_1 dE_1 + P_2 dE_2 + \dots + P_n dE_n$$

була повним диференціалом, а це можливо тоді і тільки тоді, коли (див. 7.4) для кожної пари i, j

$$\frac{\partial P_i}{\partial E_j} = \frac{\partial P_j}{\partial E_i}, \quad i, j = \overline{1, n}. \quad (7.108)$$

Співвідношення (7.106) та (7.108) засвідчують певну симетрію в термодинамічних явищах. Вони виражають *закон взаємності* (чи *закон симетрії структури*). Зокрема, для термомеханічних явищ закон взаємності має відображення

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{dp}{ds} \right)_V. \quad (7.109)$$

У фізичному сенсі закон взаємності, відображений рівняннями (7.106), характеризує симетрію у взаємному впливі різних форм руху матерії. В математичному сенсі він свідчить про те, що якщо деяка величина U є функцією від певної сукупності аргументів E_i і якщо кожна частинна похідна P_i від цієї величини за одним з аргументів у свою чергу є функцією від тих самих аргументів, то перехресні коефіцієнти A_{ir} та A_{ri} у виразах для повних диференціалів від P_i однакові (теорема взаємності).

Визначаючи за допомогою рівнянь (7.92) чи (7.107) заряди через потенціали, можна отримати *узагальнені рівняння переносу (пересилання) зарядів*:

$$E_1 = f_1(P_1, P_2), \quad E_2 = f_2(P_1, P_2) \quad (7.110)$$

(тут взято $n = 2$). Наступне диференціювання рівнянь (7.110) веде до співвідношень

$$dE_1 = K_{11P} dP_1 + K_{12P} dP_2, \quad dE_2 = K_{21P} dP_1 + K_{22P} dP_2; \quad (7.111)$$

де

$$K_{11P} = \left(\frac{\partial E_1}{\partial P_1} \right)_{P_2}, \quad K_{22P} = \left(\frac{\partial E_2}{\partial P_2} \right)_{P_1}, \quad K_{12P} = \left(\frac{\partial E_1}{\partial P_2} \right)_{P_1}, \quad K_{21P} = \left(\frac{\partial E_2}{\partial P_1} \right)_{P_2}. \quad (7.112)$$

В рівняннях (7.111) елементарні кількості переданих зарядів безпосередньо з'являються з диференціалами потенціалів, притім роль узагальнених провідностей відіграють ємності K_P .

Закон взаємності інваріантний щодо багатьох перетворень диференціальних рівнянь стану. Наприклад, для другої різновидності (обернених) диференціальних рівнянь стану (7.111) на основі диференціальних тотожностей типу

$$\left(\frac{\partial E_1}{\partial P_2}\right)_{P_1} = \left(\frac{\partial E_2}{\partial P_1}\right)_{P_2} \quad (7.113)$$

із співвідношень (7.112) отримаємо:

$$K_{12P} = K_{21P}.$$

Третій різновид перетворень відповідає (змішаним) рівнянням стану

$$P_1 = f_1(E_1, P_2), \quad E_2 = f_2(E_1, P_2),$$

$$dP_1 = A_{11P}dE_1 + A_{12EP}dP_2, \quad dP_2 = K_{21PE}dE_1 + K_{22}dP_2, \quad (7.114)$$

де

$$A_{11P} = \left(\frac{\partial P_1}{\partial E_1}\right)_{P_2}, \quad K_{22} = \left(\frac{\partial E_2}{\partial P_2}\right)_{E_1}, \quad A_{12EP} = \left(\frac{\partial P_1}{\partial P_2}\right)_{E_1}, \quad K_{21PE} = \left(\frac{\partial E_2}{\partial E_1}\right)_{P_2}, \quad (7.115)$$

та

$$E_1 = f_1(P_1; E_2), \quad P_2 = f_2(P_1; E_2);$$

$$dE_1 = K_{11}dP_1 + K_{12PE}dE_2, \quad dP_2 = A_{21EP}dP_1 + A_{22P}dE_2, \quad (7.116)$$

де

$$K_{11} = \left(\frac{\partial E_1}{\partial P_1}\right)_{E_2}, \quad A_{22P} = \left(\frac{\partial P_2}{\partial E_2}\right)_{P_1}, \quad K_{12PE} = \left(\frac{\partial E_1}{\partial E_2}\right)_{P_1}, \quad A_{21EP} = \left(\frac{\partial P_2}{\partial P_1}\right)_{E_2}. \quad (7.119)$$

Відповідно до третього різновиду тотожностей (які можна отримати за допомогою понять ентальпії та вільної енергії)

$$\left(\frac{\partial P_1}{\partial P_2}\right)_{E_1} = -\left(\frac{\partial E_2}{\partial E_1}\right)_{P_2}, \quad \left(\frac{\partial E_1}{\partial E_2}\right)_{P_1} = -\left(\frac{\partial P_2}{\partial P_1}\right)_{E_2},$$

перехресні коефіцієнти (7.115), а також (7.119), в рівняннях (7.114) та (7.116) є однаковими, тобто

$$A_{12EP} = -K_{21PE}, \quad K_{12PE} = -A_{21EP}.$$

За допомогою закону взаємності легко зінтегрувати рівняння (7.86) при $n = 2$ ($dU = P_1 dE_1 + P_2 dE_2$). Тож, для ідеальних тіл

$$U = \frac{1}{2} A_{11} E_1^2 + A_{12} E_1 E_2 + \frac{1}{2} A_{22} E_2^2 ;$$

$$U = \frac{1}{A_{11} A_{22} - A_{12}^2} \left(\frac{1}{2} A_{22} P_1^2 - A_{12} P_1 P_2 + \frac{1}{2} A_{11} P_2^2 \right) .$$

При $A_{12} = A_{21} = 0$ ці рівняння перетворюються у вираз типу (7.105).

Внутрішня енергія править за основний вимірник властивостей матерії. З її використанням було, зокрема, з'ясовано, що

$$dU = \sum_{i=1}^n P_i dE_i .$$

Подібним вимірником може бути кожна величина

$$A = U - \sum_{i=1}^r P_i E_i , \quad 0 \leq r \leq n .$$

Відповідний їй диференціал

$$dA = dU - \sum_{i=1}^r P_i dE_i - \sum_{i=1}^r E_i dP_i = \sum_{i=r+1}^n P_i dE_i - \sum_{i=1}^r E_i dP_i$$

є повним диференціалом. Якщо $r = n$, то

$$dA = - \sum_{i=1}^n E_i dP_i ,$$

якщо ж $r = 0$, то A збігається з U . З поняття повноти диференціала dA можна вивести всі розглянуті раніше співвідношення взаємності.

Звернімося для прикладу до термомеханічної системи.

При $r = 0$ дійдемо, звісно, до внутрішньої енергії U , для якої

$$dU = T dS - p dV .$$

При $r = n = 2$ матимемо всім відому функцію

$$G \equiv U + pV - TS ,$$

яку називають *енергією Гіббса* і для якої

$$dG = dU + p dV + V dp - T dS - S dT = V dp - S dT .$$

Іншу функцію

$$H \equiv U + pV$$

називають *ентальпією*. Для неї

$$dH = dU + p dV + V dp = T dS + V dp .$$

Між енергією Гіббса і ентальпією існує очевидний зв'язок

$$G \equiv H - TS , \quad dG = dH - T dS - S dT .$$

Ще одну функцію

$$F \equiv U - TS ,$$

яку ввів в термодинаміку Гельмгольц, називають *вільною енергією*. Для неї

$$dF = dU - T dS - S dT = -S dT - p dV .$$

Вільна енергія дорівнює механічній роботі системи за ізотермічних умов:

$$dF = -p dV \quad (T = \text{const} , \quad dT = 0) .$$

На противагу вільній енергії $F = U - TS$, величину $TS = U - F$ можна тлумачити як зв'язану (невільну) енергію — частину внутрішньої енергії, що не може бути перетворена в механічну роботу, вона може пересилатися тільки у формі теплоти.

Залежності $U(P, E)$, $G(P, E)$, $H(P, E)$, $F(P, E)$ називають характеристичними функціями або термодинамічними потенціалами (вони, проте, нічого спільного не мають з тими потенціалами, які відображають термодинамічні силові чинники).

Зокрема, тотожність (7.113) знаходиться за допомогою характеристичної функції, яку називають енергією Гіббса, тотожність (7.109) отримана за допомогою внутрішньої енергії, яка також є характеристичною функцією.

За відсутності потоків зарядів рівноважна термодинамічна система завгодно довго перебуватиме в стані спокою. Створення ж умов для перенесення заряду відразу принципово змінює її стан: вона перестає бути рівноважною, започатковується процес перетворення форм енергії (форм руху матерії).

Посилаючись на дослідні закони (7.33) — (7.35), у разі одновимірного стаціонарного поля термодинамічної сили P (рис. 7.18) перенесення заряду E можна описати рівняннями

$$J = -L \frac{dP}{dx} = LX \left(X = -\frac{dP}{dx} \right), \quad dE = JF dt = -L \frac{dP}{dx} F dt ,$$

де J — потік заряду E (кількість заряду, що проникає через одиницю площі за одиницю часу); L — провідність системи щодо заряду; x — координата перерізу системи; $\frac{dP}{dx}$ — градієнт сили P ; F — площа поверхні проникання заряду; t — час. Одновимірність системи, серед іншого, зумовлена тим, що вона є одновимірним провідником і через її бічні поверхні $a - a$ заряд не проникає. Величина $\frac{1}{L}$ має зміст питомого опору системи (опору, що припадає на одиницю площі перерізу й одиницю довжини провідника заряду).

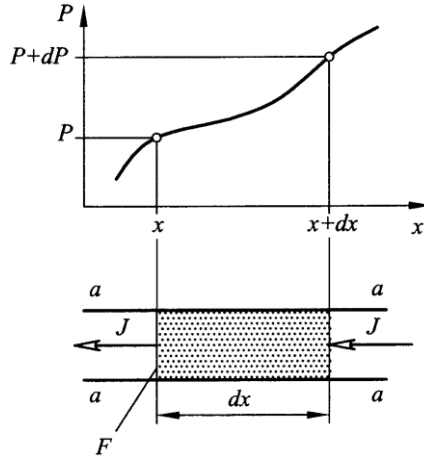


Рисунок 7.18 Схема пересилання заряду.

Повний опір системи (з поперечним перерізом F і довжиною dx) становить

$$dR = \frac{1}{L} \frac{dx}{F}.$$

Отже

$$J = \frac{1}{dR} \frac{dP}{F}, \quad dE = \frac{dP}{dR} dt.$$

Роботи, здійснювані зарядом на вході в систему і виході з неї (в перерізах з координатами $x + dx$ і x), визначаються за формулами

$$dQ_{x+dx} = (P + dP) dE \quad \text{і} \quad dQ_x = P dE.$$

Отже додатна різниця

$$dQ_x - dQ_{x+dx} = d(dQ_d) = d^2Q_d = -dP dE \quad (7.120)$$

є втраченою роботою — теплою дисипації. Зауважмо, тут кількість заряду, що перетинає перерізи і $x + dx$, і x , взята однаковою ($dE_{x+dx} = dE_x = dE$).

За одиницю часу в одиниці об'єму провідника на його ділянці dx виникає кількість теплоти дисипації

$$\frac{d^2Q_d}{F dx dt} = -\frac{dE}{F dt} \frac{dP}{dx} = JX \quad \left(J = \frac{dE}{F dt}, X = -\frac{dP}{dx} \right). \quad (7.121)$$

Кількість теплоти дисипації і кількість відповідного їй термічного заряду співвідносяться як

$$d^2Q_d = T d^2S_d.$$

Отже, позначаючи

$$\frac{d^2 S_d}{F dx dt} = \sigma_s,$$

вираз (7.121) можна подати у вигляді

$$T\sigma_s = -\frac{dE}{F dt} \frac{dP}{dx} = JX. \quad (7.122)$$

Величина σ_s — це кількість термічного заряду (ентропії) дисипації, що виникає в одиниці об'єму провідника за одиницю часу, тобто швидкість виникнення (продукування) термічного заряду (ентропії) дисипації; відповідно $T\sigma_s$ — це швидкість виникнення теплоти дисипації.

Формула (7.122) відповідає формулі Л. Онзагера (тут йдеться тільки про один потік). Згадаймо, раніше вона окреслювала також правило добору спряжених потоків і сил. В даному ж разі під силою розуміємо конкретно градієнт узагальненого потенціалу (чинника інтенсивності), наділеного конкретним фізичним змістом.

При пересиланні термічного заряду (ентропії) S також виникає теплота дисипації (відповідно до (7.120))

$$d^2 Q_d = -dT dS$$

і додатковий дисипаційний заряд

$$d^2 S_d = \frac{d^2 Q_d}{T} = -\frac{dT dS}{T}.$$

Але при цьому, звісно, перетворення форм енергії не відбувається, бо природа дисипаційного ефекту є тією самою, що й природа роботи заряду — тепловою.

Отже на виході системи з'явиться заряд

$$dS_x = dS + d^2 S_d.$$

Роботи на вході й виході системи становитимуть:

$$dQ_x = (T + dT) dS, \\ dQ_{x+dx} = T dS + T d^2 S_d = T \left(dS + \frac{dT dS}{T} \right) = (T + dT) dS = dQ_x.$$

Тож $dQ_{x+dx} = dQ_x$, і отже робота термічного заряду в кожному перерізі системи є однаковою (зважмо, величина роботи інших зарядів при просуванні їх від входу до виходу системи обов'язково зменшується). Привертає увагу те, що термічна робота (теплота) веде себе як заряд, субстрат переносу (пересилання). Недарма в науці так твердо вкоренилося поняття потоку теплоти (ще від часу запровадження хибної теорії теплороду).

Для термічного заряду вираз (7.122) має вигляд

$$T\sigma_s = -\frac{dQ}{F dt} \left(\frac{1}{T} \frac{dT}{dx} \right) = J_Q X_Q \left(J_Q = \frac{dQ}{F dt}, X_Q = -\frac{1}{T} \frac{dT}{dx} \right),$$

де J_Q — потік теплоти, X_Q — відповідна потокові теплоти сила.

Може виникати й додаткова різниця потенціалів, наприклад, якщо система неоднорідна (існують джерело заряду, стрибки потенціалу тощо), якщо відбуваються взаємні перетворення різних форм руху матерії (наприклад, у трубі змінного перерізу додаткові різниці тиску по довжині виникають внаслідок переходу кінетичної енергії потоку в потенціальну та навпаки), тощо.

Ефект тертя (дисипації) робить процес поширення узагальненого заряду необоротним. Отже, головна ознака (та й причина) необоротності — виділення термічного заряду дисипації.

Загальний закон дисипації, відображуваний диференціальними рівняннями

$$d^2Q_d = -dPdE \quad \text{та} \quad d^2S_d = -\frac{dPdE}{T} \quad (7.123)$$

слухний для всіх явищ, включаючи й термічні. Але в нетермічних явищах дисипативна термічна форма руху відмінна від основної форми руху і її легко розпізнати (наприклад, легко простежується Джоулева теплота в електричних явищах). Натомість, в термічних явищах ефект дисипації безпосередньо не простежується: заряд дисипації приєднується до основного заряду та поширюється разом з ним. Це робить термічне явище в певній мірі неподібним на інші (робота входу термічного заряду дорівнює роботі виходу, тобто кількість вхідної теплоти дорівнює кількості вихідної). Подібно, при русі рідин та газів термічний заряд дисипації залишається в системі, і це також ускладнює правильне тлумачення класичного досліду Джоуля та ефекту (досліду) Джоуля — Томсона.

В дослідах Джоуля та Джоуля — Томсона переміщення газу супроводжується виконанням роботи тертя dL_d (знищенням механічної форми руху) та виділенням еквівалентної кількості теплоти дисипації dQ_d (появою термічної форми руху). Підведення до реального газу теплоти dQ_d та відведення від нього роботи dL_d призводить до різних змін його температури (внаслідок різної ємності газу щодо термічної та механічної форм руху). З тієї ж причини в ізотермічному процесі розширення реального газу кількість підведеної теплоти не дорівнює виконаній роботі.

Закон дисипації дозволяє також розкрити фізичний зміст парадоксу Гіббса. У разі взаємної дифузії, зі зменшенням різниці між газами зменшується також різниця потенціалів $\Delta\mu$, під впливом якої власне і відбувається процес. В граничному випадку (у разі однакових газів) $\Delta P = \Delta\mu = 0$, а отже, ентропія зміщення (дисипації) також обертається на нуль (відповідно до співвідношення $d^2S_d = -dPdE/T$). За переконанням, зокрема, Вейника розроблений

Вант-Гоффом метод квазістатичних аналогій веде до помилкових висновків, тому що для однакових газів він дає відмінне від нуля значення ентропії зміщення (цей метод непридатний також і для оцінки результатів дослідів Джоуля та Джоуля — Томсона з реальними газами).

Співвідношення взаємності відбивають в собі визначальні особливості явищ термодинамічної взаємодії. Виглядає так, що взаємодії загалом властива не однаковість сил дії та протидії (як, скажімо, в механіці), а однаковість відповідних робіт чи енергій зв'язку. З симетрією вже доводилося зустрічатися раніше в рівняннях Л. Онзагера (7.36)

$$J_i = \sum_j L_{ij} \text{grad} \Gamma_j = \sum_j L_{ji} \mathbf{X}_j, \quad \Gamma_j = T, -p, \mu, \dots, \quad L_{ik} = L_{ki}, \quad i = \overline{1, n}.$$

Тут доречно згадати співвідношення типу (7.5), (7.22)

$$\mathbf{J}_E \cdot d\mathbf{P} = \frac{d^2 E}{dt}, \quad \frac{\partial E}{\partial t} + \text{div} \mathbf{J}_E = I_E;$$

тут позначено: $d\Pi$ — елемент поверхні, що проходить через дану точку ($d\mathbf{P}$ — орієнтований елемент поверхні); I_E — потік величини E від джерел. Однею з величин E є, звісно, термічний заряд — ентропія S .

У виразах (7.123) величина $d\mathbf{P}$ відноситься до термодинамічної системи і визначається її рівнянням стану. Натомість величина dE відноситься до потоку; вона відображає малу кількість, але не диференціал в математичному сенсі. Тож $d\mathbf{P}$ не залежить від dE ; $d\mathbf{P}$ і dE не пов'язані рівнянням стану.

За одночасної дії декількох інтенсивних (силових) чинників $d\mathbf{P}$ заряд може поширюватися як в напрямі спадання спряженого потенціалу з виділенням відповідної кількості термічного заряду, так і в напрямі зростання спряженого потенціалу з поглинанням відповідної кількості термічного заряду. Наприклад, електричний заряд може рухатись в напрямі зростання електричного потенціалу, коли існують обернені різниці температур, тисків, хемічних потенціалів тощо (зокрема, в гальванічних елементах потоки йонів здатні долати протидійні різниці електричного потенціалу під впливом відповідних різниць хемічного потенціалу). Рідина може текти у бік вищого тиску, якщо створено належно велику обернену різницю температур, електричних чи хемічних потенціалів.

На межі термодинамічної системи з довкіллям чи в контакті двох різних за властивостями тіл можуть виникати стрибкоподібні зміни силових чинників. Потік заряду в напрямі спадання потенціалу супроводжує виділення певної кількості термічного заряду, а в напрямі зростання потенціалу — поглинанням термічного заряду. З подібними явищами доводиться стикатися, наприклад, в ефекті Пельте чи гальванічному елементі.

Диференціальні рівняння термодинаміки описують певний клас явищ, незліченну їх множину. Розв'язок кожної конкретної задачі зводиться до інтегрування цих рівнянь та подальшого погодження отриманих результатів з так званими умовами однозначності.

Умови однозначності містять в собі всі дані, необхідні для виділення з доволі широкого класу явищ даного конкретного (окремого одиничного) явища. Вони містять геометричні та фізичні властивості, а також часові (початкові) та крайові умови.

Під геометричними властивостями розуміють конфігурацію та розміри системи, що підлягає вивченню. Опис фізичних властивостей передбачає визначення всіх фізичних коефіцієнтів (ємностей, провідностей, густин тощо), характерних для конкретної системи. З метою визначення часових (початкових) умов задають всі величини, які характеризують стан системи для деякої миті часу, яка умовно береться за початкову. Крайові умови визначають закони взаємодії на контрольній поверхні між системою та довкіллям.

З усього викладеного переконливо впливає особливий статус поняття термодинамічної роботи. Але термодинамічна робота того чи іншого різновиду може бути однозначно визначена тільки в тому разі, якщо означено відповідний термодинамічний заряд. Зміст відповідної тому чи іншому зарядові (спряженої з ним) термодинамічної сили вже можна висувати з поняття термодинамічної роботи. Здебільшого доводиться паралельно оперувати термодинамічними силами типу потенціалів та термодинамічними силами типу градієнтів.

Як вже зазначалося раніше, термодинаміка зобов'язана докладати зусиль в напрямі формування повної системи термодинамічних зарядів. Але в рамках термодинаміки (принаймні феноменологічної) навряд чи можна однозначно аналітично-філософськими засобами довести факт існування того чи іншого заряду. В першу чергу це стосується існування термічного заряду, який традиційно називають ентропією.

Такий песимізм ґрунтується на тому, що кожна елементарна форма руху матерії та відповідний їй узагальнений заряд є винятково загальними поняттями, висувати, завбачити, обґрунтувати які неможливо засобами тільки термодинаміки. Знайдені дослідно (або постульовані на основі дослідної інформації) заряди стали підставою для багатьох науково визнаних законів та наслідків, які отримано термодинамікою. Проте, визнані наукові результати ніяк не можуть стати підґрунтям для доведення факту об'єктивного існування первісних понять.

8

НАЙПРОСТІШІ ТЕРМОДИНАМІЧНІ ПРОЦЕСИ

8.1 Вільне розширення газу

Перші досить якісні спостереження над здійснюваними газами адіабатними процесами були проведені в кінці 18-го і на початку 19-го століть. Зокрема, Е. Дарвін (дід Чарльза Дарвіна) виявив (1788) охолодження повітря, що виходило з повітряної рушниць після пострілу. Дальтон спостерігав (1802) зниження температури під ковпаком повітряного насоса при відсмоктуванні з-під нього повітря і підвищення температури при впусканні повітря під ковпак.

Але найзначущішим виявився *дослід*, проведений *Гей-Люссаком* за присутності Лапласа та Бертолле (1807). Дослідну установку склали два однакових мідних балони *A* і *B* об'ємами по 12 дм^3 . В кожен балон були вмонтовані крани та спиртові термометри, що дозволяли розрізняти температуру до однієї соті градуса Цельсія. Щоб уникнути впливу на результати досліді вологи, в кожен балон вміщували сухий хлористий кальцій. З балонів спочатку відкачували повітря, а потім в один з них надсилався, піддослідний газ. Приблизно через дванадцять годин балони з'єднували через свинцеву трубку, відкривали обидва крани і проводили спостереження за зміною показів термометрів. Вважалось, що дослід завершується в мить, коли тільки-но зрівняються тиски газу в балонах (хоча технічні засоби для контролю тисків не передбачались). В цю мить крани закриваються і робиться відлік температур.

Для повітря були отримані такі результати:

тиск повітря в стисненому стані, м рт. ст. (МПа)	0,76 (0,10)	0,38 (0,05)	0,19 (0,025);
спадання температури в балоні <i>A</i> , °C	0,61	0,34	0,20;
зростання температури в балоні <i>B</i> , °C	0,58	0,34	0,20.

На основі них Гей-Люссак зробив висновок, що перетікання повітря з балону, в якому воно міститься при певному заданому тиску, в порожній балон такого самого об'єму супроводжується однаковими за модулем змінами

температури в цих балонах. Аналогічні результати дали також досліди з воднем та діоксидом (двоокисом) вуглецю. Отже більш вичерпно отримані в дослідах Гей-Люссака результати можна викласти таким чином.

Температура в балоні, звідки газ витікає, знижується; натомість, в балоні, куди газ потрапляє, температура підвищується. Причому, температура в одному з балонів зменшується рівно настільки, наскільки вона зростає в іншому; якщо б частини газу, що містяться в обидвох балонах в розширеному стані, змішати, не змінюючи цього стану, то суміш набула б точно тієї самої температури, яку мав газ в стисненому стані в одному з балонів безпосередньо перед витіканням.

Взагалі кажучи, зроблені Гей-Люссаком висновки далеко не вичерпують глибини змісту отриманих ним результатів. Багато дослідників сходяться навіть на тому, що Гей-Люссак взагалі не розумів ні суті досліду, ні значення результатів, що з нього випливали.

Створити в деякому просторі ідеальний вакуум означає вилучити з нього всі без винятку молекули газу, організовуючи таким чином абсолютну порожнечу. При цьому температура (в класичному її тлумаченні) стає нульовою, оскільки у вакуумі відсутні матеріальні носії енергії. Але в дійсності такий вакуум не досяжний. Практично ступінь вакууму визначається величиною тиску, створюваного в деякому просторі залишковими молекулами газу. Тиск газу, в свою чергу, пов'язаний з довжиною λ вільного пробігу молекул: $\lambda \sim 1/p$. Тому під вакуумом розуміють таке розрідження газу, при якому довжина λ вільного пробігу молекул є більшою від геометричних розмірів L простору ($\lambda > L$). Скажімо, у пористих тілах (відпаленій глині, вугіллі тощо) навіть при звичайному тиску у довкіллі можна говорити про існування у порах вакууму, оскільки через малі їх розміри умова $\lambda > L$ пересічно справджується. Отже поняття вакууму дуже відносне.

Таким чином в досліді Гей-Люссака обидва балони так чи інакше містили в собі газ, але в дуже різних кількостях (в балоні B газу було зникаюче мало у порівнянні з кількістю газу в балоні A). Тому утримування балонів на протязі тривалого часу (дванадцяти годин) в термодинамічних умовах довкілля зводилось до того, щоб надати заданій відносно великій кількості газу в балоні A та кількісно невизначуваним залишкам газу в балоні B однієї і тієї температури — температури довкілля.

Проведімо подумки такий експеримент. Розділімо теплоізольований з жорсткими стінками простір об'ємом V_2 жорсткою перегородкою Π на дві частини (рис. 8.1). В першій частині (1) цього простору, об'єм якої становить V_1 , зосередимо ідеальний газ під тиском p_1 за температури T_1 . Другу частину (2) доведемо до стану ідеального вакууму (щоб її можна було вважати абсолютно порожньою). Якщо миттєво звільнити замок Z , що утримує перегородку Π , то газ почне розширяться від об'єму V_1 до об'єму V_2 — по суті у вакуум (перегородка опору не чинить). Напрошуються декілька тлумачень результатів цього експерименту.

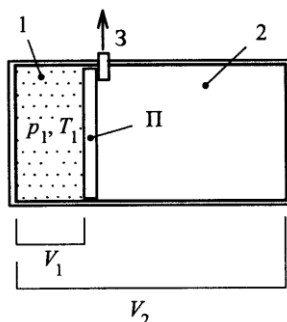


Рисунок 8.1 Схема системи з перегородкою.

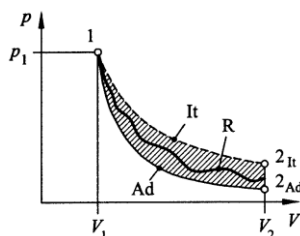


Рисунок 8.2 Варіанти процесу розширення газу.

З одного боку, процес відбувається в теплоізолюваному просторі. Отже він — адіабатний (рис. 8.2)!? Адіабата Ad в координатах Vp спадає інтенсивніше за ізотерму It . А це означає, що температура газу в процесі адіабатного розширення повинна обов'язково зменшитись — від значення T_1 до деякого значення $T_{2Ad} < T_{2It} = T_1$. Отже при розширенні газ охолоджується!?

З іншого боку, за першим законом термодинаміки теплота Q , що підводиться до газу, йде на збільшення його внутрішньої енергії ΔU та виконання ним роботи W над довкіллям:

$$Q = \Delta U + W. \quad (8.1)$$

В даному разі $Q = 0$ (адіабатні умови перебігу процесу). Водночас і $W = 0$, оскільки вакуум, що відіграє роль довкілля, опору не чинить. Отже внутрішня енергія газу залишається незмінною ($\Delta U = 0, U = \text{const}$). Але внутрішня енергія ідеального газу є однозначною (причому монотонно зростаючою) функцією виключно температури ($U = U(T)$). Таким чином, при розширенні ідеального газу у вакуум його температура не повинна змінюватись: в кінці процесу розширення мало б справджуватись співвідношення $T_2 = T_{2It} = T_1$ (точки 1 та 2_{It} повинні належати одній і тій самій ізотермі It , рис. 8.2)!? Газ не охолоджується!? Натомість тиск газу зменшується (при $V_1 = V_2/2$, наприклад, справджуватиметься рівність $p_2 = p_1/2$).

Тож якими мали б в дійсності бути значення температури T_2 і тиску p_2 після завершення процесу розширення, і які закономірності мали б визначати проміжні значення параметрів газу?

Найпростіше зайвий раз підкреслити, як це дійсно часто робиться, що термодинаміка оперує виключно рівноважними (квазістатичними) оборотно відтворюваними процесами (що перебігають дуже повільно, зі швидкостями, практично непомітними у порівнянні з тепловими швидкостями руху молекул). Дійсно, при миттєвому звільненні перегородки окремі молекули газу набувають можливості рухатись без перешкод у бік простору з вакуумом зі швидкостями, що перевищують навіть середню, теплову. І отже процес розширення газу у вакуум ніяк не можна віднести до квазістатичних процесів. Тому, здавалося б, годі сподіватись на те, щоб теоретичні засади термодинаміки стали у практичній нагоді в даному конкретному випадку. Але в такому разі, як би не довелось взагалі поставити під сумнів існування будь-яких реальних об'єктів, які можна було б належно адекватно розглядати з позицій термодинаміки.

Насправді ж існує безліч прикладів, коли термодинаміка ефективно прислужилась при розв'язуванні складних задач практичного спрямування. Інколи на заводі не стають навіть очевидно суперечливі тлумачення термодинамічних явищ. В першу чергу це, зрозуміло, стосується задач аналізу і синтезу властивостей теплових машин.

Наприклад, робочий цикл ідеальної теплової машини — це система термодинамічних процесів, що перебігають зі зникаюче малими швидкостями. Отже потужність машини при скінченній кількості робочого тіла також є зникаюче малою (будь-яка обмежена кількість роботи виконуватиметься невимірно довго). Тим не менше, власне цей ідеалізований цикл береться за взірцевий для реальної теплової машини, в якій всі процеси є швидкоплинними настільки, наскільки це необхідно, щоб поглинати або вивільняти задану механічну потужність. Деколи спочатку постулюють рівноважність процесів, а потім, де тільки це стає на заводі, нею ж і нехтують (своєрідне двояке тлумачення одних і тих самих процесів). Наприклад, за аналог квазістатичного адіабатного процесу без особливої перестороги інколи беруть, навпаки, дуже далекий від статичності, вельми швидкоплинний процес, мала тривалість якого запобігає можливим перетіканням тепла (якісь, кількісні вимірники адіабатності при цьому не висувуються). Таким чином будь-яка належно коректна аналогія з реальністю могла б поставити під обґрунтовану критику чи не більшість теоретичних засад термодинаміки.

Зрозуміло, що жодній теорії не уникнути абстрагувань. Можна лише сперечатись про прийнятний чи неприйнятний їх рівень. Нема, зокрема, сенсу погоджуватись на те, щоб та чи інша абстракція мала можливість стати причиною внутрішньої суперечливості, парадоксальності теорії.

В класичній рівноважній термодинаміці дійсно нема місця поняттям, що окреслюють швидкоплинність та інерційність процесів. Але чи означає це, що в її рамках описаний вище процес розширення газу у вакуум принципово не може розглядатись, коли безпосередньо про швидкісні та інерційні чинники не йдеться?

Розглядаючи процес розширення ідеального газу у вакуум як адіабатний, ізотермний чи будь-який інший R , розташований в заштрихованій області (між адіабатним та ізотермним, рис. 8.2), одночасно доведеться визнати й те, що розширення газу пов'язане з виконанням роботи ($W \neq 0$). Справді, площа під будь-якою кривою з області R має конкретне відмінне від нуля значення, а тому

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV \neq 0.$$

Щоби все-таки виконувалась умова $W = 0$, яка не підлягає тут сумнівам, процес розширення, рис. 8.3, повинен був би відображатись лінією $1ab2$ (замість $1c2$), що складається з прямих відрізків $1a$ (ізохора $V \equiv V_1$), ab (ізобара $p \equiv 0$) та $b2$ (ізохора $V \equiv V_2$). Ізохорний процес $1a$ супроводжується ніби відводом тепла Q_1 і падінням температури газу до нуля ($T_a = 0$). Ізохора $b2$, по суті, відображає підвід тепла Q_2 і зростання температури газу до значення $T = T_2$. Але ж $Q_2 - Q_1 = C_{V2}T_2 - C_{V1}T_1$, де C_V — теплоємність заданої кількості газу при сталому об'ємі ($C_V = C_{V1}$ при $T = T_1$ і $C_V = C_{V2}$ при $T = T_2$). Якщо припустити, що теплоємність C_V не залежить від температури ($C_V = C_{V1} = C_{V2}$), то доведеться водночас визнати, що $Q_2 - Q_1 = 0$ і тому точки 1 та 2 лежать на одній і тій самій ізотермі ($T_1 = T_2$). В такому випадку є підстави стверджувати, що розширення ідеального газу у вакуум при $C_V = \text{const}$ не супроводжується зміною температури. Але водночас у всіх проміжних станах (при $p \equiv 0$) газ набуває температури ідеального вакууму ($T \equiv 0$), тобто залишається „абсолютно” холодним.

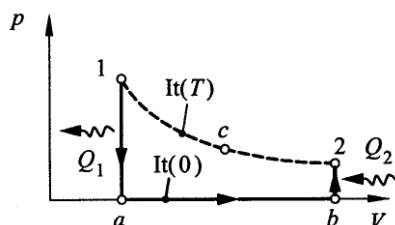


Рисунок 8.3 Процес розширення газу без виконання роботи.

Те, що у вакуумі $T = 0$, якихось принципових заперечень не викликає (у порожньому просторі немає матеріальних носіїв енергії). Можна припустити, що при раптовому звільненні перегородка, яка відділяла простір з газом від порожнього простору, почне рухатись зі швидкістю найшвидших молекул, уникаючи силової взаємодії з ними. Цим можна було б хоч якось умовно пояснити зникання тиску. Проте ізохорні підвід та відвід тепла, про які

йшлося вище, за класичними уявленнями є неможливими. Отже проблема несуперечливого тлумачення процесу розширення ідеального газу у вакуум повністю не зникає, а лише переноситься в дещо іншу площину. Зокрема доводиться постулювати можливість внутрішнього теплообміну.

При $dC_V/dT \equiv 0$ розширення газу на достатньо малу величину ΔV сприйматиметься як ізотермічний процес в тому сенсі, що точка 2, яка відображає кінець процесу розширення, лежатиме на ізотермі $T = T_1 = \text{const}$ дуже близько до точки 1 (рис. 8.4). Але насправді процес розширення відображатиметься як деяка петля. Якщо розширення газу уявно здійснити як багатоступеневий процес, то точка 2 відслідковуватиме ізотерму, тоді як сам процес відображатиметься низкою петель (див. рис. 8.4).

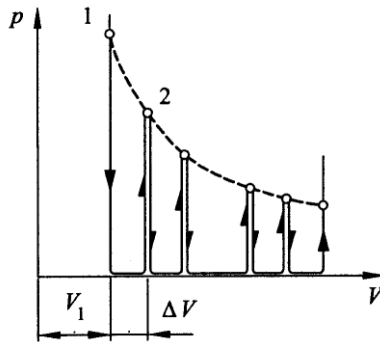


Рисунок 8.4 Уявний ізотермний процес.

Спробуймо тепер подумки організувати зворотний процес стисання газу, „заганяючи” його знову у простір 1 (див. рис. 8.1). Це можна здійснити, примусово пересуваючи перегородку зовнішнім зусиллям і виконуючи при цьому певну роботу W . Процес стисання можна уявити собі тільки адіабатним (рис. 8.5), а тому

$$W = \frac{p_3 V_1 - p_2 V_2}{k-1} = \frac{p_2 V_2}{k-1} \left[\left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{k-1} - 1 \right] = \frac{p_1 V_1}{k-1} \left[\left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{k-1} - 1 \right], \quad (8.2)$$

де k — показник адіабати. Робота витрачається на збільшення внутрішньої енергії газу ($\Delta U = W$). При цьому газ набуває температури, що перевищує його температуру на початку розширення:

$$\frac{T_3}{T_1} = \frac{T_3}{T_2} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{k-1} \geq 1. \quad (8.3)$$

Наведені викладки яскраво підкреслюють незворотність процесу розширення ідеального газу у вакуум. Вимірниками цієї незворотності можуть слугувати робота W (див. (8.2)) та відношення T_3/T_1 (див. (8.3)).

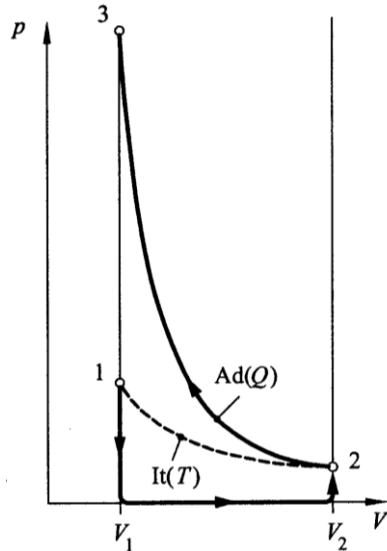


Рисунок 8.5 Приклад необоротності процесів розширення і стисання.

Завдяки окресленим вище особливостям процесу розширення ідеального газу у вакуум теплоізолюваний простір з перегородкою (рис. 8.1) може виконувати функції термодинамічного акумулятора енергії (рис. 8.6). Хай в початковий момент перегородка Π знаходиться в крайньому правому положенні, і газ займає весь простір (об'єм якого позначимо через V_0) при тиску $p = p_0$ і температурі $T = T_0$. Пересуваючи перегородку Π і стискаючи адіабатно газ до об'єму V_1 , доведеться виконати деяку роботу W_1 . На величину цієї роботи зросте внутрішня енергія газу ($\Delta U_1 = W_1$); тиск газу набуде значення $p = p_1$. Надамо тепер можливість газу розширитись у вакуум. Об'єм газу і тиск набудуть значень $V = V_0$ і $p = p_{01}$ (при $C_V = \text{const}$ точки 1 і O_1 лежатимуть на одній і тій самій ізотермі). Далі знову адіабатно стиснемо газ до об'єму V_1 (процес $O_1 - 2$), накопичуючи при цьому нову порцію механічної енергії у формі внутрішньої енергії газу. Процес ступінчастого накопичення механічної енергії шляхом розширення газу у вакуум з наступним адіабатним його стисанням можна, в принципі, відтворити будь-яку кількість разів. Після накопичення достатньої кількості енергії перегородку можна з'єднати з робочим органом деякої машини і виконати над довкіллям механічну роботу.

Враховуючи аналітичні співвідношення, що описують адіабатні процеси, можна з'ясувати таке:

$$\frac{p_1}{p_0} = \frac{p_2}{p_{01}} = \dots = \frac{p_n}{p_{0(n-1)}} = \left(\frac{V_0}{V_1} \right)^k; \quad (8.4)$$

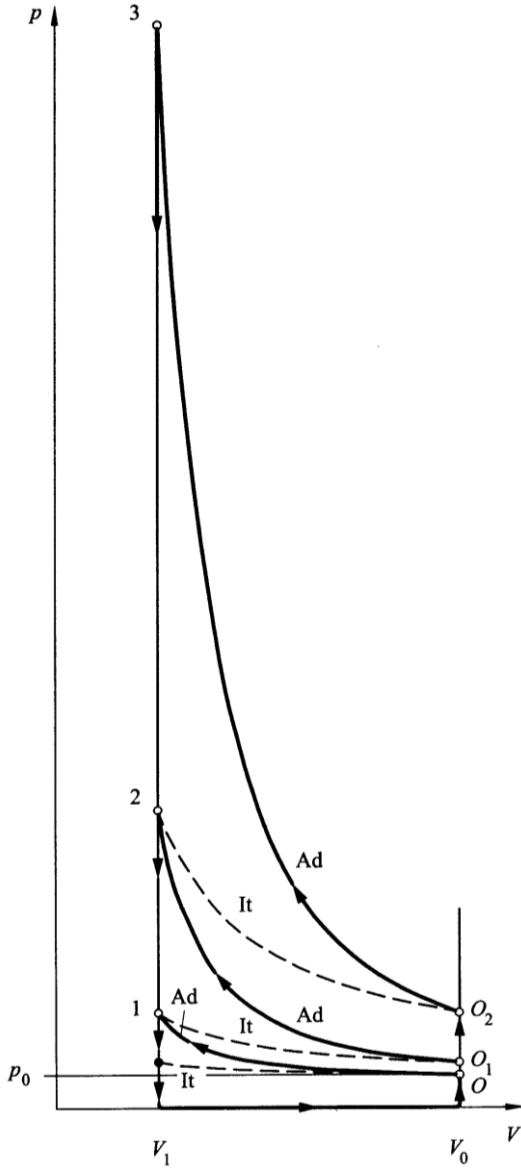


Рисунок 8.6 Процес акумулювання енергії.

$$\frac{T_1}{T_0} = \frac{T_2}{T_{01}} = \dots = \frac{T_n}{T_{0(n-1)}} = \left(\frac{V_0}{V_1}\right)^{k-1}; \quad (8.5)$$

$$A_1 = C_V(T_1 - T_0),$$

$$A_2 = C_V(T_2 - T_{01}), \dots, A_m = C_V(T_m - T_{0(m-1)}). \quad (8.6)$$

Співвідношення ж, що описують ізотермічні процеси, дають:

$$\frac{p_{01}}{p_1} = \frac{p_{02}}{p_2} = \dots = \frac{p_{0(n-1)}}{p_{(n-1)}} = \frac{V_1}{V_0}; \quad (8.7)$$

$$T_{01} = T_1, T_{02} = T_2, \dots, T_{0(n-1)} = T_{(n-1)}. \quad (8.8)$$

На підставі (8.4) і (8.7), (8.5) і (8.8) та (8.6) і (8.8) легко визначити:

$$\left(\frac{p_1}{p_0} \frac{p_2}{p_{01}} \dots \frac{p_n}{p_{0(n-1)}} \right) \left(\frac{p_{01}}{p_1} \frac{p_{02}}{p_2} \dots \frac{p_{0n}}{p_n} \right) = \frac{p_n}{p_0} = \left(\frac{V_0}{V_1} \right)^{nk} \left(\frac{V_1}{V_0} \right)^{n-1} = \left(\frac{V_0}{V_1} \right)^{n(k-1)+1},$$

$$\frac{T_1}{T_0} \frac{T_2}{T_{01}} \dots \frac{T_n}{T_{0(n-1)}} = \frac{T_n}{T_0} = \left(\frac{V_0}{V_1} \right)^{n(k-1)},$$

$$\begin{aligned} A_1 + A_2 + \dots + A_n &= A = \\ &= C_V [(T_1 + T_2 + \dots + T_n) - (T_0 + T_{01} + \dots + T_{0(n-1)})] = C_V (T_n - T_0). \end{aligned}$$

Таким чином після n актів адіабатного стискання тиск і температура газу набудуть значень

$$p_n = p_0 \left(\frac{V_0}{V_1} \right)^{n(k-1)+1};$$

$$T_n = T_0 \left(\frac{V_0}{V_1} \right)^{n(k-1)},$$

і при цьому буде накопичена енергія

$$E = W = C_V T_0 \left[\left(\frac{V_0}{V_1} \right)^{n(k-1)} - 1 \right].$$

Одним з найважливіших параметрів будь-якої термодинамічної системи є внутрішня енергія. Залежність внутрішньої енергії системи від основних параметрів, що визначають її рівноважний стан, вивчається як в рамках термодинаміки (феноменологічними засобами), так і в рамках статистичної фізики.

Чим розрідженіший газ, тим точніше він задовольняє рівняння термодинамічного стану Клапейрона (7.1) $pV = nRT$, яке точно (!) окреслює властивості так званого ідеального газу. На підставі першого закону термодинаміки і рівняння стану Клапейрона немає змоги віднайти залежність внутрішньої енергії від параметрів системи, скажімо, у вигляді рівності $U = U(V, T)$. Тому довелося докласти чималих експериментальних зусиль для ідентифікації

такого типу залежності. З дослідів Гей-Люссака, Джоуля, Томсона переконливо випливає, що внутрішня енергія достатньо розрідженого газу, а раче ідеального газу, залежить тільки від температури:

$$U = U(V, T) = U(T),$$

або

$$U(V_1, T) = U(V_2, T).$$

Це співвідношення інколи називають *законом Джоуля*. Воно справджується точніше власне для тих газів, які точніше задовольняють рівняння (8.1).

В ізохорному процесі робота не виконується, а отже з першого закону термодинаміки випливає, що в цьому процесі існує проста відповідність між теплою, яка підводиться, і приростом внутрішньої енергії:

$$Q = \Delta U$$

Досліди засвідчують, що теплоємність довільного розрідженого газу при сталому об'ємі

$$C_V = \frac{dU}{dT}$$

залишається сталою в доволі широкому діапазоні температур: від 10...40 К до 1000...2000 К. Для довільного одноатомного газу в зазначеному діапазоні температур $C_V = \frac{3}{2}R$, для двоатомних — $\frac{5}{2}R$, для багатоатомних — $3R$.

В такому разі

$$U = C_V T$$

(підкреслимо, що внутрішня енергія завжди визначається з точністю до сталої).

Дослідження процесу вільного розширення газу у порожнечу, проведені Гей-Люсаком та Джоулем, довели, що температура достатньо розрідженого газу в кінцевому стані є такою самою, що і в початковому. Проте, лише Джоуль зробив найзмістовніший висновок: внутрішня енергія розрідженого (а тим паче ідеального) газу не залежить від об'єму.

Таким чином з дослідів випливає, що при розширенні газу від об'єму V_1 до об'єму V_2 завжди справджується рівність

$$U(V_1, T) = U(V_2, T).$$

Вона має логічне підґрунтя: процес розширення швидкоплинний і тому теплообмін газу з довкіллям є зникаюче малим ($Q = 0$), до того ж газ не має змоги виконати роботу ($W = 0$); отже, відповідно до закону збереження енергії, внутрішня енергія газу змінитися не може:

$$\Delta U = Q - W = 0.$$

Зосередьмо увагу на традиційному тлумаченні ефекту від процесу розширення газу в порожнечу. Те, що газ не бере участі в теплообміні, зовсім не означає адіабатності процесу розширення в порожнечу, (в адіабатному процесі розширення газ мав би охолоджуватися). До адіабатних, згадаймо, відносять рівноважні процеси виконання роботи без теплообміну (зокрема без підведення теплоти при його розширенні). Ці процеси здійснювані надзвичайно повільно (зі зникаюче малою швидкістю). Цілком природно, що при адіабатному розширенні внутрішня енергія зменшується. Натомість процес розширення в порожнечу є типово нерівноважним. Рівноважними є тільки початковий і кінцевий стани газу.

В реальних газах помітно простежується притягання між молекулами, існування потенціальної енергії взаємодії між ними. При розширенні реального газу віддалі між молекулами зростають, сили притягання виконують від'ємну роботу і потенціальна енергія зростає. А оскільки повна внутрішня енергія залишається незмінною, то кінетична енергія залишається незмінною, а отже і температура газу повинні зменшуватися.

Найбільш поширеною моделлю реального газу є *газ Ван-дер-Ваальса*. Для одного моля цього газу рівняння стану має вигляд

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

Стала a враховує посилення ефекту притягання молекул із збільшенням віддалі між ними. Стала b враховує посилення ефекту відштовхування при надмірному зближенні молекул ; прояв ефекту відштовхування робить деякий простір навколо тієї чи іншої молекули недосяжним для інших молекул, через що зменшується так званий вільний об'єм. Внутрішня енергія одного моля газу Ван-дер-Ваальса визначається за формулою

$$U = C_V T - \frac{a}{V} .$$

Приклад: один моль кисню, для якого

$$C_V = 5/2 R, a = 0,137 \text{ Па м}^6/\text{моль}^2,$$

знаходиться в посудині об'єму 10 дм^3 ; якщо цю посудину з'єднати з іншою такого самого об'єму посудиною, з якої все відсмоктано, то температура газу зменшиться на деяку величину $\Delta T = 0,33 \text{ K}$.

Сумісними зусиллями Джоуль і Томсон провели досліди з просочування газу через пористу перегородку, за яку у них правив корок з ущільненої вати і начосу шовку. Досліджуваний газ знаходиться в теплоізолюваній циліндричній посудині, розділеній пористою перегородкою (рис. 8.7). Простір, який може займати газ, обмежений двома рухомими поршнями, розташованими по обидва боки від перегородки. Підтримуючи у лівій від перегородки частині посудині тиск p_1 , а в правій – тиск $p_2 < p_1$, можна примусити газ повільно просочуватись через перегородку вправоруч. Спочатку весь газ, який має

температуру T_1 , зосереджений ліворуч від перегородки. В процесі переміщення поршнів контролюється температура T_2 праворуч від перегородки. Різниця температур $\Delta T = T_2 - T_1$ називається *ефектом Джоуля — Томсона*.

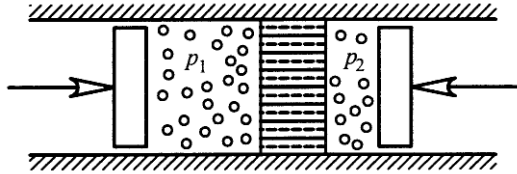


Рисунок 8.7 Схема пристрою для здійснення досліду Джоуля—Томсона.

За кімнатної температури для всіх газів, окрім водню, було виявлено негативний ефект Джоуля — Томсона ($\Delta T < 0$); водень проявив позитивний ефект. Достатньо розрідженим газам властиві майже нульовий ефект.

З описаного досліду випливає висновок про незалежність внутрішньої енергії ідеального газу від об'єму. Якщо початковий об'єм газу становив V_1 , а кінцевий — V_2 , то газ виконав роботу $W = -p_1V_1 + p_2V_2$. Оскільки теплообмін відсутній ($Q = 0$), то з першого закону термодинаміки випливає рівність

$$Q = 0 = U_2 - U_1 + p_2V_2 - p_1V_1$$

При $T_2 = T_1 = T$ з рівняння термодинамічного стану ідеального газу випливає, що

$$p_1V_1 = p_2V_2.$$

А отже

$$U_2(V_2, T) = U_1(V_1, T).$$

Натомість можна довести, що для одного молю реального газу, описуваного рівнянням Ван-дер-Ваальсом

$$U = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2},$$

($a > 0$, b — сталі) справджується співвідношення

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{a}{V^2} > 0.$$

Отже розширення газу Ван-дер-Ваальса за сталої температури супроводжується збільшенням внутрішньої енергії.

Виявляється, що для кожного реального газу існує так звана температура інверсії, нижче від якої ефект Джоуля — Томсона стає протилежним (негативним). Процес Джоуля — Томсона використовують для отримання низьких температур.

8.2 Теплообмін

Теплообмінники — пристрої, що покликані впорядковано і якнайефективніше вирівнювати температури термодинамічних тіл,— виконують найрізноманітніші функції навіть в рамках однієї теплової машини. Зокрема, в двигунах зовнішнього згоряння (наприклад, Стирлінга) на теплообмінники покладено функції нагрівача, охолоджувача, регенератора, підігрівача. Робоче тіло нагрівача сприймає теплоту від джерела теплоти з високою температурою і віддає її робочому тілу власне двигуна, яке при нижчій температурі знаходиться в робочій порожнині двигуна, поєднуваній з порожниною розширення. В охолоджувальному пристрої тепловий потік спрямований у доквілля. Робоче тіло охолоджувального пристрою, відбираючи теплоту від охолоджуваного тіла, віддає її зовнішньому термодинамічному тілу — доквіллю. Охолоджувальне тіло покликане “наблизити” доквілля до робочого тіла власне двигуна в період бажаного вилучення теплоти з двигуна. Регенератор виконує роль “теплової губки”, яка по черезно відбирає від робочого тіла двигуна теплоту, а потім в іншому такті повертає її йому ж. Він є своєрідним нагромаджувачем, акумулятором теплоти з відносно коротким в часі циклом “заряджання-розряджання”, що працює в умовах значних перепадів температур — від температури, що панує в охолоджувальному пристрої, до температури, що панує в нагрівальному пристрої. Теплове навантаження на регенератор пересічно перевищує теплове навантаження в нагрівальнику в три-чотири рази. Підігрівач, на відміну від інших перелічених типів теплообмінних пристроїв, не належить до функціонально необхідних; він призначений тільки для підігрівання повітря, що подається у камеру згоряння, сприяючи підвищенню ефективності теплотворення і заощадженню палива (при використанні радіоізотопних джерел енергії, енергії сонця, акумуляторів тепла тощо підігрівач як такий стає непотрібним).

Стосовно холодильних машин використовується дещо інша термінологія. Замість терміна “нагрівач” використовується термін “конденсатор”, а термін “підігрівач” замінюють на “теплообмінник попереднього охолодження”. Коли йдеться про теплові насоси, що працюють з підведенням теплоти за температури доквілля, “нагрівальний пристрій” називають “поглиначем (абсорбером) теплоти”, а “холодильник” — “нагрівачем”.

У двигуні, холодильнику, тепловому насосі напрям теплового потоку однаковий — в порожнину розширення і з порожнини стиску, але рівні температур при цьому різні: в двигуні температурний рівень в нагрівачі близький до максимально допустимого для конструкційних матеріалів, а температурний рівень в холодильнику — до температури у доквіллі; в холодильниках конденсатор працює в умовах низьких температур, холодильник — також при температурі доквілля; в теплових насосах температура в абсорбері прямує до температури доквілля, а в холодильнику панує підвищена температура. Теплові машини зовнішнього згоряння здатні працювати у режимах двигуна, холодильника, теплового насосу. Тож у теорії такого типу машин термінологічні однозначність, точність, універсальність є визначальними. Зауважмо й таке: якщо холодильником називають теплову машину, то той самий термін

зовсім недоцільно використовувати для позначення теплообмінного пристрою, як це часто робиться. При означенні термодинамічних процесів і пристроїв нерідко використовуються неоднопорядкові ознаки. Достатньо широко вживаним термінам таким, зокрема, як теплотворення, тепловивільнення-тепловиділення, тепловипромінювання-тепловіддання, теплорозвіювання-тепловтрачання, теплоспоживання-тепловикористання, теплопоглинання-теплонагромадження-теплоакumulювання, теплопересилання-теплопередавання тощо, рідко надають цілком окресленого і розмежованого змісту, що характеризувало б їх як наукові терміни.

Спільним для теплових машин і теплових обмінників є наявність термодинамічно активного робочого тіла. Принципово ж відрізняє машини від обмінників те, що в перших з них теплові процеси і процеси виконання роботи є яскраво вираженими і впорядковано супутніми, тоді як в других виконання роботи не належить до необхідних функцій, а скоріш за все є виявом їх неідеальності в теоретичному сенсі. Візьмемо, наприклад, детандер (франц. *détendre* — зменшувати тиск, від латинського *detendere* — послаблювати). В тепловій техніці він використовується для охолодження газу (зокрема, як пристрій для зріджування і розділювання (сепарації) газових сумішей методом глибокого охолодження). Але процес охолодження в ньому здійснюється за рахунок розширення (в поршневому чи турбінному пристрої) газу і виконання над оточенням роботи. Отже детандер є тепловою машиною, а не теплообмінником.

У двигуні внутрішнього згоряння теплотворення відбувається безпосередньо у робочому просторі (циліндрі). Тому уособлені джерело енергії і нагрівальник стають тут зайвими, а отже про якийсь процес теплонадсилання у робочий простір двигуна в даному випадку мова не може йти.

Цікавим щодо механізму втілення є процес пересилання теплоти з двигуна внутрішнього згоряння у доквілля. Він здійснюється виключно за рахунок масообміну між робочим простором двигуна та доквіллям.

Нехай в ідеальному термодинамічному циклі процес відведення тепла є ізохорним, рис. 8.8 (*ac*, *zb*, *ba* — процеси стискування, розширення, тепловідведення; v — об'єм робочого тіла; p , p_0 — тиск в робочому просторі, у доквіллі). Йому відповідатиме деякий ідеалізований процес *bb'rr'a'a* тепловідведення в двигуні внутрішнього згоряння, відображений на рис. 8.9. Зрозуміло, що цей процес супроводжується виконанням деякої роботи W , що є свідченням його функціональної неідеальності (за ідеал йому можна повною мірою поставити у відповідність відображений діаграмно на рис. 8.10 теоретичний процес зі змішаним, ізохорно-ізобарним відведенням теплоти). Істинно ж ідеальним можна вважати процес теплопересилання у доквілля, відображений діаграмою *bara* на рис. 8.11. Характерним тут є те, що теплообмін між робочим простором двигуна та доквіллям здійснюється у формі насосних тактів, в процесі реалізації яких вміст теплоти в робочому просторі двигуна зменшується спочатку за рахунок зменшення в ньому кількості теплоносія (процес випуску робочого тіла), а потім — за рахунок збільшення вмісту в робочому просторі речовини із доквілля (процес впуску).

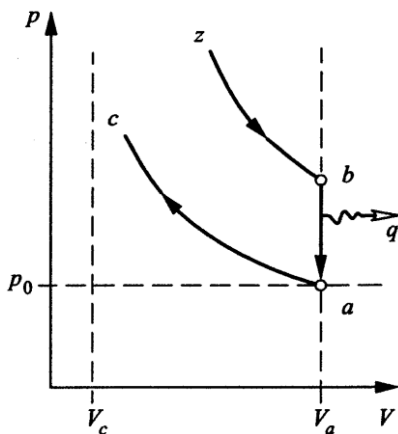


Рисунок 8.8 Діаграма ізохорного процесу відведення теплоти (q — потік теплоти).

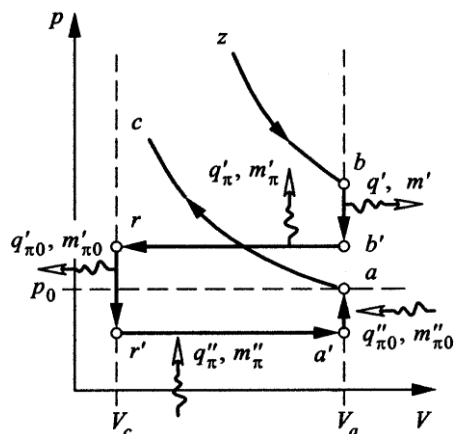


Рисунок 8.9 Спрощена діаграма реального процесу відведення теплоти в двигуні внутрішнього згорання (q, m — потоки теплоти і маси).

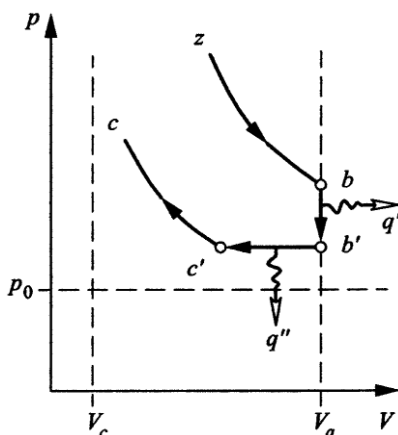


Рисунок 8.10 Діаграма ізохорно-ізобарного процесу відведення теплоти.

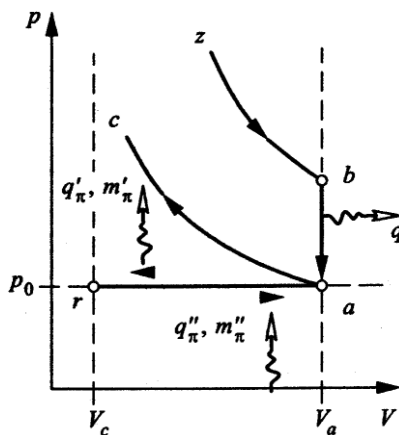


Рисунок 8.11 Діаграма ідеального процесу відведення теплоти в двигуні внутрішнього згорання.

Аналогічні ідеалізовані уявлення бажано мати також і про теплообмінні процеси, що перебігають в двигуні зовнішнього згорання. Причому, ці уявлення про різні за функціональним призначенням процеси теплообміну повинні будуватись на єдиних засадах. Принагідно зазначмо, що під ідеальною регенерацією теплоти розуміють такий процес, при якому чи температура на вході в насадок регенератора (температура в кінці процесу розширення), чи температура на виході з насадка (температура в кінці процесу стисання) залишається сталою. Таке вважається можливим при зникаючому повільному

перебігу термодинамічних процесів, або за умови, що коефіцієнт тепловіддачі чи площа поверхні теплообміну є нескінченно великими, а також у випадках, коли теплоємність робочого тіла дорівнює нулю, а теплоємність насадка — безмежно велика; ідеальний регенератор не може чинити аерогідравлічного опору; до того ж двигун не повинен мати вільного (мертвого) об'єму.

Розглянемо теплообмінні процеси, спираючись на дещо інші теоретичні засади. При цьому обмежмося лише випадком такого теплообміну, при якому не виконується робота (внутрішня) і не спостерігаються хемічні чи фазові перетворення. Такий підхід дасть змогу зосередити увагу на самому алгоритмі синтезу ідеального теплообміну, уникаючи формальних, аналітичних ускладнень заради наочності.

Хай три теплоізовані простори Π_1 , Π_2 , Π_0 містять в собі термодинамічні тіла T_1 , T_2 , T_0 (рис. 8.12) з температурами відповідно t_1^0 , t_2^0 , t_0^0 . Маси цих тіл m'_1 , m_2 , m_0 є різними, а їх теплоємності — однаковими і незалежними від температури. Вважатимемо також, що термодинамічні тіла не здатні розширятись чи стискатись.

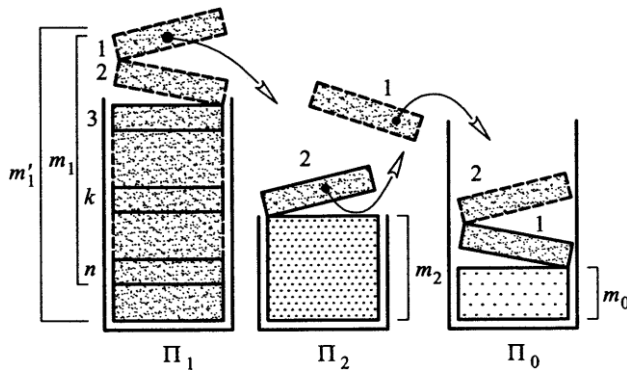


Рисунок 8.12 Схема найпростішого масотеплообміну.

Розділімо частину m_1 маси m'_1 тіла T_1 на n однакових за масою часток. Кожну з цих часток тіла T_1 зконтактуємо з тілом T_2 , а далі долучимо до тіла T_0 . У результаті між просторами Π_1 , Π_2 , Π_0 буде здійснено процес теплообміну, а точніше — процес пересилання маси і тепла з простору Π_1 в простір Π_0 через проміжний простір Π_2 . При цьому вважатимемо, що поза ізованними просторами будь-який теплообмін взагалі неможливий, а от кожен контакт тіл в межах цих просторів завершується абсолютно повним теплообміном.

Зрозуміло, що температура в просторі Π_1 залишатиметься сталою (дорівнюватиме t_1), а температури в просторах Π_2 і Π_0 з пересиланням чергової частки m_1/n маси тіла T_1 набуватимуть нових значень. Зокрема, після

деякого k -го теплообміну у просторах Π_2 , Π_0 встановляться температури

$$t_2^k = \frac{\frac{m_1}{n} t_1^0 + m_2 t_2^{k-1}}{\frac{m_1}{n} + m_2}; \quad (8.9)$$

$$t_0^k = \frac{\frac{m_1}{n} t_2^k + \left[(k-1) \frac{m_1}{n} + m_0 \right] t_0^{k-1}}{k \frac{m_1}{n} + m_0}, \quad k = \overline{1, n}. \quad (8.10)$$

Визначивши і підставивши у вираз (8.9) послідовно значення t_2^{k-1} , t_2^{k-2} , ..., t_2^1 , можна, використовуючи при цьому позначення

$$\frac{m_2}{\frac{m_1}{n} + m_2} = \alpha,$$

записати

$$\begin{aligned} t_2^k &= (1-\alpha)(1+\alpha+\alpha^2+\dots+\alpha^{k-1})t_1^0 + \alpha^k t_2^0 = \\ &= (1-\alpha^k)t_1^0 + \alpha^k t_2^0 = \left[1 - \left(\frac{m_2}{m_2 + \frac{m_1}{n}} \right)^k \right] t_1^0 + \left(\frac{m_2}{m_2 + \frac{m_1}{n}} \right)^k t_2^0. \end{aligned} \quad (8.11)$$

Виразу ж (8.10) після низки перетворень можна надати вигляду

$$\begin{aligned} t_0^k &= \left(\frac{1}{k+\beta} t_2^k \right) + \left(1 - \frac{1}{k+\beta} \right) \left[\frac{1}{(k-1)+\beta} t_2^{k-1} \right] + \\ &+ \left(1 - \frac{1}{k+\beta} \right) \left(1 - \frac{1}{(k-1)+\beta} \right) \left[\frac{1}{(k-2)+\beta} t_2^{k-2} \right] + \dots + \\ &+ \left(1 - \frac{1}{k+\beta} \right) \left(1 - \frac{1}{(k-1)+\beta} \right) \dots \left(1 - \frac{1}{2+\beta} \right) \left[\frac{1}{1+\beta} t_2^1 \right] + \\ &+ \left(1 - \frac{1}{k+\beta} \right) \left(1 - \frac{1}{(k-1)+\beta} \right) \dots \left(1 - \frac{1}{2+\beta} \right) \left(1 - \frac{1}{1+\beta} \right) t_0^0 = \\ &= \frac{1}{k+\beta} [(t_2^k + t_2^{k-1} + \dots + t_2^1) + \beta t_0^0], \end{aligned}$$

де $\beta = \frac{m_0}{m_1} n$. І нарешті, зваживши на (8.11), матимемо:

$$t_0^k = \frac{1}{k+\beta} \left[\left(k - \alpha \frac{1-\alpha^k}{1-\alpha} \right) t_1^0 + \alpha \frac{1-\alpha^k}{1-\alpha} t_2^0 + \beta t_0^0 \right]. \quad (8.12)$$

Використовуючи формули (8.11), (8.12), можна визначити температури t_2^n і t_0^n , які встановляться у просторах відповідно Π_2 і Π_0 після повного завершення пересилання маси m_1 тіла T_1 з простору Π_1 в простір Π_0 :

$$t_2^n = (1 - \alpha^n)t_1^0 + \alpha^n t_2^0; \quad (8.13)$$

$$t_0^n = \frac{m_1 - m_2(1 - \alpha^n)}{m_0 + m_1} t_1^0 + \frac{m_2(1 - \alpha^n)}{m_0 + m_1} t_2^0 + \frac{m_0}{m_0 + m_1} t_0^0. \quad (8.14)$$

При $k=n$ матимемо

$$\alpha^n = \left(\frac{m_2}{m_2 + \frac{m_1}{n}} \right)^n = \frac{1}{\left(1 + \frac{m_1}{m_2} \frac{1}{n} \right)^n} = \frac{1}{\left[\left(1 + \frac{m_1}{m_2} \frac{1}{n} \right)^{\frac{m_1}{m_2} n} \right]^{\frac{m_1}{m_2}}} = \frac{1}{\left[(1+x)^{\frac{1}{x}} \right]^{\frac{m_1}{m_2}}},$$

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \left(\frac{m_2}{m_2 + \frac{m_1}{n}} \right)^n = \lim_{x \rightarrow 0} \frac{1}{\left[(1+x)^{\frac{1}{x}} \right]^{\frac{m_1}{m_2}}} = e^{-\frac{m_1}{m_2}}. \quad (8.15)$$

Отже при необмеженому зростанні кількості n часток, на які ділиться частина m_1 маси m_1' тіла T_1 , після участі в теплообміні останньої з цих часток в просторі Π_2 встановиться температура (див. (8.13) і (8.15))

$$t_2 = \lim_{n \rightarrow \infty} t_2^n = \left(1 - e^{-\frac{m_1}{m_2}} \right) t_1^0 + e^{-\frac{m_1}{m_2}} t_2^0.$$

У той самий час в просторі Π_0 встановиться температура (див. (8.14) і (8.15))

$$t_0 = \lim_{n \rightarrow \infty} t_0^n = \frac{m_1 - m_2 \left(1 - e^{-\frac{m_1}{m_2}} \right)}{m_0 + m_1} t_1^0 + \frac{m_2 \left(1 - e^{-\frac{m_1}{m_2}} \right)}{m_0 + m_1} t_2^0 + \frac{m_0}{m_0 + m_1} t_0^0.$$

Розгляньмо тепер найпростіший випадок „зустрічного” теплообміну. Для цього оперуватимемо двома термодинамічними тілами T_x , T_y , які мають однакові маси і теплосмності, але різні температури t_x^0 , t_y^0 . Вважатимемо, що тіла не здатні розширятись-стискатись та змінювати питому теплоємність із зміною температури.

Розділімо і тіло T_x , і тіло T_y на n однакових часток (рис. 8.13). Кожну з цих часток в межах кожного тіла теплоізолюємо від усіх інших, усуваючи таким чином можливість неупорядкованого теплообміну всередині тіл.

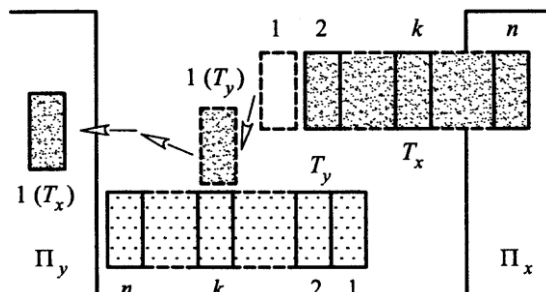


Рисунок 8.13 Схема „зустрічного” обміну масою і тепловою.

Введемо тепер першу частку (частку 1) тіла T_x в контакт з першою часткою (часткою 1) тіла T_y . В результаті повного теплообміну обидві частки набудуть однакової температури. Далі частку 1 тіла T_x зконтактуємо з частками 2, 3, ..., k , ..., n тіла T_y , кожен раз здійснюючи новий повний теплообмін.

Після деякого чергового теплообміну частка 1 тіла T_x набуває температури

$$t_{x1}^k = \frac{1}{2}(t_{x1}^{k-1} + t_y^0), \quad k = \overline{1, n} \quad (8.16)$$

(тут слід розуміти, що $t_{x1}^0 = t_x^0$). В той самий час температури відповідних часток тіла T_y набувають значень

$$t_{yk}^1 = t_{x1}^k, \quad k = \overline{1, n}, \quad (8.17)$$

де нижній цифровий індекс є номером частки тіла, позначеного літерним (також нижнім) індексом, а верхній індекс позначає номер відповідної частки іншого тіла.

Аналогічно, послідовно зі всіма частками 1, 2, ..., n тіла T_y зконтактуймо частку 2, а далі — частки 3, ..., n тіла T_x . Температури, яких набувають частки 2, ..., n тіла T_x після теплообміну з деякою k -ю часткою тіла T_y , враховуючи (8.17), можна буде визначити за формулами, аналогічними (8.16):

$$t_{x2}^k = \frac{1}{2}(t_{x1}^k + t_{x2}^{k-1}), \quad t_{x3}^k = \frac{1}{2}(t_{x2}^k + t_{x3}^{k-1}), \quad \dots, \quad t_{xn}^k = \frac{1}{2}(t_{x(n-1)}^k + t_{xn}^{k-1}), \quad k = \overline{1, n},$$

$$t_{x2}^0 = t_{x3}^0 = \dots = t_{xn}^0 = t_x^0.$$

Узагальнюючи, можна записати:

$$t_{xi}^j = t_{yj}^i = \frac{1}{2} (t_{x(i-1)}^j + t_{xi}^{j-1}), \quad i, j = \overline{1, n}, \quad (8.18)$$

де

$$t_{xi}^0 = t_x^0, \quad t_{x0}^j = t_y^0. \quad (8.19)$$

Послідовно знаходячи за формулою (8.18) величини $t_{xi}^1, t_{xi}^2, \dots, t_{xi}^{k-1}$, для будь-яких заданих $j = k, i = p$ можна побудувати вираз

$$t_{xp}^k = \frac{1}{2} t_{x(p-1)}^k + \frac{1}{2^2} t_{x(p-1)}^{k-1} + \frac{1}{2^3} t_{x(p-1)}^{k-2} + \dots + \frac{1}{2^k} t_{x(p-1)}^1 + \frac{1}{2^k} t_x^0. \quad (8.20)$$

Аналогічно застосовуючи формулу (8.20) для визначення величин $t_{x(p-1)}^1, t_{x(p-1)}^2, \dots, t_{x(p-1)}^k$ і в неї ж підставляючи отримані результати, матимемо (враховуючи (8.19))

$$\begin{aligned} t_{xp}^k &= \left(\frac{C_{p-1}^{p-1}}{2^p} + \frac{C_p^{p-1}}{2^{p+1}} + \frac{C_{p+1}^{p-1}}{2^{p+2}} + \dots + \frac{C_{p+k-2}^{p-1}}{2^{p+k-1}} \right) t_y^0 + \\ &\left(\frac{C_{k-1}^{k-1}}{2^k} + \frac{C_k^{k-1}}{2^{k+1}} + \frac{C_{k+1}^{k-1}}{2^{k+2}} + \dots + \frac{C_{k+p-1}^{k-1}}{2^{k+p-1}} \right) t_x^0 = \\ &= \sum_{v=0}^{k-1} \frac{C_{p+v-1}^{p-1}}{2^{p+v}} t_y^0 + \sum_{v=0}^{p-1} \frac{C_{k+v-1}^{k-1}}{2^{k+v}} t_x^0, \end{aligned} \quad (8.21)$$

де C_j^i — біномні коефіцієнти.

Вираз (8.21) дає можливість обчислити значення будь-якої з величин t_{xp}^k ($k, p = \overline{1, n}$) безпосередньо за значеннями величин t_y^0, t_x^0 . Зокрема, при $p = 1$

$$t_{x1}^k = \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2^2} + \dots + \frac{1}{2^k} \right) t_y^0 + \frac{1}{2^k} t_x^0 = \left(1 - \frac{1}{2^k} \right) t_y^0 + \frac{1}{2^k} t_x^0,$$

при $p = 2$

$$\begin{aligned} t_{x2}^k &= \left(\frac{1}{2^2} + \frac{2}{2^3} + \frac{3}{2^4} + \dots + \frac{k}{2^{k+1}} \right) t_y^0 + \left(\frac{1}{2^k} + \frac{k}{2^{k+1}} \right) t_x^0 = \\ &= \left[1 - \frac{1}{2^k} \left(1 + \frac{k}{2} \right) \right] t_y^0 + \frac{1}{2^k} \left(1 + \frac{k}{2} \right) t_x^0, \end{aligned}$$

при $k = 1$, $p = k$

$$t_{xk}^1 = \left(1 - \frac{1}{2^k}\right) t_y^0 + \frac{1}{2^k} t_x^0 = t_{x1}^1,$$

(що відповідає (8.17)), при $k = p = n$

$$t_{xn}^n = \frac{1}{2^n} \left(C_{n-1}^{n-1} + \frac{C_n^{n-1}}{2} + \frac{C_{n+1}^{n-1}}{2^2} + \dots + \frac{C_{2(n-1)}^{n-1}}{2^{n-1}} \right) (t_y^0 + t_x^0) = \frac{1}{2} (t_y^0 + t_x^0)$$

тощо. Останній результат отримано на підставі співвідношення

$$\sum_{k=0}^n \frac{C_{n+k}^k}{2^k} = \sum_{k=0}^n \frac{C_{n+k}^n}{2^k} = 2^n. \quad (8.22)$$

Хай всі частки тіла T_x , кожна з яких обмінялась теплом послідовно зі всіма частками тіла T_y , потрапляють в деякий простір Π_y (див. рис. 8.13), в якому інших термодинамічних тіл немає. Тоді в цьому просторі запанує температура

$$t_x = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n t_{xi}^n = \frac{1}{n} (At_y^0 + Bt_x^0) \quad (8.23)$$

де A — коефіцієнт, що представляє собою суму елементів матриці

$$[A] = \begin{bmatrix} \frac{C_0^0}{2} & \frac{C_1^0}{2^2} & \frac{C_2^0}{2^3} & \dots & \frac{C_{n-2}^0}{2^{n-1}} & \frac{C_{n-1}^0}{2^n} \\ \frac{C_1^1}{2^2} & \frac{C_2^1}{2^3} & \frac{C_3^1}{2^4} & \dots & \frac{C_{n-1}^1}{2^n} & \frac{C_n^1}{2^{n+1}} \\ \frac{C_2^2}{2^3} & \frac{C_3^2}{2^4} & \frac{C_4^2}{2^5} & \dots & \frac{C_n^2}{2^{n+1}} & \frac{C_{n+1}^2}{2^{n+2}} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ \frac{C_{n-2}^{n-2}}{2^{n-1}} & \frac{C_{n-1}^{n-2}}{2^n} & \frac{C_n^{n-2}}{2^{n+1}} & \dots & \frac{C_{2n-4}^{n-2}}{2^{2n-3}} & \frac{C_{2n-3}^{n-2}}{2^{2n-2}} \\ \frac{C_{n-1}^{n-1}}{2^n} & \frac{C_n^{n-1}}{2^{n+1}} & \frac{C_{n+1}^{n-1}}{2^{n+2}} & \dots & \frac{C_{2n-3}^{n-1}}{2^{2n-2}} & \frac{C_{2n-2}^{n-1}}{2^{2n-1}} \end{bmatrix};$$

$$\begin{aligned}
B &= \frac{C_{n-1}^{n-1}}{2^n} + \left(\frac{C_{n-1}^{n-1}}{2^n} + \frac{C_n^{n-1}}{2^{n+1}} \right) + \left(\frac{C_{n-1}^{n-1}}{2^n} + \frac{C_n^{n-1}}{2^{n+1}} + \frac{C_{n+1}^{n-1}}{2^{n+2}} \right) + \dots + \\
&\quad + \left(\frac{C_{n-1}^{n-1}}{2^n} + \frac{C_n^{n-1}}{2^{n+1}} + \frac{C_{n+1}^{n-1}}{2^{n+2}} + \dots + \frac{C_{2n-3}^{n-1}}{2^{2n-2}} \right) + \\
&\quad + \left(\frac{C_{n-1}^{n-1}}{2^n} + \frac{C_n^{n-1}}{2^{n+1}} + \frac{C_{n+1}^{n-1}}{2^{n+2}} + \dots + \frac{C_{2n-3}^{n-1}}{2^{2n-2}} + \frac{C_{2n-2}^{n-1}}{2^{2n-1}} \right) = \\
&= \frac{n}{2^n} C_{n-1}^{n-1} + \frac{n-1}{2^{n+1}} C_n^{n-1} + \dots + \frac{3}{2^{2n-3}} C_{2n-4}^{n-1} + \frac{2}{2^{2n-2}} C_{2n-3}^{n-1} + \frac{1}{2^{2n-1}} C_{2n-2}^{n-1} = \\
&= \sum_{v=0}^{n-1} \frac{n-v}{2^{n+v}} C_{n+v-1}^{n-1} = \frac{1}{2^n} \left(n \sum_{v=0}^{n-1} \frac{1}{2^v} C_{n+v-1}^{n-1} - \sum_{v=0}^{n-1} \frac{v}{2^v} C_{n+v-1}^{n-1} \right). \quad (8.24)
\end{aligned}$$

У квадратній матриці [A] розміром $n \times n$ виділимо верхню-праву (охоплену штриховим контуром) та нижню-ліву (охоплену суцільним контуром) трикутні матриці, „гіпотенузи” кожної з яких утворюють одні і ті самі діагональні елементи первісної матриці [A]. Беручи до уваги співвідношення (8.22), легко пересвідчитись в тому, що сума елементів будь-якого стовпця верхньої-правой трикутної матриці становить $\frac{1}{2}$. Отже сумою всіх елементів цієї три-

кутної матриці є число $\frac{n}{2}$. Сумуючи тепер рядками елементи нижньої-лівої трикутної матриці, дійдемо також до числа $\frac{n}{2}$ (знову ж таки, беручи до уваги (8.22)).

Таким чином, суму елементів матриці [A] можна подати як

$$A = \frac{n}{2} + \frac{n}{2} - \left(\frac{C_0^0}{2} + \frac{C_2^1}{2^3} + \frac{C_4^2}{2^5} + \dots + \frac{C_{2n-4}^{n-2}}{2^{2n-3}} + \frac{C_{2n-2}^{n-1}}{2^{2n-1}} \right) = n - \frac{2n-1}{2^{2n-1}} C_{2n-2}^{n-1}. \quad (8.25)$$

Тут враховано, що

$$\sum_{k=0}^n \frac{1}{2^{2k}} C_{2k}^k = \frac{2n+1}{2^{2n}} C_{2n}^n.$$

Для спрощення виразу (8.24) звернемося до співвідношення

$$C_a^b = \frac{b+1}{a-b} C_a^{b+1},$$

з якого, зокрема, випливає, що

$$v C_{n+v-1}^{n-1} = n C_{n+v-1}^n.$$

Отже (враховуючи також й (8.22)) знайдемо:

$$B = \frac{n}{2^n} \left(\sum_{v=0}^{n-1} \frac{C_{n+v-1}^{n-1}}{2^v} - \frac{1}{2} \sum_{v=0}^n \frac{C_{n+v}^n}{2^v} + \frac{C_{2n-1}^{n-1}}{2^n} + \frac{C_{2n}^n}{2^{n+1}} \right) = n \frac{C_{2n}^n}{2^{2n}}. \quad (8.26)$$

Таким чином, зважаючи на (8.25) та (8.26), вираз (8.23) можна подати у вигляді

$$t_x = \left(1 - \frac{2n-1}{n2^{2n-1}} C_{2n-2}^{n-1}\right) t_y^0 + \frac{C_{2n}^n}{2^{2n}} t_x^0 = \left(1 - \frac{C_{2n-1}^{n-1}}{2^{2n-1}}\right) t_y^0 + \frac{C_{2n}^n}{2^{2n}} t_x^0.$$

Зауважмо, що

$$C_{2n-1}^{n-1} = \frac{C_{2n}^n}{2}.$$

А отже,

$$t_x = \left(1 - \frac{C_{2n}^n}{2^{2n}}\right) t_y^0 + \frac{C_{2n}^n}{2^{2n}} t_x^0, \quad (8.27)$$

$$\frac{A+B}{n} = 1. \quad (8.28)$$

Якщо ж тепер всі n часток тіла T_y , кожна з яких обмінювалась теплом послідовно зі всіма n частками тіла T_x , зосередити в деякому просторі Π_x , в якому відсутні інші термодинамічні тіла, то в ньому запанує температура

$$t_y = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n t_{yi}^n,$$

Враховуючи (8.24) та (8.28), можна довести, що

$$t_y = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n t_{xi}^i = \frac{1}{n} (Bt_y^0 + At_x^0) = \frac{1}{n} [(1-A)t_y^0 + At_x^0] = \frac{C_{2n}^n}{2^{2n}} t_y^0 + \left(1 - \frac{C_{2n}^n}{2^{2n}}\right) t_x^0. \quad (8.29)$$

Сумарний вміст теплоти в тілах T_x і T_y в результаті проведеного процесу теплообміну не повинен змінитись. І дійсно, з (8.23), (8.29) та (8.28) випливає:

$$t_x + t_y = \frac{1}{n} (At_y^0 + Bt_x^0) + \frac{1}{n} (Bt_y^0 + At_x^0) = \frac{A+B}{n} (t_y^0 + t_x^0) = t_y^0 + t_x^0$$

(нагадаємо, що маси і теплоємності тіл T_x , T_y однакові і незмінні).

Позначмо

$$P_k = \frac{1}{2^{2k}} \frac{(2k)!}{k! k!}.$$

Легко довести, що

$$P_{k+1} = P_k a_k = P_k \frac{2k+1}{2k+2}.$$

Використовуючи останнє співвідношення, величину P_n (P_k при $k = n$), що є коефіцієнтом при t_x^0 у виразі (8.27), можна подати як добуток

$$P_n = \frac{C_{2n}^n}{2^{2n}} = \prod_{k=0}^{n-1} a_k = \prod_{k=0}^{n-1} \frac{2k+1}{2k+2}.$$

Зауважмо, що більшому k в останньому виразі відповідає й більше a_k (найменшим є множник $a_0 = \frac{1}{2}$). Але яким би не було k , множник a_k залишається меншим від одиниці. Тому величина P_n найбільшою (рівною $1/2$) є при $n = 1$, а при зростанні n монотонно спадає, наближаючись до нуля. Таким чином, можна стверджувати, що

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{C_{2n}^n}{2^{2n}} = 0,$$

хоча жоден з множників a_k нулю не дорівнює.

Це означає, що при необмеженому зростанні кількості часток, на які діляться тіла T_x , T_y , процес теплообміну наближається до такого, який можна було б назвати повним обміном температурами. Справді, як випливає з (8.27) та (8.29), при $n \rightarrow \infty$ в просторах Π_x , Π_y встановлюються температури відповідно $t_y \rightarrow t_x^0$, $t_x \rightarrow t_y^0$.

Припустімо, що в теплоізольованому просторі Π_y знаходиться термодинамічне тіло масою m_{Π_y} з температурою t_{Π_y} . Тоді після зосередження в ньому тіла T_x масою m , що здійснило за описаним вище алгоритмом теплообмін з тілом T_y , встановиться температура

$$t_{\Pi_y}^* = \frac{m_{\Pi_y} t_{\Pi_y} + m t_x}{m_{\Pi_y} + m}.$$

Якщо простір Π_x містить термодинамічне тіло масою m_{Π_x} з температурою t_{Π_x} , то в ньому після зосередження тіла T_y запанує температура

$$t_{\Pi_x}^* = \frac{m_{\Pi_x} t_{\Pi_x} + m t_y}{m_{\Pi_x} + m}.$$

Наведені викладки засвідчують, що укладений алгоритм пересилання мас і теплот відтворює процес теплообміну як ідеальний за всіма формальними та змістовними ознаками. Не складає особливих труднощів „наділити” частки, що беруть участь у теплообміні властивістю виконувати одна над одною роботу.

Зрозуміло, що ці процеси виконання роботи залишаються чисто внутрішніми, а тому ідеальний теплообмінник ніяк не може перетворитися у теплову машину. Подібно, можна передбачити ефекти змішування речовин, що беруть участь в теплообміні, а також можливі хемічні та фазові перетворення.

Ідеалізація теплообмінних процесів дає можливість: оцінювати потенційні можливості вдосконалення теплових машин; впорядковувати термінологію і визначальні положення теорії термодинамічних циклів; раціонально розмежовувати і об'єктивно наділяти змістом різного роду неідеальності, властиві реальним машинам тощо.

8.3 Формальне тлумачення термодинамічних процесів

За дії зовнішніх чинників система переходить з одного стану в інший. Такий перехід називають *процесом*. Процес завжди пов'язаний з порушенням рівноваги. Термодинаміка розглядає процеси, в яких початковий і кінцевий стани обов'язково є рівноважними, а от проміжні стани можуть бути як рівноважними (оборотними), так і нерівноважними (необоротними). *Рівноважний процес* — це в багатьох випадках прийнятна і зручна для кількісного аналізу поведінки системи ідеалізація. Коли говорять про рівноважний процес, то мають на увазі в першу чергу неперервну послідовність рівноважних станів, у які термодинамічна система вимушена потрапляти, прямуючи з деякого рівноважного початкового стану у деякий рівноважний кінцевий стан. Щоб кожен поточний стан системи в будь-яку мить часу можна було вважати рівноважним, на противагу реаліям доведеться визнати, що процес перебігає нескінченно повільно і триває нескінченно довго. Рівноважність процесу гарантує його оборотність, тобто можливість у будь-яку мить часу повернути систему у первісний стан через всі ті самі проміжні стани, в яких вона побувала до цієї миті.

Рівноважні стани і рівноважні процеси дуже часто доречно зображувати графічно. Для цього на двох взаємно перпендикулярних координатних вісях відкладають попарно відповідні множини значень яких-небудь двох параметрів, наприклад, тиску p і об'єму V , об'єму V і температури T , тиску p і температури T . У такий спосіб будують так звані діаграми станів системи. На кожній з діаграм (p, V) , (V, T) чи (p, T) кожен рівноважний стан позначається точкою, а рівноважний процес — лінією.

Найпростішими є *ізохорний* I_h ($V = \text{const}$), *ізобарний* I_b ($p = \text{const}$) та *ізотермний* I_t ($T = \text{const}$) процеси, які хоча б у двох із систем координат OV_p , OT_p , OT_V відображаються відрізками прямих — вертикальних, горизонтальних і таких, що йдуть через початок O координат (рис. 8.14; точка $a(V_a, p_a, T_a)$ відображає початковий стан системи). В даному разі зміна стану супроводжується одночасною зміною двох з параметрів V , p , T . Ніщо, однак, не заважає розглядати в загальному випадку одночасну змінюваність усіх без винятку параметрів, що фігурують в (8.1), навіть параметрів m , μ . Але при цьому треба мати на увазі, що механізм зміни цих параметрів і термодинамічні наслідки потребують окремого ґрунтовного аналізу.

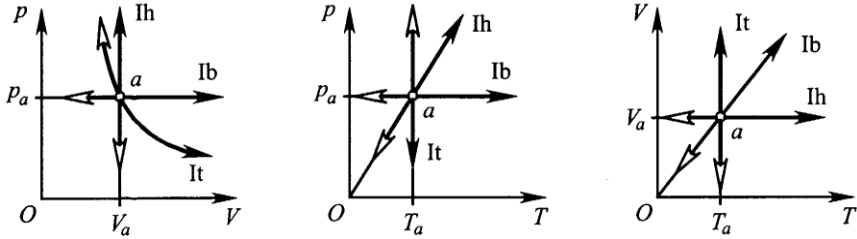


Рисунок 8.14 Найпростіші термодинамічні процеси.

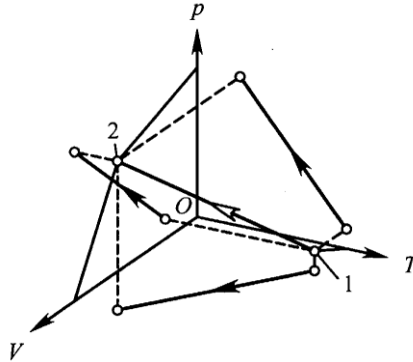


Рисунок 8.15 Термодинамічний процес, зображуваний відрізком прямої.

Нехай, наприклад, газ переходить зі стану 1 з параметрами $V_1, p_1, T_1, m_1, \mu_1$ у стан 2 з параметрами $V_2, p_2, T_2, m_2, \mu_2$. Цей перехід може бути здійснений нескінченною кількістю способів. Але припустимо, що процес переходу 1—2 системи відображуваний прямим відрізком у кожній із систем координат OVp, OTp, OTV , рис. 8.15. Проекції відрізка з кінцями 1 (V_1, T_1, p_1) та 2 (V_2, T_2, p_2) на площини OVp, OTp, OTV можна аналітично записати у вигляді рівностей

$$p = \frac{p_1 - p_2}{V_1 - V_2} V + \frac{p_2 V_1 - p_1 V_2}{V_1 - V_2},$$

$$p = \frac{p_1 - p_2}{T_1 - T_2} T + \frac{p_2 T_1 - p_1 T_2}{T_1 - T_2},$$

$$V = \frac{V_1 - V_2}{T_1 - T_2} T + \frac{V_2 T_1 - V_1 T_2}{T_1 - T_2}.$$

Отже зміна величини $\frac{m}{\mu} R$ визначається однією з рівностей

$$\frac{m}{\mu} R = \frac{(p_1 - p_2)V + p_2 V_1 - p_1 V_2}{(T_1 - T_2)V + V_1 T_2 - V_2 T_1} V,$$

$$\frac{m}{\mu} R = \frac{(V_1 - V_2)p + p_1 V_2 - p_2 V_1}{(T_1 - T_2)p + p_1 T_2 - p_2 T_1} p,$$

$$\frac{m}{\mu} R = \left(\frac{p_1 - p_2}{T_1 - T_2} + \frac{p_2 T_1 - p_1 T_2}{T_1 - T_2} \frac{1}{T} \right) \left(\frac{V_1 - V_2}{T_1 - T_2} + \frac{V_2 T_1 - V_1 T_2}{T_1 - T_2} \frac{1}{T} \right),$$

кожна з яких випливає з (8.1); $\frac{m_1}{\mu_1} = \frac{1}{R} \frac{p_1 V_1}{T_1}$, $\frac{m_2}{\mu_2} = \frac{1}{R} \frac{p_2 V_2}{T_2}$.

► **Приклад 1** Ізотерми It1 ($T = T_1 = \text{const}$), It2 ($T = T_2 = \text{const}$) для двох різних систем S1, S2 ідеального газу не збігаються, рис. 8.16. Чим можуть відрізнитися параметри цих систем?

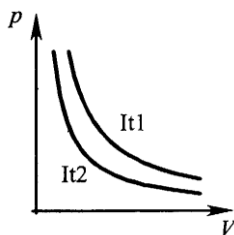


Рисунок 8.16 Ізотерми двох різних систем.

— З діаграми (рис. 8.16) і рівняння стану (8.1) випливає, що

$$(pV)_{S1} > (pV)_{S2} \quad \forall V$$

і

$$\frac{m_1}{\mu_1} T_1 > \frac{m_2}{\mu_2} T_2.$$

Остання нерівність задовольняється, зокрема, за таких умов: 1) $T_1 > T_2$, коли $m_1 \mu_2 = m_2 \mu_1$; 2) $m_1 > m_2$, коли $T_1 \mu_2 = T_2 \mu_1$; 3) $\mu_1 < \mu_2$, коли $T_1 m_1 = T_2 m_2$. Існують також такі значення величин μ_1 , μ_2 , m_1 , m_2 , за яких $T_1 < T_2$. ◀

Пам'ятаючи про ознаки ізобари й ізохори, легко пересвідчитися, що три діаграми 1—2—3—4—1, зображені на рис. 8.17, відповідають одному і тому самому замкненому термодинамічному процесу (циклу). Припускається, що маса газу і його хемічний склад в даному разі залишаються незмінними. Принагідно згадаймо, що циклом називається процес, для якого початковий і кінцевий стани збігаються.

Подібно, зображені на рис. 8.18 три діаграми відповідають одним і тим самим термодинамічним циклам 1—2—3—1 і 1—2—3'—1 зі спільною ізотермою 1—2.

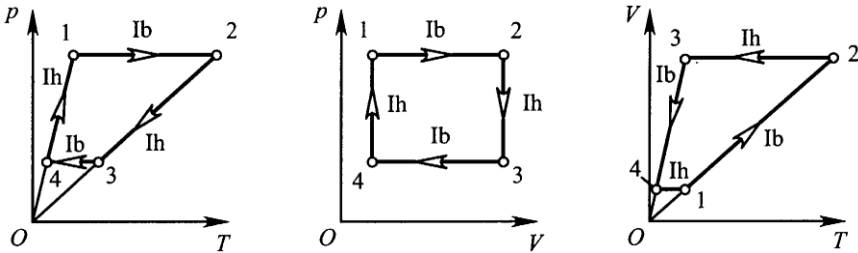


Рисунок 8.17 Ізобарно-ізохорний термодинамічний цикл.

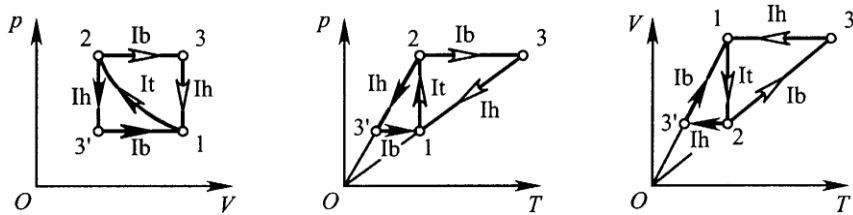


Рисунок 8.18 Прості термодинамічні цикли зі спільною ізотермою.

Графіки кругових процесів (циклів) іноді істотно полегшують знаходження кількісних оцінок деяких їх характеристик. Наприклад, коли йдеться про визначення роботи, то часто вигідно скористатися відомою властивістю діаграми (p, V) : робота, виконана газом за цикл, пропорційна площі фігури, обмеженої графіком цього процесу. То ж неважко обчислити роботу газу в циклі 1—2—3—4—1, зображеному на першій діаграмі з рис. 8.17: вона визначається через площу прямокутника, зображеного на другій діаграмі з рис. 8.17. Далі її легко записати у стислому аналітичному вигляді

$$W = \frac{m}{\mu} R(T_2 + T_4 - T_1 - T_3).$$

Перша діаграма з рис. 8.18 дає можливість без жодних труднощів співвіднести роботи, виконувані газом в циклах 1—2—3—1 та 1—2—3'—1. Очевидно, що водночас і $|W_{1231}| > |W_{123'1}|$ (оскільки ізотерма в (p, V) -координатах є кривою, увігнутою дотолу, то площа фігури 1—2—3—1 завжди більша за площу фігури 1—2—3'—1), і $W_{1231} > W_{123'1}$ (оскільки робота додатна, коли в (p, V) -координатах замкнений процес здійснюється за годинниковою стрілкою, і навпаки, то $W_{1231} > 0$, а $W_{123'1} < 0$). Ситуація стане дещо іншою, якщо напрямки всіх наявних на рис. 8.18 процесів змінити на протилежні: $W_{13'21} > W_{1321}$, $|W_{1321}| > |W_{13'21}|$.

Відрізок гладкої лінії $p = p(V)$, який графічно зображає деякий термодинамічний процес, може по-різному лягати відносно ізотерм — парабол $pV = \text{const}$, вершини яких розташовуються тим далі від початку координат,

чим вищою є температура газу. Якщо цей відрізок двічі перетинає яку-небудь з ізотерм, то існує ізотерма, дотична до нього у внутрішній його точці, рис. 8.19. Ця точка дотику (яка, підкреслимо, розташована всередині відрізка $p = p(V)$) відповідає станіві з екстремальною (мінімальною чи максимальною, залежно від того, вище чи нижче від дотичної ізотерми знаходиться цей відрізок $p = p(V)$) температурою. Якщо ж своєю внутрішньою частиною відрізок $p = p(V)$ перетинає ізотерми тільки в одній точці, то існують дві ізотерми, які дотикаються до відрізка $p = p(V)$ в граничних його точках. Отже в цьому разі стани з найбільшою і найменшою температурами відповідають граничним точкам відрізка $p = p(V)$.

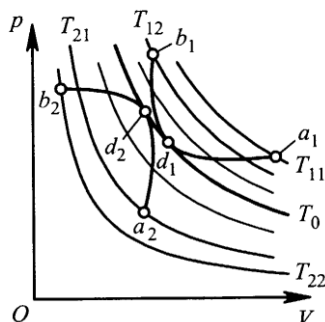


Рисунок 8.19 Взаємний перебіг ізотерм і криволінійних відрізків a_1b_1 і a_2b_2 , що зображують деякі термодинамічні процеси: $T_{22} < T_{21} < T_0 < T_{11} < T_{12}$; a_1, b_1, d_1 — точки дотику ізотерм T_{11}, T_{12}, T_0 до відрізка a_1b_1 , а a_2, b_2, d_2 — точки дотику ізотерм T_{21}, T_{22}, T_0 до відрізка a_2b_2 ; температура T_0 є досяжною в точці d_1 мінімальною для процесу a_1b_1 і досяжною в точці d_2 максимальною для процесу a_2b_2 ; максимальною для процесу a_1b_1 є температура T_{11} (точка a_1); мінімальною для процесу a_2b_2 є температура T_{22} (точка b_2).

Нехай термодинамічний процес $p = p(V)$ відображається відрізком ab прямої, рис. 8.20. Цей відрізок може мати дотичні ізотерми тільки в граничних точках a і b , рис. 8.20, *а*. В такому разі екстремальних значень температура газу набуває в таких термодинамічних його станах, яким відповідають власне точки a і b (точка a в даному разі відповідає мінімальній температурі T_1 , а точка b — максимальній T_2 ; $T_1 < T_2 < T_3$). Але відрізок ab може дотикатися деякої ізотерми T_0 ще й внутрішньою своєю точкою d , рис. 8.20, *б*. В такому разі вже точка d відповідає станіві газу з найбільшою температурою T_0 ; точка ж a в цьому прикладі далі відповідає найменшій температурі. Максимальну температуру T_0 в зазначеному процесі adb легко знайти аналітично.

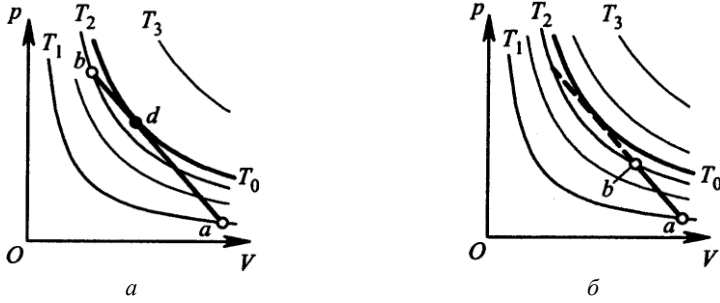


Рисунок 8.20 Взаємний перебіг ізотерм і прямого відрізка.

Справді. Точка d належить одночасно і гіперболі

$$pV = \frac{m}{\mu} RT \quad (T = \text{const}),$$

і прямій

$$p = \alpha V + \beta.$$

Усуваючи з наведених рівнянь параметр p , отримаємо квадратне відносно V рівняння

$$\alpha V^2 + \beta V - \frac{m}{\mu} RT = 0.$$

Оскільки йдеться про одну спільну точку d гіперболи і прямої, то це квадратне рівняння може мати тільки один корінь. А це означає, що його дискримінант дорівнює нулю:

$$\beta^2 + 4\alpha \frac{m}{\mu} RT = 0.$$

Звідси легко знайти, що

$$T = \frac{\beta^2 \mu}{4\alpha m R}.$$

Якщо точці a відповідає стан газу $(p, V, T) = (p_a, V_a, T_a)$, а точці b — стан газу (p_b, V_b, T_b) , то

$$\alpha = \frac{p_a - p_b}{V_a - V_b}, \quad \beta = \frac{p_b V_a - p_a V_b}{V_a - V_b},$$

і тому

$$T = \frac{\mu}{mR} \frac{(p_b V_a - p_a V_b)^2}{4(p_b - p_a)(V_a - V_b)}.$$

У всіх теплових процесах справджується закон збереження енергії (перший закон, принцип, начало термодинаміки), який можна записати у вигляді (8.1): $Q = \Delta U + W$, де Q — кількість підведеної теплоти, ΔU — зміна внутрішньої енергії системи, W — робота, виконана системою, над оточенням.

Внутрішня енергія є функцією стану системи, а тому її зміна визначається початковим і кінцевим рівноважними станами системи і зовсім не залежить від способу зміни стану. Можна казати, що внутрішня енергія залежна від процесу тільки глобально. Для ідеального газу на її значення взагалі впливає тільки температура (за умови, звичайно, що $m = \text{const}$ і $\mu = \text{const}$):

$$U = \frac{m}{\mu} C_V T$$

(мольна теплоємність C_V є сталою). Тому і зміна величини U визначається лише зміною температури:

$$\Delta U = \frac{m}{\mu} C_V \Delta T. \quad (8.30)$$

Причому, ця обставина залишається чинною навіть тоді, коли перехід системи з одного рівноважного стану в інший рівноважний стан здійснюється нерівноважно (необоротно).

Натомість робота системи і підведена до неї теплота цілком (і локально, і глобально) залежать від процесу. За означенням робота визначається за формулою

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p(V) dV,$$

де V_1 і V_2 — об'єми системи в початковому і кінцевому її станах.

В ізотермному процесі внутрішня енергія не змінюється ($\Delta U = 0$), а тому

$$Q = W.$$

Отже в процесі ізотермічного розширення газ здійснює роботу за рахунок підведеної теплоти. При ізотермічному стискуванні, коли об'єм системи зменшується, справджуються нерівності $W < 0$, $Q < 0$: при стискуванні газу за сталої температури від нього треба відбирати теплоту.

За аналогією можна вирізнити термодинамічні процеси, для яких $Q = 0$ і

$$\Delta U + W = 0.$$

В даному разі теплота не підводиться до системи і не відводиться від неї; при розширенні газу система здійснює роботу виключно за рахунок зменшення своєї внутрішньої енергії ($W > 0$, $\Delta U < 0$), а при стисканні газу система набуває внутрішню енергію ($W < 0$; $\Delta U > 0$). Такого штибу термодинамічні процеси прийнято називати *адіабатними*.

Адіабати в (p, V) -координатах (чи $(\ln p, \ln V)$ -координатах) завжди перебігають крутіше, ніж ізотерми, рис. 8.21. Справді, оскільки при розширенні газу (при зростанні об'єму V) система здійснює роботу виключно за рахунок

зменшення своєї внутрішньої енергії, то температура вздовж адіабати спадає (див. (8.30)). Іншими словами, в (p, V) -координатах кожна адіабата при зростанні V перетинає всі ізотерми у напрямі зменшення температури.

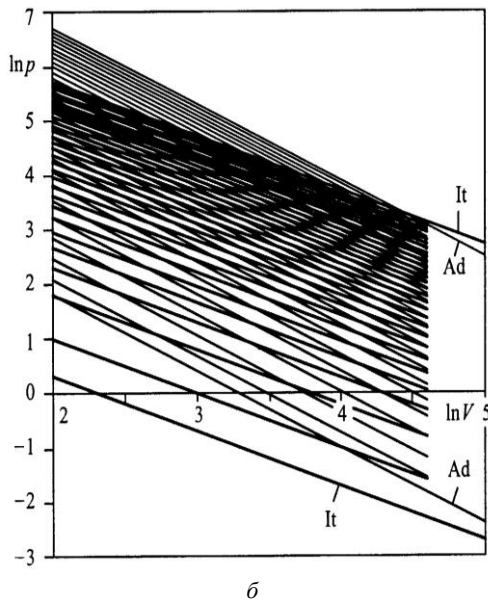
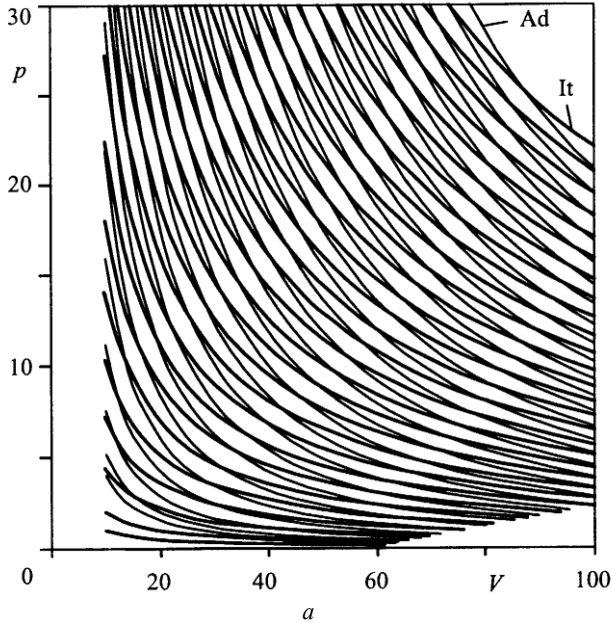


Рисунок 8.21 Графіки ізотерм і адіабат.

► **Приклад 2** Ідеальний газ масою m спочатку ізохорно охолоджується так, що тиск спадає в n разів, а потім ізобарно розширяється. Початкова температура — $T = \tau$. Розширення газу завершується (рис. 8.22): а) коли він знову набуде первісної температури T ; б) коли його стан відповідатиме тій самій адіабаті, що й первісний стан. Визначити роботи газу в обох випадках, а також теплоти, які підводяться-відводяться. Відомими вважаються молярна маса газу μ , газова стала R , теплоємності при сталому об'ємі C_V і сталому тиску C_p .

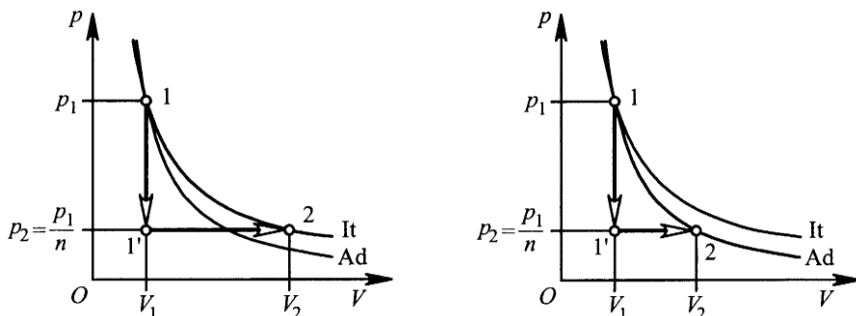


Рисунок 8.22 Ізохорно-ізобарний процес розширення ідеального газу.

— а) В першому випадку процес $1-1'-2$ починається і завершується на одній і тій самій ізотермі, а тому

$$p_1 V_1 = p_2 V_2 = \frac{m}{\mu} R \tau.$$

Робота газу, в такому разі, визначається за формулою

$$W = p_2 (V_2 - V_1) = p_2 V_1 \left(\frac{p_1}{p_2} - 1 \right) = \frac{m}{\mu} R \tau \left(1 - \frac{p_2}{p_1} \right).$$

В процесі $1-1'$ від газу відводиться теплота

$$Q_1 = m C_V (\tau - T_{1'})$$

а в процесі $1'-2$ підводиться теплота

$$Q_2 = m C_p (\tau - T_{1'}),$$

Таким чином,

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{C_p}{C_V} = k$$

(k — показник адіабати).

Для ізохорного процесу 1–1' справджується рівність $pV_1 = \frac{m}{\mu}RT$, звідки

$$T_1' = \tau \frac{p_2}{p_1}, \text{ а отже}$$

$$Q_1 = mC_V \tau \left(1 - \frac{p_2}{p_1}\right), \quad Q_2 = mC_p \tau \left(1 - \frac{p_2}{p_1}\right).$$

Тож, за умови $\frac{p_1}{p_2} = \nu$ матимемо:

$$W = \frac{\nu-1}{\nu} \frac{m}{\mu} R \tau, \quad Q_1 = \frac{\nu-1}{\nu} mC_V \tau, \quad Q_2 = \frac{\nu-1}{\nu} mC_p \tau.$$

При цьому

$$\chi = \frac{Q_2 - Q_1}{W} = \frac{C_p - C_V}{R} = 1.$$

б) В другому випадку процес 1–1'–2 починається і завершується на одній і тій самій адіабаті, а тому $p_1V_1^k = p_2V_2^k$. До того ж, $p_1V_1 = \frac{m}{\mu}R\tau$. Робота газу, в такому разі, визначається за формулою

$$W = p_2(V_2 - V_1) = p_2V_1 \left(\left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{\frac{1}{k}} - 1 \right) = \frac{m}{\mu} R \tau \frac{p_2}{p_1} \left(\left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{\frac{1}{k}} - 1 \right).$$

Пам'ятаючи, що в процесі 1'–2 справджується рівність $p_2V = \frac{m}{\mu}RT$, матимемо співвідношення $\frac{V_2}{V_1} = \frac{T_2}{T_1'}$. А оскільки $p_1V_1^k = p_2V_2^k$ і $T_1' = \tau \frac{p_2}{p_1}$, то

$$T_2 = \tau \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{\frac{1}{k}-1}.$$

В процесі 1–1' від газу відводиться, як і раніше, теплота

$$Q_1 = mC_V \tau \left(1 - \frac{p_2}{p_1}\right);$$

в процесі 1'–2 підводиться теплота

$$Q_2 = mC_p(T_2 - T_1') = mC_p \tau \frac{p_2}{p_1} \left(\left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{\frac{1}{k}} - 1 \right).$$

То ж, за умови $\frac{P_1}{P_2} = v$ матимемо:

$$W = v \frac{m}{\mu} R \left(\left(\frac{1}{n} \right)^{\frac{1}{k}} - 1 \right) \tau, \quad Q_1 = \frac{v-1}{v} m C_V \tau, \quad Q_2 = v m C_p \left(\left(\frac{1}{n} \right)^{\frac{1}{k}} - 1 \right) \tau.$$

При цьому

$$\chi = \frac{Q_2 - Q_1}{W} = \frac{Q_2}{W} - \frac{Q_1}{W} = \frac{C_p \mu}{R} - \frac{C_V \mu}{R} \frac{v-1}{v^2 \left(\left(\frac{1}{v} \right)^{\frac{1}{k}} - 1 \right)}. \blacktriangleleft$$

8.4 Політропні процеси

Найзагальнішими властивостями серед тих елементарних процесів, що зазвичай розглядають у термодинаміці, володіє так званий політропний (від грецьк. polytropos — різноманітний; poly — багато, tropos — напрям, шлях).

Якщо $C = \text{const}$ — питома теплоємність робочого тіла в політропному процесі, то рівняння збереження енергії (8.1) набуває вигляду

$$C m dT = C_V m dT + p dV$$

або

$$(C - C_V) dT = p dv$$

($v = V/m$). З рівняння (8.1) стану ідеального газу випливає, що

$$dT = \frac{d(pv)}{R_\mu} \left(R_\mu = \frac{R}{\mu} \right)$$

і тому

$$(C - C_p) p dv + (C - C_V) v dp = 0. \quad (8.31)$$

Звідси, після інтегрування отримаємо *рівняння політропи* у вигляді

$$\frac{C - C_p}{C - C_V} \ln v + \ln p = \text{const}$$

або

$$p v^\gamma = \text{const}, \quad (8.32)$$

де C_p — питома теплоємність термодинамічного тіла за сталого тиску, яка

визначається за формулою

$$C_p = C_V + \frac{R}{\mu} = C_V + R_\mu, \quad (8.33)$$

а γ — показник політропи:

$$\gamma = \frac{C - C_p}{C - C_V} = \frac{C - C_V - \frac{R}{\mu}}{C - C_V} = \frac{C - C_p}{C - C_p + \frac{R}{\mu}}. \quad (8.34)$$

Рівняння (8.32) отримано за припущення, що показник γ (див. (8.34)) — стала величина. Якщо до того ж стала C_V , то сталою є і C_p (див. (8.33)), і

$$C = \frac{\gamma C_V - C_p}{\gamma - 1} = C_V - \frac{R}{\mu(\gamma - 1)} = C_p - \frac{\gamma}{\gamma - 1} \frac{R}{\mu}. \quad (8.35)$$

Таким чином, *політропним* можна називати будь-який *термодинамічний процес*, якому відповідає або сталий показник γ політропи, або стала є теплоємність C (див. (8.35)); за умови, що сталою є теплоємність C_V .

З виразу (8.34) випливає, що

$$\lim_{C \rightarrow C_V + 0} \gamma = -\infty, \quad \lim_{C \rightarrow C_V - 0} \gamma = \infty.$$

Отже, *ізохорний процес* $V = \text{const}$ є політропним, коли $\gamma = -\infty$ або $\gamma = \infty$ (дійсно, рівняння $p^{1/\gamma} v = \text{const}$, що випливає з (8.32), набуває вигляду $v = \text{const}$ при $\gamma = \pm\infty$). Аналогічно, якщо $C \rightarrow C_p$, то $\gamma = 0$, тому, *ізобарний процес* також є окремим випадком політропного (рівняння $p v^\gamma = \text{const}$ при $\gamma = 0$ вироджується в рівняння $p = \text{const}$). При $C = \pm\infty$ показник політропи набуває значення $\gamma = 1$, при якому термодинамічний *процес* стає *ізотермним*.

При $C = C_V + \frac{1}{2} \frac{R}{\mu}$ показник політропи виявляється рівним -1 , і термодинамічний *процес* перетворюється, якщо можна так сказати, на *квазіізотермний*, а насправді — у вихідний із початку (p, V)-координат лінійний процес $p = p(V)$. Якщо $C = 0$, то $\gamma = C_p / C_V = k$, і тому термодинамічний *процес* — *адіабатний* (k — показник адіабати).

Якщо ж $C = \frac{2C_V C_p}{C_V + C_p}$, то $\gamma = -k$, і *процес*, який можна назвати *квазіадіабатним*, описується показниковим рівнянням $p = \text{const} v^k$. Коротка характеристика перелічених окремих політропних процесів наведена в табл. 8.1 (—* позначає відсутність теплообміну).

Таблиця 8.1 Основні параметри політропних термодинамічних процесів

Процес	Аналітичне означення	C	γ	φ	ψ
Ізохорний	$V = \text{const}$	C_V	$\pm\infty$	1	0
Ізобарний	$p = \text{const}$	C_p	0	$\frac{1}{k}$	$\frac{k-1}{k}$
Ізотермний	$T = \text{const}$	$\pm\infty$	1	0	1
Квазіізотермний	$p = \text{const}V$	$\frac{C_V(k+1)}{2}$, $C_V + \frac{1}{2} \frac{R}{\mu}$	-1	$\frac{2}{k+1}$	$\frac{k-1}{k+1}$
Адіабатний	$pV^k = \text{const}$	0	$k = \frac{C_p}{C_V}$	—*	—*
Квазіадіабатний	$p = \text{const}V^k$	$2 \frac{C_V C_p}{C_V + C_p}$	$-k$, $-\frac{C_p}{C_V}$	$\frac{k+1}{2k}$	$\frac{k-1}{2k}$
Узагальнений політропний	$pV^\gamma = \text{const}$	$C_V \frac{\gamma-k}{\gamma-1}$	γ	$\frac{\gamma-1}{\gamma-k}$	$\frac{1-k}{\gamma-k}$

Кожен термодинамічний процес можна розглядати як нескінченну низку адіабатних та ізотермних процесів в такому сенсі. Нехай ідеться про деякий довільний термодинамічний процес, відображений лінією П, рис. 8.23. По різні боки П проведемо лінії П⁻ і П⁺ (П⁻ — під П, а П⁺ — над П). Візьмімо на П довільну точку і проведемо від неї до перетину з П⁺ адіабату Ad. Як тільки-но процес Ad досягне лінії П⁺, почнімо втілювати ізотермний процес It, який, звісно, згодом досягне лінії П⁻. В цю мить знову перевагу надаймо адіабатному процесу... Таким способом можна здійснити низку змін адіабатних процесів на ізотермні (на лінії П⁺) та ізотермних процесів на адіабатні (на лінії П⁻), втілюючи тим самим деякий „ламаний” процес руху точки вправоруч, який, в свою чергу, буде наближеним відтворенням заданого первісного процесу П. Якщо адіабатний процес змінювати на ізотермний на лінії П⁻, а ізотермний на адіабатний на лінії П⁺, то точка рухатиметься вправоруч. Якщо за П⁻ та П⁺ брати лінії, що лягають все ближче і ближче

до Π , то частота змін адиабатних процесів на ізотермні, і навпаки, ставатиме все більшою і більшою, а точність відтворення процесу Π — все вищою і вищою. Врешті-решт, коли Π^- та Π^+ збігатимуться з Π , частота почеречної зміни адиабатних та ізотермних процесів стане нескінченно великою, а точка, що відображає процес зміни стану системи, ковзатиме точно вздовж лінії Π .

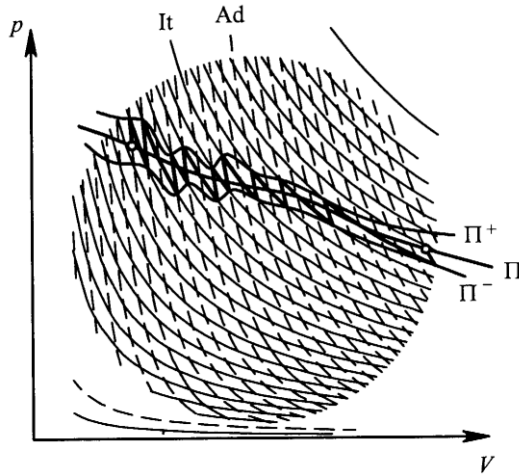


Рисунок 8.23 Відтворення довільного процесу Π системою адиабат Ad та ізотерм It .

Для двох довільних станів 1 і 2 термодинамічні системи, що змінюють один одного політропно, можна записати співвідношення

$$\frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^\gamma, \quad \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{\gamma-1}, \quad \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}.$$

Питома (що припадає на одиницю маси речовини — ідеального газу) робота визначається за однією з формул:

$$w = \frac{R}{\mu(\gamma-1)}(T_1 - T_2);$$

$$w = \frac{1}{\gamma-1}(p_1 v_1 - p_2 v_2) = \frac{p_1 v_1}{\gamma-1} \left[1 - \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{\gamma-1} \right] = \frac{p_1 v_1}{\gamma-1} \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \right],$$

а так звана розпорядна питома робота — за формулою

$$w_0 = \gamma w.$$

Рівняння

$$C = C_V \frac{\gamma - k}{\gamma - 1}, \quad (8.36)$$

що визначає залежність питомої теплоємності від показника γ політропи, вказує на те, що при $1 < \gamma < k$ теплоємність негативна (рис. 8.24). У цьому разі значення величин dQ і dT мають різні алгебричні знаки. А це означає, що температура речовини при підведенні до нього теплоти падає, і навпаки.

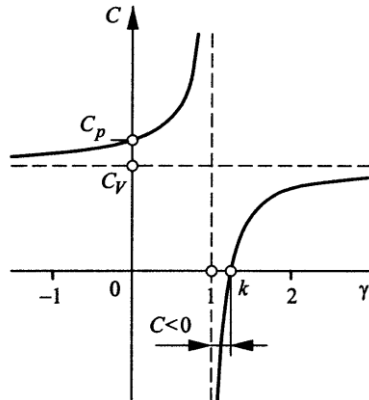


Рисунок 8.24 Вплив показника політропи на теплоємність робочого тіла.

Питома кількість теплоти, підведеної до речовини, визначається за формулою

$$dq = CdT, \quad (8.37)$$

звідки після інтегрування, враховуючи (8.36), для двох яких-небудь станів 1 і 2 робочого тіла отримаємо:

$$q = C_V \frac{\gamma - k}{\gamma - 1} (T_2 - T_1).$$

Підведена до робочого тіла теплота витрачається в загальному випадку на зміну внутрішньої енергії тіла і на здійснення ним зовнішньої роботи. Частина теплоти, що витрачається на зміну внутрішньої енергії робочого тіла, зважаючи на (8.36) та (8.37), визначається як

$$\varphi = \frac{du}{dq} = \frac{C_V dT}{CdT} = \frac{C_V}{C} = \frac{\gamma - 1}{\gamma - k}. \quad (8.38)$$

Формула для визначення частки теплоти, що витрачається на здійснення роботи, має вигляд

$$\psi = \frac{dw}{dq} = 1 - \frac{du}{dq} = 1 - \varphi = \frac{1 - k}{\gamma - k}. \quad (8.39)$$

Вирази (8.38) і (8.39) для конкретних політропних процесів наведені в табл. 8.1.

Значення величин φ , ψ ($\varphi + \psi = 1$) для будь-якого політропного процесу залишаються одними і тими самими у кожному мить часу. А це, як і сталість теплоємності, можна вважати ознакою політропності. Проте, найзагальнішою ознакою політропності все ж залишається постійність γ у первісному (8.31) і, отже, в похідному (8.32) рівняннях, оскільки умова $\gamma = \text{const}$ не зобов'язує дотримання умов $C = \text{const}$, $\varphi = \text{const}$, $\psi = \text{const}$.

8.5 Ідеальна тепла машина Карно

В основу роботи теплового двигуна можна покласти різні принципи. Найчастіше використовується та обставина, що внутрішня енергія ідеального газу (по суті, кінетична енергія хаотичного руху його молекул) за певних умов зовні виявляє себе як потенційна енергія пружної деформації: газ, стиснутий у робочому просторі, здатен виконати роботу подібно до стиснутої пружини.

Спробуймо в уяві сконструювати найпростіший тепловий двигун з ідеальним газом в якості робочого тіла. За робочий простір нехай править циліндр з рухомим поршнем (рис. 8.25). Вважатимемо, що під поршнем знаходиться вже якийсь стиснутий газ.

Коли газ теплоізолювано (охоплено теплонепроникною оболонкою), він при розширенні (адіабатичному) охолоджується і за рахунок своєї внутрішньої енергії виконує роботу $W_a = -\Delta U$. Але якщо стінки циліндра досить добре проводять теплоту, а сам циліндр знаходиться в термостаті, то температура, а отже і внутрішня енергія газу, залишаються сталими — робота виконується за рахунок теплоти, що черпається з термостата ($W^+ = Q^+$). Але очевидна можливість перетворення теплоти в роботу ще не означає, що сконструйовано тепловий двигун, бо необхідно якийсь повернути газу первісні кондиції (нових порцій заздалегідь стиснутого газу не передбачено).

Щоб повернути газ у первісний стан, його необхідно стиснути. Але це вимагатиме виконання над ним саме такої ж роботи W^+ , яку вдалося отримати при його розширенні, а разом з тим повернення в термостат отриманої раніше від нього теплоти Q^+ . При такому спрямуванні газу в початковий стан ніякого корисного ефекту отримати не вдасться. Щоби все ж досягнути позитивного ефекту, газ перед стисканням доречно охолодити. При тому самому об'ємі тиск холодного газу буде обов'язково меншим; так що процес стискування зажадає виконання меншої роботи $W^- < W^+$, і в термостат повернеться менша кількість теплоти $Q^- = W^-$. Для втілення процесу охолодження газу необхідний, зрозуміло, ще один термостат — з більш низькою температурою. Стиснувши газ до первісного об'єму, знову можна буде поновити контакт циліндра з першим термостатом. Квазістатичність процесів забезпечуватиметься в тому разі, якщо на поршень, див. рис. 8.25, діятиме сила $P = pA$ (p — поточне значення тиску в циліндрі, A — площа поперечного перерізу

циліндра). Тільки за цієї умови процеси розширення і стискування газу представлятимуть собою нескінченну низку майже рівноважних станів і підпадуть під рівняння Клапейрона.

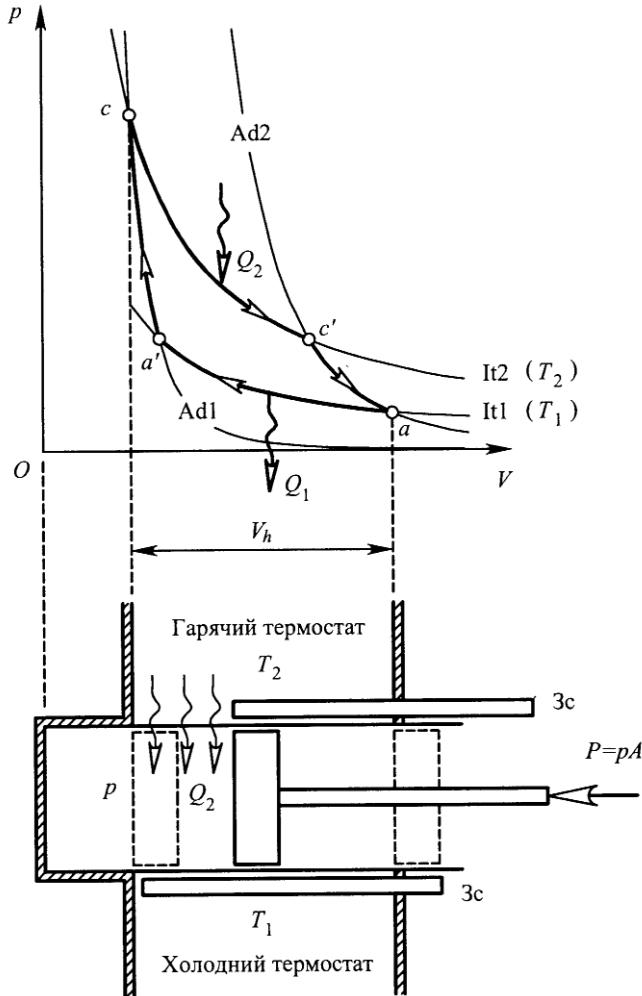


Рисунок 8.25 Схема втілення термодинамічного циклу Карно.

Таким чином в конструкції двигуна необхідно передбачити холодний (з деякою температурою T_1) і гарячий (з деякою температурою $T_2 > T_1$) термостати з адіабатними (теплонепроникними) заслінками Zc , пересуваючи які можна було б чи наводити, чи переривати тепловий контакт того чи іншого термостата з циліндром. Керуючи по черзі заслінками, можна реалізувати послідовно (див. рис. 8.25) стискування ізотермне $It1$, стискування адіабатне

Ad1, розширення ізотермне It2, розширення адіабатне Ad2, які разом складатимуть термодинамічний цикл $a-a'-c-c'-a$. В процесі ізотермного стискування холодний термостат (при ізольованому гарячому термостаті) відбере від газу теплоту Q_1 , а в процесі ізотермного розширення гарячий термостат (при ізольованому холодному термостаті) надасть газу теплоту $Q_2 > Q_1$; в адіабатних процесах циліндр залишається цілком теплоізованим.

Гарячий термостат називають нагрівачем, а холодний — охолоджувачем. Для циклічного функціонування теплового двигуна охолоджувач настільки ж необхідний, як і нагрівач: при стисканні неохолодженого газу був би зведений нанівець весь ефект, отриманий при його розширенні. Проте, в корисну роботу перетворюється лише частина енергії, одержуваної від нагрівача; решта енергії пересилається охолоджувачу.

Тож у край бажано, щоб охолоджувачу пересилалося якнайменше енергії (двигун призначений для виконання роботи, а зовсім не для нагрівання охолоджувача). Чим більше береться теплоти від нагрівача, тим більше потрібно матеріальних витрат на підтримку його температури (доводиться, наприклад, спалювати більше палива). В той самий час постійне пересилання деякої кількості теплоти холодному термостату завдає додаткових клопотів щодо його охолодження (адже у випадку підвищення температури охолоджувача до значення T_2 двигун зупиниться).

Технічна досконалість *теплового двигуна* оцінюється його „термічним” коефіцієнтом корисної дії (ККД), який за означенням дорівнює відношенню виконаної роботи до підведеної теплоти:

$$\eta = \frac{W}{Q_2}.$$

Очевидно, що

$$\eta = \frac{W}{Q_2} = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2},$$

адже відповідно до першого закону термодинаміки робота двигуна за цикл визначається як різниця $W = Q_2 - Q_1$, оскільки після кожного циклу відновлюється первісний стан газу, а разом з ним і первісне значення його внутрішньої енергії. (Робота виконується виключно за рахунок теплоти.)

Двигун, який працює за щойно розглянутим циклом, був уперше описаний у книзі Саді Карно „Міркування про русійну силу вогню і про машини, здатні розвивати цю силу” (1824 р.). Тому його називають *машиною Карно*, а відповідний цикл — *циклом Карно*.

Впадає в вічі, що площа діаграми циклу Карно становить вельми малу частку площі такого прямокутника, одна сторона якого відповідає заданому робочому об’єму циліндра V_h , а друга — заданому діапазону значень тиску $p_a \leq p \leq p_c$. То ж виникає запитання, чи не можна якось удосконалити двигун так, щоб робота газу в циклі виявилася більшою за непорушних інших умов?

З використанням тих самих термостатів і того самого робочого об'єму циліндра, що й раніше, роботу газу за цикл можна збільшити, втілюючи термодинамічний цикл, діаграма $a-b-c-d-a$ якого наведена на рис. 8.26. Нова діаграма $a-b-c-d-a$ випливає з діаграми Карно $a-a'-c-c'-a$ доточуванням до неї контурів $a-c'-d$ і $a'-b-c$ ($c'-d$ та $a'-b$ — продовження ізоTERM T_2 та T_1 , $d-a$ і $b-c$ — ізохори).

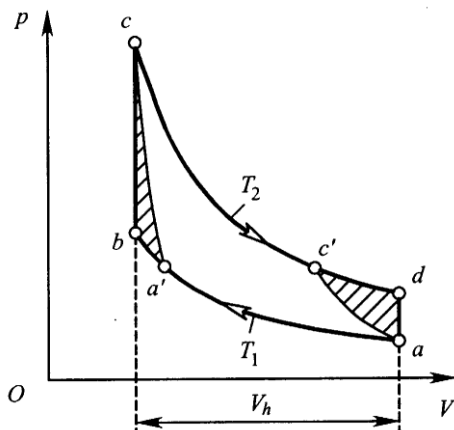


Рисунок 8.26 Діаграми циклу Карно і циклу з регенеруванням теплоти.

Робота в новому циклі чиниться тільки на ділянках $a-b$ (W_1) і $c-d$ (W_2). Величина $W = W_2 - W_1$ роботи за весь цикл чисельно дорівнює площі контуру $a-b-c-d-a$. Теплота підводиться до газу при його нагріванні на ділянці $b-c$ (кількість цієї теплоти дорівнює Q і відповідає різниці внутрішніх енергій газу при температурах T_2 та T_1) та під час розширення на ділянці $c-d$ (кількість цієї теплоти дорівнює Q_{T_2}). Теплота віддається газом при охолодженні на ділянці $d-a$ (кількість цієї теплоти відповідає різниці внутрішніх енергій газу при температурах T_2 та T_1 , а отже також дорівнює Q) і при стискуванні на ділянці $a-b$ (кількість цієї теплоти дорівнює Q_{T_1}). Разом за цикл газ віддає теплоту $Q_1 = Q_{T_1} + Q$ і приймає теплоту $Q_2 = Q_{T_2} + Q$.

Для підвищення ККД двигуна бажано зменшити кількість теплоти, що не перетворюється на роботу, а лише ніби пасивно проникає через двигун від нагрівача до охолоджувача. Це стає підставою насамперед звернути увагу на ізохорні процеси $d-a$ і $b-c$, цілком не пов'язані з виконанням роботи. При ізохорному охолодженні (процес $d-a$) газ віддає назовні стільки ж теплоти Q , скільки потім до нього доведеться підвести при ізохорному нагріванні $b-c$.

Відповідно до рис. 8.25 та 8.26 побудуємо рис. 8.27. Вздовж ізохори $b-c$ до робочого тіла підводиться така сама кількість теплоти Q , яка відводиться від нього вздовж ізохори $d-a$. Розбиймо ізохору $b-c$ на малі ділянки 1, 2, ..., n і через точки поділу проведемо проміжні ізотерми $T = \text{const}$. Ці ізотерми, в свою чергу, поділять на відповідні ділянки ізохору $d-a$. Можна стверджувати, що в процесі охолодження робочого тіла вздовж будь-якої з n виділених ділянок ізохори $d-a$ теплота віддається в тій самій кількості, у якій вона підводиться до робочого тіла вздовж тієї ділянки ізохори $b-c$, яка знаходиться між тими самими ізотермами, що й відповідна ділянка ізохори $d-a$.

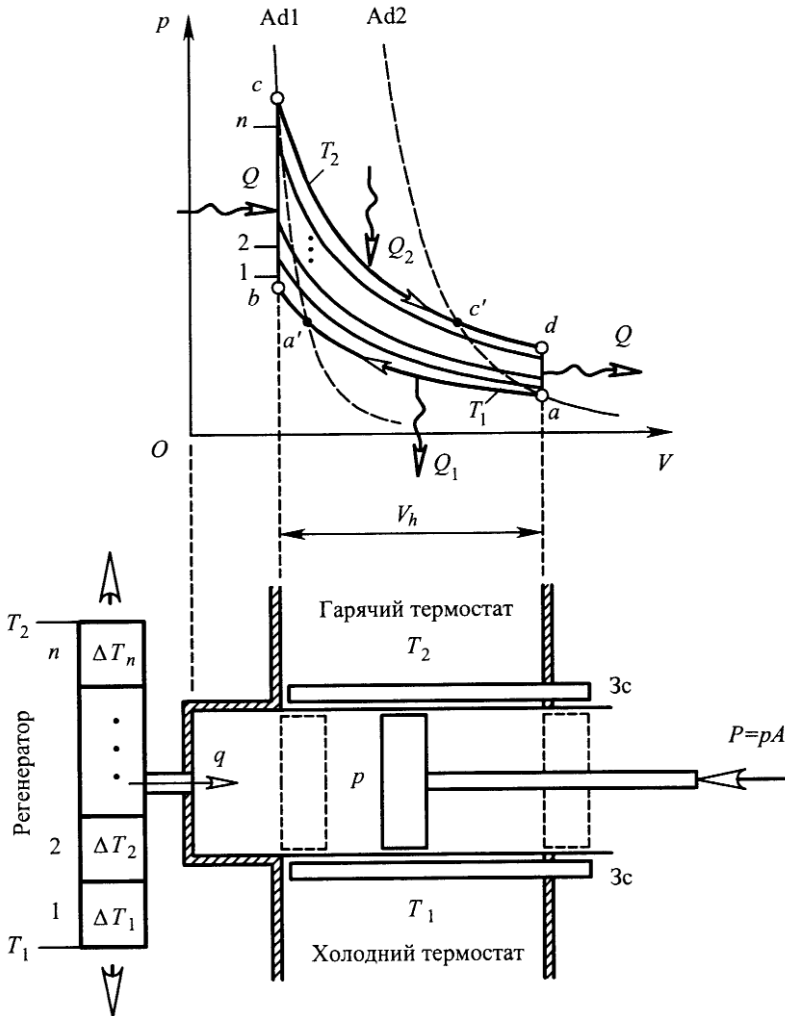


Рисунок 8.27 Схема, що ілюструє принцип регенерації теплоти.

За цих умов недоречно „скидати” теплоту в який-небудь охолоджувач з відповідним робочим діапазоном температур, щоб потім заново брати стільки ж теплоти від деякого нагрівача з тим самим робочим діапазоном температур. Краще зберегти її в якому-небудь акумуляторі енергії (регенераторі) при двигуні, а потім знову використати. За такий регенератор міг би правити спеціальний термостат, розділений на n секцій адіабатними перегородками (див. рис. 8.27). Секції 1, 2, ..., n регенератора повинні мати робочі температурні діапазони ΔT_1 , ΔT_2 , ..., ΔT_n , які б задовольняли умову

$$\Delta T_1 + \Delta T_2 + \dots + \Delta T_n = T_2 - T_1.$$

Тому вони разом забезпечують більш-менш плавний перехід від температури T_1 до температури T_2 , і навпаки. Умовно можна вважати, що деяка i -та секція забезпечує пересилання деякої кількості q теплоти з ізохори охолодження на ізохору нагрівання, рис. 8.28.

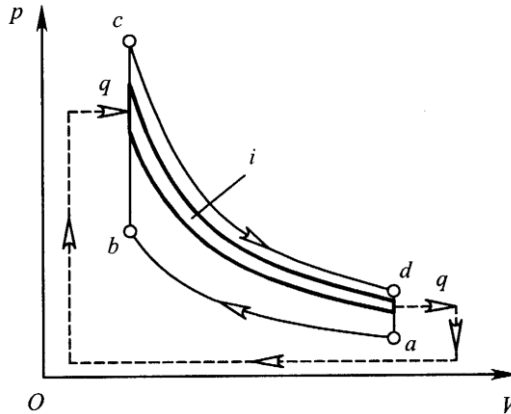


Рисунок 8.28 Принцип використання регенованої теплоти.

То ж охолодження газу вздовж ізохори $d-a$ здійснюється при повному ізолюванні циліндра від гарячого термостата шляхом послідовного наведення теплового контакту з усе більш і більш холодними секціями регенератора (пересуванням його знизу нагору відповідно до наведеної на рис. 8.27 схеми). Подібно, при нагріванні вздовж ізохори $b-c$ до циліндра по черзі під'єднуються все більш і більш гарячі секції регенератора. По завершенні циклу всі секції знову матимуть первісний запас енергії, так що регенератор не потребує енергетичної взаємодії з довкіллям.

Підкреслимо, що в ізохорних процесах „скидати” теплоту в загальний охолоджувач з температурою T_2 , як і запозичати теплоту від загального нагрівача з температурою T_1 , не можливо в принципі, оскільки при цьому буде порушено умову квазістатичності процесів. З тієї ж причини в ідеальному регенераторі повинно існувати нескінченна кількість секцій.

При заданому значенні роботи W , виконуваної в процесі ізохорно-ізо-термного циклу $a-b-c-d-a$ (див. рис. 8.26), застосування регенератора знижує (на величину Q) потребу двигуна як у залученні теплоти від нагрівача, так і в пересиланні її до охолоджувача, так що $Q_2 = W_2$, $Q_1 = W_1$, де W_1 і W_2 — роботи, виконувані газом на ізотермічних ділянках $a-b$ і $c-d$.

Чисельно роботи W_1 і W_2 дорівнюють площам криволінійних трапецій $\alpha ab\beta$ і $\alpha dc\beta$, рис. 8.29. За будь-якого значення об'єму газу V_x тиски p_1 і p_2 (ординати ізотерм) пропорційні абсолютним температурам (рівняння Клапейрона):

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{T_2}{T_1}.$$

У такому самому співвідношенні перебувають і зазначені площі, а отже й відповідні кількості Q_2 та Q_1 теплоти:

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}.$$

То ж *ККД теплового двигуна з регенератором* визначається за формулою

$$\eta = \frac{W}{Q_2} = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} = \eta_0.$$

За відсутності ж регенератора

$$\eta = \frac{W}{Q_2 + Q} = \frac{(Q_2 + Q) - (Q_1 + Q)}{Q_2 + Q} = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2 + Q} < \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = \eta_0.$$

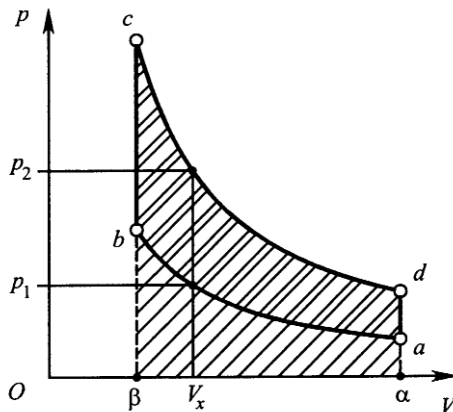


Рисунок 8.29 Визначення роботи газу в термодинамічному циклі з регенеруванням теплоти.

Розгляньмо кілька прикладів аналізу ефективності термодинамічних циклів. Знайдемо, перш за все, більш конкретне значення ККД термодинамічного циклу без регенератора (циклу Стирлінга).

► **Приклад 3** Визначити ККД повітряної машини, яка працює за ізотермно-ізохорним циклом Стирлінга $a-b-c-d-a$ (див. рис. 8.26) і з'ясувати, чи залежить ККД від різновиду робочого тіла. Задано ізотерми $T = T_1$, $T = T_2$ та ізохори $V = V_1$, $V = V_2$.

— За означенням

$$\eta = \frac{W}{Q_2 + Q}$$

Керуючись поняттям ентропії S і поняттям ідеального газу, для якого

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \frac{R}{V} dV,$$

знайдемо

$$\begin{aligned} W &= \int_{s_a}^{s_b} T dS + \int_{s_b}^{s_c} T dS + \int_{s_c}^{s_d} T dS + \int_{s_d}^{s_a} T dS = \\ &= RT_1 \ln \frac{V_b}{V_a} + C_V(T_c - T_b) + RT_2 \ln \frac{V_d}{V_c} + C_V(T_a - T_d) = R(T_2 - T_1) \ln \frac{V_a}{V_c}, \\ Q_2 &= \int_{s_b}^{s_c} T dS + \int_{s_c}^{s_d} T dS = C_V(T_c - T_b) + RT_2 \ln \frac{V_d}{V_c} = \\ &= C_V(T_2 - T_1) + RT_2 \ln \frac{V_a}{V_c}, \\ \eta &= \frac{R(T_2 - T_1) \ln \frac{V_a}{V_c}}{C_V(T_2 - T_1) + RT_2 \ln \frac{V_a}{V_c}} = \frac{T_2 - T_1}{T_2 + \frac{C_V(T_2 - T_1)}{R \ln \frac{V_a}{V_c}}}. \end{aligned}$$

Оскільки в отриману формулу входить величина C_V , то можна твердити, що ККД циклу Стирлінга залежить від різновиду робочого тіла. ◀

► **Приклад 4** Визначити ККД теплового двигуна, який працює за циклом Лемуара (цикл складають ізобара Ib , ізохора Ih та адіабата Ad , рис. 8.30). За робоче тіло править ідеальний газ, а за основний параметр — ступінь підвищення тиску $\delta = \frac{P_c}{P_a}$.

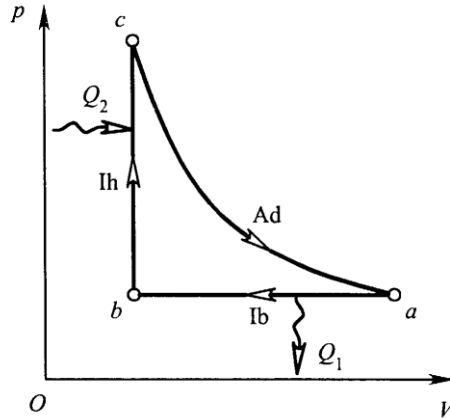


Рисунок 8.30 Термодинамічний цикл Ленуара.

— За означенням

$$\eta = \frac{W}{Q_2} = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2}.$$

Знайдемо

$$Q_1 = \int_{S_a}^{S_b} T dS, \quad Q_2 = \int_{S_b}^{S_c} T dS, \quad \eta = 1 - \frac{\int_{S_a}^{S_b} T dS}{\int_{S_b}^{S_c} T dS}.$$

Оскільки для ідеального газу

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \frac{R}{V} dV = C_p \frac{dT}{T} - R \frac{dp}{p},$$

то

$$\int_{S_a}^{S_b} T dS = C_p (T_b - T_a), \quad \int_{S_b}^{S_c} T dS = C_V (T_c - T_b),$$

$$\eta = 1 - k \frac{T_b - T_a}{T_c - T_b},$$

де $k = \frac{C_p}{C_V}$ — показник адіабати. Але

$$\frac{T_c}{p_c} = \frac{T_b}{p_b}, \quad \frac{T_c}{T_b} = \frac{p_c}{p_b} = \delta;$$

$$T_c p_c^{\frac{1-k}{k}} = T_a p_a^{\frac{1-k}{k}} = T_a p_b^{\frac{1-k}{k}}, \quad \frac{T_a}{T_c} = \left(\frac{p_c}{p_b} \right)^{\frac{1-k}{k}} = \delta^{\frac{1-k}{k}};$$

$$\frac{T_a}{T_b} = \frac{T_a}{T_c} \frac{T_c}{T_b} = \delta^{\frac{1}{k}}.$$

Тому

$$\eta = 1 - k \frac{\delta^{\frac{1}{k}} - 1}{\delta - 1}. \blacktriangleleft$$

► **Приклад 5** Нехай за робоче тіло в циклі Карно править вода. Температури гарячого і холодного термостатів становлять відповідно 6 і 2 °С: за температури 6 °С вода ізотермічно розширяється, а за температури 2 °С — ізотермічно стискується. Поведінка води аномальна за температур $t < 4$ °С. Аномальність зумовлює те, що і при 6 °С, і при 2 °С теплота до води буде підводитися і при цьому вона перетворюватиметься повністю в роботу. Але це суперечить другому закону термодинаміки. То в чому ж протиріччя?

— З основного рівняння термодинаміки

$$TdS = dU + pdV = C_V dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV$$

впливає, що при адіабатному розширенні

$$dT = -\frac{T}{C_V} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV.$$

Тому нахил адіабати на (V, T) -площині визначатиметься за формулою

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = -\frac{T}{C_V} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V,$$

і оскільки

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{\alpha}{\beta},$$

то

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = -\frac{\alpha T}{\beta C_V} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V,$$

де α і β — термічні коефіцієнти розширення і стискування.

Таким чином при $t > 4^\circ\text{C}$ нахил адиабати від'ємний ($\alpha > 0$), при $t < 4^\circ\text{C}$ — додатний ($\alpha < 0$) і при $t = 4^\circ\text{C}$ дотична до адиабати горизонтальна. То ж не існує адиабати, яка б з'єднувала ізотерми $t = 6^\circ\text{C}$ та $t = 2^\circ\text{C}$. А це означає, що в даному разі цикл Карно не існує. ◀

► **Приклад 6** Необхідно оборотно перевести ідеальний газ зі стану 1 з температурою T_1 в стан 2 з температурою $T_2 > T_1$, дотримуючись умов: 1) температура впродовж всього оборотного процесу 1—2 не повинна спадати; 2) тепло впродовж усього цього процесу не може відводитись від газу. Відомо, що мінімальна кількість теплоти, яка поглинається в такому процесі, становить Q^- . З'ясувати, яку максимальну кількість теплоти Q^+ можна переслати газу за зазначених умов.

— Зобразимо стани 1 і 2 однойменними точками на координатній площині OVp , рис. 8.31. Через ці точки проведемо ізотерми $It1$ і $It2$ та адиабати $Ad1$ і $Ad2$. Вони перетнуться в деяких точках 3 і 4. За умовами задачі точка 2 повинна належати ізотермі $It2$ і адиабаті $Ad2$, які розташовані вище відповідно за ізотерму $It1$ і адиабату $Ad1$, що проходять через точку 1.

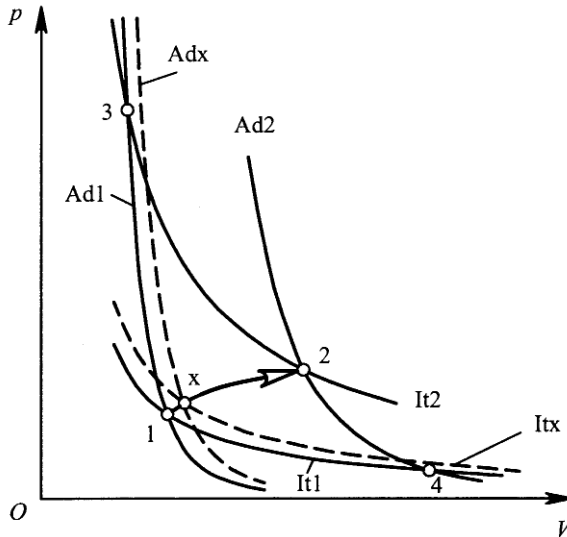


Рисунок 8.31 Приклад оборотної зміни стану газу.

Візьмімо довільну точку x процесу 1—2, дуже близьку до початкової точки 1. За умовами задачі вона повинна належати ізотермі Itx , яка або збігається з ізотермою $It1$, або розташована дещо вище. Одночасно точка x повинна належати адиабаті Adx , яка або збігається з $Ad1$ (якщо Itx не збіга-

ється з $It1$), або розташована дещо вище за $Ad1$. Тобто, якщо за допомогою ізотерм $It1$, Itx та адіабат $Ad1$, Adx побудувати найменший з можливих цикл Карно, якому б належала точка x , то виявиться, що процес 1- x обов'язково лежатиме в межах цього циклу. Подібно, процес 1-2 обов'язково не виходить за межі циклу 1-3-2-4-1.

Нехай Q_{12}, Q_{132}, Q_{142} — кількості теплоти, які надаються газіві в процесах 1-2, 1-3-2, 1-4-2. В циклі 1-3-2-1 газ спочатку приймає теплоту Q_{132} , а потім віддає теплоту Q_{12} , виконуючи роботу $W = Q_{132} - Q_{12}$, яка дорівнює площі діаграми, охопленої контуром 1-3-2-1. Ця площа невід'ємна, а отже

$$Q_{132} \geq Q_{12}.$$

Невід'ємною є також і робота $W = Q_{12} - Q_{142}$ газу в циклі 1-2-4-1, а тому

$$Q_{12} \geq Q_{142}.$$

Таким чином

$$Q_{142} \leq Q_{12} \leq Q_{132}.$$

Остання рівність стосується будь-якого процесу 1-2 з тих, що задовольняють умови задачі. А це означає, що величина Q_{142} відповідає найменшому значенню Q^- теплоти, яку може прийняти газ в окресленому умовами задачі процесі 1-2. Подібно, Q_{132} відповідає максимальному значенню Q^+ цієї теплоти.

З означення ККД циклу Карно 1-3-2-4-1

$$\eta = \frac{Q_{32} - Q_{41}}{Q_{32}} = \frac{Q_{132} - Q_{142}}{Q_{132}} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}.$$

Отже впливає співвідношення

$$\frac{Q^+}{Q^-} = \frac{T_2}{T_1}. \blacktriangleleft$$

Таким чином, виявляється, що ККД циклу з регенеруванням теплоти набуває того самого значення, що й ККД циклу Карно. Але виконувана в ньому робота завжди більша. В цьому сенсі двигун з регенератором є досконаліший. Можна твердити, що при заданих ККД, загальному і робочому об'ємах циліндра від двигуна з регенератором завжди можна отримати більше роботи, ніж від двигуна Карно. Але не слід забувати, що і регенератор має певний робочий об'єм.

Зменшімо робочий об'єм V_{hR} двигуна з регенеруванням теплоти на величину V_0 таку, щоб діаграма R термодинамічного циклу цього двигуна співвідносилася з діаграмою K циклу Карно так, як показано на рис. 8.32 (мертві об'єми V_c є однаковими, і ізохори проходять через кінці ізотерми розширення $T = T_2$; робочий об'єм двигуна Карно в даному разі становить

$V_{hK} = V_{hR} + V_0$). Оскільки цикли мають спільну ізотерму $c-c'$, то теплота Q_{2R} , яка підводиться в циклі з регенеруванням, дорівнює теплоті Q_{2K} , що підводиться в циклі Карно: $Q_{2R} = Q_{2K}$. До того ж, однаковими для обох циклів є ККД: $\eta_R = \eta_K$. Звідси стає очевидним, що однаковими будуть і виконувані за цикл роботи газу: $W_R = W_K$ (площа фігури $dbcc'd$ дорівнює площі фігури $aa'cc'a$). Таким чином в першому наближенні (не вдаючись в технічні тонкощі), можна стверджувати, що двигун з регенератором беззастережно ефективніший за двигун Карно, якщо робочий об'єм регенератора не перевищує значення V_0 .

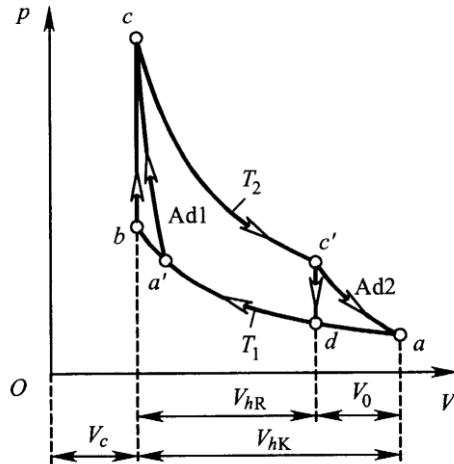


Рисунок 8.32 Визначення роботи газу в циклі з регенеруванням теплоти.

Принагідно зауважмо, що роботи, виконувані в адіабатних процесах $a'-c$ і $c'-a$, однакові за величиною і протилежні за знаком. Ними ж бо доведеться енергетично замінити ізохорні процеси $b-c$ і $d-a$ за необхідності умовного перетворення циклу з регенерацією теплоти в енергетично еквівалентний цикл Карно. Але ж ізохорні процеси $b-c$ і $d-a$, як було з'ясовано, пов'язані з пересиланням однакових за величиною Q і протилежних за знаком кількостей теплоти.

Тепловий двигун з регенератором — це оборотна машина, яка, так само як і двигун Карно, здатна функціонувати і в протилежному напрямі, проходячи через усі ті ж самі стани вздовж того самого циклу, але тільки в зворотній послідовності $a-d-c-b-a$. При цьому й всі процеси пересилання енергії (роботи і теплоти) змінюють свій напрямок. Тепер ізохорний процес $c-b$ є охолодженням газу і супроводжується пересиланням теплоти Q від газу до регенератора; ізохорний процес $b-a$ є процесом розширення, коли газ

одержує від холодного термостата теплоту Q_1 і виконує роботу W_1 ; ізохорне нагрівання $a-d$ відбувається за рахунок теплопересилання від регенератора, який повертається при цьому в первісний стан; ізоtermне стискування $d-c$ за вищої температури $T_2 > T_1$ вимагає здійснення зовнішніми силами роботи $W_2 > W_1$ з одночасним пересиланням теплоти $Q_1 = W_1$ гарячому термостату.

Теплова машина в оберненому режимі — це вже не двигун! Адже виконувана нею за цикл робота $W_1 - W_2$ від'ємна — їй самій доводиться надавати руху яким-небудь стороннім двигуном. Зате вона відбирає від холодного термостата теплоту Q_1 і пересилає її гарячому термостату, та ще й з деяким лишком за рахунок роботи стороннього двигуна (рис. 8.33) — вона ніби помпує теплоту. Такий „тепловий насос” може правити і за холодильник, і за „динамічний опалювач”, що працює за рахунок тепла, яке відбирається, скажімо, від льоду чи снігу на вулиці.

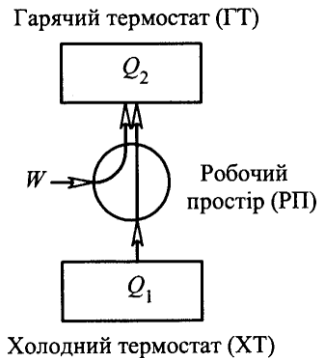


Рисунок 8.33 Схема теплового насоса.

Оборотна машина з регенератором, зробивши один цикл як двигун і піднявши якийсь вантаж, потім за рахунок потенціальної енергії цього вантажу здатна зробити ще один цикл вже як тепловий насос. У результаті машина і всі навколишні тіла повернуться у первісний стан.

Для всіх оборотних теплових двигунів вірним є таке твердження (*теорема Карно*). При заданих температурах нагрівача й охолоджувача всі оборотні теплові двигуни мають однакові ККД. Вважається, що двигуни не вступають у тепловий контакт ні з якими іншими тілами, окрім нагрівача й охолоджувача (тобто двигун складають тільки робочий простір, нагрівач та охолоджувач).

Доведення теореми Карно ґрунтується на другому законі термодинаміки.

Згадаймо... Перший закон термодинаміки, що висловлює закон збереження енергії, не накладає обмежень на напрям процесів (якщо при переході зі стану A в стан B енергія залишається незмінною, то вона зберігається також і при зворотному переході з B в A). Якщо, наприклад, занурити гарячий камінь у холодну воду, то за законом збереження енергії однаково сумісні як нагрі-

вання води за рахунок охолодження каменю, так і подальший розігрів каменя за рахунок остигання води — аби зміни енергій обох тіл були однакові за величиною і протилежні за знаком (загальна енергія каменя і води не може змінитися).

Однак, ніхто ніколи не спостерігав, щоб теплий камінь сам по собі розжарився за рахунок замерзання води, у яку він кинутий! Весь досвід людства стверджує, що при тепловому контакті теплота завжди переходить від більш гарячого тіла до більш холодного, так що температури обох тіл поступово урівнюються. Саме з цією властивістю і пов'язане означення поняття температури. Але якими б переконливими не були спостережувані факти, вони стосуються лише теплообміну за звичайного теплового контакту. Адже відомо вже, що тепловим насосом можна забрати теплову енергію від холодного тіла і переслати гарячому. Але щоб насос діяв, зовнішні тіла повинні виконати роботу, так що після завершення циклу не все повертається у первісний стан.

Другий закон термодинаміки стверджує, що навіть і побічними засобами неможливе некомпенсоване пересилання теплоти від більш холодного тіла до більш теплого. „Некомпенсований” означає те, що не залишає після себе жодних слідів (жодних змін в яких би то не було тілах, окрім розігрівання гарячого тіла й остигання холодного). Не можливо так удосконалити тепловий насос, щоб він шляхом теплопересилання забирав енергію від холодного тіла і віддавав гарячому з поверненням всіх інших тіл (включаючи і сам насос) у первісний стан.

Зрозуміло, що ніяким дослідом (як би він широко не зачіпав Всесвіт і як би довго не тривав) довести такого стибу заперечне твердження не вдасться, як і, до речі, не вдасться довести експериментально неможливість вічного двигуна. Подібно до багатьох інших законів, другий закон термодинаміки править в фізиці за аксіому, з якої далі можна вивести численні правдиві наслідки. Повна погодженість наслідків з досвідом і практикою, а також успішне завбачування на їх ґрунті нових спостережуваних фактів формує цілковиту переконаність в істинності закону.

Покладаючись на другий закон термодинаміки, можна утвердитися в переконанні, що некомпенсоване перетворення теплоти в роботу не можливе, що не існує можливостей побудувати циклічно діючий пристрій, який одержував би енергію через теплопересилання і виконував би за її рахунок роботу, не залишаючи жодних інших змін у довкіллі. Такий омріяний багатьма пристрій дістав назву “perpetuum mobile другого роду” на відміну від “perpetuum mobile першого роду”, з яким пов'язували утопійну надію отримати роботу, взагалі не витрачаючи енергію. Якщо б “perpetuum mobile другого роду” існував, то він міг би виконувати роботу за рахунок практично непомітного охолодження величезних мас земної кори чи води океанів.

Застосуємо другий закон термодинаміки для доведення теореми Карно від супротивного. Припустімо, що йдеться про два оборотних двигуни з різними ККД, які виконуючи однакову роботу, одержують від нагрівача і віддають охолоджувачу різні кількості теплоти (рис. 8.34, *a*). Зважаючи на оборотність, покладемо на гірший з двигунів (скажімо той, що праворуч) функції теплово-

го насосу з механічним приводом від кращого двигуна (рис. 8.34, б). Новий агрегат нічим себе зовні не проявляє, окрім того, що пересилає теплоту від холодного термостата до гарячого (сам він періодично повертається у первісний стан). Невідповідність ситуації другому закону термодинаміки доводить недоречність зробленого припущення, а отже і утверджує в істинності теорему Карно.

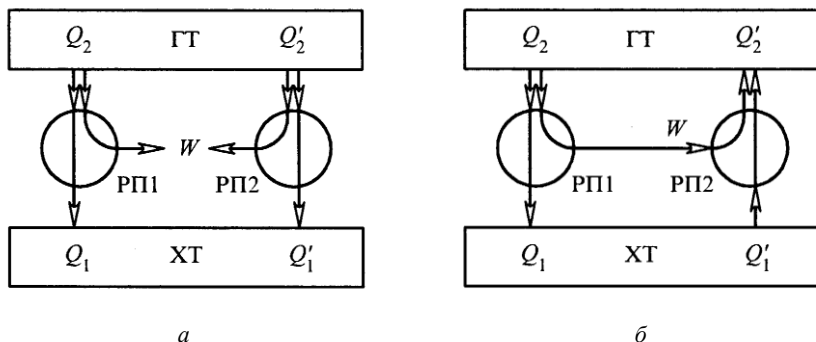


Рисунок 8.34 Система двох оборотних машин зі спільними термостатами.

Теорема Карно не змінюється за змістом і в тому разі, коли оборотні двигуни продукують продовж свого циклу різні роботи, або коли тривалості циклів є різними. Спроба довести її для пари необоротних двигунів буде абсолютно безпідставною — вони цілком природно можуть мати різні ККД. Але припустимо, що один з двигунів оборотний, а інший — ні. Як впливає з рис. 8.34, б, до абсурду веде припущення про нижчий ККД оборотного двигуна (перетворюваного в насос). Отже, необоротний тепловий двигун не може мати більший ККД, ніж оборотний.

Відповідно до теореми Карно раніше виведена формула для ККД оборотного теплового двигуна з регенератором теплоти є чинною стосовно всіх оборотних теплових двигунів. Отже, для всіх оборотних теплових двигунів

$$\eta = \frac{W}{Q_2} = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} = \eta_0.$$

А отже для всіх оборотних теплових машин

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

чи

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}.$$

Відношення кількості теплоти до температури тіла, яке бере участь в теплопересиланні, в термодинаміці називають зведеним теплом. Видно, що оборотний двигун віддає охолоджувачу стільки ж зведеного тепла, скільки

одержує від нагрівача (просто теплоти він віддає, звісно, менше, ніж одержує). Остання формула, зрозуміло, не губить сенсу при зміні напрямку дії оборотної теплової машини, тобто залишається вірною й для теплового насосу (про ККД якого в звичному сенсі говорити недоречно).

Для необоротних двигунів величина

$$\eta_0 = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

править за недосяжну верхню межу, а тому

$$\eta = \frac{W}{Q_2} = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} < 1 - \frac{T_1}{T_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} = \eta_0,$$

звідкіля випливає, що в необоротних двигунах

$$\frac{Q_1}{T_1} > \frac{Q_2}{T_2}.$$

На підставі теореми Карно, що по-своєму висловлює другий закон термодинаміки, можна довести неможливість некомпенсованого перетворення теплоти в роботу та некомпенсованого переходу теплоти від більш холодного тіла до більш гарячого.

Звернімось тепер до термодинамічно простої речовини, рівноважний стан і внутрішня енергія якої визначаються тільки двома параметрами, наприклад температурою T і тиском p . Ця речовина однокомпонентна (не суміш). Вона однорідна й ізотропна, а отже не може перебувати в різних фазах (фазові переходи їй не властиві). І нарешті, вона не є ідеальним газом, внутрішню енергію якого, як зазначалось, можна визначити лише через один параметр — температуру.

Температура — міра середньої кінетичної енергії молекул. Отже енергія газу визначається в першу чергу кінетичною енергією його молекул, а от потенціальна енергія є зникаюча малою (відсутньою в ідеального газу). Але в рідині потенціальна енергія становить значну частку від загальної кількості енергії. Це підтверджується тим, що для випаровування рідини до неї повинна бути підведена досить значна кількість теплоти. При випаровуванні температура не змінюється, а отже підведена теплота йде на збільшення потенціальної енергії взаємодії молекул.

Стосовно плинних (та й твердих тіл) пересічно доводиться стикатися з моделюванням теплових (пов'язаних зі зміною температури) процесів за сталого тиску. При цьому використовується поняття теплоємності C_p при сталому тиску (правда, у рідин C_p і C_V відрізняються дуже мало). Але не менш цікавими є задачі, пов'язані з оцінкою зміни внутрішньої енергії, навпаки, за сталої температури але змінного тиску. Реальні досліди в таких випадках вимагають застосування надпотужних пресів і відносно складного обладнання для вимірювання параметрів плинного середовища.

Відносний об'єм

$$\frac{\delta V_T}{V}$$

рідини при її стискуванні за сталої температури змінюється пропорційно до зміни тиску:

$$\frac{\delta V_T}{V} = -k_T \Delta p,$$

де k_T — так звана ізотермічна стискуваність речовини. Для ртуті, зокрема, $k_T = 4 \cdot 10^{-11} \text{ Па}^{-1}$, а отже відносна зміна її об'єму є величиною порядку 10^{-5} (у більшості рідин стискуваність на порядок вища; у звичайної води, наприклад, $k_T \approx 4 \cdot 10^{-10} \text{ Па}^{-1}$).

Мала ізотермна зміна об'єму

$$\delta V_T = -k_T(p - p_0)$$

при зміні тиску від нормального p_0 ($p_0 = 1 \text{ атм}$) до деякого значення p потребує малої роботи

$$W_T = p_c \delta V_T = -\frac{p_0 + p}{2} k_T (p - p_0) = -\frac{1}{2\rho} k_T (p^2 - p_0^2) m,$$

де p_c — середнє арифметичне значення тиску; m — маса речовини; ρ — її густина. Наприклад, для ртуті при $m = 1 \text{ кг}$, $\rho = 13,6 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, $p = 2 \text{ атм}$ ($p_0 = 1 \text{ атм}$) робота становитиме приблизно $4 \cdot 10^{-5} \text{ Дж}$ (порівняймо з водою: $W_T \approx 6 \cdot 10^{-3} \text{ Дж}$).

Щоб з'ясувати, яку теплоту треба підвести-відвести для дотримання ізотермності, звернімося до теореми Карно: всі оборотні машини, які отримують теплоту Q_1 тільки від резервуара з температурою T_1 і віддають теплоту Q_2 тільки резервуару з температурою T_2 , мають одне і те саме значення коефіцієнта корисної дії (ККД)

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

незалежно від речовини, що використовується як робоче тіло. Оскільки ККД первісно означається як відношення роботи W над доквіллям до підведеної теплоти Q_1 , то рівність

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{W}{Q_1}$$

надає можливість принаймні наближено оцінити теплові ефекти.

Тож побудуємо такий термодинамічний цикл Карно, рис. 8.35. Ізотермне (за температури T) стискання ab продовжмо адіабатним стисканням bc так, щоб плинна речовина набула нової дещо більшої чи меншої температури $T + \Delta T$ (ΔT — належно мала величина); без підведення теплоти тиск зросте на величину Δp понад p і на величину $p + \Delta p - p_0$ понад p_0 . Далі відтворимо процес розширення — спочатку ізотермний cd (за температури $T + \Delta T$), а потім адіабатний da такий, який би завершувався в точці a початку ізотермного стискання.

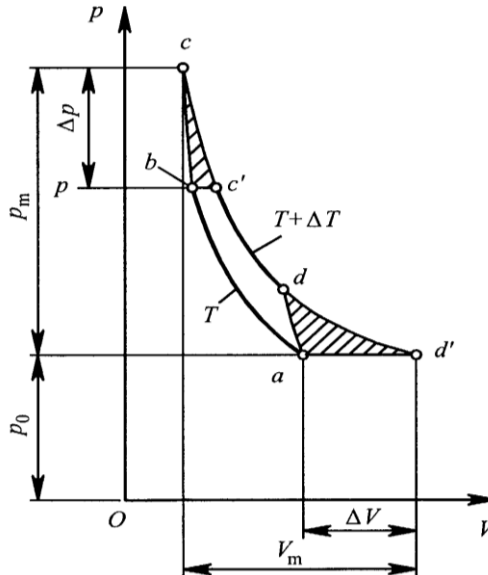


Рисунок 8.35 Якісне зображення циклу Карно над плинною речовиною (величина p_m в дійсності є набагато більшою за величину V_m).

Отриманий замкнутий процес власне і є циклом Карно. Робота цього циклу відповідає площі досить вузької смужки, зображеної на рис. 8.35

Циклу Карно поставмо у відповідність цикл з ізотермами $T = \text{const}$ (ab), $T + \Delta T = \text{const}$ ($c'd'$) та ізобарами $p = \text{const}$ (bc') $p_0 = \text{const}$ ($d'a$). В першому наближенні можна вважати, що площа діаграми $abc'd'a$ нового циклу дорівнює площі діаграми $abcd$ первісного циклу Карно. Знову ж таки в першому наближенні, цю площу можна визначити як добуток різниці $(p - p_0)$ на ΔV (цикл $abc'd'a$ ототожнюється тут з паралелограмом). При цьому зміну ΔV об'єму при зміні ΔT температури за сталого тиску доречно обчислити за формулою

$$\frac{\Delta V}{V} = \alpha \Delta T,$$

де α — коефіцієнт теплового розширення.

Керуючись останньою формулою, можна зокрема з'ясувати, коли ΔT від'ємне, а коли додатне: якщо $b > 0$ (що властиво більшості нормальних рідин), то $\Delta T > 0$, а отже для дотримання ізотермності при стисканні тепло у рідині треба відбирати і адіабатне стискання супроводжується нагріванням рідини; якщо ж $\alpha > 0$, як для води в інтервалі температур від 0 до 4°C, то при ізотермному стисканні відбувається поглинання тепла, а при адіабатному стисканні рідина охолоджується.

Таким чином робота за цикл становить

$$\delta W = (p - p_0) \Delta V = (p - p_0) \alpha V \Delta T,$$

а ККД визначається за формулою

$$\eta = \frac{(p - p_0) \alpha V \Delta T}{Q} = \frac{\Delta T}{T},$$

звідки

$$\frac{(p - p_0) \alpha V}{Q} = \frac{1}{T}.$$

Тож кількість теплоти, що відбирається у плинного тіла при його ізотермному стисканні, дорівнює

$$Q = (p - p_0) \alpha V T = \frac{\alpha T (p - p_0)}{\rho} m.$$

Вдамося до кількісного прикладу. Для ртуті $\alpha \approx 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ (при температурі 300 К), а отже при ізотермному стисканні до тиску $p = 2$ атм від 1 кг ртуті необхідно відібрати приблизно 0,4 Дж теплоти. Якщо ж теплоту не відбирати (збільшуючи тиск адіабатно), то ртуть нагріється приблизно на 0,003 К, оскільки її питома теплоємність становить 138 Дж/кг.

Виявляється, робота, виконана над ртуттю при її стисканні від тиску $p_0 = 1$ атм до тиску $p = 2$ атм, у 10^4 разів менша за кількість теплоти, котра відбирається. Те саме є вірним і щодо зміни внутрішньої енергії: при ізотермному стисканні плинного тіла зміна внутрішньої енергії

$$\Delta u = - \frac{\alpha T (p - p_0)}{\rho} m$$

на декілька порядків більша за роботу стискування (порівняймо: при ізотермному стисканні ідеального газу $\Delta U = 0$ і $\delta W = \Delta Q$).

Питома теплота випаровування ртуті $r \approx 3 \cdot 10^5$ Дж/кг і рівність $\Delta U = r$ настає за тиску $p \sim 10^6$ атм. Ці цифри можна взяти за оцінку умов, за яких зміна внутрішньої енергії стане дорівнювати потенціальній енергії взаємодії атомів 1 кг ртуті. На пресах досягають тиску у декілька десятків тисяч атмо-

сфер, причому у досить великих об'ємах речовини. Натомість рекордних тисків у мільйони атмосфер вдається досягти лише на короткий час і в дуже малих об'ємах речовини — на кінчику алмазної голки. Отже експериментальне вивчення властивостей речовини, пов'язаних з їх атомною будовою, дається вченим доволі дорого.

8.6 Теоретичні термодинамічні цикли

21 вересня 1816 року в столиці Шотландії Единбурзі вісімдесятишестирічний чинний священик Роберт Стирлінг запатентував теплову машину — економайзер (economizer; рис. 8.36). Двигун Стирлінга набув визнання надійної теплової машини, що „на протигагу тогочасним паровим двигунам ніколи не вибухає”.

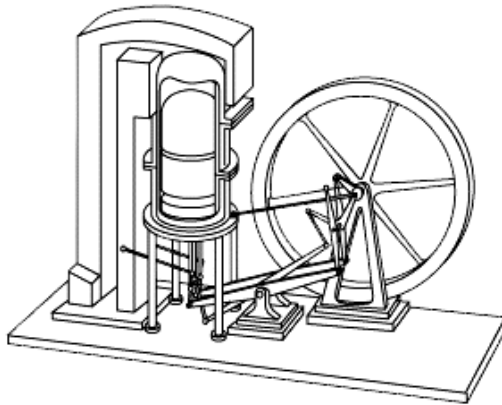


Рисунок 8.36 Макет першого двигуна за патентом Стирлінга.

Згадаймо, книга Саді Карно „Міркування про рушійну силу вогню і про машини, здатні розвивати цю силу” з'явилася лише через вісім років (1824 р.), отже теорії теплових машин як такої на той час не було. Проте очевидно, що без повного розуміння суті явищ перетворення теплоти в роботу сконструювати подібну машину було б неможливо. Цікаво, що С. Карно чув про винахід Роберта Стирлінга, але за його власним твердженням не був знайомий з його розробками (і не приклав до цього зусиль). Лише у 1850 році робота здавалося б простої теплової машини Стирлінга була вперше теоретично описана професором Ренкіном МакКорном (McQuorne Rankine). Приблизно через сто років термін „двигун Стирлінга” був використаний Рольфом Мейєром (Rolf Meijer) для позначення всіх типів регенеративних теплових машин замкнутого циклу. Двигун Стирлінга в теоретичному відношенні є унікальною тепловою машиною: його теоретична ефективність є такою самою як максимальна теоретична ефективність теплових машин Карно. Власне тому в 8.5 цикл Карно і цикл Стирлінга було поставлено на один щабель.

Реальні двигуни Стирлінга, проте, завжди поступалися за питомою потужністю двигунам Отто і Дизеля (двигун Отто винайдено в 1877 році, а двигун Дизеля — в 1893 році). Це зумовило поступове витіснення двигунів Стирлінга з промисловості. Вони, зрештою, досить широко застосовувалися ще на початку XX століття на фермах і в шахтах — в основному для приведення в дію різних насосів і робочих механізмів, де не була потрібна висока питома потужність, а за критерії досконалості правили надійність і економічність. Але до 1940 року випуск цих двигунів було припинено остаточно.

Термодинамічний цикл Стирлінга (див. рис. 8.29) принципово можна здійснити, наприклад, за допомогою циліндра та двох поршнів, рис. 8.37. Циліндр поділено на дві частини — простір розширення, який знаходиться в контактi з джерелом теплоти, та простір стискування, який контактує з холодним тілом (наприклад, з довкіллям). Розмежовує простори регенератор. Газоподібне робоче тіло знаходиться між поршнями під тиском. Переміщення s поршнів з часом t в даному разі здійснюються за лінійними законами.

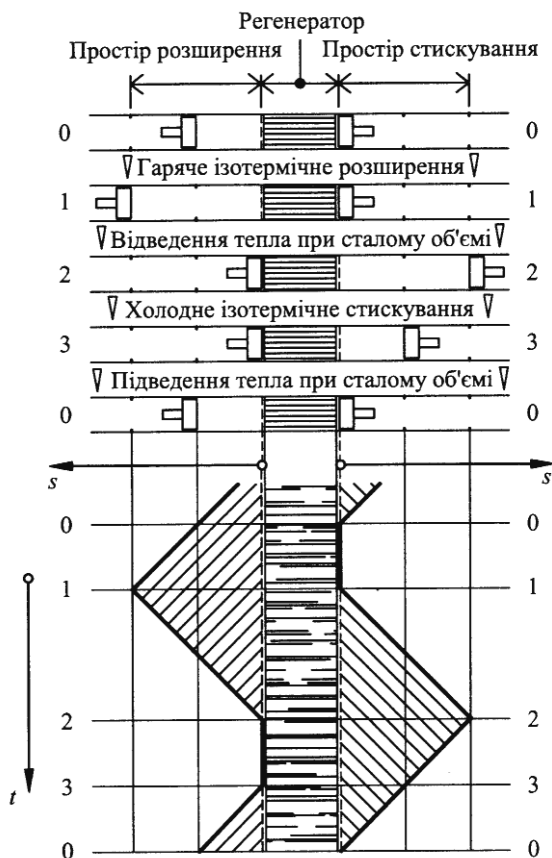


Рисунок 8.37 Елементи робочого циклу двигуна Стирлінга.

Діаграма на рис. 8.37 відображає такі чотири процеси: 0–1 — розширення робочого тіла, що має високу температуру T_{\max} (ізотермічне розширення); 1–2 — пересилання газу при сталому об'ємі V_{\max} в (холодний) простір стискування (ізохорне відведення теплоти); 2–3 — стискування тіла, що має низьку температуру T_{\min} (ізотермічне стискування); 3–0 — пересилання газу при сталому об'ємі V_{\min} в (гарячий) простір розширення (ізохорне підведення теплоти). Регенератор (в найпростішому випадку — мідні дротини чи смужки) по чергово переймає від газу та віддає йому теплоту. ККД сучасного регенератора досягає значень 98...99 %. В (p, V) - та (s, T) -координатах термодинамічний цикл Стирлінга відображається ламаною лінією 1–2–3–4–1, рис. 8.38: p — тиск в робочому просторі; V — об'єм робочого тіла; s — ентропія; T — температура; V_h — робочий простір; V_g — мертвий (неробочий) простір; q — теплота, що перетворюється в цикл в роботу w ; q_1 — теплота, що підводиться до робочого тіла ззовні; q_2 — теплота, що відводиться від робочого тіла назовні; q_0 — теплота, що пересилається всередині теплової машини, завдяки регенератору. Оскільки теплота до простору розширення підводиться ззовні, а не продукується всередині нього, то двигун Стирлінга вважають *двигуном зовнішнього згорання*. Мініатюрні двигуни можуть працювати навіть від тепла людських рук.

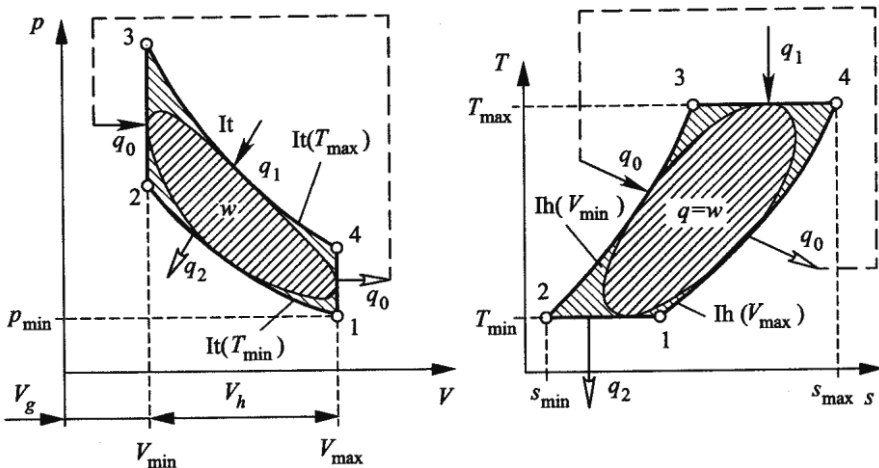


Рисунок 8.38 Діаграми термодинамічного циклу Стирлінга.

Цикл відображається ламаною лінією 1–2–3–4–1, звісно, тільки в тому разі, якщо поршні мають змогу вистоювати нерухомо в положеннях $V = V_{\min}$ та $V = V_{\max}$ (див. рис. 8.37). Якщо ж кінематика їх руху не передбачає режимів вистоювання, то термодинамічний цикл відобразатимуть деякі еліпсоподібні криві без зламів, див. рис. 8.38.

На рис. 8.39 наведено схему демонстраційної моделі двигуна Стирлінга з електронагрівачем. За робоче тіло в такому двигуні править повітря (двигун заповнено повітрям за атмосферного тиску).

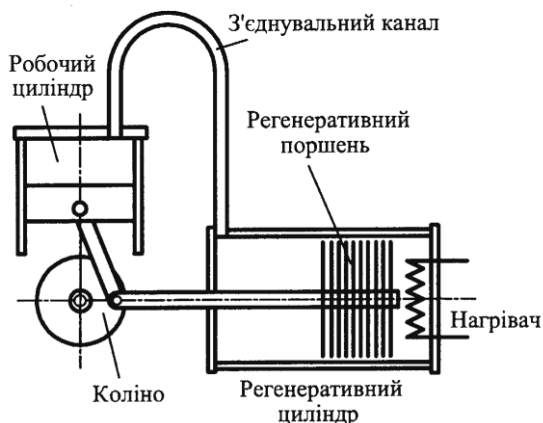


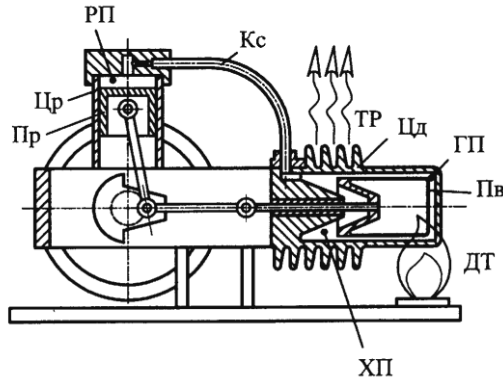
Рисунок 8.39 Принципова схема демонстраційної моделі двигуна Стирлінга з електронагрівачем.

Подібна демонстраційна модель виготовлялася серійно в Україні з 1988 року. Схема будови двигуна і окремі його характеристики наведено на рис. 8.40. Двигун — витіснювального типу однієї дії. Основними його частинами є (рис. 8.40, *a*) робочий Цр і додатковий Цд циліндри, а також механізм перетворення зворотно-поступальних рухів у неперервний обертовий. Об'єм робочого простору РП двигуна змінюється робочим поршнем Пр. В додатковому циліндрі передбачено холодну ХП і гарячу ГП порожнини, об'єми яких змінюються з переміщенням поршня-витіснювача Пв (сумарний об'єм цих порожнин, однак, завжди залишається сталим). Робочий поршень Пр, поршень-витіснювач Пв і колінчатий вал двигуна з'єднані в одну систему через хитні і шток.

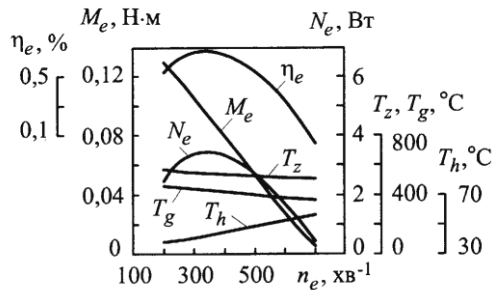
Відповідний тепловий режим в гарячій порожнині підтримується джерелом тепла ДТ (тепло може продукуватись, наприклад, спалюванням таблетки сухого спирту), а відповідний тепловий режим в холодній порожнині — розвіюванням тепла у довкілля за допомогою теплового радіатора ТР (можливо, і з використанням вентилятора). Холодна порожнина сполучена з гарячою через кільцевий зазор між витіснювачем і стінкою додаткового циліндра, а водночас з робочим простором — через сполучний канал Кс. Двигун заповнено повітрям за атмосферного тиску.

Коли робочий поршень Пр рухається до свого верхнього мертвого положення, в двигуні відбувається процес стискування робочого тіла (повітря). Якщо при цьому витіснювач Пв пересувається у напрямі холодної порожнини ХП, то в додатковому циліндрі Цд здійснюється допоміжний процес пересилання повітря з робочого простору РП і холодної порожнини ХП в гарячу

порожнину ГП. Нагрівання повітря в гарячій порожнині — це процес підведення теплоти до робочого тіла. Він супроводжується загальним підвищенням температури і тиску повітря у всьому двигуні. А отже загалом у двигуні паралельно з процесом стискування відбувається процес підведення теплоти.



a



б

Рисунок 8.40 Принципова схема і швидкісна характеристика демонстраційної моделі повітряного двигуна Стирлінга.

Раніше чи пізніше робочий поршень почне пересуватися у напрямі до свого нижнього мертвого положення і процес стискування зміниться на процес розширення робочого тіла — робочий такт двигуна. А от витіснювач продовжуватиме рухатись у бік холодної порожнини. Тепер процес підведення теплоти накладатиметься вже на процес розширення. Раніше чи пізніше витіснювач вимушений буде далі рухатись у напрямі гарячої порожнини. Повітря пересилатиметься у холодну порожнину і отже виникнуть найсприятливіші умови для відведення теплоти від робочого тіла з холодної порожнини у довкілля. Процес відведення теплоти перебігатиме паралельно з процесом розширення. Згодом робочий поршень досягне нижнього мертвого положення, і далі паралельно перебігатимуть процеси стискування і відведення теплоти. Перелічені процеси вичерпують робочий цикл двигуна.

В двигуні не передбачено окремого регенератора теплоти. В деякій мірі функції регенератора бере на себе витіснювач: при русі витіснювача у бік гарячої порожнини нагріте повітря перетікатиме через кільцевий зазор у холодну порожнину, віддаючи певну частину теплоти власне витіснювачу; коли ж повітря через той самий зазор повертатиметься знову у гарячу порожнину, витіснювач, навпаки, поверне йому частину раніше акумульованої теплоти. Подібні функції виконує регенеративний поршень в двигуні, схема якого наведена на рис. 8.39.

На рис. 8.40, б наведено швидкісну характеристику одноциліндрового двигуна з параметрами (за результатами досліджень, що велися в Національному транспортному університеті в Києві): діаметр робочого циліндра — $D = 40$ мм, діаметр додаткового циліндра — $D_d = 65$ мм, діаметр витіснювача — $d_d = 63,4$ мм, хід робочого і витіснювального поршнів — $S = 30$ мм, маса двигуна — 5 кг. Тут n_e — частота обертання вала двигуна; M_e і

$$N_e = M_e \omega_e = \frac{\pi M_e n_e}{30}$$

— обертовий момент і потужність (ефективні); $\omega_e = \frac{\pi n_e}{30}$ — кутова швидкість вала; η_e — коефіцієнт корисної дії (ККД) двигуна (ефективний); T_z — температура зовнішньої поверхні головки додаткового циліндра; T_g і T_h — температури повітря в гарячій порожнині і робочому просторі. В даному разі досягається максимальна потужність $N_{em} = 3,45$ Вт при частоті обертання вала $n_{eN} = 350$ хв⁻¹ і температурі повітря в гарячій порожнині $T_g = 703$ К; ККД при цьому становить $\eta_{eN} = 0,67$ %. З підвищенням температури нагрівача значення максимальної потужності зростає; наприклад, $N_{em} = 3,45$ Вт при $n_{eN} = 600$ хв⁻¹, коли $T_g = 903$ К; при цьому $\eta_{eN} = 1,0$ %. Низькі значення ККД зумовлені в першу чергу тим, що окремі такти двигуна накладаються один на одного, а також примітивністю способу підведення теплоти та відсутністю регенератора.

На рис. 8.41, а відображено індикаторну діаграму для одного з режимів роботи двигуна ($n_e = 472$ хв⁻¹, $T_z = 480$ °С, $T_g = 370$ °С, $T_h = 65$ °С). Тут p — тиск в робочому циліндрі (абсолютний), s — переміщення робочого поршня, p_i — середній індикаторний тиск. Діаграма засвідчує, що продовж значної частини робочого циклу двигуна тиск в його робочому циліндрі є меншим за атмосферний p_0 . В робочий циліндр можна вмонтувати зворотний повітряний клапан (наприклад, пластинчатий), який сполучав би циліндр з атмосферою, коли абсолютний тиск в ньому стає нижчим за атмосферний. В такому разі індикаторна діаграма розміститься над горизонтальною прямою $p = p_0 = \text{const}$, рис. 8.41, б.

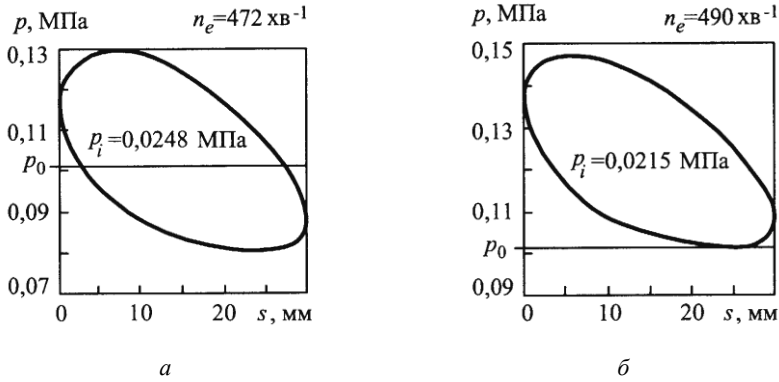


Рисунок 8.41 Індикаторні діаграми двигуна-моделі Стирлінга.

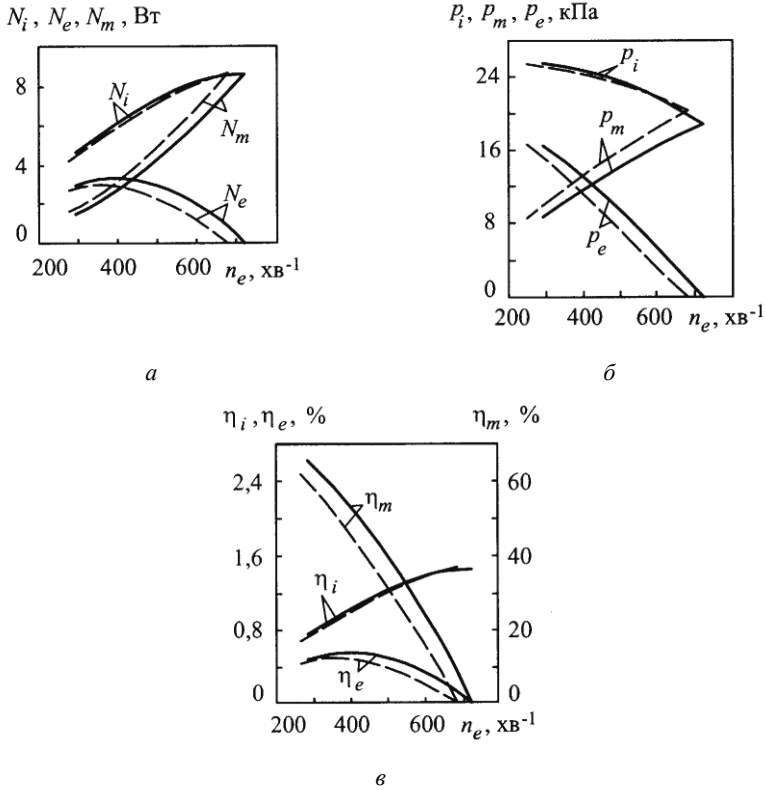


Рисунок 8.42 Порівняльні швидкісні характеристики повітряного двигуна-моделі Стирлінга без клапана і з клапаном.

На рис. 8.42 наведено порівняльні швидкісні характеристики двигуна за відсутності зворотного повітряного клапана (суцільні лінії) і за наявності такого клапана (штрихові лінії): N_i , p_i , η_i — індикаторні потужність, тиск, ККД; p_e — середній ефективний тиск; N_m і p_m — потужність і тиск механічного опору; η_m — механічний ККД двигуна. Повітряний клапан сприяє збільшенню абсолютних тисків в циліндрі (див. рис. 8.41, б) але зумовлює водночас явище дроселювання повітря, а отже спричиняє більші механічні втрати (див. рис. 8.42). До речі, належна герметизація двигуна веде до того, що повітря набуває можливість виконувати функції пружини розтягу, здатної акумулювати механічну енергію, коли тиск в циліндрі стає нижчим за атмосферний. Повітряний же клапан нівелює цей загалом позитивний ефект.

Періодичне підведення і відведення теплоти від робочого тіла в просторі сталого об'єму з одночасною її регенерацією можна здійснити рухомих регенератором, рис. 8.43: П — поршень-регенератор, який перепускає робоче тіло крізь себе; Ц — циліндр; V характеризує тут переміщення поршня-регенератора. При русі регенератора униз робоче тіло проникає у верхню частину циліндра, яка контактує з нагрівачем, що підтримує високу температуру $T = T_1$; отже відбувається нагрівання робочого тіла і зростання тиску до деякого значення p_0 . При русі регенератора вгору робоче тіло прямує через пористий регенератор в нижню частину циліндра, в якій підтримується температура $T = T_1 < T_2$; робоче тіло охолоджується, тиск зменшується до деякого значення p_1 .

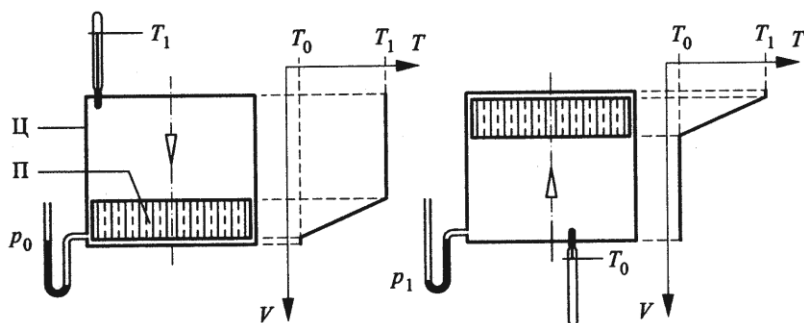


Рисунок 8.43 Схема періодичного нагрівання і охолодження робочого тіла в просторі сталого об'єму.

Відображений на рис. 8.43 принцип теплопересилання втілено, наприклад, в схемах двигунів, що зображені на рис. 8.44 та 8.45. В першій схемі (рис. 8.44) витіснювач-регенератор пов'язаний з робочим поршнем традиційно — через колінний вал з маховиком (рух регенератора за фазою зміщено на 90 град відносно руху поршня). В другій схемі (рис. 8.45) регенератор має цілком незалежний привід; в даному разі двигун приводить в дію помпу для пересилання рідини (наприклад крові в системі штучного серця). Коефіцієнт корис-

ної дії спрощеного двигуна Стирлінга становить лише 0,8...4,5 % (він навряд чи потенційно може перевищити 25 %). Причина в тому, що сам принцип його дії зумовлює принципове відхилення термодинамічного циклу від ідеального, зображеного на рис. 8.38.

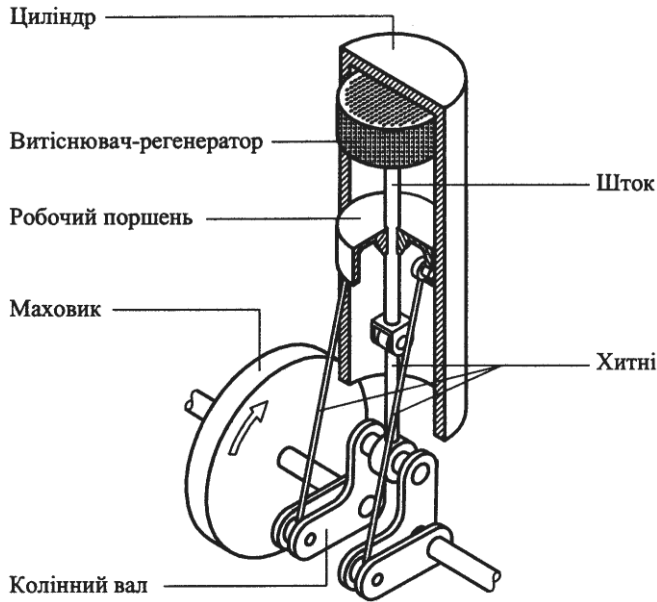


Рисунок 8.44 Схема двигуна з рухомим регенератором.

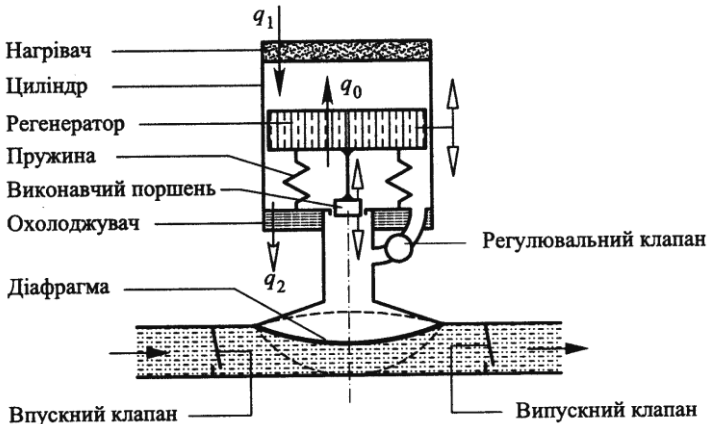


Рисунок 8.45 Схема спрощеного двигуна Стирлінга (регулювальний клапан перепускного типу працює від різниці тисків газу на виконавчому поршні; він дозволяє регулювати кількість ходів поршня за одиницю часу, а отже й потужність двигуна).

Звернімося знову до елементарних термодинамічних процесів. Елементарними, як зазначалося, вважаються такі процеси, для яких справджується співвідношення

$$pV^\gamma = \text{const},$$

показник степеня γ може набувати значень:

- при $\gamma = \pm\infty$ — процес ізохорний,
- при $\gamma = 0$ — процес ізобарний,
- при $\gamma = 1$ — процес ізотермічний,
- при $\gamma = k$ — процес ізентропійний (адіабатний).

На основі цих елементарних процесів можна синтезувати низку різноманітних простих кругових процесів — *теоретичних термодинамічних циклів*, табл. 8.2 і 8.3. Виявляється, що спрощений двигун Стирлінга (див. рис. 8.45) працює не за теоретичним циклом Стирлінга (див. рис. 8.38), а за теоретичним термодинамічним циклом, що поєднує в собі дві ізохори та дві ізобари (табл. 8.2).

Таблиця 8.2 Варіанти поєднання елементарних термодинамічних процесів в термодинамічні цикли

	Ізотерми, $dT = 0$	Ізобари, $dp = 0$	Ізохори, $dV = 0$
Ізентропи, $ds = 0$	Цикл Карно	Цикл Брайтона	Цикл Отто
Ізохори, $dV = 0$	Цикл Стирлінга	Цикл Стирлінга спрощений	
Ізобари, $dp = 0$	Цикл Ериксона		

Таблиця 8.3 Елементарні термодинамічні процеси і зумовлені ними теоретичні термодинамічні цикли

		Процеси нагрівання й охолодження		
		Ізобарний, $dp = 0$	Ізохорний, $dV = 0$	Ізотермічний, $dT = 0$
Процеси стискування й розширення	Ізентропійний, $ds = 0$	Цикл Брайтона	Цикл Отто	Цикл Карно
		Цикл Дизеля		
	нагрівання	охолодження		
	Ізотермічний, $dT = 0$	Цикл Ериксона	Цикл Стирлінга	

Подібно до діаграм термодинамічного циклу Стирлінга (див. рис. 8.38), далі графічно відображено *цикл Карно* (рис. 8.46), *цикл Отто* (рис. 8.47); йдеться про поршневу теплову машину, ВМП і НМП — верхнє і нижнє мертві положення поршня, *цикл Брайтона* (рис. 8.48), *цикл Дизеля* (рис. 8.49), *цикл Еріксона* (рис. 8.50). Цикл Брайтона править за взірцевий теоретичний цикл для найпростішої газотурбінної установки (між ізотермами 2–2' та 4–4' можлива регенерація теплоти). Часто за взірцевий термодинамічний цикл Дизеля беруть так званий *теоретичний цикл зі змішаним ізохорно-ізобарним підведенням теплоти*, рис. 8.51.

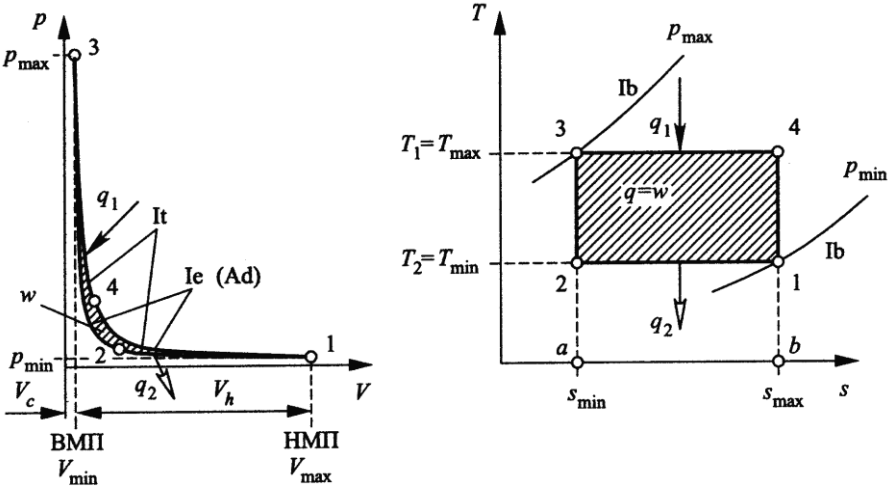


Рисунок 8.46 Термодинамічний цикл Карно.

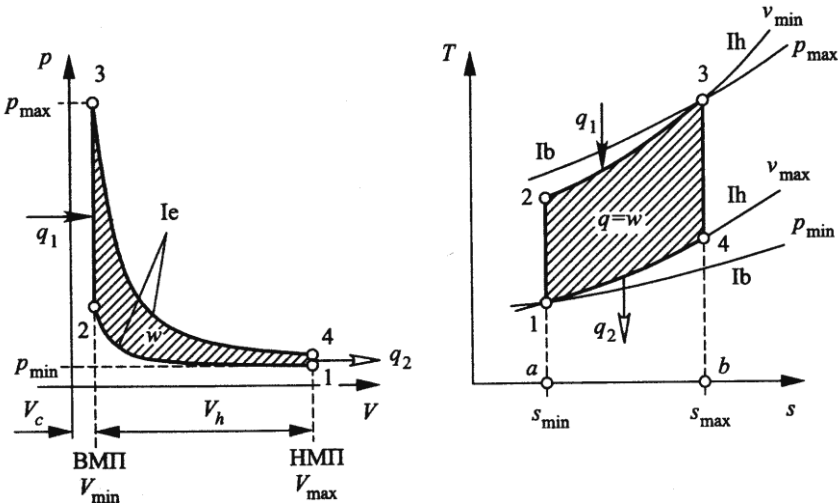


Рисунок 8.47 Термодинамічний цикл Отто.

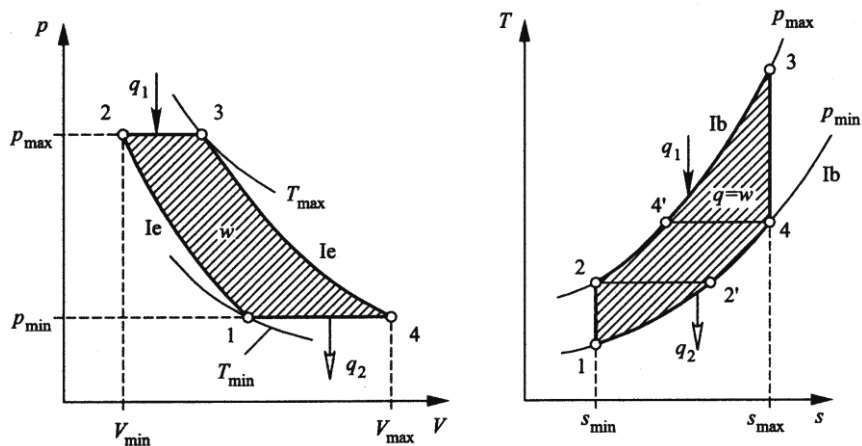


Рисунок 8.48 Термодинамічний цикл Брайтона.

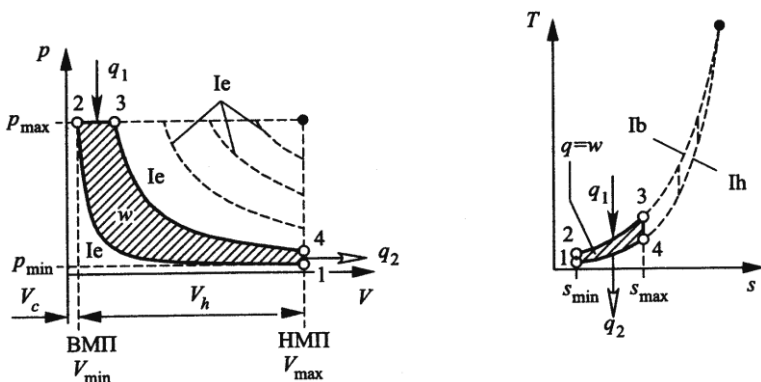


Рисунок 8.49 Термодинамічний цикл Дизеля.

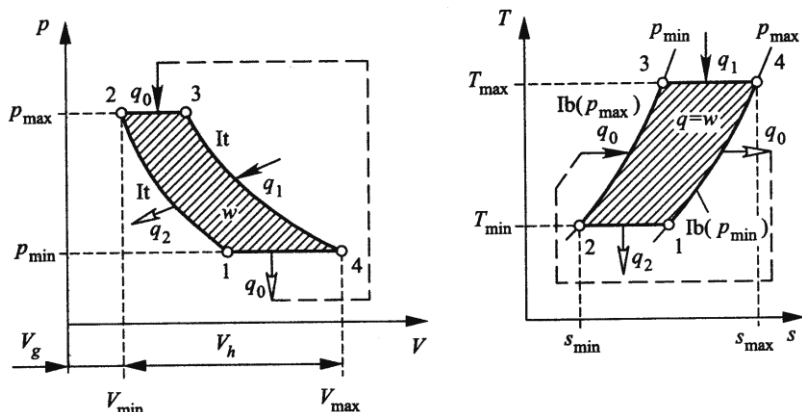


Рисунок 8.50 Термодинамічний цикл Ериксона.

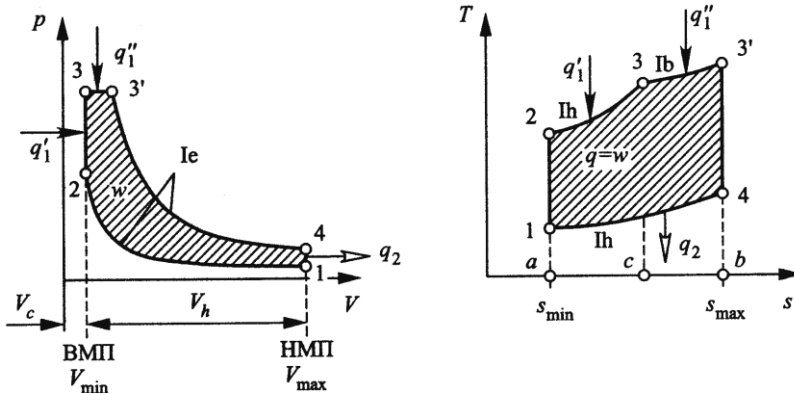


Рисунок 8.51 Термодинамічний цикл Дизеля зі змішаним підведенням теплоти.

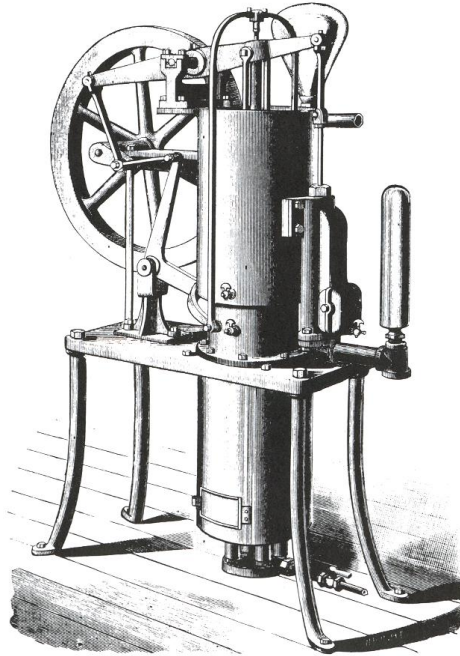


Рисунок 8.52 Газовий тепловий двигун Еріксона конструкції 1890 року (за Аланом Філіпсом).

Зауважмо, що так само, як в тепловій машині Стирлінга, внутрішнє теплопересилання (регенерація теплоти) здійснюється також і в тепловій машині Еріксона (John Ericsson — шведський винахідник, такого типу двигун побудовано ще в 1854 році; загальний вигляд одного з промислових зразків двигуна Еріксона ілюструє рис. 8.52). Ідеальному циклу Еріксона властивий такий самий термічний ККД, як і циклом Карно та Стирлінга.

Звернімося до *ідеального циклу 1–2–3–4–1 двигуна Стирлінга* з ідеальним газом в якості робочого тіла, див. рис. 8.38. Відомими вважатимемо параметри циклу T_{\min} , T_{\max} , V_{\min} , V_{\max} та параметри газу R (газова стала), c_V (теплоємність газу за сталого об'єму). Для одиниці маси газу, звісно, справджується рівняння стану

$$pV = RT.$$

В процесі 1–2 ізотермічного стискування від газу відводиться теплота назовні за мінімальної в циклі температури $T = T_{\min}$. Притім,

$$pV = RT_{\min} = \text{const}, \quad p_1 = p_{\min} = R \frac{T_1}{V_1} = R \frac{T_{\min}}{V_{\max}},$$

$$p_2 = p_1 \frac{V_1}{V_2} = p_1 \frac{V_{\max}}{V_{\min}} = p_{\min} \frac{V_{\max}}{V_{\min}} = R \frac{T_{\min}}{V_{\min}}, \quad T_2 = T_1 = T_{\min}.$$

Внутрішня енергія не змінюється, робота стискування газу дорівнює теплоті, що відводиться в циклі назовні, а ентропія зменшується:

$$w_{12} = q_2 = p_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = p_{\min} V_{\max} \ln \frac{V_{\min}}{V_{\max}} = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = RT_{\min} \ln \frac{V_{\min}}{V_{\max}},$$

$$s_2 - s_1 = s_{\min} - s_1 = R \ln \frac{V_2}{V_1} = R \ln \frac{V_{\min}}{V_{\max}}.$$

В ізохорному процесі 2–3 відбувається (внутрішнє) пересилання теплоти q_0 робочому тілу від регенератора, температура тіла зростає від значення T_{\min} до значення T_{\max} . Притім,

$$p_3 = p_2 \frac{T_3}{T_2} = p_2 \frac{T_{\max}}{T_{\min}} = p_{\min} \frac{V_{\max}}{V_{\min}} \frac{T_{\max}}{T_{\min}} = R \frac{T_{\max}}{V_{\min}}, \quad V_3 = V_2 = V_{\min},$$

$$q_0 = c_V (T_3 - T_2) = c_V (T_{\max} - T_{\min}), \quad w_{23} = 0,$$

$$s_3 - s_2 = s_3 - s_{\min} = c_V \ln \frac{T_3}{T_2} = c_V \ln \frac{T_{\max}}{T_{\min}}.$$

В процесі 3–4 ізотермічного розширення до газу ззовні за температури T_{\max} підводиться теплота. Притім,

$$pV = RT_{\max} = \text{const}, \quad p_4 = p_3 \frac{V_3}{V_4} = p_3 \frac{V_{\min}}{V_{\max}} = R \frac{T_{\max}}{V_{\max}}, \quad T_4 = T_3 = T_{\max}.$$

Внутрішня енергія не змінюється, робота розширення газу дорівнює теплоті, що підводиться в циклі ззовні, а ентропія збільшується:

$$w_{34} = q_1 = p_3 V_3 \ln \frac{V_4}{V_3} = RT_{\max} \ln \frac{V_{\max}}{V_{\min}}, \quad s_4 - s_3 = s_{\max} - s_3 = R \ln \frac{V_4}{V_3} = R \ln \frac{V_{\max}}{V_{\min}}.$$

Процес 4–1 — це (внутрішнє) пересилання теплоти при сталому об'ємі $V = V_{\max}$ від робочого тіла до регенератора, температура тіла зменшується від значення T_{\max} до значення T_{\min} . Притім,

$$p_1 = p_4 \frac{T_1}{T_4} = p_4 \frac{T_{\min}}{T_{\max}} = R \frac{T_{\min}}{V_{\max}} = p_{\min}, \quad V_1 = V_4 = V_{\max},$$

$$-q_0 = c_V(T_1 - T_4) = c_V(T_{\min} - T_{\max}), \quad w_{41} = 0,$$

$$s_1 - s_4 = s_1 - s_{\max} = c_V \ln \frac{T_1}{T_4} = c_V \ln \frac{T_{\min}}{T_{\max}}.$$

Таким чином, за цикл виконується робота

$$w = w_{34} + w_{12} = q_1 + q_2 =$$

$$= p_3 V_3 \ln \frac{V_4}{V_3} + p_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = RT_{\max} \ln \frac{V_{\max}}{V_{\min}} - RT_{\min} \ln \frac{V_{\max}}{V_{\min}}$$

з коефіцієнтом корисної дії

$$\eta = \frac{w}{q_1} = \frac{RT_{\max} \ln \frac{V_{\max}}{V_{\min}} - RT_{\min} \ln \frac{V_{\max}}{V_{\min}}}{RT_{\max} \ln \frac{V_{\max}}{V_{\min}}} = 1 - \frac{T_{\min}}{T_{\max}}$$

(визначуваним за тією ж формулою, що й коефіцієнт корисної дії циклу Карно).

Подібно аналітичними засобами можна описати всі інші згадувані тут теоретичні термодинамічні цикли. Розгляньмо приклад, що має відношення до циклу Отто.

► **Приклад 7** Термодинамічний цикл складають дві адіабати та дві ізохори. Задано кінцеві температури T_1 і T_2 для однієї з адіабат ($T_1 > T_2$). Знайти коефіцієнт корисної дії циклу, якщо за робоче тіло править ідеальний газ.

— На діаграмі термодинамічного циклу (див. рис. 8.53) адіабати стискування і розширення позначмо через ab і cd . Ізохора ba є процесом нагрівання робочого тіла (підведення теплоти Q_1), а ізохора da — процесом його охолодження (відведення теплоти Q_2). Відповідні точкам a, b, c, d температури позначмо через T_a, T_b, T_c, T_d . З загальних рівнянь адіабати і стану робочого тіла випливає, що

$$\frac{T_b}{T_a} = \frac{T_c}{T_d}.$$

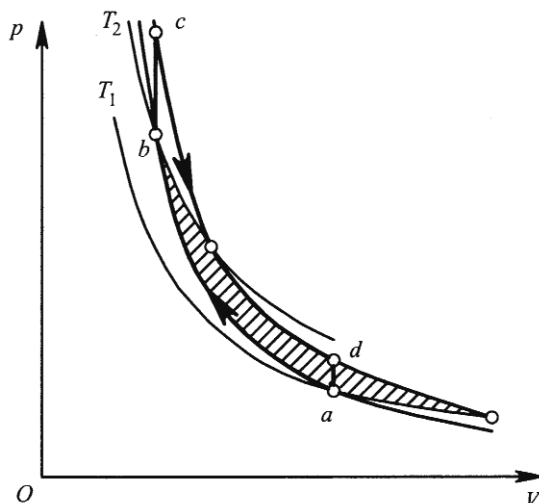


Рисунок 8.52 Ізохорно-адіабатний термодинамічний цикл.

При ізохорному підведенні теплоти газ роботи не здійснює, а вся підведена теплота Q_1 спричиняє зміну внутрішньої енергії U газу:

$$Q_1 = U_c - U_b = \frac{m}{\mu} C_V (T_c - T_b).$$

Те саме стосується і процесу ізохорного відведення теплоти:

$$Q_2 = U_d - U_a = \frac{m}{\mu} C_V (T_d - T_a).$$

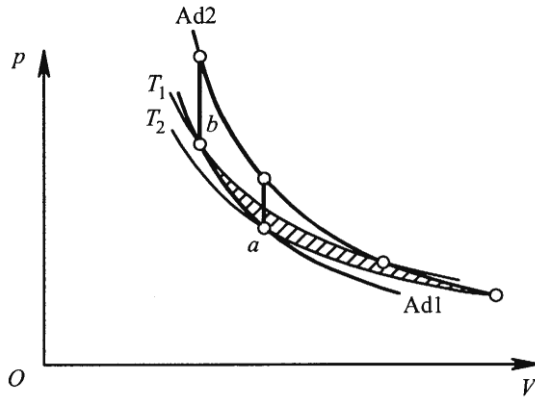
Отже коефіцієнт корисної дії ізохорно-адіабатного термодинамічного циклу можна визначити за формулою:

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \\ &= \frac{(T_c - T_b) - (T_d - T_a)}{T_c - T_b} = 1 - \frac{T_d - T_a}{T_c - T_b} = 1 - \frac{T_d \left(1 - \frac{T_a}{T_d}\right)}{T_c \left(1 - \frac{T_b}{T_c}\right)} = 1 - \frac{T_d}{T_c} = 1 - \frac{T_a}{T_b}, \end{aligned}$$

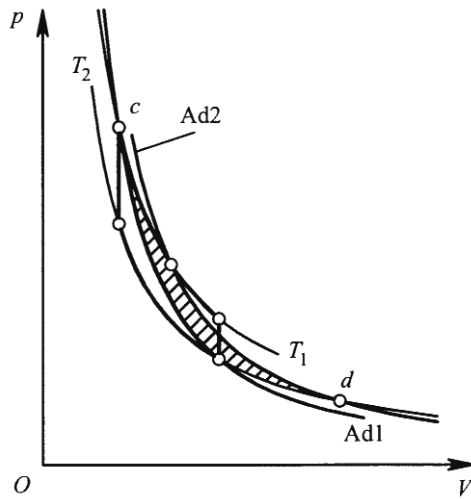
де W — робота циклу.

Таким чином, керуючись умовами задачі, формулу для визначення ККД циклу можна подати у вигляді

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}.$$



a



б

Рисунок 8.54 Порівняння ізохорно-адиабатних термодинамічних циклів з циклами Карно.

Останній вираз відтворює формулу для визначення ККД циклу Карно. Але в циклі Карно параметри T_1 і T_2 позначають температури нагрівача і охолоджувача. Натомість в ізохорно-адиабатному циклі повинні існувати нескінченні кількості нагрівачів і охолоджувачів з різними температурами.

На заданих адиабатах $Ad1$, $Ad2$ і ізотермах T_1 , T_2 можна побудувати цикл Карно, зображений на рис. 8.54, а, якщо цим ізотермам належать точки a і b , та цикл Карно, зображений на рис. 8.54, б, якщо ізотермам належать точки c і d . ◀

При формуванні термодинамічних циклів (навіть теоретичних) завжди доводиться керуватись певними технічними обмеженнями. Зокрема, температура холодного тіла не може бути як завгодно малою: $T \geq T_{\min}$. Не може бути як завгодно високою температура гарячого тіла (джерела теплоти): $T \leq T_{\max}$. Теплова машина повинна мати обмежені габарити: $V \leq V_{\max}$. Тиск в робочому просторі двигуна доводиться обмежувати через обмежену міцність матеріалів, що формують цей простір, тож $p \leq p_{\max}$. Цикл, синтезований на межі цих обмежень, рис. 8.55, доречно назвати *технічним теоретичним термодинамічним циклом*. Всі процеси, що складають цей цикл, супроводжуються пересиланням теплоти.

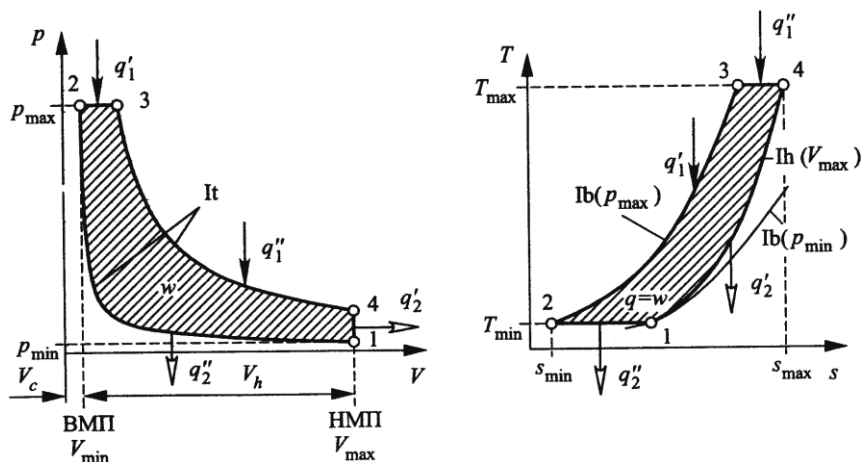


Рисунок 8.55 Технічний термодинамічний цикл.

► **Приклад 8** Нехай технічний термодинамічний цикл складають ізотерми $T = T_{\min} = 2400 \text{ К}$, $T = T_{\max} = 300 \text{ К}$, ізобара $p = p_{\max} = 6,0 \text{ МПа}$ та деяка ізохора $V = V_{\max}$. За мінімальний досяжний в циклі тиск можна взяти тиск у доквіллі $p_1 = p_{\min} = 0,1 \text{ МПа}$. Ідеальному газу властиві такі параметри: теплоємність за сталого тиску $c_p = 1,005 \text{ кДж/(кг} \cdot \text{К)}$, теплоємність за сталого об'єму $c_v = 0,718 \text{ кДж/(кг} \cdot \text{К)}$, показник ізоентропи

$$k = c_p / c_v = 1,400,$$

газова стала $R = c_p - c_v = 0,287 \text{ кДж/(кг} \cdot \text{К)}$. В початковому стані 1 газ має питомий об'єм (відповідно до рівняння Клапейрона)

$$V_1 = V_{\max} = R \frac{T_1}{p_1} = R \frac{T_{\min}}{p_{\min}} = 0,287 \frac{300}{100} = 0,861 \text{ м}^3/\text{кг}.$$

Власне цей об'єм визначатиме габарити ідеальної теплової машини.

Використовуючи формули

$$V_2 = RT_{\min} / p_{\max}, V_3 = RT_{\max} / p_{\max}, p_4 = p_{\min} T_{\max} / T_{\min}, V_4 = V_{\max},$$

знайдемо такі параметри:

Параметр	Точки технічного термодинамічного циклу			
	1	2	3	4
p , кПа	100	6000	6000	800
V , м ³ /кг	0,8610	0,0144	0,1148	0,8610
T , К	300	300	2400	2400

На підставі ж формул

$$w_{12} = \int_{V_{\max}}^{V_{\min}=V_2} p dV = RT_{\min} \ln \frac{V_{\min}}{V_{\max}} = q_2'', \quad q_1' = c_p (T_{\max} - T_{\min}),$$

$$w_{34} = \int_{V_3}^{V_{\max}} p dV = RT_{\max} \ln \frac{V_{\max}}{V_3} = q_1'', \quad q_2' = c_v (T_{\min} - T_{\max}),$$

$$\eta = w/q, \quad w = q_1' + q_1'' + q_2' + q_2'', \quad q = q_1' + q_1''$$

матимемо:

$$q_1' = 2111 \text{ кДж/кг}, \quad q_1'' = 1388 \text{ кДж/кг}, \quad q_2' = -352 \text{ кДж/кг}, \quad q_2'' = -1508 \text{ кДж/кг},$$

$$w = 1639 \text{ кДж/кг}, \quad q = 3499 \text{ кДж/кг}, \quad \eta = 0,468$$

Отже з використанням теплоти $q = 3499$ кДж/кг, що підводиться до робочого тіла, в циклі здійснюється робота $w = 1639$ кДж/кг з коефіцієнтом корисної дії $\eta = 0,468$. Зазначмо також, що в технічному термодинамічному циклі можлива й часткова регенерація теплоти. ◀

Ще декілька слів про оборотність процесів...

Процеси називаються *оборотними*, якщо система після проходження деякого шляху може повернутись в початковий стан, але при цьому і довкілля повинно повернутись в початковий стан.

Процес називають *квазістатичним*, якщо для зміни його напрямку достатньо нескінченно малої зміни параметрів. Прикладами квазістатичних процесів є пересилання теплоти від фази з температурою $T + dT$ ($dT \rightarrow 0$) до фази з температурою T і стиск (розширення) газу з тиском p під впливом зовнішнього стиску $p + dp$ ($p - dp$), $dp \rightarrow 0$. Квазістатичний процес є, звісно, ідеалізацією. Він перебігає зникаюче повільно, і в кожен мить часу система близька до стану рівноваги. В квазістатичному процесі зовнішні сили, що діють на систему, нескінченно близькі до внутрішніх сил системи, а в ідеалі можуть бути замінені одні на одні.

Кожен квазістатичний процес є оборотним. Дійсно, нескінченно малої зміни параметрів довкілля вже достатньо, щоб змінився напрямок процесу.

Оборотний процес $\alpha \rightarrow \alpha$ — це оборотний цикл. Тож, всі розглянуті тут теоретичні цикли слід розуміти як оборотні і квазістатичні.

Машина (термотрансформатор), в якій здійснюється оборотний цикл називається *оборотною (оборотним)*. Оборотні термотрансформатори розрізняють за різновидами (формами) споживаної та продукованої енергії.

Не беручи до уваги випадки одночасного продукування декількох видів енергетичної продукції, термотрансформатори можна поділити на такі групи (за В. С. Мартиновським):

1. Теплові двигуни, що трансформують тепло в механічну енергію.
2. Холодильні машини, що трансформують механічну енергію в холод.
3. Теплові насоси, що трансформують механічну енергію в тепло, яке віддається при температурах, вищих за температуру довкілля.
4. Підвищувальні трансформатори тепла, що перетворюють тепло заданого потенціалу в тепло високого потенціалу.
5. Понижувальні трансформатори тепла, що перетворюють тепло заданого потенціалу в тепло низького потенціалу.
6. Теплові двигуни, що трансформують холод в роботу.
7. Термотрансформатори, що перетворюють холод заданого потенціалу в холод низького потенціалу.
8. Термотрансформатори, що перетворюють холод заданого потенціалу в холод високого потенціалу.
9. Термотрансформатори, в яких холод перетворюється в теплоту з більш високою, ніж у довкіллі, температурою.
10. Термотрансформатори як тепловикористовувальні холодильні машини, що споживають в якості первинної енергії теплоту.

Отже, всі десять випадків досить просто відображаються в записах:

$$\begin{array}{ll}
 1 \quad Q_{\Gamma} \rightarrow W, & 6 \quad Q_X \rightarrow W, \\
 2 \quad W \rightarrow Q_X, & 7 \quad Q_X \rightarrow Q_X^I, \\
 3 \quad W \rightarrow Q_{\Gamma}, & 8 \quad Q_X \rightarrow Q_X^{II}, \\
 4 \quad Q_{\Gamma} \rightarrow Q_{\Gamma}^I, & 9 \quad Q_X \rightarrow Q_{\Gamma}, \\
 5 \quad Q_{\Gamma} \rightarrow Q_{\Gamma}^{II}, & 10 \quad Q_{\Gamma} \rightarrow Q_X;
 \end{array}$$

тут W — механічна робота, Q_{Γ} — тепло заданого потенціалу, Q_{Γ}^I — тепло високого потенціалу, Q_{Γ}^{II} — тепло низького потенціалу, Q_X — холод заданого потенціалу, Q_X^I — холод низького потенціалу, Q_X^{II} — холод високого потенціалу. Таким чином, з десяти можливих перетворень чотири припадають на холод, чотири — на тепло і тільки два — на механічну роботу. Термо-

трансформатори можна зобразити символічно, рис. 8.56: T_0 — температура в довікллі; T_r і T_x — температури гарячого A і холодного B середовищ; ГТ — гаряче тіло (джерело тепла), НТ — тіло, що нагрівається (нагрівне тіло), ОТ — охолоджуване тіло, ХТ — холодне тіло.

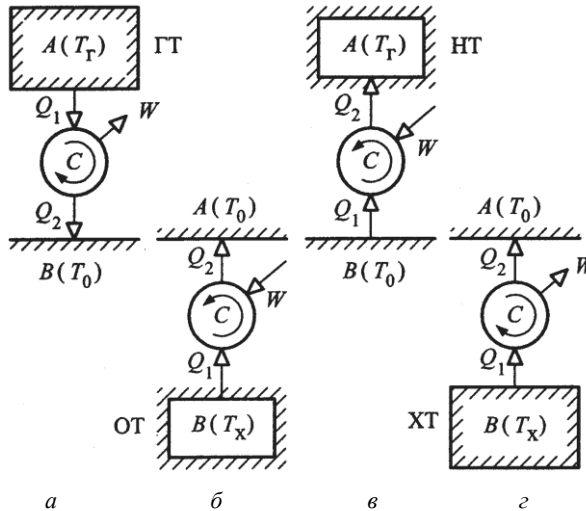


Рисунок 8.56 Символічні схеми чотирьох основних типів термотрансформаторів: a — тепловий двигун; $б$ — холодильна машина; $в$ — тепловий насос; $г$ — тепловий низькотемпературний двигун.

Коефіцієнти перетворення для зображених на рисунку машин записуються в такій формі:

$$a) \nu = \frac{W}{Q_r} = \frac{T_r - T_0}{T_0} \quad (\nu = 0 \dots 1),$$

$$б) \varepsilon = \frac{Q_x}{W} = \frac{T_x}{T_0 - T_x} \quad (\varepsilon = 0 \dots \infty),$$

$$в) \varphi = \frac{Q_r}{W} = \frac{T_r^I}{T_r^I - T_0} \quad (\varphi = 1 \dots \infty),$$

$$г) \chi = \frac{W}{Q_x} = \frac{T_0 - T_x}{T_x} \quad (\chi = 0 \dots \infty).$$

До речі, з рисунка випливає, що істинно оберненою до теплового двигуна машиною є тепловий насос, а не холодильник.

9

БЕЗПОСЕРЕДНЄ ПЕРЕТВОРЕННЯ ХЕМІЧНОЇ ФОРМИ ЕНЕРГІЇ В ЕЛЕКТРИЧНУ

9.1 Самовільні хемічні процеси і поняття енергії Гіббса

Нехай ідеться про звичайну термодинамічну систему, що складається з двох ізольованих одна від одної та від оточення частин, одна з яких має температуру і ентропію T_1 і S_1 , а інша відповідно T_2 і S_2 . Отже повна ентропія системи становить $S_\pi = S_1 + S_2$. Кожна з частин системи знаходиться в рівноважному стані, а от система в цілому — потенційно нерівноважна (її рівноважність зберігатиметься поти, поки її частини залишатимуться ізольованими одна від одної).

Усуньмо тепер теплову ізоляцію між частинами системи, залишаючи, проте, недоторканою ізольованість від довкілля (для всієї системи завжди дотримуватимуться рівності $dQ=0$ і $dV=0$; Q — теплота, V — об'єм). Температури частин системи почнуть самовільно урівнюватися, якимось змінюватимуться і їх ентропії. Система прямуватиме до деякого нового стану рівноваги, в якому перша її частина матиме параметри T , S'_1 , а друга — параметри T , S'_2 . Температура системи набуде значення T , а ентропія — значення $S_\kappa = S'_1 + S'_2$.

Використовуючи термостат з температурою T , ізотермічною зміною об'ємів частин системи примусово переведемо їх у проміжні стани (T, S_1) , (T, S_2) з первісними значеннями ентропій. Далі, теплоізолюючи кожну з частин системи, адіабатно остаточно переведемо їх у первісні стани (T_1, S_1) , (T_2, S_2) .

Таким чином буде здійснено термодинамічний цикл (загалом нерівноважний, оскільки нерівноважною була одна з його стадій — вирівнювання температур). Нерівноважний процес вирівнювання температур не супроводжувався виконанням роботи, а отже внутрішня енергія системи в цілому не змінювалася; тому

$$U_1 + U_2 = U = \text{const},$$
$$\Delta U_1 = \Delta Q_1, \Delta U_2 = \Delta Q_2 = -\Delta U_1.$$

На другій (ізотермічній) стадії циклу вже виконувалась робота, а одночасно відбувався теплообмін з термостатом; тому

$$\Delta U_{1(T)} = T(S_1 - S'_1) + W_{1(T)}, \quad \Delta U_{2(T)} = T(S_2 - S'_2) + W_{2(T)}$$

(W позначає роботу, а індекс (T) — сталість температури). На третій (адіабатній) стадії теплота до обидвох частин системи не підводилася, а тому внутрішня енергія змінювалася за рахунок виконання роботи:

$$\Delta U_{1(S)} = W_{1(S)}, \quad \Delta U_{2(S)} = W_{2(S)}.$$

Оскільки обидві частини системи повернулися у первісні стани, то

$$\Delta U_1 = \Delta U_{1(T)} + \Delta U_{1(S)} = \Delta Q_1 + T(S_1 - S'_1) + W_1 = 0,$$

$$\Delta U_2 = \Delta U_{2(T)} + \Delta U_{2(S)} = \Delta Q_2 + T(S_2 - S'_2) + W_2 = 0,$$

притім $\Delta Q_1 = -\Delta Q_2$, $W_1 = W_{1(T)} + W_{1(S)}$, $W_2 = W_{2(T)} + W_{2(S)}$. Додаючи праві і ліві частини останніх рівностей, матимемо:

$$T(S_\pi - S_\kappa) + W = 0.$$

Тут $\Delta Q_1 + \Delta Q_2 = 0$; $W = W_1 + W_2$ — робота, виконана двома частинами системи за весь цикл; $S_\pi = S_1 + S_2$ — ентропія початкового стану системи, який можна вважати нерівноважним (ознакою відсутності рівноваги була нерівність $T_1 \neq T_2$); $S_\kappa = S'_1 + S'_2$ — ентропія системи після нерівноважного переходу в рівноважний стан $T_1 = T_2 = T$.

З першого закону термодинаміки випливає, що $W \geq 0$: неможливо ж отримати від системи роботу, використовуючи лише теплоту, залучену від одного тіла (в даному разі від спільного(!) термостата на ізотермічній стадії циклу). Отже (оскільки $T \geq 0$)

$$S_\kappa \geq S_\pi.$$

Звідси та з інших дослідних даних випливає такий загальний висновок: в ізольованій системі внаслідок самовільних (необоротних) процесів ентропія може лише зростати, досягаючи максимального значення власне в стані термодинамічної рівноваги.

Загалом зміст *другого закону термодинаміки* можна розкрити у формі таких тверджень:

1) існує однозначна функція стану — *ентропія* S , яка в адіабатних процесах (коли $dQ = 0$) залишається сталою, і зміна якої в інших рівноважних термодинамічних процесах пов'язана зі зміною теплоти dQ співвідношенням $dS = dQ/T$;

2) в нерівноважних самовільних процесах прямування до стану термодинамічної рівноваги справджується нерівність $dS > dQ/T$;

3) в стані термодинамічної рівноваги ізольованої системи (системи, для якої $U = \text{const}$, $V = \text{const}$) ентропія має максимальне значення; отже необхідну і достатню умову термодинамічної рівноваги системи відбивають в собі співвідношення

$$dS = 0, \quad d^2S < 0.$$

Відповідно до *третього закону термодинаміки* (а точніше, просто теореми В. Нернста) існує так звана абсолютна ентропія, тобто ентропія S° , відлік значень якої ведеться від абсолютного нуля. Поняття абсолютної ентропії добре узгоджується з поняттям неупорядкованості, безладу, яке є значно прозорішим для сприйняття. Ентропія, звісно, застосовна й до оцінки рівня структурованості на молекулярному рівні.

Звернімося, наприклад, до таких даних про ентропію різних речовин у різних агрегатних станах за температури 298 К (25 °С):

Речовина	S_{298}° , Дж/(К·моль)			
	тверда фаза	рідина	у водному розчині	газ
Na	51,0		60,2 ($\text{Na}_{(v)}^+$)	153,62
K	63,6		103 ($\text{K}_{(v)}^+$)	160,23
KCl	82,68		158,2	239,5
Rb	69,5		125 ($\text{Rb}_{(v)}^+$)	169,99
Cs	82,8		133 ($\text{Cs}_{(v)}^+$)	175,49
H ₂ O		69,94		188,72
CH ₃ OH		126,8	132,3	237,6
HCOOH		129	164	251

Вони переконливо засвідчують, що конденсований стан речовини завжди структурованіший, доладніший, впорядкованіший. Ентропія зростає при розчинянні твердої речовини або рідини у воді (чи іншому розчиннику), але зменшується при розчинянні газу; розчинені речовини подібні до ніби частково конденсованих газоподібних речовин. Вона зростає також зі збільшенням маси часток речовини та з ускладненням їх хемічного складу.

Зауважмо, що самовільний процес обміну теплотою виникає лише тоді, коли існує перепад температур ($|T_1 - T_2| > 0$) і ентропія S має можливість зростати, а завершується він тоді, коли стає чинною рівність $T_1 = T_2$ і S набуває максимального значення. Але це стосується тільки в певному сенсі простих систем. А чи можна віднести до таких простих хемічні системи? Звісно, що ні: перепад температур між складовими хемічної системи не є необхідною умовою для самовільної хемічної активності; далеко не всі речовини в природі схильні самовільно перетворюватися на газ. Отже стосовно хемічних систем повинні існувати інші ознаки самовільності та рівноважності.

Але в цих ознаках все ж якось повинна фігурувати й ентропія. Відомо ж бо, наприклад, що рідини завжди схильні самовільно наситити своєю парою простір над собою, а цукор самовільно розчиняється у воді.

Найперші досліди з вивчення хемоенергоперетворення провадилися в так званій калориметричній бомбі — міцній герметизованій сталевій посудині, зануреній у водяну баню; для ініціювання реакцій передбачався підвід електроенергії. Реакція в бомбі відбувалася за сталого об'єму, а отже робота зміни об'єму виконуватися не могла ($p\Delta V \equiv 0$, позаяк $\Delta V \equiv 0$; p — тиск, V — об'єм; $\Delta(\cdot)$ позначатиме зміну величини (\cdot)).

Якщо система не здатна виконувати жодну роботу W , то теплота $Q = Q_V$, що вивільняється чи поглинається в реакції, дорівнює зміні внутрішньої енергії U системи:

$$\Delta U = Q_V \quad (9.1)$$

(об'єм — сталий, на чому наголошує індекс V). Це впливає з першого закону термодинаміки $\Delta U = Q + W$. Внутрішня енергія є функцією стану. Тому для дотримання співвідношення (9.1) не важливо, чи залишався в термодинамічному процесі об'єм весь час сталим, чи довільно змінювався, а важливо, щоб в кінці процесу він набув того самого значення, що й на початку процесу.

Більшість реакцій у доквіллі, проте, відбувається за сталого тиску, а не об'єму. Тому виникло бажання оперувати ще однією термодинамічною функцією такою, яка мала б такі самі властивості при сталому тиску, які має внутрішня енергія при сталому об'ємі. Нею виявилася *ентальпія*

$$H \equiv U + pV. \quad (9.2)$$

За сталого тиску зміна ентальпії системи визначається, очевидно, за формулою

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V \quad (\text{тиск — сталий}).$$

Відповідно до першого закону термодинаміки

$$\Delta U = Q + W,$$

а тому

$$\Delta H = Q + W + p\Delta V.$$

Якщо до уваги не беруться електрична чи/та магнетна роботи, робота проти сил тяжіння та будь-який інший різновид роботи, окрім роботи зміни об'єму, то $W = -p\Delta V$, а отже

$$\Delta H = Q_p \quad (9.3)$$

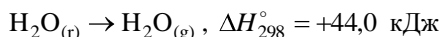
(тиск — сталий; на цьому наголошує індекс p). Таким чином, зміна ентальпії дорівнює теплоті, що поглинається в реакції за сталого тиску.

Від 1961 року в хемії твердо прийнято вважати додатною величиною власне тепло, що реакційною системою поглинається. Вмотивовано це тим, що в процесах поглинання теплоти — ендотермічних хемічних реакціях — загальна енергія системи зростає; правда, начиння, в якому відбувається ендотермічна хемічна реакція, на дотик стає холоднішим. Тож екзотермічна хемічна реакція супроводжується від'ємним тепловим ефектом.

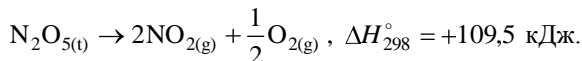
Оскільки в правій частині виразу (9.2) фігурують лише функції стану, то ентальпія, звісно, також — функція стану. Зміна ентальпії системи відповідатиме рівності (9.3), незалежно від того, чи тиск справді залишався під час реакції сталим, чи як завгодно змінювався, але в кінці процесу обов'язково знову повертався до початкового значення.

І взагалі, словесні вирази „за сталого об'єму” чи „за сталого тиску” стосовно функцій стану означають лише те, що після завершення процесу, як би він не перебігав, підсумкові зміни об'єму чи тиску відсутні (об'єм чи тиск в кінці процесу стають такими самими, якими вони були на початку процесу).

В 1878 році М. Бергло та Ю. Томсен висунули гіпотезу, що кожне хемічне перетворення речовин без залучення зовнішньої енергії є таким, що супроводжується максимально можливим виділенням теплоти. Тож всі самовільні реакції мали б бути екзотермічними. Натомість, звичайне випаровування будь-якої речовини, яке завжди відбувається за парціального тиску, нижчого за тиск насиченої пари даної речовини за даної температури, обов'язково супроводжується поглинанням теплоти; наприклад при випаровуванні води:



г і g — рідка і газоподібна речовини). Добре, що гіпотеза хибна, бо в іншому разі всі гази самовільно конденсувалися б у рідини, а всі рідини самовільно перетворились би у тверді речовини (при цьому ж бо зменшується ентальпія). Ще один приклад: п'ятиоксид азоту N_2O_5 , що є типовою нестійкою твердою речовиною, розкладається (інколи з вибухом) на двооксид азоту NO_2 та кисень, O_2 також з поглинанням теплоти:



В даному разі йдеться про стандартні величини ΔH_{298}° , тобто про значення величини ΔH для речовин, що перебувають в стандартних станах. Стандартні стани окреслюють параметри: для газу — парціальний тиск 1 атм (101 325 Па), для чистої рідини чи чистого кристалу — температура 298 К, для речовини в розчиненому стані — концентрація 1 М (1 моль речовини в дм^3 розчину).

Щоб урятувати гіпотезу (принцип) М. Бергло та Ю. Томсена хоча б за первісною якісною суттю, щонайменше необхідно було віднайти якийсь новий кількісний критерій-ознаку замість ентальпії. І такий критерій знайшовся — це так звана *енергія Гіббса* (ізобарний потенціал, потенціал Гіббса)

$$G \equiv H - TS, \quad (9.4)$$

де T — абсолютна температура, S — ентропія.

Можна довести, що для реакцій, які відбуваються за сталих тиску та температури, самовільним (тобто таким, що не потребує ініціювання, енергії ззовні) є кожен процес, внаслідок якого зменшується енергія Гіббса G системи.

Зміна енергії Гіббса системи речовин внаслідок їх хемічного реагування визначається за формулою (див. (9.4); температура стала)

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S ; \quad (9.5)$$

зміна величини G зумовлюється ентальпійною та ентропійною складовими, які мають різні знаки. Беручи до уваги (9.2) та рівняння $\Delta U = Q + W$ першого закону термодинаміки, матимемо (вважаючи, звісно, тиск сталим):

$$\Delta H = Q + W + p\Delta V .$$

Якщо виконується лише робота зміни об'єму $W = -p\Delta V$, то

$$\Delta H = Q .$$

Це вже відомий вислід: зміна ентальпії за сталого тиску збігається з теплою реакції. Отже (9.5) можна записати у вигляді

$$\Delta G = Q - T\Delta S .$$

Для всіх оборотних термодинамічних процесів $\Delta S = Q/T$. Тому для кожної оборотної хемічної реакції, що відбувається за сталих тиску та температури, справджується умова

$$\Delta G = 0 . \quad (9.6)$$

Натомість для кожної реальної необоротної хемічної реакції $\Delta S = Q/T$, через що

$$\Delta G < 0 . \quad (9.7)$$

Загалом доходимо такого висновку (принципу): кожна самовільна реакція за сталих тиску та температури, обов'язково супроводжується зменшенням енергії Гіббса G (див. (9.7)); коли реакційна система досягає рівноважного стану, енергія Гіббса набуває мінімального значення (в подальшому $\Delta G = 0$). Хоча висновок зроблено в рамках умови сталості тиску та температури, проте він залишається вірним і за довільної зміни тиску і температури; важливо, щоб тиск і температура після завершення реакції мали ті самі значення, що й на початку реакції. Принцип зменшення енергії Гіббса дозволяє наперед з'ясувати, чи буде самовільно перебігати та чи інша важлива в певному сенсі реакція, чи реакційна система знаходиться в рівноважному стані і жодні зміни не можливі, чи реакція, навпаки, перебігатиме в зворотному напрямі.

Якщо оборотний процес за сталих тиску та температури здійснюється без виконання жодної іншої роботи, окрім роботи об'єму, то енергія Гіббса G реакційної системи не змінюється, що й відображає рівність (9.6). В загальному ж випадку ситуація дещо інша. Оскільки зміна стану системи може супроводжуватися виконанням найрізноманітніших видів робіт

$$W = -p\Delta V + W_z ,$$

($-p\Delta V$ — робота об'єму, W_z — робота, не пов'язана безпосередньо зі зміною об'єму системи), то

$$\Delta U = Q - p\Delta V + W_z , \quad \Delta H = Q + W_z , \quad \Delta G = Q - T\Delta S + W_z = W_z .$$

Остання рівність

$$\Delta G = W_z, \quad (9.8)$$

є особливо важливою. Відповідно до неї, коли докільля в оборотному процесі виконує роботу над хемічною системою, то її енергія Гіббса зростає рівно на величину тієї частини роботи, що не пов'язана зі зміною об'єму системи. Наприклад, робота, яка виконується гальванічним елементом, є мірою зменшення енергії Гіббса речовин цього елемента. Якщо ж до електродів електролітичного елемента, прикласти електричну напругу, то робота буде виконана вже над електролітичним елементом, а тому енергія Гіббса його речовин зросте.

► **Приклад 1** Визначити зміну енергії Гіббса, ентальпії, ентропії в реакції



про яку вже йшлося (t і g — тверда і газоподібна речовини).

— Візьмімо до уваги такі довідкові дані:

	ΔH_{298}° , кДж/моль	ΔG_{298}° , кДж/моль	S_{298}° , Дж/(К·моль)
$\text{NO}_{2(\text{g})}$	33,85	51,840	240,5
$\text{O}_{2(\text{g})}$	0,0	0,0	205,03
$\text{N}_2\text{O}_{5(\text{t})}$	-41,8	134	113

На підставі них обчислімо:

$$\Delta G^\circ = 2(+51,84) + \frac{1}{2}(0,0) - (+134) = -30,3 \text{ кДж},$$

$$\Delta H^\circ = 2(+33,85) + \frac{1}{2}(0,0) - (-41,8) = +109,5 \text{ кДж},$$

$$\Delta S^\circ = 2(+240,5) + \frac{1}{2}(+205,0) - (+113) = +470 \text{ Дж/К}.$$

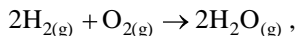
З іншого боку,

$$T\Delta S^\circ = \frac{298 \cdot 470}{1000} = +140 \text{ кДж},$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = +109,5 - (+140) = -30,5 \approx -30,3 \text{ кДж}.$$

Поглинання 109,5 кДж теплоти, що створює перепону розкладанню п'яти-оксиду азоту, з надлишком компенсується більшою ентропією газоподібних продуктів, і внаслідок цього реакція розкладання перебігає зі стандартною рушійною силою, визначуваною зменшенням енергії Гіббса на 30,5 кДж. ◀

► Приклад 2 В реакції

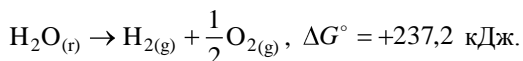


рівень впорядкованості зростає. То чому ж вона перебігає самовільно?

— Система, звісно, схильна прямувати до стану з більшою ентропією. Але водночас вона домагається й стану з мінімальною енергією. В даному разі реакція вельми екзотермічна, і роль енергії переважає. ◀

Таким чином, рушійна сила реакції за сталих тиску та температури вимірюється різницею енергії Гіббса продуктів реакції та енергії Гіббса реагентів.

При пропусканні електричного струму через воду, вона електролітично дисоціює; електрична робота спричиняє утворення газоподібних водню та кисню, які наділені більшою енергією Гіббса, ніж рідка (r) вода:



Звісно, ця кількість енергії Гіббса може виділитися у вигляді теплоти згорання газоподібних водню і кисню. Але відповідно до другого закону термодинаміки тільки частину цієї теплоти можна знову перетворити у роботу за допомогою теплової машини.

Згадаймо, навіть ідеальна тепла машина за хоч би яких умов не зможе перетворити всю надану їй теплову енергію в механічну — деяка частина теплової енергії вимушено втрачається. В ідеальному тепловому двигуні теплота робочому тілу пересилається від джерела з високою абсолютною температурою T_1 (гарячого тіла); частина теплової енергії перетворюється робочим тілом в механічну роботу над довкіллям, а частина, звісно, переймається охолоджувачем (холодним тілом, довкіллям) з температурою $T_2 < T_1$. Чим більша різниця між температурами гарячого та холодного тіл, тим більшим є коефіцієнт корисної дії

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} < 1$$

ідеального теплового двигуна, що відтворює теоретичний термодинамічний цикл Карно.

Формула для визначення коефіцієнта корисної дії (ККД) в свій час була отримана з використанням цілком хибної гіпотези про існування *теплороду* (чогось такого, що родить тепло) — невагомої рідини, яка наповнює всі тіла і є носієм теплової енергії. Відповідно до цієї гіпотези кожне тіло можна увявити собі як посудину, рис. 9.1, в якій знаходиться певна кількість S теплороду. Висота рівня теплороду в посудині визначає температуру T тіла, а площа горизонтального перерізу „теплової” посудини — теплоємність тіла. Мала кількість ΔS теплороду, що знаходиться на рівні T , має енергію

$$\Delta E = T \Delta S.$$



Рисунок 9.1 Схема „теплого” тіла.

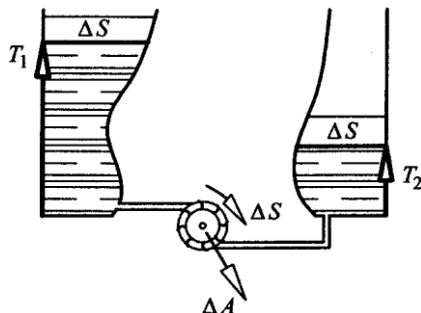


Рисунок 9.2 Схема теплової машини.

Якщо з'єднати дві „теплові” посудини через механічний пристрій, здатний виконувати роботу, рис. 9.2, то теплорід з посудини з вищим рівнем наповнення ($T = T_1$), що виконує функції нагрівача, повинен переливатися у посудину з нижчим рівнем наповнення ($T = T_2 < T_1$), що виконує функції охолоджувача. При цьому має виконуватися робота A .

При пересиланні малої кількості ΔS теплороду нагрівач втратить енергію $\Delta E_1 = T_1 \Delta S$, а охолоджувач набуде енергію $\Delta E_2 = T_2 \Delta S$. Різниця цих енергій — це механічна робота:

$$\Delta E_1 - \Delta E_2 = \Delta A = (T_1 - T_2) \Delta S.$$

Відношення отриманої механічної роботи до енергії, яку відібрано від нагрівача — це коефіцієнт корисної дії, про який йшлося раніше:

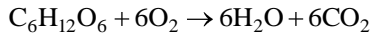
$$\eta = \frac{\Delta A}{\Delta E_1} = \frac{\Delta E_1 - \Delta E_2}{\Delta E_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}.$$

Захоплення історією науки далеко не обов'язково приносить користь. Зокрема, надмірно занурюючись в історію, доводиться вивчати багато наукових гіпотез, тверджень, понять тільки для того, щоб вирізнити їх потім як хибні. А закарбовування в пам'яті істинного й хибного одночасно — далеко не найкраща дидактична тактика.

Тому доречно особливо наголосити на тому, що теплорід як такий з науки не зник зовсім... Його тепер називають ентропією. Отже S в наведених викладках — це *ентропія*. Варто наголосити також на тому, що С. Карно при викладі знаменитої теорії теплового двигуна незмінно користувався двома термінами: *chaleur* (теплота) та *calorique* (теплорід). В його розумінні власне не теплота (як у Клаузіуса), а теплорід міг „падати” з вищого температурного рівня на нижчий (подібно до води, що падає з вищого геодезичного рівня на нижчий в полі земного тяжіння). Тож, Карно цілком вірно використовував поняття теплороду в сенсі поняття ентропії. До речі, термін „теплорід” було б дуже зручно використовувати і в сучасній науці для позначення поняття термічного заряду, про який йшлося в 7.

Таким чином, щоб виконати хоч би яку роботу за допомогою теплового двигуна, у довкілля обов'язково доведеться переслати якусь частину теплоти. Відтак закони природи принципово заперечують можливість уявити собі ідеальний тепловий двигун як трансформатор енергії зі 100-відсотковим ККД (тож безумовного еталона досконалості для теплового двигуна не існує).

При згорянні 180,16 г (одного моля) глюкози



виділяється 2816 кДж теплоти. Стандартна зміна енергії Гіббса при згорянні глюкози становить $\Delta G^\circ = -2870$ кДж/моль. Це і є хемічна рушійна сила в цій реакції. Частина $\Delta H^\circ = -2816$ кДж/моль величини -2870 кДж/моль зумовлена теплоото згорання, а частина $-T\Delta S^\circ = -54$ кДж/моль — збільшенням термодинамічного безладу ($\Delta S^\circ = 181$ Дж/(К·моль)). В організмі коня, наприклад, ефективно використовується 40 % звільнюваної енергії Гіббса. Існує переконаність, що глюкозою вигідніше кормити робочих коней, аніж спалювати її в коморах згорання теплових двигунів робочих машин.

Для ефективнішого виконання корисної роботи, доречно якось уникнути проміжного перетворення енергії в теплоту на якомога більшій частині стадій того чи іншого процесу енергоперетворення. В цьому власне полягає таємниця високої ефективності метаболічних процесів в живих організмах (процесів розчеплення речовин і вилучення з них енергії у вигідних формах). Зокрема, в ході оборотної реакції частину енергії Гіббса цієї хемічної системи можна перетворити в роботу, відмінну від роботи об'єму, наприклад, — в електричну роботу.

Розгляньмо тепер зв'язок між означуваною виразом

$$G = H - TS = U + pV - TS$$

енергією Гіббса і концентраційними параметрами в хемічній системі. В загальному випадку

$$dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT.$$

На підставі першого закону термодинаміки

$$dU = dQ + dW$$

останню рівність можна подати також у вигляді

$$dG = dQ + dW + pdV + Vdp - TdS - SdT.$$

Якщо реакція відбувається за сталої температури ($T = \text{const}$, $dT \equiv 0$), оборотно ($dQ = TdS$), з виконанням лише роботи об'єму ($dW = -pdV$), то

$$dG = Vdp.$$

Для одного моля ідеального газу $V = RT/p$, а отже

$$dG = RT \frac{dp}{p} = RT d \ln p,$$

звідки для якихось двох станів 1 та 2 системи

$$G_2 = G_1 + RT \ln \frac{p_2}{p_1}.$$

Якщо стан 1 є стандартним, а стан 2 — довільним, то матимемо формулу

$$G = G^\circ + RT \ln \frac{p}{p^\circ} = G^\circ + RT \ln \alpha$$

для визначення енергії Гіббса G за довільного парціального тиску p через стандартну енергію Гіббса, встановлену за стандартного парціального тиску $p^\circ = 1 \text{ атм} = 101325 \text{ Па}$ (R — газова стала); величину

$$\alpha = \frac{p}{p^\circ}$$

називають *активністю речовини*.

Зауважмо, тут простежується подібність до співвідношення

$$Q_{\text{It}} = W_{\text{It}} = RT \ln \frac{V_2}{V_1},$$

яке описує ізотермічний процес в простій термодинамічній системі з ідеальним газом (Q_{It} і W_{It} — теплота і робота в ізотермічному процесі стискання-розширення, T — температура нагрівача, від якого робоче тіло (ідеальний газ) переймає теплоту).

Нехай ідеться про реакцію



де A, B, \dots — речовини-реагенти; \dots, Y, Z — речовини-продукти; a, b, \dots, y, z, \dots — стехіометричні коефіцієнти. Зміна ентропії в хемічній реакції визначається як різниця між сумарною ентропією всіх речовин-продуктів та сумарною ентропією всіх речовин-реагентів. Зокрема, зміна стандартної ентропії визначається за формулою

$$\Delta S^\circ = (\dots + yS^\circ_{(Y)} + zS^\circ_{(Z)}) - (aS^\circ_{(A)} + bS^\circ_{(B)} + \dots).$$

Значення абсолютних ентропій S° для різних речовин наводяться в довідкових таблицях. При окресленні поняття абсолютної ентропії виходять з того, що для чистого кристалу ентропія при нулі абсолютної температури дорівнює нулю. Подібно визначається зміна внутрішньої енергії:

$$\Delta G = (\dots + yG_Y + zG_Z) - (aG_A + bG_B + \dots).$$

Оскільки

$$G_A = G^\circ_{(A)} + RT \ln \alpha_A, \quad G_B = G^\circ_{(B)} + RT \ln \alpha_B, \quad \dots,$$

$$G_Y = G_{(Y)}^\circ + RT \ln \alpha_Y, \quad G_Z = G_{(Z)}^\circ + RT \ln \alpha_Z,$$

то

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K = \Delta G^\circ + 2,303RT \lg K,$$

де

$$\Delta G^\circ = (\dots + yG_{(Y)}^\circ + zG_{(Z)}^\circ) - (aG_{(A)}^\circ + bG_{(B)}^\circ + \dots), \quad (9.9)$$

$$K = \frac{\dots a_Y^y a_Z^z}{a_A^a a_B^b \dots},$$

$G_{(R)}^\circ$ позначає стандартну енергію Гіббса творення речовини R.

В стані рівноважності реакції справджується рівність $\Delta G = 0$, а отже

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K.$$

Звідси можна знайти так звану *константу рівноваги реакції*

$$k_r = K = \frac{\dots a_Y^y a_Z^z}{a_A^a a_B^b \dots} = e^{-\Delta G^\circ / (RT)}.$$

Як бачимо, константа рівноваги визначається загальною стехіометрією реакції, а не конкретним механізмом її перебігу. Коли величина K є меншою за константу рівноваги k_r , реакція перебігає самовільно у прямому напрямі. Якщо ж K більше за k_r , то самовільно перебігає зворотна реакція. В стані рівноваги $K = k_r$.

Оскільки стандартна зміна енергії Гіббса (див. (9.9)) не залежить від тиску (вона визначена при конкретному, стандартному парціальному тиску $p^\circ = 1 \text{ атм} = 101325 \text{ Па}$), то й константа рівноваги також від тиску не залежить. Натомість, стандартна зміна енергії Гіббса, а разом з нею і константа рівноваги, залежать від температури (в наведених викладках вважалося, що $T = 298 \text{ К}$, хоча замість ΔG_{298}° й писалося просто ΔG°).

Поняття активності, зміни енергії Гіббса, константи рівноваги можна поширити на тверді та рідкі речовини, а також на складники розчинів, якщо означити активність кожної речовини як відношення концентрації цієї речовини до її концентрації в умовному стандартному стані, для якого табульовано термодинамічні дані, табл. 9.1.

Якщо в реакції бере участь чиста рідка чи чиста тверда речовина, то умовно вважається, що її кількість нескінченно велика; це означає, що фактична кількість речовини не впливає на рівновагу поти, поки речовина наявна хоч би якій малій кількості (формально значення активностей чистої рідкої чи чистої твердої речовини прирівнюються до одиниці). Подібно, розчинник в розбавленому розчині, також можна вважати умовно невичерпним джерелом речовини; отже активність розчинника дорівнює одиниці, а тому вона не фігурує як така в константі рівноваги.

Таблиця 9.1 Стандартні стани та визначення активностей речовин

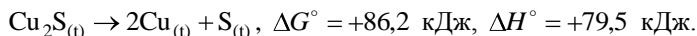
Речовина		Ознаки стандартного стану	Означення активності
Газ (окремо або в суміші)		Парціальний тиск $p_i^\circ = 1 \text{ атм} = 101325 \text{ Па}$	$a_i = \frac{p_i}{p_i^\circ}$
Чиста рідина або тверда речовина		Чиста рідина або тверда речовина (ніби в необмеженій кількості, допоки вона взагалі не вичерпається)	$a_i = 1$
Розчин	Розчинник	Чистий розчинник	Вважається, що $a_i \approx 1$
	Розчинена речовина	1 М розчин (за розчиною речовиною)	Чисельно дорівнює мольній концентрації розчиненої речовини: $a_i = c_i $

Газова стала дорівнює $8,3143 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль})$, а отже добуток RT при 298 К (25°C) становить $2479,0 \text{ Дж}/\text{моль}$ ($2,4790 \text{ кДж}/\text{моль}$).

Енергія Гіббса характеризує схильність системи до самовільної зміни свого стану. Цією схильністю, зрозуміло, можна скористатися для виконання корисної роботи. Вірним є твердження: максимальна корисна робота, яка може бути виконана у режимі самовільного процесу, що відбувається за сталої тиску та температури, дорівнює зміні енергії Гіббса в цьому процесі.

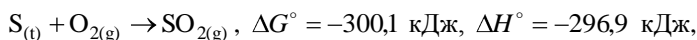
Натомість, для несамовільного процесу зміна енергії Гіббса є мірою мінімальної кількості роботи, яку необхідно виконати, щоб спонукати процес. В дійсності ж доводиться завжди перевищувати цей теоретичний мінімум, долаючи неідеальності.

Поняття енергії Гіббса є засобом розкриття принципів спонукання бажаних чи корисних в певному сенсі несамовільних процесів, або ж несамовільних процесів, що відбуваються в надзвичайно досконалій природі. Візьмімо, наприклад, реакцію вилучення міді, яка в першому наближенні моделює взагалі процес добування металу з його руди:



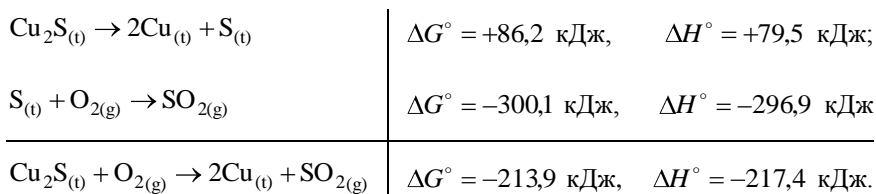
Ця реакція — ендотермічна і не схильна до вільного перебігу за будь-якого каталітичного впливу. Отже, щоб добути з Cu_2S металічну мідь, доведеться виконати над хемічною системою роботу.

Поєднаймо вказану реакцію з реакцією



яка є екзотермічною і перебігає самовільно. Для цього проведемо формальне алгебричне додавання реакцій:

516 9 Безпосереднє перетворення хемічної форми енергії в електричну



Наслідком цієї операції стає самовільна реакція, яка веде до бажаного ефекту. Об'єднання двох (а часто й більше) реакцій дає можливість викликати бажаний хемічний процес, який за звичайних умов ніколи відбутися не може. Багато реакцій, які підтримують життя, власне тому й перебігають в організмі, що поєднуються з іншими такими процесами, що перебігають самовільно і з виділенням енергії.

Отже енергію Гіббса хемічної системи за сталих тиску і температури можна перетворити у будь-яку роботу (не йдеться лише про роботу об'єму), наприклад, — в електричну. Величина цієї роботи в ідеальному випадку дорівнює зміні енергії Гіббса ΔG . Якщо зняти обмеження щодо температури (сталим залишити тільки тиск), то від системи можна було б взяти енергію в тепловій формі. Кількість цієї енергії вимірюється зміною ентальпії ΔH . Відношення ΔG до ΔH часто тлумачать як коефіцієнт корисної дії (ККД) хемічної системи:

$$\eta_G = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{\Delta H - T\Delta S}{\Delta H} = 1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H}.$$

В табл. 9.2 наведено до прикладу термодинамічні параметри та ККД хемічної системи, в якій за стандартного тиску $p = p^\circ = 1$ атм відбувається реакція між газоподібними воднем та киснем з утворенням водяної пари і безпосереднім виконанням електричної роботи (про механізм дії системи електрохемічного перетворення енергії йтиметься згодом). Ефективність електрохемічної системи порівнюється з ефективністю теплової машини Карно, ККД якої за температури довіклля $T_d = 298 \text{ К}$ визначається за формулою

$$\eta_K = 1 - \frac{T_d}{T}.$$

Таблиця 9.2 Порівняння ефективності ідеальних воднево-кисневої хемічної системи та теплового двигуна Карно

$T, \text{ К}$	$\Delta H,$ кДж/моль	$\Delta G,$ кДж/моль	$\eta_G = \frac{\Delta G}{\Delta H}$	$\eta_K = 1 - \frac{T_d}{T}$
298	241,8	228,6	0,94	0
400	242,8	223,9	0,92	0,26
500	243,8	223,3	0,90	0,40
1000	247,7	193,7	0,78	0,70
2000	252,1	135,2	0,54	0,85

Тож електрохімічне перетворення енергії суттєво ефективніше за низьких робочих температур. Потрібно, однак, підкреслити, що поняття ККД електрохімічної системи є доволі суперечливим в змістовному відношенні.

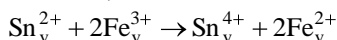
В поняття коефіцієнта корисної дії загально вкладають зміст відношення отриманого „корисного ефекту” до „прикладених зусиль чи витрачених ресурсів”. Очевидно, що в тепловому двигуні за ресурс править теплота, а за корисний ефект — механічна робота (наприклад, робота об'єму). Натомість, в електрохімічній системі поняття ресурсу не є такої самій мірі прозорим і незаперечним. Ресурсом можна вважати не ентальпію, а власне енергію Гіббса. В такому разі нічого дивного не буде в тому, що ККД ідеальної електрохімічної системи становитиме 100 відсотків ($\eta_G = 1$).

9.2 Електрохімічні перетворювачі енергії

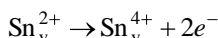
Одні атоми чи йони в суттєво більшій мірі схильні залучати до себе електрони (виявляючи більшу зрідненість з електроном), ніж інші. Завдяки цьому існують реакції, в яких електрони переносяться від однієї речовини до іншої. Такі реакції називають *окиснювально-відновлювальними*. В них можна вирізнити процеси окиснення та відновлення. *Окиснення* — це процес відщеплення електронів і утворення більш негативних йонів. Натомість *відновлення* — це процес набуття електронів, коли з нейтральної речовини утворюється негативний йон або позитивний йон з'єднується з електронами і стає менш негативним або й нейтралізується.

Процес окиснення (відщеплення електронів) та процес відновлення (приєднання електронів), які відбуваються тільки одночасно, можна, проте, рознести в просторі, і електрони скерувати через проміжний провідник, організовуючи таким чином електричний струм поза хімічною системою. Тож виникне можливість електрохімічного перетворення енергії, оскільки струм (впорядкований рух електронів) здатен ефективно виконувати роботу над оточенням.

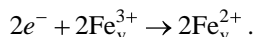
Візьмімо для прикладу реакцію окиснення йона Sn^{2+} йоном Fe^{3+} (який при цьому, звісно, відновлюється):



(v позначає водне середовище). Цю реакцію (як і кожен іншу окиснювально-відновлювальну) можна розглядати як сукупність двох так званих *половинних реакцій*: 1) *половинної реакції окиснення*, вивільнення електронів



та 2) *половинної реакції відновлення*, приєднання електронів



Кількість електронів, що вивільняється в половинній реакції окиснення, обов'язково дорівнює кількості електронів, що приєднується в половинній реакції відновлення.

Коли електричний заряд q самовільно рухається між двома областями з різницею потенціалів \mathcal{E} , він по дорозі вимушено виконує над оточенням роботу $W_z = q\mathcal{E}$ (якщо $[q] = \text{Кл}$ і $[\mathcal{E}] = \text{В}$, то $[W_z] = [q][\mathcal{E}] = \text{Кл} \cdot \text{В} = \text{Дж}$). Тому, відповідно до (9.8), в хемічній системі відбувається зміна енергії Гіббса

$$\Delta G = W_z = q\mathcal{E}.$$

Електрон, що несе негативний заряд, рухається самовільно від області з низьким потенціалом до області з високим потенціалом, викликаючи при тім зміну енергії Гіббса

$$\Delta G = W_z = e\mathcal{E}.$$

(тут e — заряд електрона). Натомість, моль електронів викличе зміну енергії Гіббса

$$\Delta G = Ne\mathcal{E} = -\mathcal{F}\mathcal{E},$$

де N — число Авогадро,

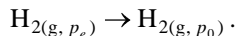
$$\mathcal{F} = |Ne| = 96487 \text{ Кл}$$

— електричний заряд одного моля електронів (число Фарадея). І нарешті, якщо на моль реакції припадає n електронів, то

$$\Delta G = nNe\mathcal{E} = -n\mathcal{F}\mathcal{E}.$$

Зокрема, в реакції окиснення йона Sn^{2+} йонами Fe^{3+} $n = 2$.

Нехай в балоні міститься достатньо багато газоподібного водню під тиском $p_e = e^3 = 20,0855 \text{ атм}$ ($e = 2,718282$ — число). Якщо дати можливість газу вільно розширяться у доквіллія, де панує тиск $p_0 = p^\circ = 1 \text{ атм}$, то газ, звісно, виконає певну роботу, але знайти конкретний об'єкт, над яким виконано цю роботу не вдасться: робота, виконана над всім доквіллям разом, — це надаремне розвіяна енергія. Умовно вільне розширення можна записати як хемічний процес



До балона можна під'єднати робочий циліндр, або на шляху потоку газу встановити лопатеву систему. В обидвох цих випадках будуть виконані конкретні кількості механічної роботи. Найбільшу ж роботу, яку можна отримати від одного моля газу, що знаходиться під тиском p_e , визначає можлива зміна енергії Гіббса

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{p_0}{p_e},$$

себто

$$\Delta G = 0 - 2,4790 \ln e^3 = -2,4790 \cdot 3 = -7,437 \text{ кДж/моль}.$$

Звернімося тепер до уявного пристрою, схема якого наведена на рис. 9.3: в чисту воду, що знаходиться в двох розділених пористою перегородкою просторах, занурено два платинових електроди; в лівому просторі підтримується тиск водню $p_e = e^3$ атм, а в правому — тиск водню $p_0 = 1$ атм; пориста перегородка перепускає йони, але утримує незмінною різницю тисків в лівому та правому просторах (концентрація йонів водню H^+ в чистій воді становить 10^{-7} моль/дм³; такою самою, звісно, є концентрація гідроксид-йонів OH^-). В пристрої відбувається власне реакція $H_{2(g, p_e)} \rightarrow H_{2(g, p_0)}$, але — у дві стадії:

Лівий простір	$H_{2(g, p_e)} \rightarrow 2H^+ + 2e^-$
Правий простір	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_{2(g, p_0)}$
Пристрій загалом	$H_{2(g, p_e)} \rightarrow H_{2(g, p_0)}$

В лівому просторі водень, що перебуває під тиском $p_e = e^2$ атм, розщеплюється на протони H^+ та електрони e^- ; в правому ж просторі з протонів та електронів знову продукується (відновлюється) водень за тиску $p_0 = 1$ атм. Тиски p_e та p_0 в просторах підтримуються перепускними клапанами. Електрони, що збираються на лівому електроді пересилаються провідником на правий електрод. Гідроксидні йони (OH^-) мають можливість повільно дифундувати через пористу перегородку з правого простору в лівий, підтримуючи тим самим загальну електричну нейтральність водного середовища (при $[H^+] > 1 \cdot 10^{-7}$ і відповідно $[OH^-] < 1 \cdot 10^{-7}$ моль/дм³ середовище кисле, а при $[H^+] < 1 \cdot 10^{-7}$ і відповідно $[OH^-] > 1 \cdot 10^{-7}$ моль/дм³ воно лужне).

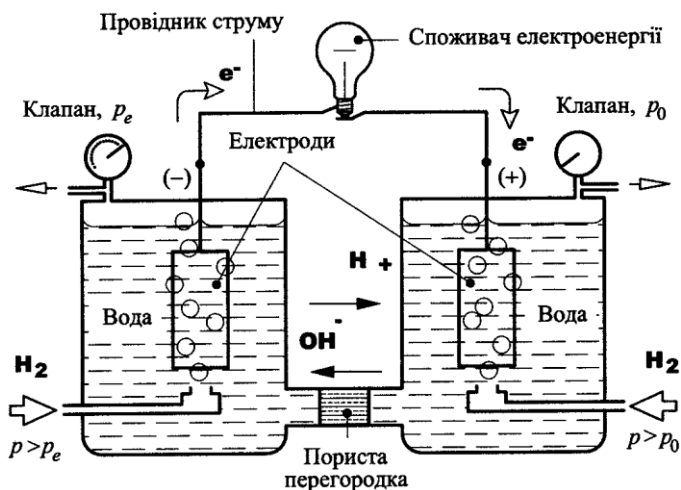


Рисунок 9.3 Схема пристрою для перетворення різниці тисків газу в різницю електричних потенціалів.

Утворюваний „електронний тиск” вимірюється різницею потенціалів двох електродів, так званою електрорушійною силою (ЕРС). Отже можна казати, що різниця тисків водню $\Delta p = p_e - p_0$ в пристрої трансформувалась в різницю потенціалів \mathcal{E} . Щоб призупинити рух електронів достатньо прикласти до електродів електричну напругу, що за величиною дорівнює ЕРС пристрою, але має протилежний знак. А можна „електронний тиск” використати для продукування корисної роботи.

Електроди поділяють на катод та анод. Електрод відносять до того чи іншого з цих двох різновидів залежно від того, чи стікають з нього назовні, в хемічну систему, електрони, чи, навпаки, вони надходять до нього з хемічної системи. В описаному умовному пристрої (див. рис. 9.3) на одному з електродів йони H^+ , набуваючи електрони, відновлюються до молекул H_2 . В даному разі електрони стікають в хемічну частину системи (в середовище H_2) власне з цього електрода, і його через це називають катодом (καθόδος, „ката” грецькою означає „рух униз, геть”; згадаймо слово „катапульта”). На іншому електроді молекула H_2 окиснюється до йона H^+ , втрачаючи електрони і віддаючи їх електроду, який називають анодом (άνοδος, „ана” грецькою означає „шлях угору, назад”). Який процес на якому електроді перебігає, закарбовує мнемонічне правило: слова „анод” та „окиснення” починаються з голосної, а слова „катод” та „відновлення” — з приголосної.

На противагу пристрою з різними тисками газу в робочих просторах, можна побудувати аналогічний пристрій, але з різними концентраціями речовини в рідких середовищах, в які занурюються електроди, рис. 9.4. В даному разі застосовуються мідні електроди та водні розчини сульфату міді ($CuSO_4$) з концентраціями $C_0 = e^{-3} M$ (e^{-3} моль/дм³) та $C_1 = 1 M > C_0$. Перегородка не стримує повільний потік йонів, але не дає розчинам змішуватися.

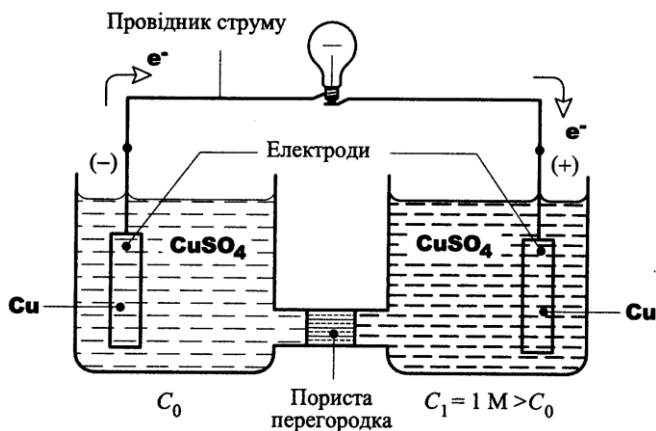
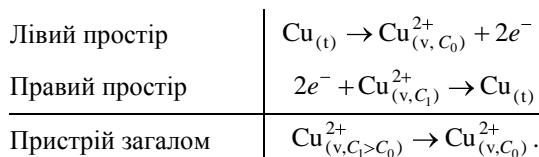


Рисунок 9.4 Схема пристрою для перетворення різниці концентрацій розчинів в різницю електричних потенціалів.

В пристрої перебігають реакції



Електрони, що утворюються в лівому просторі, зовнішнім електричним колом проникають в правий простір, де вступають в реакцію з йонами міді.

Зміну енергії Гіббса можна обчислити за формулою

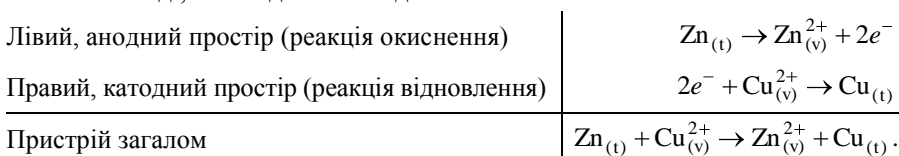
$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{C_0}{C_1}$$

Отже при $C_0 = e^{-3}$ М матимемо такий самий вислід, як і в разі пристрою з різними тисками газу ($p_0/p_e = e^2$):

$$\Delta G = 0 - 2,4790 \ln e^3 = -2,4790 \cdot 3 = -7,437 \text{ кДж/моль.}$$

З плином реакції концентрації розчинів поволі вирівнюються і зміна енергії Гіббса відповідно зменшується. Коли концентрації йонів Cu^{2+} в робочих просторах стають однаковими, струм в електричному колі припиняється (пристрій „сідає”).

Для того, щоб електрохімічний пристрій продукував електричну енергію й виконував роботу, не обов'язково організовувати дві обернені одна до одної реакції, а достатньо наявності двох речовин не з цілком протилежною, а просто з різною схильністю губити чи набувати електрони. За приклад в цьому відношенні править електрохімічний (гальванічний) елемент Данієля з цинковим анодом та мідним катодом (рис. 9.5). Йони міді в розчині мають більшу зрідненість з електронами, аніж йони цинку. Цинк самовільно окиснюється на аноді й анод потроху розчиняється, йони ж міді відновлюються до металічної міді, яка осідає на катоді:



Електрони прямують від аноду до катоду зовнішнім колом. Аніони ж SO_4^{2-} мігрують в напрямі від катоду до аноду через, наприклад, пористу перегородку (рис. 9.5, а). Якщо концентрація сульфату цинку ZnSO_4 та сульфату міді CuSO_4 становить, наприклад, 1 М, то елемент створює ЕРС $\mathcal{E}^\circ = 1,10$ В.

Ні мідний стрижень, ні сульфату цинку ZnSO_4 не є обов'язковими складовими електрохімічного елемента. Металічна мідь осідає на електроді, виготовленому з будь-якого іншого хорошого провідника, а в анодному просторі можна послуговатися будь-якою іншою провідною сіллю, що не взаємодіє з цинковим анодом (наприклад, хлоридом натрію).

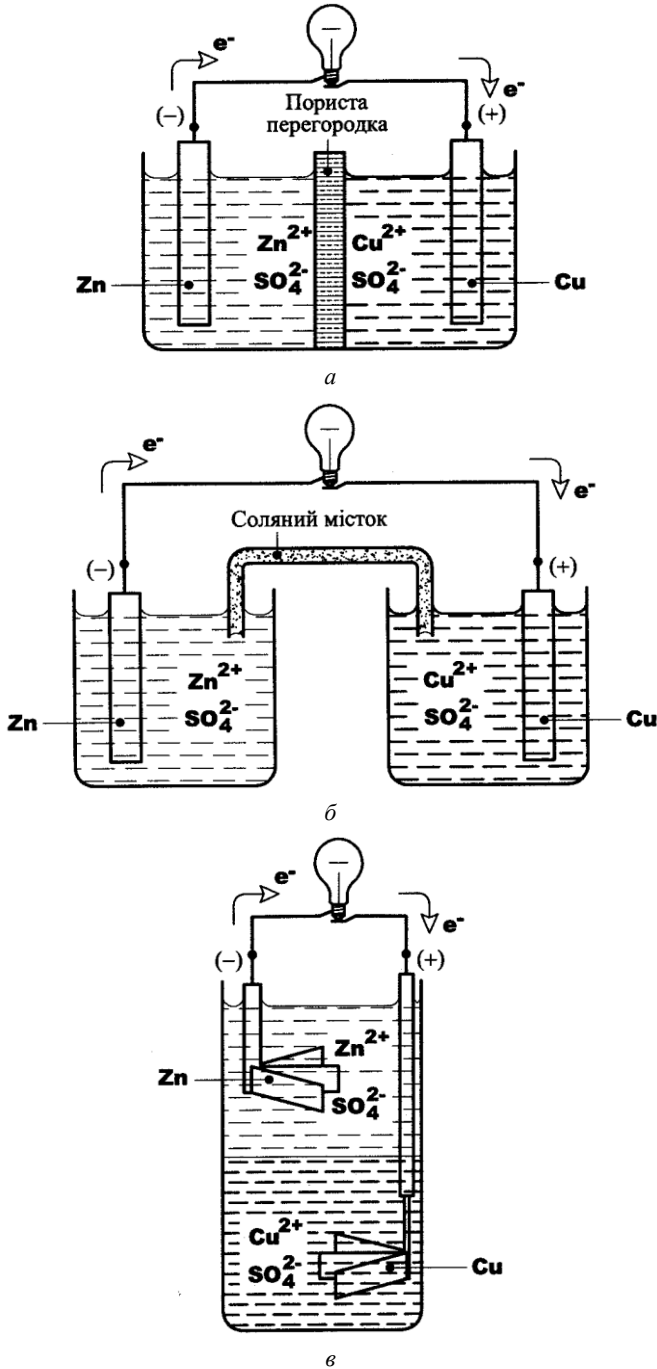


Рисунок 9.5 Три принципові схеми цинко-мідного електрохімічного елемента.

Пориста перегородка спричиняє суттєвий опір міграції йонів, а отже вона створює великий внутрішній електричний опір. Значно менший опір чинить так званий соляний місток (рис. 9.5, б) — скляна трубка, заповнена електролітом (наприклад, водним розчином KNO_3 чи NaNO_3), що утримується скловатою чи гелем. Окиснення Zn призводить до виникнення додаткових йонів Zn^{2+} в анодному просторі, і якщо не вжити заходів щодо нейтралізації їх позитивного заряду, то згодом окиснення призупиниться. Подібно, відновлення Cu^{2+} спричиняє виникнення надлишкового від'ємного заряду в розчині катодного простору. Якраз соляний місток забезпечує бажану електронейтральність робочих просторів, завдяки міграції катіонів K^+ чи Na^+ у напрямі катодного простору та аніонів NO_3^- — в напрямі анодного простору. Доти, поки йони не матимуть змоги мігрувати з одного електродного простору в другий, в зовнішньому колі не з'явиться електричний струм.

В електрохімічному елементі, схема якого наведена на рис. 9.5, в, не передбачено ні пористої перегородки, ні соляного містка. Розбавлений водний розчин сульфату цинку тут налито безпосередньо над водним розчином сульфату міді, що має більшу густину; незмішуваність розчинів в даному разі забезпечується гравітаційним чинником. Внутрішній опір в елементі майже відсутній.

Електрохімічний елемент Данієля є оборотним. Якщо його підключити до електричної схеми з навантаженням, струм потече від цинкового електроду до мідного; цинк аноду розчинятиметься і концентрація сульфату цинку (ZnSO_4) в анодному розчині зростатиме, а мідь з катодного розчину сульфату міді (CuSO_4) відкладатиметься на мідному електроді і концентрація CuSO_4 в катодному розчині зменшуватиметься. Якщо ж через елемент пропустити струм від стороннього джерела електричної енергії, то на цинковому електроді відкладатиметься цинк і концентрація ZnSO_4 зменшуватиметься, а мідний електрод розчинятиметься і концентрація CuSO_4 зростатиме. Теоретично, якщо в зворотному процесі пропустити таку саму кількість струму, яку було отримано в прямому процесі, то електроди і розчини мали б повернутися у первісні стани.

Так само, як повну реакцію, що перебігає в електрохімічному елементі, можна подати у вигляді алгебричної суми половинних реакцій окиснення і відновлення, так і ЕРС \mathcal{E} електрохімічного елемента можна подати як суму двох електродних потенціалів:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_{\text{ок}} + \mathcal{E}_{\text{вд}};$$

один з них — окислювальний потенціал $\mathcal{E}_{\text{ок}}$ — відповідає половинній реакції окиснення, тобто процесу відщеплення електронів, а другий — відновлювальний потенціал $\mathcal{E}_{\text{вд}}$ — відповідає половинній реакції відновлення, тобто процесу приєднання електронів. Безпосереднє вимірювання кожного з цих потенціалів не можливе. Але, якщо одній з можливих половинних реакцій

умовно приписати якийсь стандартний електродний потенціал, то відносно нього можна буде знайти стандартний потенціал кожної іншої половинної реакції. За таку еталонну взято половинну реакцію відновлення йона водню H^+ до молекули H_2 : їй умовно приписано стандартний відновлювальний потенціал, що точно дорівнює нулю:



Для прикладу на рис. 9.6 наведено схему електрохімічного елемента, в якому відбувається окиснювально-відновлювальна реакція між Zn та H^+ :

Анодний простір (реакція окиснення)	$\text{Zn}_{(т)} \rightarrow \text{Zn}_{(в)}^{2+} + 2e^-$	$\mathcal{E}_{\text{ок}}^\circ = 0,76 \text{ В}$
Катодний простір (реакція відновлення)	$2e^- + 2\text{H}_{(в)}^+ \rightarrow \text{H}_{2(г)}$	$\mathcal{E}_{\text{vd}}^\circ = 0 \text{ В}$
Пристрій (реакція) загалом	$\text{Zn}_{(т)} + 2\text{H}_{(в)}^+ \rightarrow \text{Zn}_{(в)}^{2+} + \text{H}_{2(г)}$	$\mathcal{E}^\circ = 0,76 \text{ В.}$

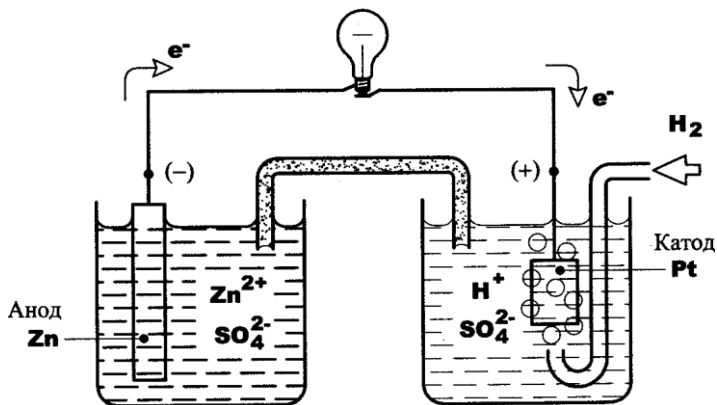
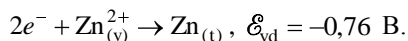


Рисунок 9.6 Схема гальванічного елемента з водневим електродом.

Реакція $\text{Zn}_{(т)} + \text{H}_{(в)}^+ \rightarrow \text{Zn}_{(в)}^{2+} + \text{H}_{2(г)}$ є поєднанням реакцій окиснення цинку Zn в анодному та відновлення H^+ в катодному просторі (за стандартних умов $[\text{H}^+] = 1 \text{ М}$, $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ атм}$). Така сама повна реакція відбуватиметься й тоді, коли смужку металевого цинку занурити в сірчану кислоту: метал розчинятиметься (так само, як цинковий анод в описаному елементі), а з рідинного середовища виділятимуться бульбашки водню (так само, як на катоді елемента). Але в даному разі неможливо отримати впорядкований рух електронів та виконати корисну електричну роботу. Це порівняння зайвий раз унаочнює, наскільки принципово змінюється ефект, коли процеси окиснення та відновлення рознести в просторі.

Електродний потенціал кожної половинної окислювальної реакції однако-
вий за величиною з електродним потенціалом оберненої половинної віднов-
лювальної реакції, але має протилежний знак. Наприклад:



Тому потенціали всіх можливих половинних реакцій табулюють як стандартні
відновлювальні потенціали (табл. 9.3, 9.4) і називаючи їх часто просто *елект-*
родними потенціалами. За електродними потенціалами, відповідними тому
чи іншому поєднанню окислювальної та відновлювальної реакції, можна ви-
значити стандартну ЕРС кожного електрохімічного елемента.

Таблиця 9.3 Стандартні відновлювальні потенціали
в кислому середовищі (298 К)

Половинна реакція чи електрод	\mathcal{E}° , В
$\text{Fe}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{Fe}^-$	2,87
$\text{Ag}^{2+} + e^- \rightarrow \text{Ag}^+$	1,99
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1,78
$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2e^- \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,69
$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3e^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,68
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,49
$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,46
$\text{Cl}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	1,36
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1,33
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1,23
$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,21
$\text{Br}_{(t)} + 2e^- \rightarrow 2\text{Br}^-$	1,09
$\text{AuCl}_4^- + 3e^- \rightarrow \text{Au} + 4\text{Cl}^-$	0,99
$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3e^- \rightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,96
$2\text{Hg}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Hg}_2^{2+}$	0,91
$\text{Ag}^+ + e^- \rightarrow \text{Ag}$	0,80
$\text{Hg}_2^{2+} + 2e^- \rightarrow 2\text{Hg}$	0,80
$\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	0,77

Таблиця 9.3 Стандартні відновлювальні потенціали в кислому середовищі (298 К) Закінчення

Половинна реакція чи електрод	\mathcal{E}° , В
$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	0,68
$\text{MnO}_4^- + e^- \rightarrow \text{Mn}^{2-}_4$	0,56
$\text{I}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{I}^-$	0,54
$\text{Cu}^+ + e^- \rightarrow \text{Cu}$	0,52
$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$	0,34
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	0,27
$\text{AgCl} + e^- \rightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$	0,22
$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	0,20
$\text{Cu}^{2+} + e^- \rightarrow \text{Cu}^+$	0,16
$2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$	0,00
$\text{Pb}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Pb}$	-0,13
$\text{Sn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Sn}$	-0,14
$\text{Ni}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ni}$	-0,23
$\text{PbSO}_4 + 2e^- \rightarrow \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$	-0,35
$\text{Cd}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cd}$	-0,40
$\text{Cr}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Cr}^{2+}$	-0,41
$\text{Fe}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Fe}$	-0,41
$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Zn}$	-0,76
$\text{Mn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Mn}$	-1,03
$\text{Al}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Al}$	-1,71
$\text{H}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{H}^-$	-2,23
$\text{Mg}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Mg}$	-2,37
$\text{La}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{La}$	-2,37
$\text{Na}^+ + e^- \rightarrow \text{Na}$	-2,71
$\text{Ca}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ca}$	-2,76
$\text{Ba}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ba}$	-2,90
$\text{K}^+ + e^- \rightarrow \text{K}$	-2,92
$\text{Li}^+ + e^- \rightarrow \text{Li}$	-3,05

Таблиця 9.4 Стандартні відновлювальні потенціали в основному середовищі (298 К)

Половинна реакція чи електрод	\mathcal{E}° , В
$\text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow 3\text{OH}^-$	0,87
$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	0,59
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- \rightarrow 4\text{OH}^-$	0,40
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+} + e^- \rightarrow \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	0,10
$\text{HgO} + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{Hg} + 2\text{OH}^-$	0,10
$\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{Mn}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^-$	-0,05
$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{HO}_2^- + \text{OH}^-$	-0,08
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+ + e^- \rightarrow \text{Cu} + 2\text{NH}_3$	-0,12
$\text{Ag}(\text{CN})_2^- + e^- \rightarrow \text{Ag} + 2\text{CN}^-$	-0,31
$\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-} + 2e^- \rightarrow \text{Hg} + 4\text{CN}^-$	-0,37
$\text{S} + 2e^- \rightarrow \text{S}^{2-}$	-0,51
$\text{Pb}(\text{OH})_3^- + 2e^- \rightarrow \text{Pb} + 3\text{OH}^-$	-0,54
$\text{Fe}(\text{OH})_3 + e^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	-0,56
$\text{Cd}(\text{OH})_2 + 2e^- \rightarrow \text{Cd} + 2\text{OH}^-$	-0,76
$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0,92
$\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Zn} + 4\text{NH}_3$	-1,03
$\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-} + 2e^- \rightarrow \text{Zn} + 4\text{OH}^-$	-1,22
$\text{Mn}(\text{OH})_2 + 2e^- \rightarrow \text{Mn} + 2\text{OH}^-$	-1,47
$\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2e^- \rightarrow \text{Mg} + 2\text{OH}^-$	-2,67
$\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2e^- \rightarrow \text{Ca} + 2\text{OH}^-$	-3,02

Обчислюючи на підставі електродних потенціалів половинних реакцій електрорушійну силу повної окиснювально-відновлювальної реакції, легко з'ясувати, чи зможе ця реакція перебігати самовільно: реакція відбуватиметься самовільно тільки тоді, коли електрорушійна сила виявиться додатною; в іншому разі реакцію доведеться вимушувати (прикладаючи електрорушійну силу від стороннього джерела електричної енергії), або ж доведеться змиритися з тим, що самовільно перебігатиме обернена окиснювально-відновлювальна реакція.

Беручи дані з табл. 9.3, реакції в елементі Данієля, наприклад, можна записати так:

Лівий простір (реакція окиснення)	$\text{Zn}_{(t)} \rightarrow \text{Zn}_{(v)}^{2+} + 2e^{-}$	$\mathcal{E}_{\text{ок}}^{\circ} = 0,76 \text{ В}$
Правий простір (реакція відновлення)	$2e^{-} + \text{Cu}_{(v)}^{2+} \rightarrow \text{Cu}_{(t)}$	$\mathcal{E}_{\text{vd}}^{\circ} = 0,34 \text{ В}$
Пристрій (реакція) загалом	$\text{Zn}_{(t)} + \text{Cu}_{(v)}^{2+} \rightarrow \text{Zn}_{(v)}^{2+} + \text{Cu}_{(t)}$	$\mathcal{E}^{\circ} = 1,10 \text{ В.}$

Замінімо в електрохемічному елементі, схема якого наведена на рис. 9.6, цинковий електрод на мідний, а розчин ZnSO_4 на розчин CuSO_4 . Виявиться, що електрони потечуть в протилежному напрямі, вліворуч, оскільки йони міді мають більшу зрідненість з електронами, аніж йони водню. Йони міді самовільно відновлюватимуться на лівому електроді, який через це правитиме за катод, а газоподібний водень окислюватиметься в правому просторі з утворенням йонів водню (катод правитиме за анод):

Лівий простір (реакція відновлення)	$2e^{-} + \text{Cu}_{(v)}^{2+} \rightarrow \text{Cu}_{(t)}$	$\mathcal{E}_{\text{vd}}^{\circ} = 0,34 \text{ В}$
Правий простір (реакція окиснення)	$\text{H}_{2(g)} \rightarrow 2\text{H}_{(v)}^{+} + 2e^{-}$	$\mathcal{E}_{\text{ок}}^{\circ} = 0 \text{ В}$
Пристрій (реакція) загалом	$\text{Cu}_{(v)}^{2+} + \text{H}_{2(g)} \rightarrow \text{Cu}_{(t)} + 2\text{H}_{(v)}^{+}$	$\mathcal{E}^{\circ} = 0,34 \text{ В.}$

Звернімо увагу на те, що сума двох розглянутих реакцій з участю водню дає реакцію елемента Данієля:

$\text{Zn}_{(t)} + 2\text{H}_{(v)}^{+} \rightarrow \text{Zn}_{(v)}^{2+} + \text{H}_{2(g)}$	$\mathcal{E}^{\circ} = 0,76 \text{ В}$
$\text{Cu}_{(v)}^{2+} + \text{H}_{2(g)} \rightarrow \text{Cu}_{(t)} + 2\text{H}_{(v)}^{+}$	$\mathcal{E}^{\circ} = 0,34 \text{ В}$
$\text{Zn}_{(t)} + \text{Cu}_{(v)}^{2+} \rightarrow \text{Zn}_{(v)}^{2+} + \text{Cu}_{(t)}$	$\mathcal{E}^{\circ} = 1,10 \text{ В.}$

Зазначмо, що ЕРС оборотного гальванічного елемента залежить від температури, але не від величини заряду. Зразковим можна вважати так званий нормальний гальванічний елемент Вестона, якому за сталої температури властиві сталість та відтворюваність ЕРС в межах 10^{-5} В. Нормальні елементи використовують у вимірвальній практиці як лабораторні еталони ЕРС. Позитивний електрод елемента Вестона виготовлено з ртуті, покритої шаром H_2SO_4 , негативний — з насиченої амальгами кадмію ($\text{Hg} + (10 \dots 15\%) \text{Cd}$), а за електроліт в ньому править насичений розчин CdSO_4 . Електрорушійна сила при температурі 20°C становить 1,018300 В, а залежність ЕРС \mathcal{E} (в В) від температури t (в $^{\circ}\text{C}$) апроксимує рівняння

$$\mathcal{E} = 1,018300 - 0,000038(t - 20) - 0,00000065(t - 20)^2.$$

Електроди можна виготовляти й з напівпровідникового матеріалу. Нехай у воду занурено напівпровідниковий та металевий електроди, рис. 9.7. Кванти світла ($h\nu$), що потрапляють на напівпровідник (НП), генерують вільні електрони (e^-). Електрон, полишаючи звичне місце, породжує дірку — носій позитивного заряду (h^+). Вільний електрон прямує зовнішнім колом на металевий електрод і на його поверхні зустрічає йон водню; тож спочатку утворюється водневий атом, а згодом молекула водню. Дірка ж мігрує до поверхні напівпровідникового електрода, зустрічається там з гідроксидом і, рекомбінуючи з ним, утворює атом, а згодом молекулу, кисню. Таким чином, є підстави писати:

Реакції на напівпровідниковому аноді	$\text{НП} + 2h\nu \rightarrow 2h^+ + 2e^- ,$ $\text{H}_2\text{O} + 2h^+ \rightarrow \frac{1}{2}\text{O}_{2(\text{g})} + 2\text{H}^+$
Реакція на металевому катоді	$2e^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_{2(\text{g})}$
Загальна реакція в осередку	$\text{H}_2\text{O} + 2h\nu \rightarrow \frac{1}{2}\text{O}_{2(\text{g})} + \text{H}_{2(\text{g})} .$

Наведена система рівнянь відбиває в собі хемічні перетворення в процесі *фотолізу води*, тобто в процесі розкладання води на водень та кисень за дії світла.

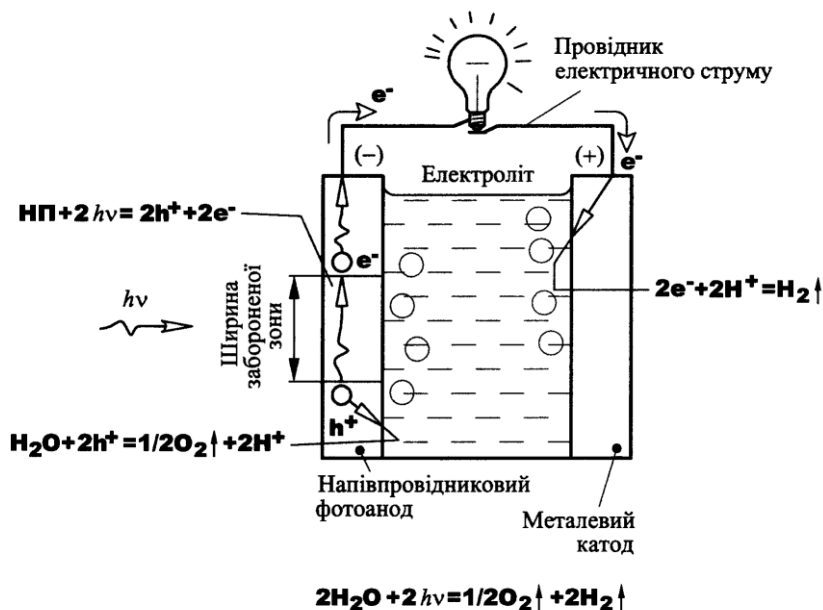


Рисунок 9.7 Схема, що відображає механізм фотолізу води.

Квант світла звільняє електрон з кристалічної ґратки. Електрон переходить на вищий енергетичний рівень (з валентної зони в зону провідності). Тобто електрон долає певний енергетичний бар'єр, якому ставлять у відповідність так звану ширину забороненої зони (див. рис. 9.7). Бар'єр чи ширина забороненої зони являє собою, по суті, енергію зв'язку електрона зі своїм атомом.

Теоретично електроліз води відбувається за напруги 1,23 В. Проте електроди під струмом поляризуються, їх потенціали зсуваються так, що для електролізу стає потрібною напруга принаймні 1,7 В. В промисловому електролізі на процесі суттєво позначаються ще й омичний опір так, що напруга, прикладена до електролітичної ванни, повинна становити 2,2...2,4 В.

Отже для розкладання однієї молекули води потрібна теоретично енергія 1,7 еВ. Звідси випливає, що ширина забороненої зони напівпровідникового електродного матеріалу повинна перевищувати цю величину, щоб вистачило енергії для електролізу. Звісно, якщо енергетичний бар'єр, який вдається електрону здолати за допомогою світлового кванта, недостатньо високий, то розділені носії заряду — електрон та дірка — можуть знову зустрітися й рекомбінувати, зводячи нанівець ефект фотолізу. З іншого боку, якщо ширина забороненої зони є надто великою (більшою за 3...3,5 еВ), то далеко не всі фотони світлового потоку через його енергетичну неоднорідність здатні будуть дати корисний ефект. Вважається, що ширина забороненої зони ідеального для фотолізу води напівпровідникового матеріалу повинна становити 2,15...2,3 еВ.

Ширина забороненої зони є енергетичною характеристикою матеріалу електроду. Проте, важливу роль відіграє також розташування меж цієї зони відносно окиснювально-відновлювальних потенціалів в електроліті. Напруга розкладання води визначається потенціалами виділення водню і кисню, і якщо вони вкладаються в ширину забороненої зони, то фотоліз води відбувається безперешкодно. В іншому разі необхідно вдаватися до особливих заходів. Для зміщення у потрібний бік потенціалу фотоелектроду доведеться використати стороннє джерело електроенергії. Або ж металевий електрод можна замінити на напівпровідниковий фотокатод з дірковою провідністю; проте технології створення електродів з бажаними властивостями поки що не існує. Нарешті, фотолітичний осередок можна розділити мембраною на анодний та катодний простори (рис. 9.8); тоді біля фотоаноду, на якому розриваються йони гідроксилу OH^- , розчин буде лужним, а поблизу фотокатоду, де потрібні йони водню H^+ , — кислим. Значення показника рН в двох електролітах можуть відрізнятися на 13...14, і між електродами виникне додаткова, концентраційна різниця потенціалів. Разом з основним потенціалом фотоаноду концентраційна різниця потенціалів дає можливість створити електричну напругу, необхідну й достатню для розкладання води.

Найвизнанішим матеріалом для виготовлення фотоелектроду є двооксид титану TiO_2 , який часто використовується у формі кераміки. Він досить тривкий у водних розчинах лугів і кислот, у нього прийнятна ширина забороненої зони — біля 3 еВ.

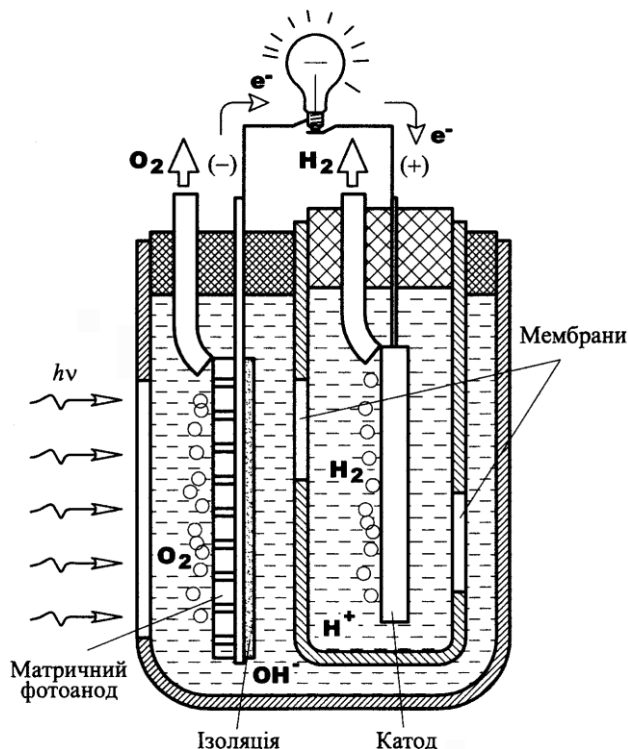
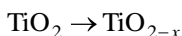


Рисунок 9.8 Схема фотолізного осередка.

Але сам по собі двооксид титану TiO_2 має великий електричний опір, він є діелектриком. Двооксиду титану TiO_2 (кераміці-діелектрику) можна надати властивостей напівпровідника або частковим відновленням відповідно до формули



(x — частка усунутого кисню), або легуванням, або відновленням і легуванням одночасно. Зокрема, прийнятні властивості виявляють оксиди від $\text{TiO}_{1,980}$ до $\text{TiO}_{1,995}$ з вельми малим відхиленням від стехіометричності. Двооксид титану найчутливіший до світла з довжиною хвилі близько 0,4 мкм. Натомість, найбільша частина сонячного випромінювання припадає на хвилі довжиною 0,8 мкм. Легування (наприклад атомами рутенію чи хрому) якраз і дозволяє скоректувати у бажаному напрямі спектральні характеристики фотоелектродного матеріалу.

Зазначмо, що в перетворювачах сонячної енергії в електричну й для фотолізу води часто використовують монокристалічні матеріали (скажімо, кристали кремнію). Однак надто складна технологія вирощування монокристалів робить ці матеріали непринятно дорогими.

9.3 Формули Нернста та Гіббса — Гельмгольца

З викладеного раніше відомо (див. 9.1), що між енергією Гіббса та концентраціями речовин існує співвідношення

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K = \Delta G^\circ + 2,303RT \lg K, \quad K = \frac{\dots a_Y^y a_Z^z}{a_A^a a_B^b \dots}. \quad (9.10)$$

З іншого боку (див. 9.2),

$$\Delta G = -n\mathcal{F}\mathcal{E}. \quad (9.11)$$

Тож на підставі (9.10) та (9.11) матимемо:

$$\mathcal{E} = \frac{\Delta G}{-n\mathcal{F}} = \mathcal{E}^\circ - \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln K, \quad \mathcal{E}^\circ = \frac{\Delta G^\circ}{-n\mathcal{F}} \quad (9.12)$$

(\mathcal{E}° — стандартний потенціал).

► **Приклад 3** Необхідно визначити ЕРС електрохемічних елементів, схеми яких наведено на рис. 9.3 та 9.4.

— В даному разі в обидвох елементах

$$\Delta G^\circ = -n\mathcal{F}\mathcal{E}^\circ = -7,347 \text{ кДж/моль.}$$

Отже і за рахунок різниці тисків, і за рахунок різниці концентрацій речовин (в даному разі $\ln p_0/p_e = \ln C_0/C_1 = 3$) виникає однакова різниця електричних потенціалів

$$\mathcal{E}^\circ = \frac{\Delta G^\circ}{-n\mathcal{F}} = \frac{-7,347}{-2 \cdot 96,5} = 0,038 \text{ В.}$$

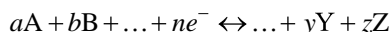
Загальніше (на прикладі, елемента з різними концентраціями речовин) для температури $T = 298 \text{ К}$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{C_0}{C_1} = 0 - 2,4790 \ln \frac{C_0}{C_1},$$

$$\mathcal{E} = 0 - \frac{2,4790}{2 \cdot 96,5} \ln \frac{C_0}{C_1} = -0,0128 \ln \frac{C_0}{C_1}. \quad \blacktriangleleft$$

Співвідношення (9.12) називається *рівняння (Вальтера) Нернста*.

Для половинної реакції окиснення



рівняння Нернста має вигляд

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^\circ - \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \frac{\dots a_Y^y a_Z^z}{a_A^a a_B^b \dots}.$$

Якщо в процесі вимірювань підтримувати незмінними всі активності, окрім активності речовини Y , то має справджуватися рівність

$$\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \ln a_Y} = -y \frac{RT}{n\mathcal{F}}.$$

Подібно, в іншій серії вимірювань можна перевірити справджуваність, наприклад, рівності

$$\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \ln a_A} = a \frac{RT}{n\mathcal{F}}.$$

Якщо наведеного типу рівності дотримуються для всіх речовин, активність яких можна змінювати, то кажуть, що поведінка окиснювально-відновлювальної пари чи електрода є нернстовою або оборотною. Зазначмо, що жодна окиснювально-відновлювальна пара не підпорядковується рівнянню Нернста за будь-яких умов, а є й такі, що не підпорядковані йому за жодних завбачуваних умов.

Згадаймо найголовніше...

Кожен процес, що відбувається самовільно, може бути використаний для виконання роботи. Ця потенційна можливість не буде реалізована тільки тоді, коли об'єктом прикладання роботи виявиться все довкілля разом. В такому разі кажуть, що енергію розвіяно. Для виконання роботи необхідний цілком певний пристрій. Вірним є й обернене твердження: за певних умов самовільно може перебігати тільки той процес, який за допомогою відповідного пристрою здатен продукувати роботу.

Наприклад, вода перетікатиме між двома сполученими резервуарами тільки в тому разі, якщо один з них опустити нижче. Вона тектиме тільки вниз, і повинна текти тільки так, бо тільки тоді буде виконана робота.

При вивченні самовільних хемічних перетворень цікавий не тільки сам факт можливості безпосереднього (омінаючи теплові ефекти) виконання над оточенням роботи. Важливо передбачити ще й, яку максимальну частину внутрішньої енергії, що вивільняється при хемічних перетвореннях, потенційно можливо перетворити на роботу.

Відповідно до першого закону термодинаміки зміна внутрішньої енергії системи (ΔU), робота (W), тепло, яким система обмінюється з довкіллям (Q), пов'язані співвідношенням

$$\Delta U = Q + W. \quad (9.13)$$

Якщо внутрішня енергія, наприклад, зменшується ($\Delta U < 0$), то система або виконує роботу над довкіллям, або пересилає довкіллю теплоту, або робить те і те одночасно, або переймає теплоту від довкілля, але виконує над ним роботу (і навпаки). В законі нічого не говориться про те, якими чинниками зумовлене те чи інше співвідношення між складовими ΔU , W , Q .

Якщо помістити циліндр з ідеальним газом в термостат (скажімо, в посудину з водою, де ретельно підтримується стала температура, менша за температуру газу), то, перш ніж температури в циліндрі і термостаті вирівняються,

газ виконає роботу проти сил опору, прикладених ззовні до поршня. Відповідно до (9.13), робота може бути виконана або за рахунок зменшення внутрішньої енергії газу, або за рахунок теплоти, відібраної від термостата, або ж за рахунок зміни двох цих чинників разом. Внутрішня енергія ідеального газу в ізотермічному процесі не змінюється $\Delta U = 0$, а отже

$$W = W_m = -Q$$

(W_m позначає максимальну можливу роботу, досягну у разі зникаюче повільного розширення газу; при швидкому розширенні газ сам охолоджується). Газ розширятиметься доти, поки тиск в циліндрі не зрівняється з тиском в термостаті. Це означає, що ця проста теплова машина, якщо вона працює оборотно, може повністю перетворити в роботу одну-єдину порцію термічної енергії (енергії в термічній формі).

Цікаво, чи доречно вимагати, щоб кількість теплоти (енергії в термічній формі) завжди дорівнювала нулю ($Q=0$)? Це ж бо означало б, що вислідом хемічних перетворень була б лише робота. Оскільки існує потенційна можливість перетворення внутрішньої енергії речовин в хемічну та термічну форми, то важливо знати, чи буде в ході хемічних перетворень енергія в тепловій (термічній) формі черпатися з довкілля, чи, навпаки, вона надсилатиметься у довкілля. Все це можна з'ясувати залучаючи до аналізу додатково другий закон термодинаміки.

В теплових двигунах максимальна можлива робота W_m визначається як частка

$$\eta = (T - T_d) / T$$

від теплоти Q , що підводиться до робочого тіла від джерела теплоти (гарячого тіла) з температурою T :

$$W_m = -\frac{T - T_d}{T} Q \quad (9.14)$$

(T_d — температура в довкіллі, або температура якого-небудь іншого холодного тіла). Величина $\eta < 1$ править за коефіцієнт перетворення теплової форми енергії в роботу. Але називають її коефіцієнтом корисної дії.

Безпосередньо в процесі хемічної реакції робота виконується за рахунок, перш за все, зменшення хемічної енергії речовин, а не пересилання теплоти. Припустімо, що підчас реакції температура підтримується сталою. Процес навіть ідеального регулювання, проте, потребує зворотного зв'язку, а це означає, що температура повинна таки відхилятися в той чи інший бік від регульованого значення на деяку зникаюче малу величину dT . На підставі (9.14) знайдемо, що мала кількість тепла Q , що пересилається від тіла з температурою $T + dT$ до тіла з температурою T , зумовлює можливість виконання малої кількості максимальної роботи

$$dW_m = -\frac{dT}{T} Q.$$

Звідси

$$Q = -T \frac{dW_m}{dT}.$$

За такої умови

$$\Delta U = W_m + Q = W_m - T \frac{dW_m}{dT} = -T^2 \frac{d}{dT} \left(\frac{W_m}{T} \right). \quad (9.15)$$

Співвідношення (9.15) прийнято називати *рівнянням Гіббса — Гельмгольца*. Воно об'єднує в собі перший та другий закони термодинаміки та засвідчує, що максимальна робота, навіть при оборотному проведенні хемічної реакції, не дорівнює вивільнюваній внутрішній енергії ΔU , оскільки величина dW_m/dT , яку називають температурним коефіцієнтом, в загальному випадку не дорівнює нулю. Лише в окремих ситуаціях

$$\frac{dW_m}{dT} = 0,$$

і вивільнювана в оборотному процесі внутрішня енергія повністю перетворюється на роботу:

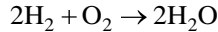
$$W_m = \Delta U.$$

До прикладу в табл. 9.5 наведено дані, які засвідчують помітний вплив температури на електрорушійну силу \mathcal{E} та коефіцієнт корисної дії η_G (за означенням $\eta_G = \Delta G/\Delta H = 1 - T\Delta S/\Delta H$, див. 9.1) в окремих хемічних перетвореннях з однаковою валентністю $n = 4$. Перша реакція вирізняється тим, що кількість молів газів в реакційному просторі є однаковою на початку та вкінці реакції, а отже за сталої температури ентропія не змінюється, а тому ККД реакції при $T = 298 \text{ K}$ дорівнює одиниці. Внаслідок другої реакції кількість молів газів зростає, зростає й ентропія, а ККД є більшим за одиницю. Натомість в третій та четвертій реакціях простежується цілком протилежний ефект.

Таблиця 9.5 Значення електрорушійних сил та максимальних коефіцієнтів корисної дії в деяких хемічних реакціях за різних температур

Реакція	$T = 298 \text{ K}$		600		900		1200	
	\mathcal{E} , В	η_G	\mathcal{E} , В	η_G	\mathcal{E} , В	η_G	\mathcal{E} , В	η_G
$\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$	1,02	1,00	1,02	1,00	1,02	1,01	1,02	1,01
$2\text{C} + \text{O}_2 = 2\text{CO}$	0,70	1,25	0,84	1,5	0,98	1,75	1,12	2,0
$2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$	1,33	0,91	1,20	0,81	1,06	0,72	0,92	0,63
$2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$	1,18	0,94	1,11	0,88	1,03	0,80	0,95	0,73

У процесі горіння водню



за температури 298 К (25 °С) на кожний моль водяної пари вивільняється хемічна енергія $-241,83$ кДж ($\Delta U = \Delta H_{298}^\circ = -241,83$ кДж/моль — теплота згоряння водню). У разі оборотного ведення реакції $W_m = -228,59$ кДж/моль ($\Delta G_{298}^\circ = -228,59$ кДж/моль). Отже 13,24 кДж/моль енергії вимушено потрапляє у довкілля. Ситуація є дещо іншою, якщо вода в хемічній реакції горіння водню утворюється в рідкому агрегатному стані: в такому разі $\Delta U = -285,8$ кДж/моль, $W_m = -237,2$ кДж/моль; в тепло перетворюється 48,6 кДж/моль енергії. При згорянні оксиду вуглецю (основного складника генераторного газу, а також побутового газу) вивільняється енергія $-282,990$ кДж/моль, а максимальна робота становить $-257,115$ кДж/моль. Згорянню метану (що є основним складником природного газу та вагового складника побутового газу) властиві такі параметри: $\Delta U = -890$ кДж/моль, $W_m = -820$ кДж/моль. Внутрішня енергія $-393,5$ кДж/моль, що вивільняється при згорянні вугілля, теоретично повністю може бути перетворена в роботу.

Таким чином, електрорушійна сила електрохемічного елемента зростає при збільшенні температури, коли ентропія продуктів реакції більша за ентропію первісних речовин. В свою чергу, при $d\mathcal{E}/dT > 0$ елемент даватиме електричної енергії більше за відповідну теплоту реакції. Якщо за коефіцієнт корисної дії оборотного елемента взяти відношення максимальної роботи W_m до теплоти реакції Q , то він дорівнюватиме 100 % при $\Delta S = 0$ (як, наприклад, в реакції $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$). Коефіцієнт корисної дії реакції водню з киснем за температури 298 К (25 °С) досягає 83 %, якщо продукт реакції — рідка вода, або 94 % (див. табл. 9.5), якщо продукт реакції — водяна пара. Навпаки, процес неповного окиснення вугілля (окиснення вуглецю до оксиду вуглецю) за температури 298 К становить 125 %, а за температури 1200 К — навіть 200 %.

Рівняння першого закону термодинаміки (закону про незнищуваність енергії) для будь-якого термохемічного процесу можна записати у вигляді

$$U_1 - U_2 = Q + W, \quad W = W_r + W_z,$$

де Q — теплота реакції, W — загальна робота реакції, $W_r = -p\Delta V$ — робота розширення, W_z — робота, не пов'язана з розширенням (робота проти сил електричних, магнетних тощо). Тоді, коли $W_z = 0$, теплота реакції виявляється максимальною і вона називається *тепловим ефектом реакції*. У разі ізохорно-ізотермічного процесу ($V_1 = V_2$, $T_1 = T_2$) тепловий ефект реакції позначався (див. 9.1) через Q_V , а у разі ізобарно-ізотермічного процесу ($p_1 = p_2$, $T_1 = T_2$) — через Q_p . Для цих процесів відповідно

$$-(V_1 = V_2, T_1 = T_2) W_V = W_{rV} = 0, Q_V = U_1 - U_2; \quad (9.16)$$

$$-(p_1 = p_2, T_1 = T_2) W_p = W_{rp} = -p(V_1 - V_2),$$

$$Q_p = (U_1 - U_2) + p(V_1 - V_2) = H_1 - H_2, \quad (9.17)$$

де

$$H = U + pV. \quad (9.18)$$

Таким чином, тепловий ефект реакції при $V_1 = V_2$ дорівнює різниці внутрішніх енергій первісних і кінцевих речовин реакції, а при $p_1 = p_2$ — різниці їх ентальпій.

В процесі реакції кількість одних речовин збільшується, а інших зменшується. Притім загальна кількість n молів речовин в реакційному просторі може зростати ($\Delta n > 0$), залишатися незмінним ($\Delta n = 0$), зменшуватися ($\Delta n < 0$); тут $\Delta n = (n'_1 + n'_2 + \dots) - (n_1 + n_2 + \dots)$, n'_1, n'_2, \dots — кількості молів первісних речовин, n_1, n_2, \dots — кількості молів кінцевих речовин. Різницю об'ємів $V_2 - V_1$ в такому разі можна визначити через приріст кількості молів газоподібних речовин, що беруть участь в реакції, та об'єм V_μ одного моля газу, який можна вважати приблизно однаковим для всіх газів при однакових початкових і кінцевих параметрах реакції:

$$V_2 - V_1 = \Delta n V_\mu, \quad (9.19)$$

Сукупно зі (9.16)—(9.19) впливає, що

$$Q_V = Q_p + p\Delta n V_\mu. \quad (9.20)$$

Очевидно, що залежно від знаку величини Δn може справджуватися одне із співвідношень $Q_V > Q_p$, $Q_V = Q_p$, $Q_V < Q_p$.

На підставі рівняння Клапейрона $pV_\mu = R_\mu T$ виразові (9.20) для газів можна надати вигляду

$$Q_V = Q_p + R_\mu \Delta n T$$

(Δn — різниця кількостей молів тільки газоподібних речовин).

Величини Q_V , Q_p не залежать від проміжних станів речовин в реакційному просторі (зокрема, і від їх параметрів p , V , T) та шляху реакції, а залежать тільки від початкового та кінцевого станів термохемічної системи, що визначають їх внутрішні енергії U та ентальпії H (закон Геса, про який йшлося раніше). Разом з тим, оскільки величини U та H є функціями від температури, то температура позначається також і на теплових ефектах реакції (закон Кірхгофа).

Змінність агрегатних станів речовин в хемічних процесах не позначається на аналітичному записі першого закону термодинаміки. Необхідно лише при визначенні величин Q_V , Q_p враховувати теплоти, пов'язані власне зі зміною агрегатного стану, наприклад — теплоти паротворення у разі існування системи рідина — газ.

Відповідно до (9.16) і (9.17) можна записати

$$\frac{\partial Q_V}{\partial T} = \left(\frac{\partial U_1}{\partial T} \right)_V - \left(\frac{\partial U_2}{\partial T} \right)_V = C_{V\pi} - C_{V\kappa};$$

$$\frac{\partial Q_p}{\partial T} = \left(\frac{\partial H_1}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial H_2}{\partial T} \right)_p = C_{p\pi} - C_{p\kappa},$$

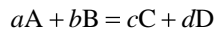
або загальніше

$$\frac{\partial Q}{\partial T} = C_\pi - C_\kappa, \quad (9.21)$$

де C_π і C_κ — сумарні теплоємності реакційної системи (суми відповідних теплоємностей всіх реагентів) до і після реакції; індекси V і p позначають незмінність відповідно об'єму і тиску. Для реальних газів, покладаючись на дослідні дані, можна писати

$$C_i = C_{0i} + \alpha_i T + \beta_i T^2$$

(C_{0i} , α_i , β_i — сталі для конкретної i -ї речовини параметри). Тоді, наприклад, для реакції



(A , B , C , D — речовини, a , b , c , d — стехіометричні коефіцієнти) матимемо:

$$C_\pi = a(C_{0A} + \alpha_A T + \beta_A T^2) + b(C_{0B} + \alpha_B T + \beta_B T^2),$$

$$C_\kappa = c(C_{0C} + \alpha_C T + \beta_C T^2) + d(C_{0D} + \alpha_D T + \beta_D T^2).$$

Підставляючи ці величини в (9.21) та проводячи операцію інтегрування, можна знайти співвідношення

$$Q = Q_0 + \alpha T + \beta T^2 + \gamma T^3,$$

де α , β , γ — сталі для даної реакції величини, Q_0 — стала інтегрування, яка відповідає умовно тепловому ефекту реакції при нулю абсолютної температури. Це співвідношення власне і розкриває залежність теплового ефекту реакції від температури.

Далі вважатимемо, що робота, яка не пов'язана з розширенням, нулю не дорівнює ($W_z \neq 0$).

Для оборотних ізохорно-ізоермічних процесів хемічного перетворення справджується рівність

$$TdS = dU + dW_{zV}$$

(W_{zV} — максимальна робота ізохорного процесу). Звідси

$$dW_{zV} = TdS - dU,$$

або з урахуванням умови $T = \text{const}$

$$W_{zV} = T(S_2 - S_1) - (U_2 - U_1) = F_1 - F_2, \quad (9.22)$$

де $F = U - TS$ — так званий *ізохорно-ізоермічний потенціал*. Таким чином, максимальна робота в процесі ізохорно-ізоермічного хемічного перетворення дорівнює зменшенню ізохорно-ізоермічного потенціалу.

Подібно для ізобарно-ізоермічного хемічного перетворення речовин

$$TdS = dH + dW_{zp},$$

де W_{zp} — максимальна робота ізобарного процесу, і

$$dW_{zp} = TdS - dH.$$

Беручи до уваги умову $T = \text{const}$, матимемо:

$$W_{zp} = T(S_2 - S_1) - (H_2 - H_1) = G_1 - G_2, \quad (9.23)$$

де $G = H - TS$ — так званий *ізобарно-ізоермічний потенціал* (енергія Гіббса). Тут отримано вже відомий результат: максимальна робота в процесі ізобарно-ізоермічного хемічного перетворення дорівнює зменшенню енергії Гіббса (ізобарно-ізоермічного потенціалу чи вільної енергії; останні терміни від 1961 р. не вживаються).

Різні рівняння (9.22) і (9.23) можна об'єднати в одному записі. Для першого з них

$$S_1 = -\left(\frac{\partial F_1}{\partial T}\right)_V \quad \text{та} \quad S_2 = -\left(\frac{\partial F_2}{\partial T}\right)_V,$$

а для другого

$$S_1 = -\left(\frac{\partial G_1}{\partial T}\right)_p \quad \text{та} \quad S_2 = -\left(\frac{\partial G_2}{\partial T}\right)_p;$$

при цьому

$$W_{zV} = (U_1 - U_2) + T\left(\frac{\partial(F_1 - F_2)}{\partial T}\right)_V,$$

$$W_{zp} = (H_1 - H_2) + T\left(\frac{\partial(G_1 - G_2)}{\partial T}\right)_p.$$

Оскільки для ізохорно-ізоермічних реакцій

$$U_1 - U_2 = Q_V, \left(\frac{\partial(F_1 - F_2)}{\partial T} \right)_V = \frac{\partial W_{zV}}{\partial T},$$

а для ізобарно-ізоермічних

$$H_1 - H_2 = Q_p, \left(\frac{\partial(G_1 - G_2)}{\partial T} \right)_p = \frac{\partial W_{zp}}{\partial T},$$

то можна відповідно записати:

$$W_{zV} = Q_V + T \left(\frac{\partial W_z}{\partial T} \right)_V,$$

$$W_{zp} = Q_p + T \left(\frac{\partial W_z}{\partial T} \right)_p.$$

Отже загальний запис рівнянь (9.22) і (9.23) матиме вигляд:

$$W_{zm} = Q + T \frac{dW_{zm}}{dT}. \quad (9.24)$$

Кожен з виразів (9.22) — (9.24) називають *рівнянням Гіббса — Гельмгольца* (про це рівняння вже йшлося).

Рівняння, що об'єднує в собі перший та другий закон термодинаміки, стосовно хемічних перетворень речовини можна записати у вигляді

$$TdS + dW_z = dU + pdV,$$

де dW_z для оборотних реакцій є приростом відповідного (термодинамічного) потенціалу, що дорівнює максимально можливій роботі.

З викладеного безастережно випливає доцільність так званого безпосереднього продукування енергії впорядкованого руху. Безпосередність означає уникання проміжних процесів корисного перетворення теплової форми енергії. Ефективним процесом безпосереднього перетворення енергії, виявляється, є електрохемічний процес, якому (згідно з рівнянням Гіббса—Гельмгольца) відповідає термодинамічний потенціал

$$G = H + T \left(\frac{dG}{dT} \right)_p$$

та максимальна робота

$$W_m = \Delta G = \Delta H + T \left(\frac{dG}{dT} \right)_p = \Delta H_p + T \left(\frac{dW_m}{dT} \right)_p.$$

Якщо в пристрій, який здійснюватиме безпосереднє перетворення енергії неперервно надсилати енергію у формі хемічно-речовинної, то він виконуватиме функції так званого паливного осередку, принципово відрізняючись від звичного гальванічного елемента.

9.4 Паливні осередки

Протиставмо один одному два різновиди електрохімічних перетворювачів (трансформаторів) хімічної енергії активних речовин в електричну.

Хімічний осередок (гальванічний елемент) перетворює один раз заряджену в нього хімічну форму енергії в електричну у міру її споживання. Розрізняють первинні хімічні осередки, які не підлягають перезаряджанню (наприклад, батарейка для кишенькового ліхтарика), та вторинні, які підлягають багатократному перезаряджанню (наприклад, автомобільний акумулятор). Повторне заряджання (перезаряджання) здійснюється за допомогою електричної форми енергії.

Паливний осередок (паливний елемент, англійською — fuel cell) — це первинне (яке не потребує перезаряджання чи періодичного поновлювання вмісту хімічно активних речовин) електрохімічне джерело електричної енергії, в якому відбувається неперервне поповнення хімічних витратних реагентів та видалення продуктів хімічного перетворення у разі неперервного споживання електричної енергії.

Хімічний процес, що перебігає, скажімо, у воднево-кисневому паливному осередку, обернений до процесу електролітичного розкладання води, коли при пропусканні струму через підкислену воду утворюються кисень і водень.

Ресурс роботи хімічного джерела струму, що є системою хімічних осередків, безпосередньо залежить від кількості витратних активних речовин, первісно закладених в його електроди. Паливні ж осередки можуть працювати поти, поки будуть підводитися паливні речовини. Їх ресурс залежить від цілком інших чинників. В такому сенсі паливні джерела струму (генератори електричної форми енергії) подібні до теплових машин, де постійно підводиться і спалюється паливо, але заради отримання механічної енергії.

Паливні осередки — це електрохімічні пристрої, які здійснюють пряме (безпосереднє) перетворення хімічної енергії речовин (наприклад енергії системи водень — кисень) в електричну, оминаючи самі-по-собі малоефективні процеси примітивного горіння, здійснювані заради проміжного продукування енергії у формі теплоти. Безпосереднє продукування електроенергії спирається на високоефективне „холодне” горіння паливної суміші.

При звичайному спалюванні пальної суміші атоми палива втрачають електрони, а атоми кисню повітря набувають їх. Так в процесі окиснення атоми вуглецю і кисню, наприклад, сполучаються в продукти горіння — молекули вуглекислого газу: $C + O_2 = CO_2$. Цей процес перебігає енергійно; атоми і молекули речовин, що беруть участь в горінні, набувають великих швидкостей, а це призводить до закономірного підвищення їх температури; вони починають випромінювати світло — з'являється полум'я. У процесі горіння хімічна форма енергії змінюється на суто теплову.

Тож горіння — це за багатьма ознаками хаотичний обмін електронами безпосередньо між атомами відповідних речовин. Однак, було б вигідно організувати процес хімічних перетворень так, щоб пересилання електронів між атомами відбувалося якимось впорядковано. Упорядкований рух електронів

— це електричний струм, здатний надзвичайно ефективно виконувати корисну роботу. Авжеж, електричній формі енергії можна поставити у відповідність майже таку саму ексергію (здатність виконувати роботу), як і найціннішій за можливостями виконання роботи механічній формі енергії. Якщо в процесі хемічної реакції примусити електрони здійснювати роботу, то при цьому ще й вимушено буде знижуватися температура процесу горіння. Власне такий вельми корисний ефект простежується в паливних осередках, де електрони відбираються у одних речовин-реагентів на одному електроді, а приєднуються до інших речовин-реагентів на іншому електроді, віддаючи по дорозі між електродами свою енергію у формі електричного струму.

Таким чином, щоб здійснити безпосереднє перетворення хемічної форми енергії в електричну, необхідно започаткувати і постійно підтримувати певну *електрохемічну реакцію* — реакцію, що зумовлює пересилання електронів від однієї хемічної субстанції до іншої. Ця реакція повинна бути розділена в просторі на дві половинні реакції: *половинну реакцію окиснення* — процес, при якому відбувається вивільнення одного або більше електронів; *половинну реакцію відновлення* — процес приєднання одного чи більше електронів. Половинна реакція окиснення відбувається тільки разом з відповідною, спряженою половинною реакцією відновлення, і навпаки, тільки разом вони складатимуть певну електрохемічну реакцію (редокс-реакцію). Активними субстанціями в електрохемічній реакції є *окиснювач* — хемічний елемент чи сполука, наприклад кисень, що приєднує електрони, та *відновлювач* — хемічний елемент чи сполука, наприклад водень, що віддає електрони.

Електрорушійна сила ідеального паливного осередку визначається за формулою

$$\mathcal{E} = -\frac{\Delta H}{\mathcal{F}} + T \left(\frac{d\mathcal{E}}{dT} \right)_p.$$

Залежність теоретичної роботи паливного осередку від температури відбиває в собі відоме з хемічної термодинаміки співвідношення

$$W_{\text{th}} = Q_p - T(S_1 - S_2) - Q_{12} \frac{T - T_d}{T_d},$$

де $S_1 - S_2$ — зміна ентропії реагентів в процесі хемічного перетворення, T_d — температура довкілля, T — температура, за якої здійснюється реакція, Q_{12} — теплота, яка потрапляє у довкілля. Відношення

$$\eta_{\text{th}} = \frac{W_{\text{th}}}{Q_p}$$

називають *термічним коефіцієнтом корисної дії паливного осередка*.

Ідеальний паливний осередок — це трансформатор енергії, потенційно набагато ефективніший за ідеальний тепловий двигун (див., наприклад, табл. 9.2). Перевищити обмеження Карно щодо можливостей перетворення енергії в ньому можна за відносно низьких робочих температур, наприклад,

80 °С. ККД (коефіцієнт ефективності) перетворення енергії в паливних осередках вже тепер сягає 60...70 %. Згадаймо, що ККД парової чи газової турбіни не перевищує 40 %, двигуна внутрішнього згоряння і парової поршневої машини — 30 і 20 % відповідно, що промислове перетворення хемічної енергії в електричну з використанням теплових машин здійснюється з ККД 20—40 %. Уявлення про досягнуто ефективність перетворення форм енергії дають також дані, наведені в табл. 9.6.

Таблиця 9.6 Ефективність найважливіших способів перетворення енергії

Перетворювач енергії	Ланцюг перетворення форм енергії	ККД, %
Електричний генератор	Механічна → електрична	98
Суша батарея	Хемічна → електрична	90
Автомобільний акумулятор		74
Паливний осередок		70
Нафтова форсунка	Хемічна → тепла	65
Стационарний дизельний двигун	Хемічна → тепла → механічна	38
Теплова електрична станція	Хемічна → тепла → механічна → → електрична	40
Автомобільний двигун	Хемічна → тепла → механічна	25
Сонячна батарея	Світлова → електрична	10
Атомна електрична станція	Ядерна → тепла → електрична	33

До того ж, паливні осередки характеризуються вельми високими питомими енергетичними показниками. Наприклад, питома енергія киснево-водневого осередка в режимі тривалої експлуатації може досягати значення 1000 Вт·год/кг, тоді як у гальванічних елементів та акумуляторів вона не перевищує 110 — 140 Вт·год/кг. Якщо ще врахувати, що паливні осередки не виділяють шкідливих речовин, безшумніші і можуть працювати протягом тривалого часу, то стає цілком зрозумілим інтерес, який повсюдно простежується до цих джерел струму.

До винайдення воднево-кисневого паливного осередка першим дійшов британський адвокат і фізик-аматор сер Вільям Гроув (Grove, 1839). Досліджуючи розкладання води на водень і кисень він виявив побічний ефект — після відмикання зовнішнього джерела струму електролізер самотужки виробляв постійний електричний струм. По суті, Вільям Гроув виявив, що процес електролізу, при якому вода, завдяки дії електричного струму, розщеплюється на свої складові — водень і кисень, є оборотним.

В своїх подальших експериментах Гроув використовував чотири великі гальванічні елементи (рис. 9.9), кожний з яких містив водень і кисень. Вироблена електрична енергія далі використовувалася для розчеплення води у меншому верхньому гальванічному елементі на водень і кисень. Робота елементів полягала у безперервному окисненні водню на одному з кожної пари платинових електродів, напівзанурених в електроліт. Продуктом хемічної реакції між киснем та воднем, що оточували електроди, була вода; водночас виникала електрорушійна сила, величина якої сягала значення 1 В. Отже першим паливним осередком був гальванічний пристрій ($H_2(Pt) | \text{водний розчин сірчаної кислоти} | (Pt)O_2$).

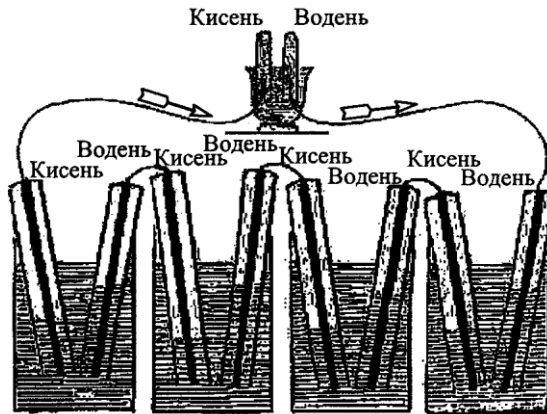


Рисунок 9.9 Схема експериментальної установки В. Гроува.

Біохеміки переконані, що наріжним каменем біоенергетики є власне процес з'єднання водню з киснем, що біологічний воднево-кисневий паливний осередок „вмонтовано” в кожну живу клітину. За первинне джерело водню в організмі править їжа — жири, білки, вуглеводи (до речі, назва „вуглеводи” виникла через неправильне бачення в минулому структури хемічних з'єднань; наприклад, формулу глюкози $C_6H_{12}O_6$ колись здавалося доречним записати у вигляді $(C \cdot H_2O)_6$). У шлунку, кишечнику, клітинах вона розкладається до мономерів, які, в свою чергу, після низки хемічних перетворень дають водень, приєднаний до молекули-носія (наприклад, нікотинамідадені-нуклеотиду). Кисень з повітря потрапляє в кров через легені, сполучається з гемоглобіном і розноситься по всіх тканинах. Одна молекула гемоглобіну може переносити до чотирьох молекул кисню. За сприятливих в біологічному відношенні умов хемічна енергія з високим ККД перетворюється у всі необхідні для організму форми. Людина в котрій вже раз відтворила винайдений природою пристрій для отримання енергії бажаної якості. Ця обставина загалом є втішною, бо всі процеси в природі вельми раціональні, а тому наслідування природи дає більші шанси не втрапити у сліпий кут.

Все ніби з водню розпочалося, і все воднем ніби й має продовжуватися...

Водень — найбільш привабливе паливо для паливних елементів (і не тільки для них; нижча) теплотворна здатність 1 кг водню становить 120 МДж, тоді як, наприклад, бензину — тільки 44 МДж). Він виявляє неабияку енергетичну ефективність в електрохімічній реакції, його окиснення не зумовлює жодних шкідливих викидів.

Свідомо чи вимушено людство неупинно прямує до споживання енергетичних ресурсів зі все більшим і більшим вмістом водню. Почавши з деревини, що містить переважно вуглець, воно історично доволі швидко взялося до викопного палива з більшим вмістом водню, рис. 9.10. Спалювання викопного палива пов'язане з викидом в атмосферу вуглекислоти (так званим тепловим занечищенням довкілля). З викопних палив найвищий вміст вуглецю має вугілля (приблизно 50 %), далі йде нафта (33 %), а потім — природний газ (тільки 20 %). При спаленні водню вуглекислота, звісно, не виділяється.

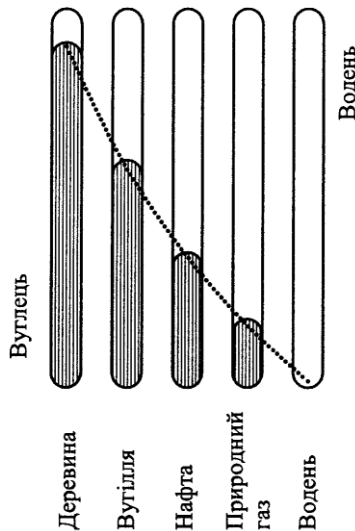


Рисунок 9.10 Історична тенденція до зменшення залежності людства від палив з великим вмістом вуглецю.

За належної культури використання водень не більш небезпечний, ніж, скажімо, бензин. Відповідна техніка, знання, здоровий глузд усувають ризик у кожній потенційно небезпечній ситуації. Згадаймо, що в свій час повсюдно використовувався отримуваний з вугілля освітлювальний (побутовий) газ, який містив до 50 % водню та близько 7 % оксиду вуглецю. В рамках навіть тогочасної побутової культури загроза вибухів, пожеж, вчадіння (отруєння чадним газом) залишалася здебільшого лише потенційною.

І взагалі, все створене людством завжди нестиме в собі певну потенційну небезпеку (не дарма ж іронізують, що навіть просто жити — це вкрай небезпечно). Поняття „абсолютна безпека” не має жодного сенсу. Можна говорити

хіба що про вмотивовану максимальну чи граничну безпеку споруд, пристроїв, машин, устаткування тощо, коли вжито всіх прийнятних в науковому та інженерному відношеннях заходів щодо забезпечення належного рівня безпеки. За збігу найнесприятливіших обставин може, звісно, статися аварія, але не катастрофа. У разі аварії водень поводить себе не небезпечніше, скажімо, за бензин. У разі не передбачуваних витоків він миттєво піднімається угору, розвіюється в повітрі, і, навіть якщо виникає спалах, полум'я не поширюється в боки. Навпаки, це властиво для згоряння бензину, оскільки його випари тримаються поблизу долівки. Метан (природний газ) також утворює з повітрям надзвичайно вибухонебезпечні суміші. До того ж, він важчий за повітря, а тому схильний до нагромадження в приміщеннях, тоді як водень легкий і прагне до розвіювання, проникання за межі приміщення.

Моделювання та експерименти засвідчили, що у разі аварійної ситуації вогонь на заправленому водневим паливом літальному апараті триває в десять разів менше часу, ніж тоді, коли апарат заправлено гасом (авіаційним паливом), при цьому виділяється набагато менше тепла, а полум'я поширюється над меншою областю. Це, зрозуміло, сприяє збереженню життя людям у разі пожежі на землі.

Безпідставні перестороги часто виникають через особливій ваги, резонансні катастрофи. Власне через лихо надмірно упереджене відношення до водню дістало назву синдрому „Гінденбурга”.

6 травня 1937 року, німецький дирижабль “Гінденбург”, оболонка якого наповнена воднем, був знищений вогнем і вибухами при посадці в Лейкхарсті, штат Нью-Джерсі (США), рис. 9.11.



Рисунок 9.11 Світлина, яка зафіксувала для історії факт катастрофи водневого дирижабля “Гінденбург”.

Приземлення дирижабля здійснювалося підчас електричної бурі. З 97 осіб, що знаходилися на борту цепеліна, 35 загинули. Лише згодом з'ясувалося, що причиною катастрофи був не безпосередньо водень, а кульова блискавка та матеріал обшивки дирижабля. “Гінденбург” був обтягнутий бавовняною тканиною, у якій у якості захисної і зміцнювальної речовини містилася органічна суміш з вмістом ацетату та нітрату целюлози. Зідентифікована була також алюмінієва пудра (яка, до речі, використовується в твердому ракетному

паливі). Зовнішня добудова дирижабля була дерев'яна, а внутрішній каркас — дюралевим, покритим лаком. Тож поєднання було вкрай вогнебезпечним. З тогочасних світлин видно, що полум'я мало яскраво-червоний та оранжевий кольори і поширювалося тілом величезного цепеліна як угору, так і вниз. Натомість водень горить безбарвно, а полум'я поширюється лише угору.

Звісно, водень — легко займистий газ (енергія запалювання — 0,02 мДж проти 0,25 у бензині). Через високу швидкість поширення полум'я (приблизно 2,7 м/с проти приблизно 0,3 у бензині) він ще й надзвичайно вибуховий, але, перш за все, в обмеженому просторі. Разом з тим, йому властива надзвичайна дифузійність, а це означає, що його вибухання у відкритому просторі майже не можливе (коефіцієнт дифузії становить 0,63 см²/с, тоді як в бензині, наприклад, — 0,08). З тієї ж причини, водневий вогонь вичерпає себе набагато швидше, ніж бензиновий чи метановий (віддаль згасання — 0,06 см, тоді як в бензині, наприклад, — більша за 0,25). Важливо наголосити ще на тому, що водень сам по собі не вибуховий — він повинен змішатися з повітрям або киснем перш, ніж стане можливою детонація; межа спалахування в повітрі відповідає концентрації 4,7...74,2 % за об'ємом (бензині — 0,59...6,0), температура займання — 630 °С, температура полум'я в повітрі — 2140 °С. Струмінь водню, що витікає в повітря, за рахунок тертя йонізується, відбувається самозаймання.

Авжеж, водень — екофільний газ, який при згорянні не дає ні токсичних речовин, ні вуглекислоти, а тільки воду й тепло. Це особлива його перевага над іншими паливами. Але, спалюючи водень в циліндрах двигуна, шкідливих викидів не уникнути, оскільки відбуваються супутні реакції з неокисневими складовими атмосферного повітря. Порівняймо водень та, наприклад, бензин:

Параметр	Водень	Бензин
Нижча (вища) теплотворна здатність H_u (H_v), МДж/кг	120 (142)	44
Стехіометрична кількість повітря на 1 кг палива l_0 , кг/кг	34,2	14,95
Нижча теплотворність $H_{u(sm)}$ стехіометричної пальної суміші з повітрям, кДж/м ³ (з киснем, кДж/кг)	3180 ($1,34 \cdot 10^4$)	3710

Очевидно, що водень — дуже „концентрований” сам-по-собі енергоносіє, але він помітно втрачає свою привабливість, коли йдеться про його теплотворну здатність у суміші з повітрям.

До того ж, він найлегший на планеті газ, який важко нагромаджувати в обмеженому просторі мобільної машини. Його об'ємна енергоємність невисока: $1,083 \cdot 10^7$ Дж/м³ за температури 20 °С і тиску 0,1013 МПа (в метану, наприклад, — $3,576 \cdot 10^7$ Дж/м³). Масова теплотворна здатність водню — $11,95 \cdot 10^7$ Дж/кг (у метану — $4,993 \cdot 10^7$ Дж/кг, у гасу — $4,3 \cdot 10^7$ Дж/кг). Тільки збільшення густини за рахунок високого тиску (до 20 МПа) робить газоподібний водень високоенергетичним паливом.

Додаймо ще до цього те, що водень фізіологічно інертний (не виявляє особливої токсичної активності), і навіть у разі просочування у довкілля в процесі руху автомобіля (але не тривалої його стоянки в закритому приміщенні) він не викликає якоїсь екологічної небезпеки, на яку необхідно спеціально зважати. Проте за надмірно високих концентрацій водню у повітрі виникає ядуха; за високого атмосферного тиску виявляється його наркотична дія. Органи чуттів людини не в змозі вловити присутність водню в повітрі, а тому, щоб витіки водню не стали загрозою безпеці, доводиться добавляти до нього ароматичні (такі, що проявляються при небажаному прониканні водню в атмосферу) та світільні (такі, що проявляються під час згоряння водню) добавки. Надзвичайно привабливим, без сумніву, є й те, що водень корозійно не агресивний.

На сьогодні загальне визнання, без жодного сумніву, залишається за нафтою. Воднева ж технологія, якою вона б не здавалася привабливою, зможе вести перед тільки тоді, коли належного рівня розвитку досягне система єдиного і цілісного водневого виробництва/розподілу/зберігання для потреб постачання первісною енергією паливних осередків. В процесі удосконалення водневої технології не оминати, звісно, доволі тривалого використання різних комбінацій, поєднань вже існуючих належно опрацьованих та достатньо ефективних технологій.

Таким чином, загалом існують доволі вагомі підстави вважати, що водень — ідеальне паливо для паливних осередків.

Щоб здійснити будь-яку електрохімічну реакцію енергоперетворювальний пристрій повинен мати відповідну будову. Складовими елементами кожного паливного осередка є два електроди — негативний (анод) та позитивний (катод), електролітна мембрана (провідник йонів — внутрішнє електричне коло) та провідник електричного струму (провідник електронів — зовнішнє електричне коло).

Електроди сполучаються власне через електроліт (субстанцію, що складається з позитивних і негативних йонів) та провідник (абсолютно пасивний в хемічному відношенні металевий електрод). Таким чином в паливних осередках зведені разом (в одну систему) три фізико-хімічні фази: газ (паливо-відновник й окиснювач); електроліт (провідник йонів); металевий електрод (провідник електронів). За переліченими конструктивними ознаками паливні осередки цілком подібні до інших електрохімічних джерел електричного струму (гальванічних елементів чи акумуляторів).

На рис. 9.12 для прикладу подано схему воднево-кисневого паливного осередка з лужним електролітом (водним розчином гідроксиду калію КОН). На аноді електроокиснюється, тобто віддає електрони, відновник (паливо; в даному разі — водень H_2), вільні електрони з анода потрапляють у провідник зовнішнього електричного кола, а далі — на катод. Завдяки цьому на катоді відбувається реакція електровідновлення (приєднання електронів). Таким чином, кисень безперервно поповнює в електроліті витрату OH^- , а водень підтримує необхідну кількість води в електроліті. Каталітичну дію покладено на платину Pt.

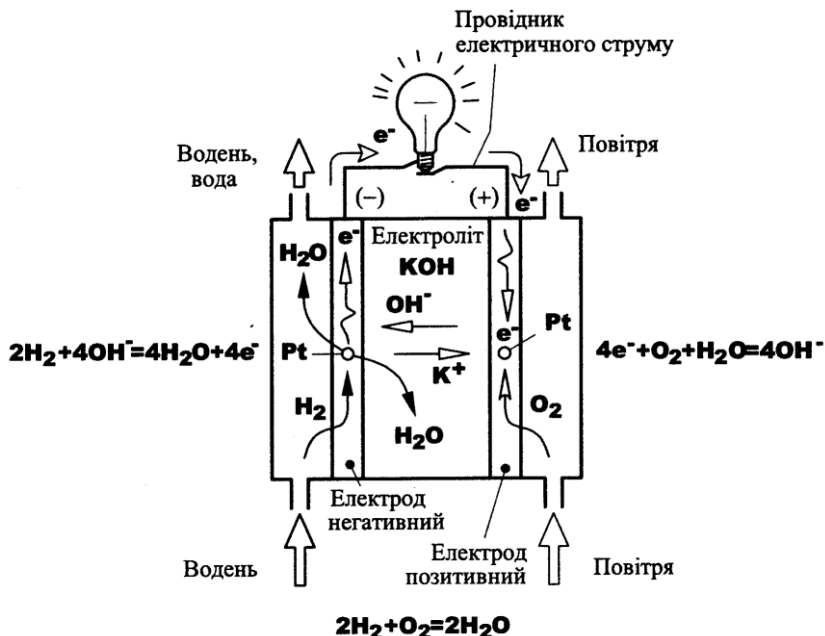


Рисунок 9.12 Схема воднево-кисневого паливного осередка з лужним електролітом.

В паливному осередку за витратну речовину негативного електроду може правити не тільки водень, але й будь-яке вуглеводневе паливо — метан, природний газ, оксид вуглецю тощо. За витратну речовину позитивного електроду править кисень чи повітря, або якийсь інший сильний окиснювач.

9.5 Основні різновиди паливних осередків

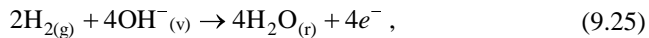
Паливні осередки розрізняють перш за все за типом електроліту: 1) лужні; 2) кислотні (зокрема, фосфорно-кислотні); 3) рідинно-карбонатні; 4) твердо-оксидні; 5) з полімерною електролітною мембраною (осередки ПЕМ-типу).

Відповідно ж до визнаної в електрохімії класифікації паливні осередки поділяють на такі чотири основні групи: 1) низькотемпературні (з робочою температурою до 100°C); 2) середньотемпературні (від 100 до 300°C); 3) високотемпературні (від 300 до 1000°C); 4) регенеративні або редокс-осередки. В низькотемпературних осередках використовують водні розчини електролітів (лугів, наприклад, гідроксиду калію KOH , чи кислот, наприклад, сірчаної H_2SO_4), так звані матричні електроліти на основі тих самих лугу чи кислоти та йонообмінні мембрани. В середньотемпературних — або розчини лугу KOH , або розчини фосфорної кислоти H_3PO_4 ; випаровуванню

розчинів запобігають або створенням підвищених робочих тисків, або збільшенням концентрації електроліту (до 98 % за масою). За йонні провідники в високотемпературних паливних осередках правлять або суміш розтоплених карбонатів (K_2CO_3 , $NaCO_3$, Li_2CO_3), або тверді електроліти (наприклад, $Zr_{0,85}Y_{0,15}O_{1,925}$). Регенеративні ж осередки складають особливу групу, яку вирізняють цілком не за температурною ознакою.

До низькотемпературних належить низка воднево-кисневих осередків з лужним електролітом. Газоподібні водень і кисень проникають через пористі вугільні електроди з платиновим каталізатором в концентрований розчин якого-небудь лугу (наприклад, гідроксиду калію KOH). В осередку перебігають половинні реакції (див. рис. 9.12):

— електроокиснення водню на аноді

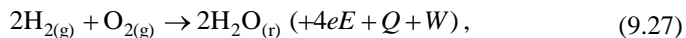


— електровідновлення кисню на катоді



(g — газ, r — рідина, v — водне середовище).

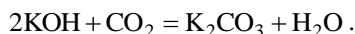
Підсумовуючи рівняння половинних реакцій (9.25) і (9.26), отримаємо рівняння загальної реакції



яке, окрім факту власне хемічного перетворення речовин, засвідчує ще й продукування електричної енергії в кількості $4eE$ (E — електрорушійна сила паливного осередка), вивільнення теплоти Q , виконання роботи W (робота є витратною, оскільки водень та кисень знаходяться в газоподібному стані, а вода — в рідкому).

Гідроксид-йони $OH^{- (v)}$ (електроліт ж бо розпадається на йони калію та власне гідроксид-йони) рухаються в йонному провіднику (електроліті) від катоду до аноду, а електрони e^{-} — у зовнішньому колі від аноду до катоду. Унаслідок реакції (9.25) в зовнішньому колі тече постійний електричний струм, а отже відбувається пряме перетворення хемічної енергії реакції (9.27) в електричну.

Електроди часто виготовляють зі стійкого в лужних розчинах нікелю. Для пришвидшення реакції в електроди вводять платину. Енергоустановки на основі паливних осередків з лужним електролітом потужністю 4,5 та 30 кВт знайшли застосування на космічних кораблях „Аполло” та „Шаттл”. Однак в паливних осередках з лужним електролітом можна використовувати тільки чисті водень та кисень, оскільки навіть через наявність CO_2 в повітрі чи технічному водні відбувається карбонізація лугу:

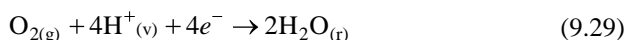


Коли за йонний провідник править кислотний електроліт, то водень та кисень беруть участь в таких половинних реакціях:

— на аноді



— на катоді



Підсумком реакцій (9.28) і (9.29) є знову-таки реакція (9.27).

Важливою проблемою, від розв'язання якої залежить промислова реалізація елементів цього типу, є створення високопористого незмочуваного електролітом вугільного електроду, розрахованого на велику густину струму. Існують також низькотемпературні осередки, що мають металокерамічні пористі електроди, а електролітом просочуються пористі прокладки між електродами.

Розроблені фірмою General Electric портативні генератори для живлення засобів зв'язку і радіолокаційний польових станцій потужністю до 200 Вт мають за електроди платинізовані металеві сітки, нанесені на обидва боки пластини зі спеціальної йонообмінної смоли, що є твердим електролітом. Якщо в перших розробках такі мембрани з йонообмінних смол дозволяли знімати з електродів струм густиною 20...30 мА/см², то в подальшому вдалося розробити мембрани, розраховані на відбирання струму до 200 мА/см².

Батарея, складена з паливних осередків такого типу, була встановлена на американському космічному кораблі „Джеміні” (Gemini). Напруга кожного з осередків, що входили в батарею, — 0,8 В. Потужність батареї — 2 кВт при ККД 60%. За паливо в ній використовувався рідкий водень, а за окиснювач — рідкий кисень. Вода, що утворювалася під час роботи батареї відводилася в колектор і могла споживатися екіпажем як питна.

Корисними такі батареї також стали на підводних човнах системи протичовнової оборони. В батареях для підводних човнів замість рідкого водню, зберігання якого потребує особливого обладнання, можна використати рідкий аміак, який допускає зберігання в тонкостінних балонах.

В низькотемпературних паливних осередках за паливо використовують також метанол CH_3OH , гідразин N_2H_4 , металевий натрій Na ... Такі батареї розробляються з розрахунку на потужність від 10 Вт до 3 кВт.

До середньотемпературних паливних осередків належить давно відомий воднево-кисневий елемент Бекона з пористими електродами, конструкція якого забезпечує хорошу йонну провідність між електродними матеріалами — воднем і киснем, та з електролітом КОН, перешкоджаючи одночасно їх змішуванню чи витісненню. Робоча температура — 200...300°С. З використанням електродів Бекона розроблено, наприклад, паливні осередки, що допускають відбирання струму густиною до 250 мА/см² за напруги 0,92 В. За електроліт в них править 85 %-ий (за масою) розчин КОН. В батареях середньотемпературних осередків доводиться передбачати примусове охолодження (наприклад, рідинне за замкненою схемою з використанням в якості холодоагента, наприклад, етиленгліколю).

За робочих температур 200...230°С середньотемпературні паливні осередки можуть працювати на рідкому паливі, природному газі або на технічному водні — продукті конверсії органічного палива, що містить незначні домішки оксиду вуглецю. За електроліт в них править фосфорна кислота H_3PO_4 , яка заповнює пористу вуглецеву матрицю. Електроди виготовляють з вуглецю, а каталізатором є платина (0,8...1,2 грама на кіловат потужності). На основі цих паливних осередків в світі створено дослідно перевірено енергопостачальні лаштунки потужністю від 12 кВт до 11 МВт. Одна з електростанцій на таких паливних осередках була введена в дію в штаті Каліфорнія ще в 1991 році. При роботі з навантаженням від 25 до 80% від номінального ККД станції досягав 30...37% — це близько до ефективності великих ТЕС.

Високотемпературні паливні осередки привертають до себе увагу можливістю використання в них у якості палива поряд з воднем також і вуглеводнів, оксиду вуглецю, метилового спирту, природного газу, аміаку та навіть твердого палива — коксу, деревного вугілля... За електродний матеріал в таких осередках застосовуються платина, срібло, оксид цинку. Електроліти представляють собою або розтоплені карбонати лужних металів, наприклад Na_2CO_3 , або ж тверді електроліти, виготовлені зі спеченої суміші церію, цирконію, лантану, чи тверді електроліти у формі керамічних пористих пластин, просочених розтопленими карбонатами. Електроліти особливого складу покликані забезпечувати хорошу провідність в колі катод — анод для йонів кисню і запобігати електронну провідність. Приклад дії паливного осередка з твердим оксидним електролітом, коли за паливо править суміш газів CO і H_2 (технічний водень), наведено на рис. 9.13.

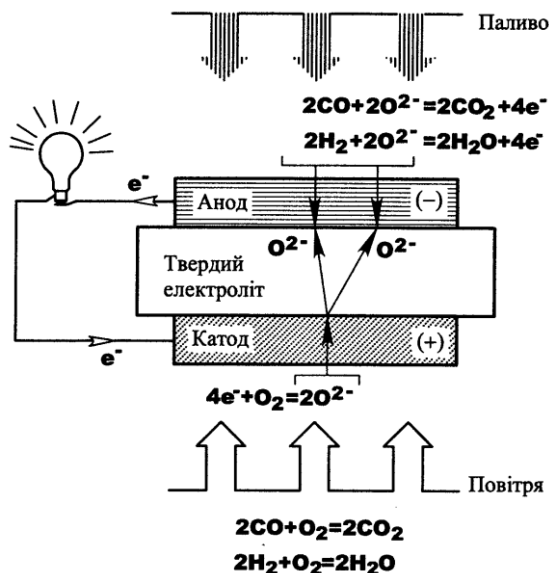


Рисунок 9.13 Схема дії паливного осередка з твердим електролітом.

Бажані властивості паливних осередків з твердими електролітами можна забезпечити, серед іншого, ще й суто технологічними засобами. Наприклад, в США опрацьовано конструкцію та технологію виготовлення вельми компактних паливних осередків зі стрічкового твердого електроліту, укладеного зигзагом (рис. 9.14). На один бік стрічки нанесено катодний матеріал (манганіт лантану), на другий — анодний (кермет системи нікель — діоксид цирконію). Товщини катода, твердого електроліту, анода становлять 0,025...0,1 мм. Завдяки малій товщині електроліту суттєво зменшуються втрати енергії на подолання внутрішнього електричного опору. Активна площа електродів, що припадає на одиницю об'єму паливного осередка, є надзвичайно великою — до $1000 \text{ м}^2/\text{м}^3$. Тому з одиниці об'єму осередка стає можливим взяти питому густину потужності на два порядки більшу, ніж у разі використання рубчатих конструкцій.

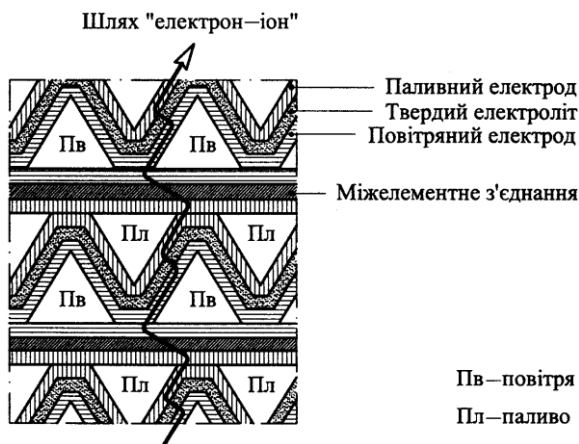


Рисунок 9.14 Схема конструкції серцевини паливного осередка з твердим оксидним електролітом.

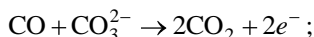
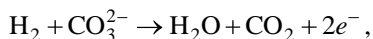
Високотемпературні осередки можуть знайти застосування як в апаратурі з планово обмеженим терміном служби, так і в енергетиці майбутнього — для безпосереднього перетворення з високим ККД хемічної енергії твердих палив в електричну. Підвищена робоча температура допомагає знизити „затруєваність” каталізатора оксидом вуглецю та підвищити ефективність процесу відновлення окиснювача на катоді.

У більшості розглянутих досі різновидах паливних осередків застосовуються платина Pt та її зтопи. Тож масове виробництво електрохімічних енергогенераторів на основі паливних осередків в значній мірі обмежуватиметься відносно невеликими запасами платини. Нагода ж уникнути застосування Pt-каталізаторів виникає власне у високотемпературних паливних осередках. Висока температура ($800...1300 \text{ K}$) сприяє пришвидшенню електрохімічних реакцій і зменшенню впливу каталітичних отрут (таких, як оксид вуглецю та сполуки сірки), а також уможливорює окиснення оксиду вуглецю CO та метану CH_4 .

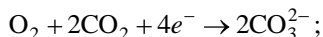
В одному з такого типу паливних осередків, що працюють за температур 650...700 °С, застосовується електроліт з розтопу карбонатів літію і натрію ($\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$), який укладено в пори матриці (LiAlO_2). За матеріал анода слугує легований хромом пористий нікель, а катода — літійований оксид нікелю ($\text{NiO}/\text{Li}_2\text{O}$).

В паливному осередку перебігають реакції:

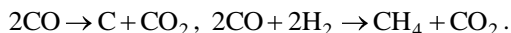
— на аноді



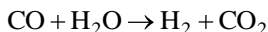
— на катоді



звісно, можливі й побічні реакції, наприклад,

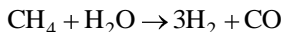


Вуглець (сажа), що утворюється в першій побічній реакції, є вкрай небажаним продуктом. Запобігти цій реакції можна, наприклад, додаючи в суміш анодних газів водяну пару і провокуючи тим самим реакцію зсуву



(швидкість окиснення водню вища за швидкість окиснення оксиду вуглецю, а тому анодні процеси зазвичай інтенсифікуються).

Метан у високотемпературному паливному осередку можна окиснити, здійснюючи його внутрішню конверсію відповідно до рівняння



та відтворюючи згадану щойно реакцію зсуву.

Особливий різновид паливних осередків — регенеративні, або редокс-осередки, в яких половинні реакції окиснення та відновлення відбуваються не з участю безпосередньо палива і окиснювача, а з участю постійно відновлюваних (регенеровуваних) ними проміжних активних речовин. Для цього в конструкції кожного регенеративного осередка додатково передбачено реактор, рис. 9.15: утворювані в паливному осередку продукти реакції АВ відновлюються в реакторі у первісні реагенти А, В та знову скеровуються в осередок. Регенерація активних речовин може здійснюватися різними способами — термічно, хемічно, фотохемічно, радіохемічно...

Найгармонійніше з електрохемічним перетворенням енергії поєднується власне хемічна регенерація. Наведімо схему роботи редокс-осередка, в якому перебігають реакції, не пов'язані з хемічною зміною речовини, а зумовлені тільки зміною валентності інертних електродів, наприклад станію та брону, рис. 9.16.



Рисунок 9.15 Загальна схема регенеративного паливного осередка.

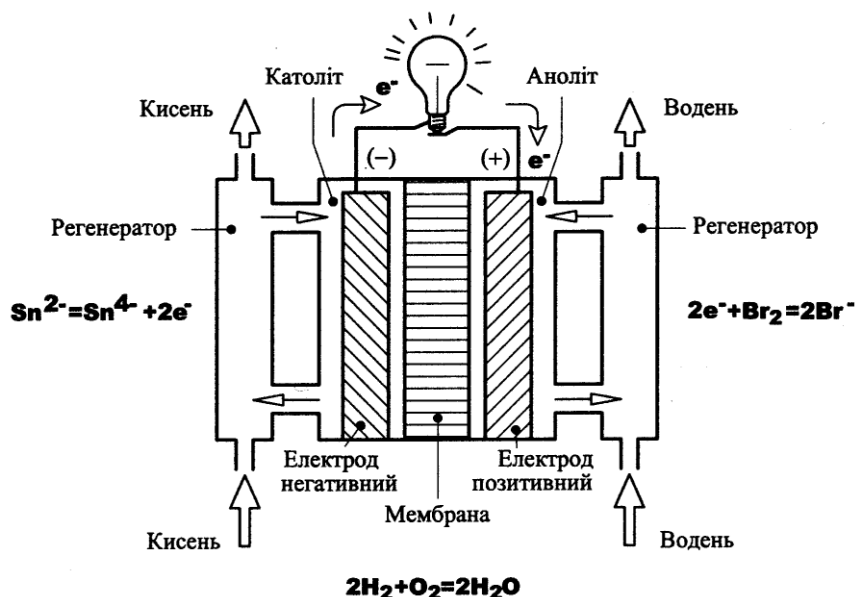
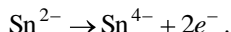
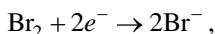


Рисунок 9.16 Схема конструкції паливного осередка з хемічною регенерацією.

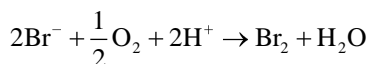
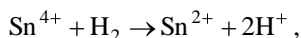
На негативному електроді осередка відбувається реакція відновлення чотиривалентного станію (цини — тієї речовини, що в особливій „українсько-російській” мові називають оловом”) до двовалентного, пов’язана з надбанням електродом двох електронів, внаслідок чого він заряджається негативно. На позитивному електроді відбувається реакція окиснення бром у кисень повітря; електрод заряджається позитивно.

Таким чином, між позитивним і негативним електродами редокс-осередка виникає різниця потенціалів. Елементи із змінною валентністю — станій і бром — в цьому зразку редокс-осередка правлять за електроліти. Станій, яким просочений негативний вугільний пористий електрод, називається катодитом, а бром в позитивному (також вугільному) електроді — анолітом. Обидва електроди розділені йонообмінною мембраною, що не допускає змішування електролітів, але не перешкоджає обміну йонами.

Процес струмотворення в цьому осередку зводиться до відновлення йону високовалентної речовини аноліту (в даному разі бром) і окиснення йону католіту (станію) в низькому валентному стані до високовалентного:



Оскільки витратними в процесі роботи регенеративного осередка речовинами є паливо (водень, наприклад) і окиснювач (кисень сам по собі чи кисень повітря), то для підтримання неперервної роботи осередка потрібна регенерація речовин католіту і аноліту, яка й відбувається шляхом відновлення станію (католіту) паливом та окиснення бром (аноліту) киснем:



Впровадження в паливний осередок проміжних окиснювача та відновлювача підвищує швидкість основної електрохімічної реакції. За проміжні можуть правити також системи $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$, $\text{Cu}^{4+}/\text{Cu}^{3+}$ тощо. Електрорушійна сила проміжних систем повинна бути близькою до електрорушійної сили паливного осередка (воднево-кисневого кола), а швидкість регенерації — достатньою, щоб гарантувати нормальний перебіг основної електрохімічної реакції.

Перевага описаного редокс-осередка полягає в тому, що він працює за нормальної температури; тепло, що виділяється в реакційних процесах може бути використане в самому ж осередку для підвищення ефективності процесу регенерації. Натомість в паливних осередках з термічною регенерацією потрібен підвід додаткового тепла в кількості, що інколи стає сумірною з корисною енергією електричного струму. За приклад редокс-осередка з термічною регенерацією може правити система з гідридом літію. Функції електроліту виконує евтектика LiH і в осередку перебігають такі реакції:

Анод	$2\text{Li} \rightarrow 2\text{Li}^+ + 2e^- ,$
Катод	$\text{H}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{H}^-$
Сумарна реакція	$2\text{Li} + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{LiH}$
Регенерація	$2\text{LiH} \xrightarrow{\text{Тепло}} 2\text{Li} + \text{H}_2 .$

Осередок працює за температури 450°C .

9.6 Паливний осередок з полімерною електролітною мембраною

Паливний осередок з полімерною електролітною мембраною (паливний осередок ПЕМ-типу, ПЕМ-осередок) називають також паливним осередком з протонообмінною мембраною або паливним осередком з твердим полімерним електролітом (чи просто з полімерним електролітом). ПЕМ-осередки доволі компактні, мають значну енергоємність (до 1000 Вт/дм³) і працюють за досить низьких температур (20...120 °С).

Згадаймо: 1) полімер — це різновид пластмаси, а раче субстанція, складаєна з великих молекул, що формуються в одне ціле об'єднанням простих молекул, мономерів; 2) пересічний електроліт є субстанцією, яка дисоціює на позитивно і негативно заряджені йони в середовищі розчинника (наприклад води), роблячи таким чином її електропровідною. Тож поєднання властивостей твердотільності та електролітичності дозволяє синтезувати своєрідну мембрану з напруженою електропровідністю.

Така полімерна електролітна мембрана є основним елементом паливного осередка, рис. 9.17 (йдеться про воднево-повітряний перетворення (9.25)—(9.27)). Разом з нею електрохімічний енергетичний осередок повинен містити паливний електрод (анод) та кисневий (повітряний) електрод (катод). Анод та катод — це розділені мембраною електропровідні пластини з внутрішніми каналами. На оточеному воднем аноді електрони полишають молекули водню, і внаслідок цього утворюються позитивно заряджені водневі атоми (протони), які проникають крізь електролітну мембрану й прямують до катоду. Між електродами виникає електрорушійна сила (різниця потенціалів порядку 0,7 В), яка здатна зумовити впорядкований рух електронів e^- зовнішнім колом через провідник до катоду. Цього достатньо, щоб живити, скажімо, невелику жарівку (Q — тепло, E_f — світлове випромінювання). На катоді позитивно заряджені йони водню — протони — з'єднуються з негативними зарядами — електронами — та киснем, утворюючи разом воду.

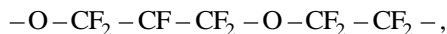
Типова полімерна електролітна мембрана — це такий твердий органічний полімер, як, наприклад, поліфторосірчиста кислота. Зокрема, матеріал мембрани Nafion (виробник DuPont) складається з трьох частин, рис. 9.18:

(A) — ланцюг



який багатократним лінійним повторенням самого себе формує фторовуглецеву основу матеріалу,

(B) — бічні ланцюги,



(C) — кластери $\text{SO}_3^- \text{H}^+$ йонів сірчистої кислоти (англійський термін “cluster” означає „рій”).

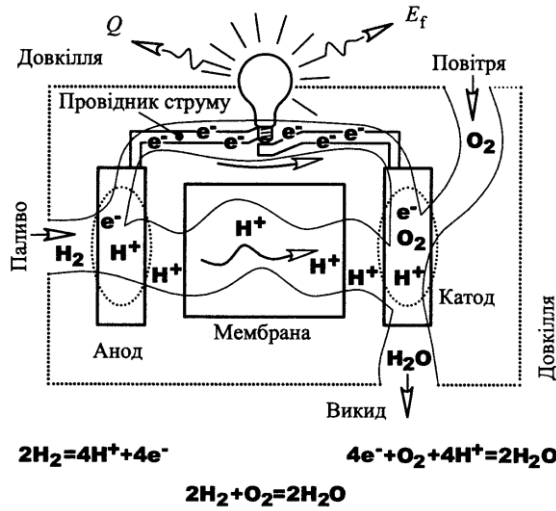


Рисунок 9.17 Схема паливного осередка з протонобмінною мембраною.

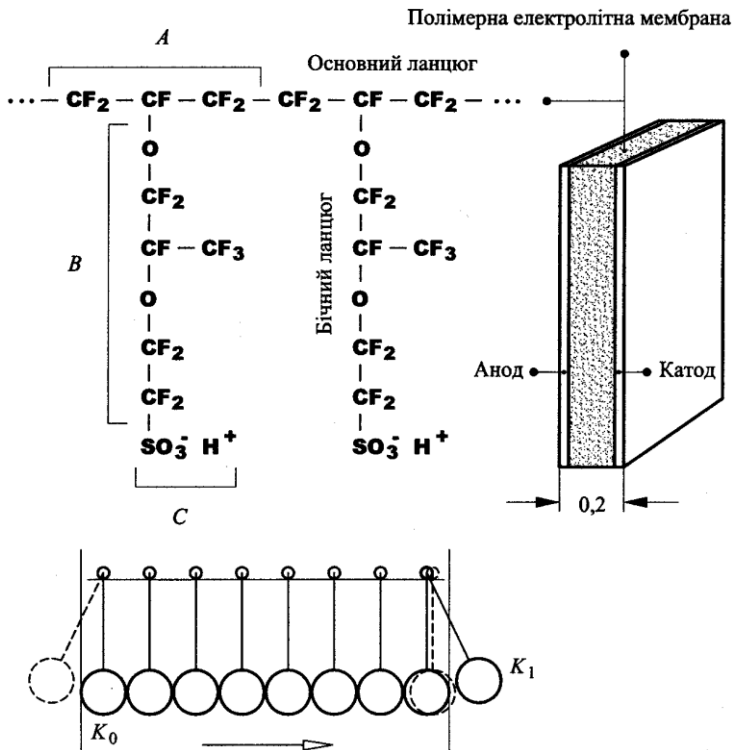


Рисунок 9.18 Хемічна структура матеріалу мембрани на основі поліфторосірчистої кислоти.

Негативні йони SO_3^- напостійно приєднані до бічних ланцюгів і не мають жодної змоги напрямлено рухатись. Натомість, коли мембрана гідратується при поглинанні води, напрямлено рухливими мають змогу стати йони водню. Йонний рух спричинений протонами H^+ , які, намагаючись об'єднатися в молекули водню, „перестрибують” всередині мембрани від свого йона SO_3^- до сусіднього йона SO_3^- вздовж основного ланцюга полімерної структури. Виглядає так, ніби якась рухома кулька K_0 , ударяючись в один край ланцюга таких самих кульок, сама прилаштовується в ланцюг, але при цьому вибиває з нього кульку K_1 на протилежному кінці (див. рис. 9.18). Завдяки цьому механізму, твердий гідратований електроліт є чудовим провідником йонів водню.

Полімерна електролітна мембрана, що активно абсорбує воду, в певному сенсі є незвичайним електролітом: негативні йони непохитно утримуються всередині її структури; і тільки позитивні йони, що містить мембрана, належно вільні і мобільні, щоб провести позитивний заряд через мембрану. В паливних осередках ПЕМ-типу за позитивні йони правлять йони водню, себто протони, звідси й термін — протонообмінна мембрана (Proton Exchange Membrane; протон — елементарна частинка, що є ядром атома водню, та править за складові частини всіх атомних ядер). Рух йонів водню через мембрану відбувається тільки в одному напрямі — від анода до катода. І це доречно, бо інакше електричний струм в зовнішньому колі не міг би текти.

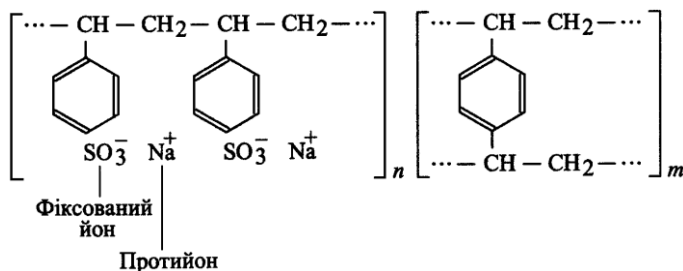
Пересічно тіло мембрани має товщину від 50 до 175 мкм ($1 \text{ мкм} = 10^{-6} \text{ м}$). Для порівняння, звичайний аркуш письмового паперу — завтовшки 25 мікрометрів, а отже товщина мембрани — 2...7 аркушів паперу. У діючому паливному осередку мембрана є зволоженою, і електроліт схожий на вологу товсту пластикову плівку. Подібно до спорідненого тefлону (Teflon), паливні електролітні мембрани є досить міцні і стійкі субстанції. Тонка полімерна електролітна мембрана є ефективним розщеплювачем газу, разом з тим вона надійно утримує водневе паливо окремо від кисню повітря, що є необхідною умовою ефективної роботи паливного осередка.

Паливні електролітні мембрани, маючи властивості хорошого йонного провідника, натомість не пропускають електрони (органічна природа структури мембран робить їх електричними ізоляторами). Це ще одна істотна умова роботи паливного елемента: оскільки електрони не можуть проникнути через мембрану, вони, утворюючись в одній половині паливного осередка, вимушені рухатись до іншої його половини через зовнішнє коло, щоб замкнути кругообіг (див. рис. 9.17). Цей впорядкований рух електронів власне і є електричним струмом.

Щоб водневі йони могли проникати через мембрану, вона, звісно, повинна постійно містити в собі воду. Це означає, що паливні осередки ПЕМ-типу дієві лише за тих температур, за яких вода перебуває у рідкому стані. Вода не може ні замерзати, ні випаровуватися. Зокрема, робота осередка за температур, що перевищують 100°C , можлива за підвищеного тиску; це дозволяє

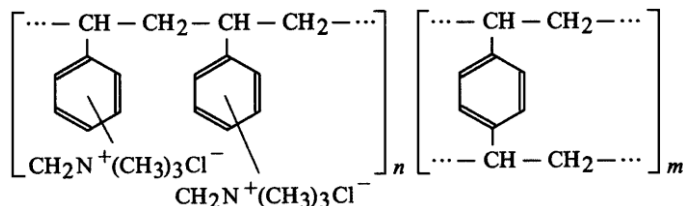
утримувати воду в рідкому стані, але зате скорочує термін служби паливного осередка. Уникнути температурних обмежень, зумовлених необхідністю перебування води в рідкому стані, можна, звичайно, при застосуванні мембран з іншою хемічною структурою та іншим механізмом пересилання протонів.

Взагалі кажучи, мембрани бувають двох типів — катіонітні та аніонітні. За катіонітну мембрану може правити, наприклад, тонка поліетиленова плівка, при виготовленні якої в поліетилен було додано порошок катіоніту КУ-2, що представляє собою сульфований співполімер стиrolу й вінілбензолу:



Ланцюги полістиролу в цьому співполімері зшиті між собою молекулами дивінілбензолу. Полімер загалом не розчинний в жодному розчиннику. Але у воді він набрякає, група $\text{R}-\text{SO}_3-\text{Na}$ дисоціює так, що йон $\text{R}-\text{SO}_3^-$ залишається фіксованим, а протийон Na^+ набуває схильності до руху. Таких рухомих йонів в мембрані багато — близько двох молів на дм^3 (8 %). Отже, якщо катіонітну мембрану занурити у водний розчин, скажімо, солі NaCl , де катіонів менше (наприклад, в 0,1-нормальному розчині NaCl їх 0,6 %), то частина йонів Na^+ полишить мембрану і перейде в розчин, а отже розчин поблизу мембрани стане позитивно зарядженим. Оскільки йони $\text{R}-\text{SO}_3^-$ в розчин перейти не можуть, то сама мембрана набуде негативного заряду. Електростатичні сили відштовхуватимуть однойменні аніони солі, що перебувають в розчині, не даючи можливості їм наблизитися до мембрани. Таким чином, однойменні аніони солі не мають жодних шансів проникнути крізь мембрану.

Так само ведуть себе аніонітні мембрани відносно катіонів. Наприклад, роль фіксованих йонів в середовищі можуть відігравати групи четвертної амонієвої основи:



У водному розчині солі мембрана заряджатиметься позитивно й відштовхуватиме катіони.

Таким чином, і катіонітні, і аніонітні мембрани мають уніполярну провідність: вони пропускають крізь себе йони тільки одного різновиду і стають перешкодою для йонів другого різновиду.

Всі електрохімічні реакції, як вже наголошувалося, формуються з двох окремих половинних реакцій, що розділені простором, але перебігають одночасно і взаємозумовлено: половинної реакції окиснення на аноді і половинної реакції відновлення на катоді. Анод і катод розмежовані просторово за допомогою власне електролітної мембрани.

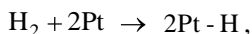
Унаслідок половинної реакції окиснення, газоподібний водень постачає в електрохімічну систему протони, які проникають через мембрану до катоду, та електрони, які рухаються також до катоду, але зовнішнім колом. В половинній реакції відновлення, кисень, який постачається з повітрям на катод, об'єднується з йонами водню і електронами, внаслідок чого формується вода і виділяється надлишкове тепло. Отже електрохімічні перетворення в паливному осередку можна подати в записі:

Реакція окиснення	$2\text{H}_2 \rightarrow 4\text{H}^+ + 4e^-$,
Реакція відновлення	$4e^- + \text{O}_2 + 4\text{H}^+ \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$
Реакція в осередку	$2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$.

Ці дві половинні реакції за відносно низької температури (пересічно 80°C) самі по собі відбуваються занадто повільно. Тому, щоб збільшити ефективність кожної половинної реакції, як на аноді, так і на катоді використовуються каталізатори. Найкращі каталітичні властивості виявляє платина Pt — вельми коштовний матеріал.

Кінцевими продуктами повної реакції паливного осередка є електричний струм, вода, а також надлишкове тепло. Щоб підтримати температуру паливного осередка на рівні 80°C потрібне, отже, примусове охолодження. За цієї температури утворена на катоді вода є частково в рідкому, а частково в газоподібному станах, і тому легко виводиться з паливного осередка (зокрема й повітряним потоком).

Процеси, що перебігають на кожному з електродів, є одночасно і фізичними, і електрохімічними. На аноді газоподібний водень (H_2) повинен поширитися через його звивисті мікроканали, допоки не зіткнеться з платиновою частиною (Pt) аноду. Платина Pt розщеплює молекулу H_2 на два атоми H, які далі зв'язуються з двома найближчими атомами Pt. Тільки після цього кожний атом H звільняє електрон, щоб сформувати йон водню (H^+). Все це можна відобразити рівняннями



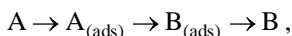
Йони H^+ прямують через мембрану до катоду, а в той самий час від аноду до катоду зовнішнім колом рухаються електрони. Половинна реакція відбувається на катоді поступово, у декілька етапів; вона у понад 100 разів повільніша за половинну реакцію окиснення. Власне недешеві платинові каталізатори є найпридатнішими для спричинення активних відновлювальних реакцій за відносно низьких температур ($80\text{ }^\circ\text{C}$). Втім, швидкість реакції відновлення на повітряному електроді залишається занадто низькою навіть за наявності Pt-каталізатора. Тому пошук альтернативних каталізаторів, які б підвищили ефективність цієї реакції, продовжуватиметься.

Обидва електроди (анод і катод) доцільно виготовляти з пористого вуглецю (C), вкраплюючи в його тіло якомога менші частки Pt-каталізатора. Пористість вуглецю повинна бути такою, щоб гази могли відносно легко поширюватись крізь нього, досягаючи всіх каталітичних крапель. Як платина, так і вуглець добре проводять електрони. Малий розмір часток Pt (близько двох нанометрів в діаметрі; $1\text{ нм} = 10^{-9}\text{ м}$) забезпечує вельми велику площу активної (досяжної для молекул газу) каталітичної поверхні.

Площа активної каталітичної поверхні буде тим більшою, чим у більшу кількість малих часток буде розосереджено в тілі пористого вуглецю задану кількість каталізатора. Каталітична поверхня великої площі дозволяє реакції відбуватися в багатьох місцях (точках) електроду одночасно. Власне висока дисперсність каталізатора є засобом для формування великого потоку електронів в паливному осередку — значного електричного струму.

Принагідно зважмо на таке.

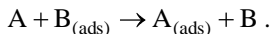
В паливному осередку, як і в трьох четвертих всіх промислових хемічних реакцій, відбуваються гетерогенні каталітичні процеси, які часто записують як систему хемічних перетворень



де A та B — газові молекули первісних речовин та продуктів реакції, $A_{(\text{ads})}$ та $B_{(\text{ads})}$ — адсорбовані (хемосорбовані) речовини. Формула відбиває в собі таку схему міркувань: оскільки первісні речовини є газоподібними, а реакція відбувається, без сумніву, на поверхні каталізатора, то речовина A повинна адсорбуватися, стати частиною хемічно активної поверхні; оскільки реакція відбувається на поверхні каталізатора, а остаточні продукти реакції B виникають знову у газовій фазі, то має відбутися процес десорбування речовини B з активної поверхні. Тому при вивченні механізму гетерогенного каталізу досліджують окремо стадії адсорбції і десорбції.

Але в процесі гетерогенної каталітичної хемічної реакції розриваються одні та утворюються інші ковалентні зв'язки — як в звичайних хемічних реакціях. Тому реакційну стадію $A \rightarrow A_{(\text{ads})}$ можна вважати аналогом реакції приєднання, стадію $B_{(\text{ads})} \rightarrow B$ — аналогом реакції відщеплення, а стадію $A_{(\text{ads})} \rightarrow B_{(\text{ads})}$ — аналогом реакції перегрупування. Разом з тим, ніщо не

заперечує існування поряд з ними також і аналога реакції бімолекулярного заміщення:



Отже каталіз — доволі складне явище. Процес заміщення може перебігати значно швидше за процес десорбції. За схемою заміщення відбувається десь четверта частина реакцій в органічній хемії та майже всі реакції в хемії комплексних з'єднань у водних розчинах. Натомість при моделюванні процесів каталізу реакцію заміщення пересічно ігнорують.

Перші електродно-мембранні системи (системи „анод — мембрана — катод”) були створені в 1960-их роках в рамках космічної програми “Gemini” („Джемініай”, “Близнята”). В них витрачалось чотири міліграми платини на квадратний сантиметр площі мембрани. Згодом витрата платини зменшилася до приблизно 0,5 мг/см². Але технологічно цілком досяжним є й значення 0,15 мг/см². Отже в проєкті “Gemini” завдяки кожному міліграму платини вироблявся струм 0,5 А, а реально досяжною є величина до 15 ампер з того ж таки міліграма платини.

Товщина мембрани в електродно-мембранній системі, звісно, залежить від різновиду електролітного матеріалу. Товщина ж шарів каталізатора визначається кількістю платини, що міститься в кожному електроді. Якщо витрата платини є близькою до значення 0,15 мг/см², то товщина шару каталізатора становить приблизно 10 мкм (що не перевищує половини товщини аркуша писемового паперу). Виявляється, що електродно-мембранна система з загальною товщиною близько 200 мкм (0,2 мм, див. рис. 9.18) може генерувати більш ніж 0,5 ампера струму з кожного квадратного сантиметра площі електродно-мембранної системи за напруги між катодом і анодом 0,7 В.

Суттєво позначається на ефективності роботи паливного осередка ПЕМ-типу і вміст води в різних його частинах. Раціональне “керування вологістю” — визначальний засіб забезпечення ефективної роботи паливного осередка. Як паливо, так і повітря, що подаються в паливний осередок, повинні бути належно зволожені. До того ж, вологість газів повинна бути контрольована вельми ретельно. З одного боку, води повинно бути достатньо, щоб постійно утримувати електролітну полімерну мембрану в гідратованому стані; нестача води спричиняє погану йонну провідність мембрани, а слабкий потік йонів Н⁺ супроводжує слабкий потік електронів e⁻. З іншого боку, якщо повітря проникає через катод надто повільно і не може винести з паливного осередка всю воду, яка утворюється на катоді, то катод врешті-решт „затоплюється”; вода в рідкому стані стає перешкодою для кисню на його шляху до катодного каталізатора.

Типові варіанти будови паливного осередка з електролітною мембраною відображає рис. 9.19 (а — трубчата конструкція з пористими анодом і катодом та активними електродами, виготовленими з покритого платиною вуглеволокна; б — призматична конструкція). Системи трубок чи каналів, якими допроваджуються паливо та повітря до осередка, називатимемо колекторами (відповідно паливними та повітряними; їх ще називають газовими коморами).

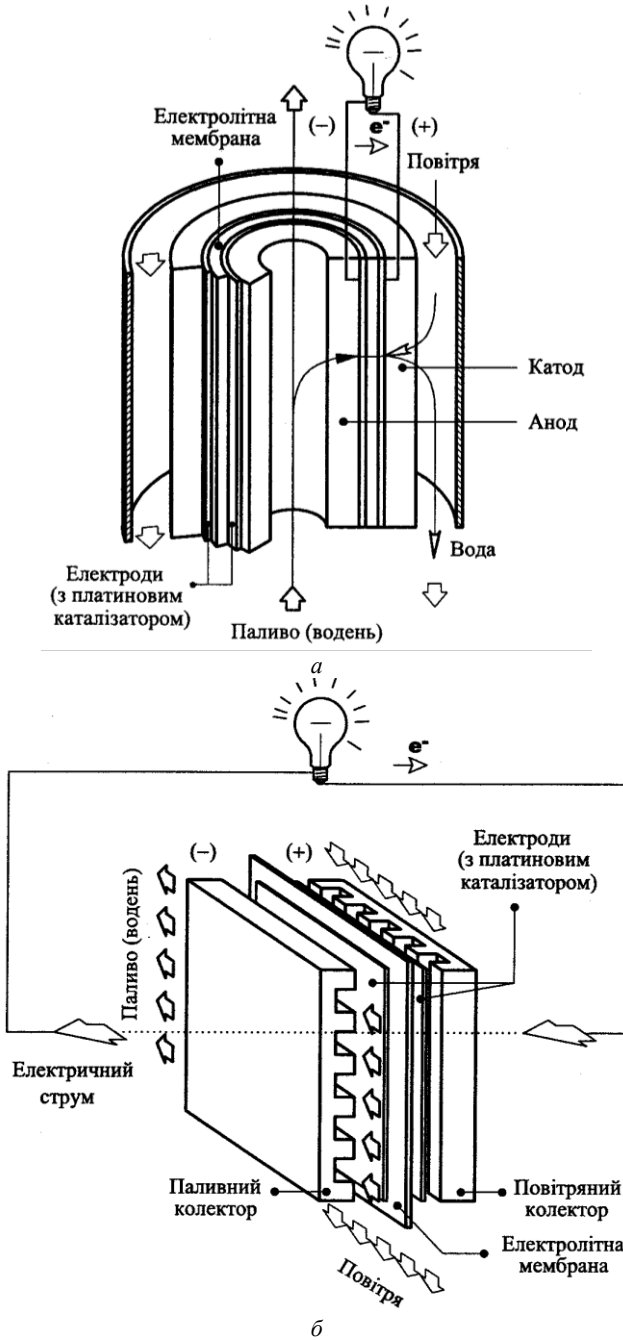


Рисунок 9.19 Схема конструкції воднево-повітряного паливного осередка з протонообмінною мембраною.

Якщо їх виготовити з електронно провідного матеріалу (вуглецю, наприклад), то вони одночасно виконуватимуть ще й функції колекторів електронів. Послідовно з'єднані паливні осередки утворюють стек, рис. 9.20. Проміжні колектори батареї допроваджують одними каналами паливо, а іншими — повітря.

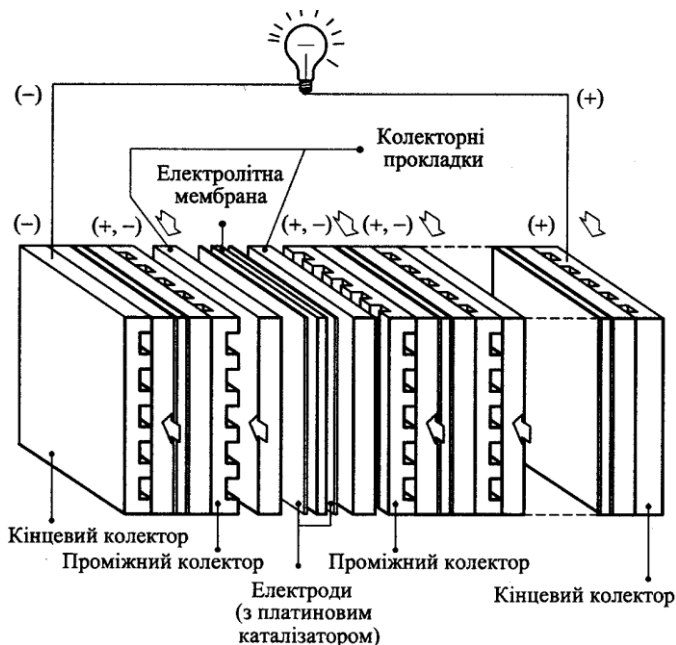


Рисунок 9.20 Схема стеку батареї воднево-повітряних паливних осередків.

Для підвищення ефективності паливного осередка чи батареї в їх конструкцію доцільно ввести колекторні прокладки — так звані шари підтримки аноду та катоду (див. рис. 9.20). Матеріал прокладок повинен проводити електрони. Їх пересічно виготовляють з пористого вугільного паперу, або вуглеволоконної маси чи тканини (зазвичай товщиною 100...300 мкм — 4...12 аркушів письмового паперу).

Пориста структура матеріалу колекторної прокладки гарантує ефективне доправлення кожного газу-реагента до каталізованих електродів, формуючи рівномірно розосереджений потік молекул газу з області високої концентрації (з того боку прокладки, де газ рухається каналами колектора) в область низької концентрації (до протилежного боку, що межує з каталізованим електродом і де газ витрачається, вступаючи в реакцію). Пориста структура шарів підтримки дозволяє газу „розгорнутися” і поширитися рівномірно на всю зовнішню поверхню каталізатора. Колекторні прокладки сприяють також стабілізації процесів надходження водяної пари до мембранно-електродної системи та відведення надлишку рідкої води від катоду, усуваючи можливість „затоплення” осередка.

Колектори виготовляють з електропровідного матеріалу малої питомої маси, міцного, непроникного для газів (наприклад, з матеріалу, складовими якого є графіт та метал). Бік колектора, який прилягає до прокладки (шару підтримки), містить канали, формовані механічною обробкою, рис. 9.21 та 9.22. Власне ці канали забезпечують надходження газів-реагентів всередину паливного осередка. Вигляд каналів всередині колектора так само, як і ширина та глибина каналів, суттєво впливає на ефективність розподілу газів по площі активних ділянок мембранно-електродної системи. Конструкція колекторів одночасно позначається й на якості процесів відведення води від катоду та процесів потрапляння її на мембрану.

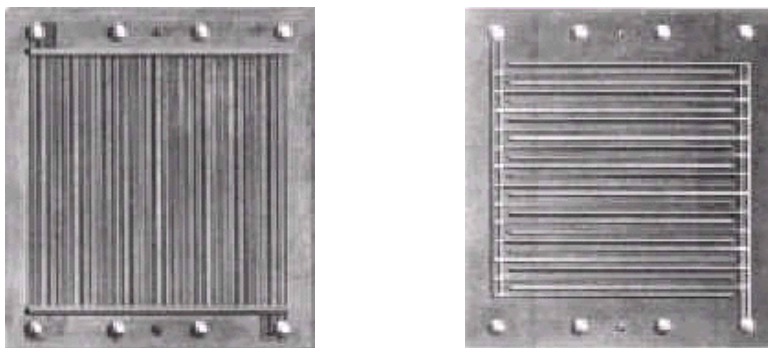


Рисунок 9.21 Світлини колектора, виготовленого з нержавійної сталі.



Рисунок 9.22 Мікросвітлина колектора, виготовленого з подрібненого вугілля і скловолокна (висота, ширина каналів та відстань між ними — 0,8 мм).

Друга функція колектора, звісно, — збирання електронів. Електрони, які звільняються в процесі окиснення водню, повинні бути переслані через анод, шар підтримки і анодний колектор перш, ніж вони полишать осередок і зовнішнім електричним колом знову не потраплять в осередок вже на катодному колекторі.

Оскільки ЕРС одного паливного осередка менша за 1,16 В, а більшість пристроїв вимагають набагато вищої напруги (наприклад, промислові електричні двигуни зазвичай живляться електроенергією за напруги 200...300 В), то окремі паливні осередки доводиться послідовно об'єднувати в батареї з формуванням так званого „стеку” (див. рис. 9.20).

Площа окремого паливного осередка може становити від декількох до тисяч квадратних сантиметрів. Стек може містити в собі від декількох до сотень і більше осередків, з'єднаних послідовно через проміжні біполярні колектори. Для проєктів, що вимагають значних потужностей, стеки послідовно-паралельно об'єднують у великі системи.

На рис. 9.23 та 9.24 наведено приклади стеків. До того ж, рис. 9.24, а також рис. 9.25, ілюструють варіанти формування полів потоків газів у воднево-кисневих осередках ПЕМ-типу (концепція компанії Ballard Power Systems, Inc.).

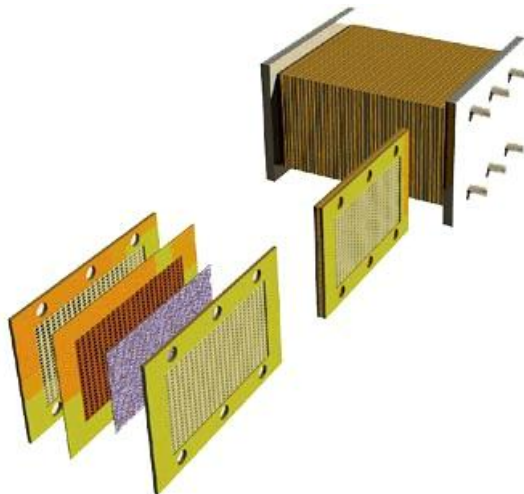


Рисунок 9.23 Стек з паливних осередків DaimlerChrysler.

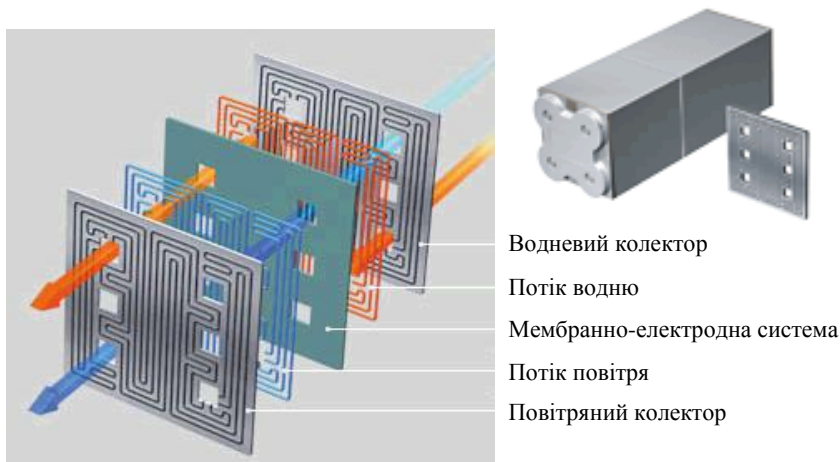


Рисунок 9.24 Стек з воднево-кисневих паливних осередків ПЕМ-типу (Ballard-концепція).

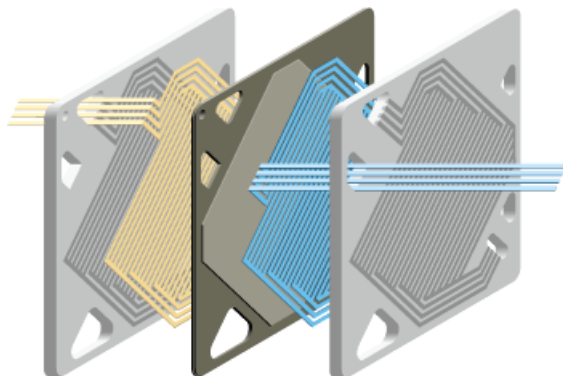
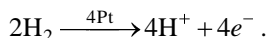


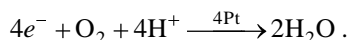
Рисунок 9.25 Приклад формування потоків газів в паливному осередку.

Отже можна підсумувати таке.

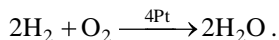
У воднево-кисневому паливному осередку газоподібний водень доправляється до анодного боку мембранно-електродної системи. Спочатку молекули H_2 потрапляють у пори анодного шару підтримки і вже ними прямують до поверхні власне анодного електроду. Вуглецевий електрод містить частки каталізатора (платини Pt). Проникаючи крізь пористий вуглець молекула водню H_2 потрапляє на поверхню частинки платини Pt , і, завдяки реакції окиснення, розпадається на електрони e^- та позитивно заряджені водневі йони H^+ (протони). Щоб відбувся хоча б один повний акт хемічного перетворення, в реакції окиснення повинні взяти участь принаймні дві молекули водню:



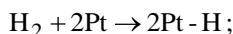
Це зумовлено тим, що на катоді повинна відбутись реакція відновлення водню з участю принаймні однієї молекули кисню:



В такому разі в паливо-електричному осередку перебігатиме загальна реакція



Реакція окиснення водню перебігає за два етапи: спочатку платина Pt утворює з атомами водню H проміжну нестійку сполуку $\text{Pt}-\text{H}$, руйнуючи таким чином зв'язки в молекулі H_2 :



потім вона звільняється від зв'язків з атомами водню, утворюючи при цьому позитивно заряджені йони водню H^+ і негативно заряджені електрони e^- :



Позитивно заряджені йони водню H^+ вступають у взаємодію з йонними кластерами SO_3^-H^+ сірчистої кислоти в ланцюгах гідратованої твердої полімерної мембрани (див. рис. 9.18): новоутворений йон H^+ витісняє йон H^+ в найближчому кластері SO_3^-H^+ і займає там його місце. Звільнений йон H^+ робить те саме в сусідньому кластері SO_3^-H^+ і так далі вздовж структурного ланцюга мембрани. Йони H^+ , ніби перестрибуючи від кластера до кластера мембрани, поступово віддаляються від анода, прямуючи, звісно, до катода. Водень, який на аноді не зміг взяти участі в реакції окиснення, знову потрапляє на вхід водневого колектора.

Потік елементарних зарядів e^- зовнішнім провідником — це електричний струм, здатний виконувати корисну роботу. Власне електрична енергія є основним, бажаним ефектом хемічних перетворень в паливному осередку. Тож перетворення енергії в паливному осередку може бути підсумоване таким виразом:

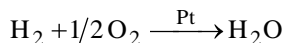
$$\begin{aligned} \text{Енергія системи паливо} & \text{— окисник (в хемічній формі)} = \\ & = \text{Енергія в електричній формі} + \text{Енергія в тепловій формі}. \end{aligned}$$

Теплота в даному разі є побічним ефектом енергоперетворення; (і цілком небажаним; хемічні перетворення провадилися зовсім не заради отримання теплоти).

На підставі наведеної тут і раніше інформації можна укласти табл. 9.7, стисло і наочно розмежовуючи в ній розглянуті типи паливних осередків за найважливішими ознаками. Паливний осередок з полімерною електролітною мембраною, як бачимо, за температурним режимом близький до лужного, а за типом електрохемічних реакцій подібний до кислотного.

9.7 Параметри і характеристика паливного осередка з полімерною електролітною мембраною

Звернімося до раніше наведених термодинамічних співвідношень. За стандартних тиску $p^\circ = 1$ атм і температури $T^\circ = 298$ К (25°C) зміна в процесі хемічного перетворення



енергії Гіббса (потенціалу Гіббса) на кожен моль H_2 становить:

$$\Delta G = \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T^\circ S^\circ = -285800 - 298 \cdot (-163,2) = -237166 \approx -237200 \text{ Дж/моль},$$

де ΔH° та S° — стандартні значення ентальпії та ентропії. Тож для воднево-повітряного паливного осередка за тиску 1 атм і температури 298 К (25°C)

Таблиця 9.7 Ознаки п'яти різновидів паливних осередків

Тип Електролітна мембрана	Робоча температура (°C)	Електрохімічна реакція	
Твердо-полімерний (ПЕМ-тип) Твердий органічний полімер, зазвичай — полі[фторосірчиста] кислота	60...100	Анод	$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2e^-$,
		Катод	$2e^- + \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
		Осередок	$\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
Лужний Гідроксид калію в матриці	90...100	Анод	$\text{H}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2e^-$,
		Катод	$2e^- + \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{OH}^-$
		Осередок	$\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
Кислотний Рідка фосфорна кислота в матриці	175...200	Анод	$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2e^-$,
		Катод	$2e^- + \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
		Осередок	$\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
Рідинно-карбонатний Рідкий розчин карбонату літію, натрію і/чи калію в матриці	600...1000	Анод	$\text{H}_2 + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 2e^-$,
		Катод	$2e^- + \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$
		Осередок	$\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$
(CO ₂ споживається на катоді, а виробляється на аноді)			
Твердо-оксидний Твердий оксид цирконію, до якого додано дрібні частинки ітрію	600-1000	Анод	$\text{H}_2 + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 2e^-$,
		Катод	$2e^- + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{O}^{2-}$
		Осередок	$\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

ЕРС осередка дорівнює 1,23 В (див. також табл. 9.3):

$$\mathcal{E}^\circ = -\frac{\Delta G^\circ}{n\mathcal{F}} = -\frac{-237200}{2 \cdot 96487} = 1,23 \text{ В},$$

де n — кількість молів електронів, які вступають в реакцію з відповідною кількістю молів молекул водню H_2 ; $\mathcal{F} = 96487$ Дж/В — стала Фарадея.

Термічний ККД при цьому набуває значення

$$\eta^\circ = \frac{\Delta G^\circ}{\Delta H^\circ} = \frac{-237200}{-285800} = 0,83$$

Паливний осередок, однак, працює за температури 80°C або 353 K , дещо вищої (на 55°K) за стандартну 25°C або 298 K . Тому реакції водню з киснем в даному разі відповідатимуть значення ентальпії H та ентропії S , дещо відмінні від стандартних значень H° та S° . Але ця відмінність є незначною, а тому можна вважати, що при температурі 80°C зміна енергії Гіббса становить

$$\Delta G = H - TS \approx H^\circ - TS^\circ = -285800 - 353 \cdot (-163,2) = -228200 \text{ Дж/моль}.$$

Відповідно до цього ЕРС зменшується від стандартного значення 1,23 В при 25°C до значення 1,18 В при 80°C :

$$\mathcal{E} = -\frac{\Delta G}{n\mathcal{F}} = -\frac{-228200}{2 \cdot 96487} = 1,18 \text{ В}.$$

Вимушене використання в паливному осередку зволжених, а не сухих, повітря і водню, зумовлює додаткове зниження ЕРС — до значення 1,16 В (за температури 80°C і тиску 1 атм). Тож ідеальний воднево-повітряний паливний осередок за температури 80°C та тиску 1 атм створює електрорушійну силу 1,16 В.

Реально ж воднево-кисневі паливні осередки спроможні створювати ЕРС 0,7...0,9 В. Відношення фактичної ЕРС осередка до теоретичної максимальної електрорушійної сили $\mathcal{E} = 1,16 \text{ В}$, яку було визначено для реакції водню з повітрям безвідносно до реальних властивостей паливного осередка, може правити за вимірник ефективності паливного осередка. Зокрема, дійсна ЕРС паливного осередка 0,7 (0,9) В засвідчує, що приблизно 60 (77,5) % від максимальної можливої електрохімічної енергії палива (а раче, системи паливо — повітря) перетворюється у корисну енергію електричної форми. Решта 40 (22,5) % енергії, звісно, перетворюється на тепло.

Напруга (різниця потенціалів) на електродах паливного осередка дорівнюватиме його ЕРС \mathcal{E} лише при нульовому електричному струмі (при „розірваному” зовнішньому електричному колі). Якщо ж у зовнішньому колі тектиме деякий сталий струм, то напруга на електродах осередка виявиться меншою за величину \mathcal{E} , рис. 9.26 (U — напруга, i — густина струму, тобто величина струму, що припадає на одиницю площі електролітної мембрани; $U = \mathcal{E}$ при $i = 0$).

Коли електроди осередка з'єднані через споживач електроенергії, то в системі осередок — споживач тектиме струм і виникатиме падіння напруги, зумовлене як зовнішнім електричним опором r_z (споживач), так і внутрішнім r_v (осередок). Струм, який тектиме в колі —осередок—споживач—осередок—, визначається з рівняння (відповідно до закону Ома):

$$I = \frac{\mathcal{E}}{r_z + r_v}.$$

Той самий струм можна визначити і через різницю потенціалів (напругу) на електродах (через параметри зовнішнього електричного кола):

$$I = \frac{U}{r_z}.$$

На підставі цих двох співвідношень знаходимо, що

$$U = \mathcal{E} \frac{r_v}{r_z + r_v} < 1.$$

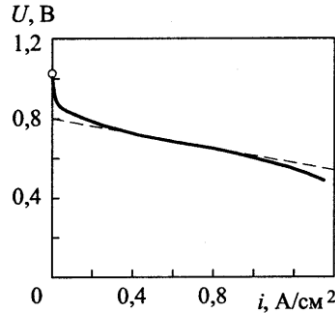


Рисунок 9.26 Графік залежності напруги від густини струму для воднево-повітряного паливного осередка ПЕМ-типу.

Отже напруга матиме значення тим ближче до ЕРС, чим меншим буде внутрішній опір r_v осередка. Зазначмо також, що реальні значення потенціалів електродів суттєво залежать ще й від прояву так званого ефекту поляризації (про який тут не йтиметься). При одному і тому ж загальному струмі можна знизити локальні густини струму і поляризацію, застосовуючи належно пористі електроди, що мають високорозвинену поверхню (до 100 м²/г).

Залежність $U = U(i)$ називають вольто-амперною характеристикою паливного осадка. Ця характеристика відносно близька до спадної прямої (штрихова лінія на рис. 9.26).

Потужність (електрична) паливного осередка визначається за формулою

$$P_e = UI,$$

З іншого боку, потужність — це робота за одиницю часу:

$$P = \frac{W_e}{t},$$

(W_e — електрична робота, t — час). Для оцінки досконалості паливного осередка вводять поняття питомої потужності, як відношення продукованої осередком потужності до його маси, та густини потужності, як відношення продукованої потужності до об'єму осередка. Вищі значення питомої потужності та густини потужності є ознаками більшої досконалості паливного осередка.

► **Приклад 4** Нехай йдеться про воднево-кисневий паливний осередок з робочою площею електролітної мембрани 100 см^2 , що працює за таких доволі типових умов: тиск — $p = p^\circ = 1 \text{ атм}$, робоча температура — $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$, генерований струм — $i = 0,6 \text{ А/см}^2$. Відповідно до наведеної на рис. 9.26 характеристики зовнішнє навантаження споживатиме електричну енергію за сили струму 60 А і напруги $0,7 \text{ В}$. Необхідно оцінити кількість генерованого надлишкового тепла.

— Надлишкове тепло, яке генерується цим осередком за одиницю часу можна визначити за формулою

$$P_T = P - P_e,$$

де P — загальна потужність, P_e — електрична потужність, що генерується паливним осередком:

$$P = U_{\text{id}} I_{\text{rl}} = \mathcal{E} I_{\text{rl}}, \quad P_e = U_{\text{rl}} I_{\text{rl}},$$

де U та I — відповідно напруга та сила струму; індекси „id” та „rl” позначають відповідно ідеальний та реальний паливні осередки. В даному разі матимемо:

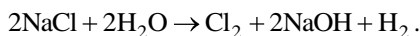
$$P_T = P - P_e = (\mathcal{E} - U_{\text{rl}}) I_{\text{rl}} = (1,16 - 0,7) \cdot 60 = 27,6 \text{ Дж/с (або } 1656 \text{ Дж/хв)}.$$

Таким чином, паливний осередок, генеруючи приблизно $P_e = 2,5 \text{ кДж/хв}$ електричної енергії, виділяє щохвилини близько $1,7 \text{ кДж}$ тепла. Отже для підтримання робочої температури $80 \text{ }^\circ\text{C}$ його необхідно примусово доволі інтенсивно охолоджувати.

Легко з'ясувати, що для формування джерела електричної енергії з ЕРС, скажімо, 250 В потрібно послідовно з'єднати у стек 357 одинарних паливних осередків з ЕРС $0,7 \text{ В}$. Товщина одинарного паливного осередка становить $4 \dots 5 \text{ мм}$, тож при застосуванні навіть біполярних колекторів такий стек матиме довжину (сумарну товщину) близько метра. Висота ж та ширина стека (його розміри в поперечному перерізі) повинні забезпечувати необхідну активну площу мембрани, яку вибирають з міркувань забезпечення раціональної величини струму. З одного міліграма платини отримують струм до 15 А , тоді як в 60 -х роках ХХ століття з того ж таки міліграма платини вдавалося виробляти струм $0,5 \text{ А}$. Отже, досконало виготовлений паливний осередок воднево-кисневого типу з ЕРС $0,7 \text{ В}$ здатен генерувати більш ніж $0,5 \text{ А}$ струму з кожного квадратного сантиметра площі мембрани. ◀

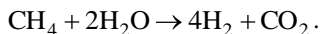
9.8 Енергоносії для паливних осередків

Дарма, що водень — найпоширеніший хемічний елемент в світі; він практично весь міститься в сполуках з іншими хемічними елементами. Потужними носіями водню є, наприклад, природний газ (метан CH_4) та вода (H_2O). У низці масштабних технологічних процесів вихід кінцевого продукту сам по собі супроводжується виділенням великої кількості водню. Наприклад, при виробництві з кам'яного вугілля коксу виділяється коксовий газ, що містить (за об'ємом) 55...60 % водню, 25...27 % метану, а також азот, оксид і двооксид вуглецю, кисень. Доволі рідко коксовий газ використовується, частіше він знищується. Практично весь хлор виробляється в світі способом електрохемічного перетворення



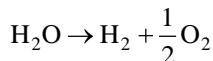
На виробництво хлору в США, наприклад, витрачається біля 2% всієї продукованої електроенергії. Пересічно побічний продукт — водень — знищується.

Сьогодні, приблизно 95 % всього водню цілеспрямовано виробляється „паровим реформінгом” природного газу (власне реформінг — прийнятно ефективний в енергетичному відношенні метод масового виробництва водню). Побічним продуктом реакції реформінгу є вуглекислота (CO_2):



Набагато продуктивнішим є, проте, метод плазмохемії, в якому використовується енергетична активність йонізованого газу — плазми. Гази або пари речовин, які підлягають перетворенню, підводяться в спеціальні пристрої — плазмотрони. Інтенсивним електромагнетним полем в цих газах або парах створюють електричні розряди і тим самим ініціюють стан плазми. Енергія електричного поля сприймається електронами плазми, а від них переймається нейтральними молекулами, які переходять у збуджений, хемічно активний стан. Молекули розпадаються, а потім легко утворюють потрібні хемічні продукти. В плазмохемічних системах електрони можуть розігріватись електромагнетним полем до температур 10...15 тисяч градусів за Цельсієм. При цьому сам газ загалом залишається практично холодним (його температура — 300...1000 °C). Об'ємний характер перебігу процесів в таких системах та великі швидкості хемічних реакцій в газовій фазі дозволяють досягати надзвичайно високої питомої продуктивності плазмотронів.

З води водень можна добути, звісно, її розкладанням:



Освоєно цілу низку способів розкладання води на водень і кисень: хемічний, термохемічний, електроліз тощо, але всім їм властива одна і та сама суттєва вада — в технологічний процес отримання водню залучається високопотенційна енергія, енергія високої якості, для продукування якої, в свою чергу,

витрачається цінне викопне паливо (вугілля, природний газ, нафтопродукти) або ж особливо цінна електроенергія, що виробляється на електростанціях з природних ресурсів. Таке генерування водню, звісно, завжди залишатиметься нееконімічним та енергетично й екологічно недосконалим, а, отже, не матиме перспектив у водневій енергетиці.

Ідея електролізу дуже проста: в електроліт, тобто в струмопровідне середовище (класичний варіант — вода з невеликим вмістом лугу), занурюють два електроди і прикладають до них електричну напругу; за дії електричного поля електроліт вимушений розкладатися на цінніші в енергетичному відношенні нейтральні молекули, відмінні від електроліту за хемічним складом. Основна частина підведеної електроенергії йде на подолання сил гідратних зв'язків йонів з молекулами води і компенсацію ендотермічного ефекту реакції її розкладання. Оскільки електроліт чинить відносно великий опір протіканню струму, то доволі значна кількість електроенергії втрачається в його середовищі у формі теплоти. З цих та інших причин витрата електроенергії на продукування одного кубометру водню при традиційному електролізі в промислових умовах становить 16...20 МДж, а загальна витрата енергії (з урахуванням виробництва самої електроенергії) перевищує 50 МДж, що робить водень доволі дорогим (виробництво еквівалентної за теплотворною здатністю кількості бензину є принаймні втричі дешевшим). До того ж, питома продуктивність електролізерів обмежена тим, що корисні електрохемічні реакції відбуваються тільки на поверхні електродів, а не в об'ємі електроліту; продуктивність електролізерів не перевищує 0,5 літра водню на годину з одного квадратного сантиметра площі електродів. Правда, уникнути витрат електроенергії все ж можна, вдаючись, наприклад, до високотемпературних пристроїв для розкладання речовин — піролізерів. За тиску 1 атм і температури приблизно 1000 °С піролізного впливу з утворенням вільних водню та кисню зазнає 0,034 % водяної пари, а за температури приблизно 2200°С — 8,6 %.

Енергію, необхідну для проведення електролізу води, можна, зрештою, черпати від оборотних (відновлюваних) джерел. В нагоді може стати, скажімо, непридатна для потреб вищого рівня енергія природного руху води, сонячна енергія, енергія вітру тощо. Генерація водню могла б здійснюватися на основі фотохемічних чи фітобіологічних процесів. Таку енергію суспільна людина сприймає як енергію низької якості. Процес перетворення низькоякісної енергії у високоякісну на основі технології електролізу, рис. 9.27, за всіма визначальними ознаками можна вважати екологічно довершеним, але поти, поки цей процес не впливатиме на земний клімат.

Наша планета, без перебільшення, топиться в потоці теплової енергії, що надходить від Сонця та з земних надр, виникає внаслідок господарської діяльності людини. Тож необхідно якимось гармонійно „вписати” це невичерпне джерело дармового низькопотенційного тепла в промислову технологію отримання водню з води.

Традиційно низькопотенційну енергію нагромаджують і доводять до належних кондицій за основними термодинамічними параметрами, вдаючись до оптичних концентраторів інфрачервоного випромінювання Сонця (збиральні лінзи, дзеркала тощо), або теплових насосів, коли термічний потенціал

збираної енергії дуже незначний, наприклад, у разі відбору тепла з навколишнього повітряного чи водного середовища. Ефективність першого з названих технічних підходів помітно залежить від кліматичних та масштабних чинників, вона нестабільна з плином часу. Ефективність другого підходу менш залежна від впливу цих чинників, але зазвичай рівень концентрації енергії не перевищує значень 7...10.

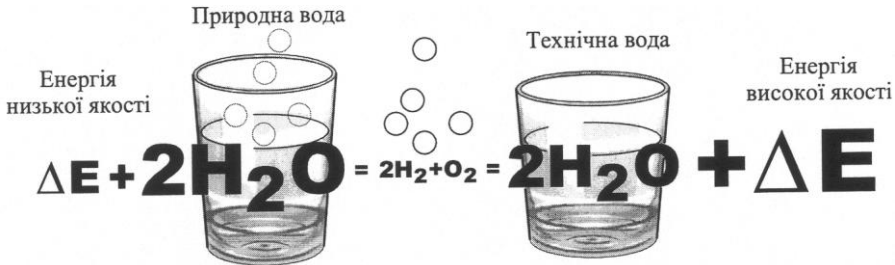


Рисунок 9.27 Символьне відображення екологічно довершеного принципу черпання енергії.

Рис. 9.28 ілюструє принцип гармонійного поєднання електролізера — пристрою, що споживає електроенергію, з паливними осередками — пристроями, що продукують електроенергію; за первинне джерело енергії править Сонце, а за первинний перетворювач сонячного випромінювання — сонячна батарея. Систему паливних осередків і електролізера називають *регенеративним паливним осередком* (в іншому сенсі, ніж редокс-осередок).

Регенеративний паливний осередок споживає електроенергію низької якості (від сонячної батареї), а також використовує водень і кисень (або ж повітря), щоб виробити електричну енергію високої якості, воду, надлишкове тепло — так само, як і звичайний паливний осередок. Він принципово вирізняється власне тим, що одночасно здійснює й обернену реакцію — використовуючи електричну енергію й воду, продукує водень і кисень для самого себе.

Регенеративні осередки, звичайно, не є дешевими технічними системами. До того ж, для їх використання необхідні масштабно розгорнуті фотоелектричні перетворювачі енергії сонячного випромінювання (чи вітроелектричні генератори) та додаткові електричні мережі. Але зате вони усувають теплове забруднення довкілля, ознакою якого є викиди CO_2 . Якщо б довелось продукувати водень, використовуючи електроенергію, що виробляється на теплових електростанціях, а потім споживати його, скажімо, для приводу мобільного транспортного засобу, то загальний рівень теплового забруднення довкілля був би більшим, ніж тоді, коли б для приводу мобільної машини використовувався звичайний тепловий двигун.

Процес електролізу водного електроліту і подальше „спалювання” отриманих водню й кисню можна розглядати також і в системі з термодинамічним циклом теплового насоса. Такий підхід втілює, наприклад, пристрій для отримання водню, що отримав назву „електроводневий генератор (ЕВГ)” (міжнародна заявка на пріоритет RU98/00190 від 07.10.97 р.).

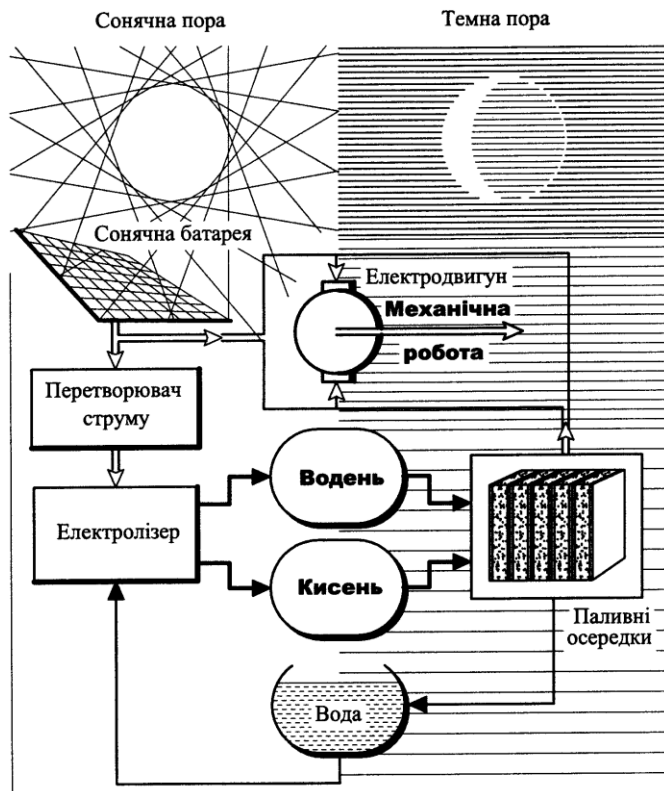


Рисунок 9.28 Система регенеративних паливних осередків, що використовують сонячну енергію для виробництва електричної.

Винайдений електроводневий генератор в режимі теплового насосу на кожну одиницю затраченої механічної потужності поглинає з довкілля від 20 до 88 одиниць теплової потужності. Один кубічний метр умовного робочого об'єму генератора, що працює в оптимальному режимі (з ККД 86...98 %), здатен щосекунди виробляти $3,5 \text{ м}^3$ водню і 2,2 МДж електричної енергії.

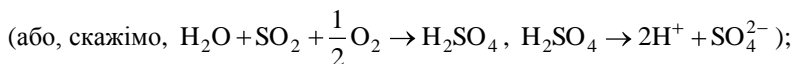
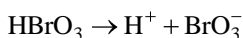
Основним конструктивним елементом електроводневого генератора є робочий простір (резервуар), який за допомогою механічного приводу примусово обертається з частотою $1500 \dots 12500 \text{ хв}^{-1}$. Резервуар заповнено спеціально підібраним електролітом, наприклад водним розчином HBrO_3 . За дії відцентрових інерційних сил (штучного гравітаційного поля) важкі йони BrO_3^- (аніони) збираються на периферію резервуара до анода і створюють просторово зосереджений негативний електричний заряд; натомість легкі йони H^+ (катіони) збираються поблизу катода (біля осі обертання резервуара), утворюючи тим самим просторово зосереджений позитивний електричний заряд. Тож на переконання винахідників гравітаційне поле повинно створити адекватне електричне поле, яке енергетично здатне здійснити електроліз.

В усталеному режимі механічна робота приводу в основному спрямована на подолання сил тертя в приводі та сил опору повітря, що оточує резервуар генератора. Сума ж моментів кількості руху мас, що прямують до периферії резервуара, та мас, що прямують до вісі ротора, залишається незмінною.

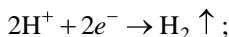
Коли частота обертання резервуара перевищить деяке мінімальне (порогове) значення аніони набудуть можливості індукувати достатньо великі заряди на аноді (властивість циліндра Фарадея). З анода вільні електрони провідності перемістяться на катод короткозамкнутим колом між анодом і катодом. Між електронами і катіонами створиться електричне поле високої напруги, здатне зруйнувати гідратні оболонки легких йонів. Внаслідок цього почнеться розряд йонів з утворенням на катоді вільного водню, а на аноді кисню та анодних газів (осаду). Анодний осад вступає у повторні хемічні реакції з гідратованою водою, поновлюючи тим самим первісний склад розчину. Цей процес супроводжується інтенсивним самоохолодженням розчину, а отже поглинанням ним теплоти з довкілля або від сторонніх джерел.

Хемічні перетворення, що відбуваються в резервуарі генератора, можна відобразити системою рівнянь:

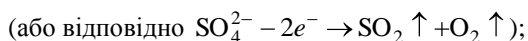
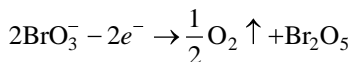
— середовище розчину



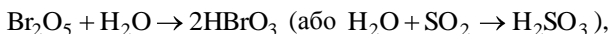
— на катоді



— на аноді



— в просторі навколо аноду (реакція осаду з гідратованою водою)



Принципово важливо те, що в процес „гравітаційного” електролізу залучається не електрична, а низькоякісна теплова енергія. Електроводневий генератор здатен також безпосередньо виробляти постійний електричний струм і живити зовнішнє електричне навантаження в тому разі, коли частота обертання резервуара буде значно більшою за мінімально необхідну для проведення процесу електролізу води. У цьому режимі він набуває властивостей електричного генератора.

Значачмо, що наведений приклад застосування ідеї обертового робочого простору для перетворення енергії не є єдиним.

Розгляньмо термомеханічну систему, що складається з циліндра C і вільного поршня P , рис. 9.29. Циліндр з поршнем пласкопаралельно обертаються навколо нерухокої вісі (радіус обертання циліндра сталий, а поршня r — змінний). Поршень вздовж напрямної циліндра пересувається без тертя. Разом циліндр і поршень утворюють периферійний (протилежний до вісі обертання) змінний замкнений простір, який заповнено ідеальним газом.

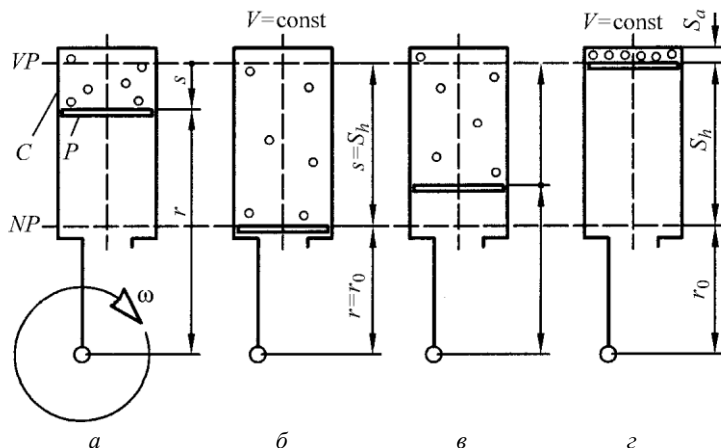


Рисунок 9.29 Стани теплового двигуна Аміна.

Нехай обертання циліндра і пересування поршня, рис. 9.29, спричиняють такі процеси, які разом складають замкнений термодинамічний цикл (так званий цикл Аміна):

1—2. Газ розширяється в циліндрі ізотермічно при температурі T_H , коли циліндр обертається зі сталою малою швидкістю ω_1 ;

2—3. Швидкість обертання циліндра зростає від значення ω_1 до значення ω_2 при сталому об'ємі газу;

3—4. Газ стискається в циліндрі ізотермічно при температурі T_C , коли циліндр обертається зі сталою великою швидкістю ω_2 ;

4—1. Швидкість обертання циліндра спадає від значення ω_2 до значення ω_1 при сталому об'ємі газу.

Обертання циліндра породжує відцентрові прискорення $a = v^2/r = \omega^2 r$, де v — лінійна швидкість тієї точки термомеханічної системи, яка знаходиться на віддалі r від вісі обертання. Отже, частки газу знаходяться під впливом центрального поля відцентрових сил, а тому для газу справедливим має бути (за певних застережень щодо змінності силового поля в часі) закон розподілу Больцмана. Гравітаційному силовому чиннику mg і енергії mgh в даному разі відповідають інерційний силовий чинник $m\omega^2 r$ і енергія

$\frac{m\omega^2 r^2}{2}$. Отже, чисто формально

$$\frac{P}{P_0} = e^{-\frac{m(\omega^2 r^2 - \omega_0^2 r_0^2)}{2kT}} = e^{-\frac{\mu(\omega^2 r^2 - \omega_0^2 r_0^2)}{2RT}},$$

тут враховано співвідношення

$$\frac{p}{p_0} = \frac{n}{n_0} \quad \text{і} \quad \frac{R}{\mu} = \frac{k}{m}.$$

Тут чинності набуває диференціальне рівняння

$$-dp = \frac{mp}{kT} \omega^2 r dr.$$

За першим законом термодинаміки

$$dQ = dU + dW + dE_\pi,$$

де dQ — теплота, що пересилається в циліндр; $dU = nC_V dT$ — зміна внутрішньої енергії газу в циліндрі (n — кількість молекул газу, C_V — теплоємність газу при сталому об'ємі; в ізотермічному процесі $dT = 0$, а тому і $dU = 0$); $dW = pdV$ — робота розширення газу (dV — зміна об'єму газу в циліндрі);

$$dE_\pi = \frac{m\omega^2(r_0 + S_a)}{2} - \frac{m\omega^2(r_0 + S_a - s)}{2}$$

— зміна енергії частинки газу в зовнішньому силовому полі. Величина $\frac{m\omega^2(r_0 + S_a)}{2}$ є сталою і нею оперувати кожного разу немає сенсу.

Коефіцієнт корисної дії (ККД) термодинамічного циклу Аміна визначається за формулою

$$\eta_A = 1 - \frac{T_C}{T_H} e^{-\frac{mgS_h}{k(T_C - T_H)}},$$

де T_C — температура газу на початку ходу стискування; T_H — найвища температура в термодинамічному циклі; m — маса газу; S_h — робочий хід поршня; g — гравітаційна стала; k — стала Больцмана. При $g \rightarrow 0$ (гравітаційний ефект зникає) значення ККД термодинамічного циклу Аміна прямує до значення ККД термодинамічного циклу Карно:

$$\eta_A \rightarrow 1 - \frac{T_C}{T_H} = \eta_C.$$

Цикл Аміна складають ізотермічні та ізохорні процеси, тоді як цикл Карно — ізотермічні та адіабатні процеси (наголосимо, що адіабатні процеси в циклі Аміна відсутні). Цикл Карно вважається (вже 150 років) еталоном за рівнем ефективності. Проте, в технічному відношенні за ідеал він правити не може. Оскільки адіабати і ізотерми лягають вельми близько одна від одної, то цикл є надто “худеньким”, і отже, щоб отримати від двигуна задану потужність за заданих температур T_C і T_H , необхідно в кожному мить часу паралельно відтворювати надмірно багато циклів (те, що цикл Карно теоретично здійснений лише за нескінченно довгий проміжок часу, тут до уваги не беремо). Перепоною на шляху його відтворення в реальних двигунах стає і така обставина: щоб досягнути рівня ефективності, скажімо, $\eta_C = 0,5$ за початкової температури, наприклад, $T_C = 300$ К (а ця температура визначається станом довілля), вища температура в циклі повинна сягати значення $T_H = 600$ К (див. останню формулу); але забезпечити задовільну термостійкість матеріалів, з яких є сенс виготовляти основні деталі двигуна, за температури $T_H = 600$ К — надто складна задача як в технічному, так і в комерційному відношенні.

Теоретичні засади циклу Аміна, винайденого в 1987 році і опублікованого в 1994, — суперечливі. Деякі вчені взагалі вважають його таким, що перечить другому закону термодинаміки. Проте, незаперечним є те, що полеміка навколо нього розбудила технічну думку, яка спала сотню років.

За звичайних умов водень — це газ, а отже він не може конкурувати з жодним традиційним рідким чи твердим паливом за рівнем густини (щільності, зосередженості, сконцентрованості абощо) енергії, яку він несе. В автомобілі, наприклад, водень пересічно зосереджують в стисненому стані, або в металогібридному чи криогенному нагромаджувачі.

Принцип дії металогібридного нагромаджувача спирається на властивість деяких сплавів (металів (наприклад магнію, марганцю, титану, заліза) поглинати водень з утворенням особливих хемічних з'єднань — гідридів. Водень в цих адсорбційних акумуляторах утримується в міжатомних проміжках кристалічної структури стопу металів, по суті, і не в рідкому, і не в твердому стані. Один з різновидів такого акумулятора — ємність з нержавійної сталі, заповнена стопом титану, ванадію і заліза. Процес зв'язування водню в металогібридному баці супроводжується виділенням тепла у довілля, а щоб знову поступово звільняти газ, гібрид доведеться нагрівати. Необхідне для цього тепло можна вилучати з паливних осередків під час їх роботи. Зазначені поліметалеві композиції здатні виділяти тільки чистий водень, навіть якщо він нагромаджувався з домішками кисню і вологи. Потенційно металогібридні адсорбційні акумулятори водню можуть бути компактнішими за традиційний паливний бак автомобіля (проте, об'ємно-масові параметри реальних конструкцій акумуляторів не є високими). Можливе також використання суспензій металогібридів в органічних рідинах, які самі по собі є енергоносійними речовинами. У цьому випадку об'єм газоподібного водню, що циркулює в системі енергопристрою, зменшується на порядок.

Кріогенні технічні засоби покликані забезпечити нагромадження водню у рідкому стані. Водень же набуває рідкого стану за вельми низької температури $-253\text{ }^{\circ}\text{C}$. Для утримання цієї температури елементи системи нагромадження водню повинні бути особливим чином теплоізольовані від довкілля або ж неперервно охолоджуватися за допомогою кріогенної техніки. Отже в даному разі потрібні витрати енергії на втілення процесу скраплення та на підтримання рідкого стану водню продовж тривалого часу. В рідкому стані водень має густину енергії, що на 30 % поступається густині енергії бензину.

Звісно, існує чимало інших можливостей „концентровано” нагромаджувати газ. Наприклад, за відносно високих температур водень під тиском можна дифузійно напompовувати в спеціальні сфери-сховища малого радіусу. За помірних температур в таких „сферах-упаковках” газ зберігається досить довго. Потім його можна спалювати разом зі сферами (в такому разі матеріал, з якого вони виготовлені, повинен бути екологічно безпечним) або ж нагрівати сфери до належно високої температури, щоб водень дифузійно їх полишив перед згорянням. Ведуться також дослідження можливостей зберігання водню в твердому і напівтвердому (до 50 % твердої фази) станах.

До початку 1980-х років в хемії макроциклічних комплексоутворювачів з’явився напрямок систематичних досліджень суттєво складніших молекул з розгорнутою молекулярною порожниною, здатних завдяки їй зв’язувати, захоплювати, поглинати і довго утримувати в собі нейтральні молекули (а також йони). Цей напрям в значній мірі завдячує зробленому раніше відкриттю краун-ефірів. З’явилась, по суті, хемія комплексів „господар — гість”, кавітандів (від англ. cavity — порожнина, западина). „Чарки на одну молекулу” потрібні при створенні сенсорних давачів наднизьких концентрацій домішок чи газів в промислових стоках чи викидах, фізіологічних розчинах, крові людини тощо. Вони стають засобом ідеального очищення речовин від домішок і, звісно, засобом нагромадження речовин.

Особливі перспективи в матеріалознавстві, трибології, фармації, нанотехнології, наноелектроніці, прикладній хемії тощо вбачають останнім часом у застосуванні так званих фулеренів, фулеридів, фулеритів та інших схожих утворень, які загалом можна назвати вуглецевими каркасними структурами. Терміни „фулерен”, „фулерид”, „фулерит” ведуться від імені американського архітектора та інженера Річарда Бакмінстера Фуллера (Richard Buckminster Fuller, 1895—1985), який розробляв і конструював легкі та міцні архітектурні конструкції із стандартних бетонних багатокутних елементів, що монтуються на каркасах з прямих стрижнів. Архітектуру так званих „геодезичних куполів” Фуллера (подібних до зображених схемно на рис. 9.30) мав, наприклад, американський павільйон на весвітній виставці „Експо-67” у Монреалі та чимало інших виставкових і видовищних споруд.

Вуглецеві каркасні структури — це великі (часом гігантські) молекули, що складаються виключно з атомів вуглецю. В певному сенсі вони є окремими формами вуглецю (поряд з алмазом, графітом, карбіном чи чаютом, лонсдейлітом). Макромолекула алмазу має тривимірну структуру. У графіту структура двовимірна, в його макромолекулах атоми вуглецю розташовані у вузлах пласкої сітки з шестикутними чарунками. Атоми вуглецю в макромолекулі карбіну утворюють простий ланцюг — лінійну структуру. Властивість речовини існувати в кількох модифікаціях називають *алотропністю*.

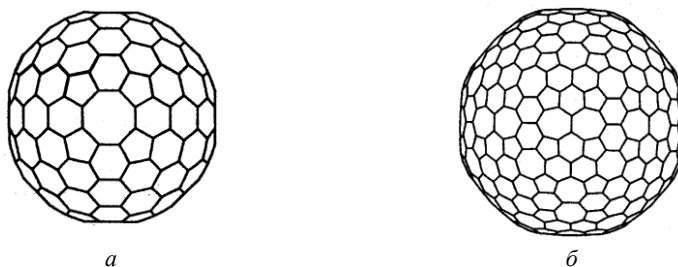


Рисунок 9.30 Приклади куполів Фуллера: *a* — 24 пентагони, 92 гексагони, 6 октаонів; *б* — 76 пентагонів, 132 гексагони, 64 гептаони.

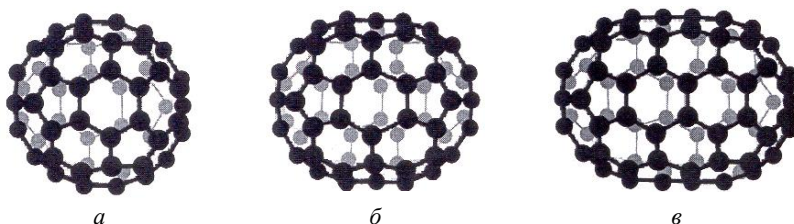


Рисунок 9.31 Фулерени C_{60} (*a*), C_{70} (*б*), C_{90} (*в*).

Тож *фулерени*, які можна вважати п'ятою алотропною модифікацією вуглецю, — це вуглецеві багатоатомні молекули із загальною формулою C_n , n — парне натуральне число, які мають конфігурацію опуклого замкненого багатогранника сфероїдального типу. Зокрема, схеми з рис. 9.30, *a* і *б* відповідають формулам C_{240} і C_{540} . А загалом фулерени умовно поділяють на нижчі (C_{24} , C_{28} , C_{30} , C_{32}), середні (C_{50} , C_{60} , C_{70}), гіперфулерени (C_{76} , C_{78} , C_{82} , C_{84} , C_{90} , C_{96} , C_{102} , C_{106} , C_{110}) та фулерени-гіганти (C_{240} , C_{540} , C_{960}), що є композиціями C_{60m} (m — натуральне число) фулеренів C_{60} . Натомість, найзнаменитішими є фулерени C_{60} , C_{70} , C_{80} (рис. 9.31). Структури фулеренів C_{60} , C_{70} , C_{90} , C_{102} , C_{240} , C_{540} , C_{960} — найстійкіші, а зразкову стійкість має фулерен C_{60} . Усі 60 вершин каркасу молекули C_{60} , в яких розташовані молекули вуглецю, знаходяться на поверхні сфери радіуса $r = 0,341$ нм.

Хемічні сполуки на основі фулеренів називають *фулеридами*. Стейкими є, наприклад, фулериди $C_{60}M$ (де M — один з елементів Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba, La, U ...); атом елемента M може знаходитися всередині і зовні структури, а також безпосередньо в її каркасі. В молекулі $C_{60}H_{36}$, зокрема, водень H вмонтовано власне в каркас фулерену C_{60} . До фулеридів належать сполуки, $((C_6H_5)_3P)_2MC_{60}$ чи $((C_2H_5)_3P)_2M_6C_{60}$, де M позначає один з елементів Pt, Ir, Pd, ... Фулерени в твердій фазі — кристали, плівки, керамічні утворення — називають *фулеритами*.

Завдяки високій електровід'ємності, фулерени є сильними окислювачами і здатні вступати в хемічні реакції з найрізноманітнішими атомами, йонами та радикалами, утворюючи, по суті, щоразу матеріал (фулерид) з цілком новими властивостями. Це, зокрема, відкриває перспективи синтезу особливих лікарських препаратів, серед яких чільне місце посідають препарати для виведення радіоактивних елементів, оскільки фулерени є молекулярними пастками для радіоактивних атомів. Фулерит C_{60} (тобто кристалізований фулерен C_{60} ; густина $\rho = 1,65 \text{ г/см}^3$) виявляє властивості напівпровідника. Температура його топлення (близько 530 К) майже на порядок нижча за температуру топлення графіту чи алмазу. Фулерити нетоксичні, за звичайних умов на повітрі стійкі, не гігроскопічні. Вони вирізняються своєю пластичністю, мають межу текучості (механічне напруження, при якому настає пластична деформація, і матеріал може суттєво деформуватися без помітного зростання навантаження), значно меншу, ніж у найм'якших металів. Тож інженер зобов'язаний сприймати їх як хороші тверді мастила — речовини, що покликані зменшувати тертя між рухомими деталями машин. І взагалі, виявилось, що поверхні твердих матеріалів, покритих фулереновими плівками, мають аномально низькі коефіцієнти тертя. Чи не найбільша після 1986...1988 років сенсація — це відкриття надпровідності при внесенні лужних металів у ґратку кристалічного фулерену C_{60} . Розчинам фулеренів притаманні нелінійні оптичні властивості, через що вони привабливі для оптики як фотохромні середовища. Існують перспективи створення на фулеритній основі світлових та лазерних діодів, а також ефективних сонячних батарей.

У 1991 році були виявлені циліндричні вуглецеві структури (рис. 9.32, *a*), що отримали назву *нанотрубок*. Ці трубчаті конструкції зазвичай мають діаметр 2...20 нм та довжину до 0,01. Згодом вдалося синтезувати нанотрубки на основі шаруватих кристалів MoS_2 , WS_2 , $GaSe$ (рис. 9.32, *b*).

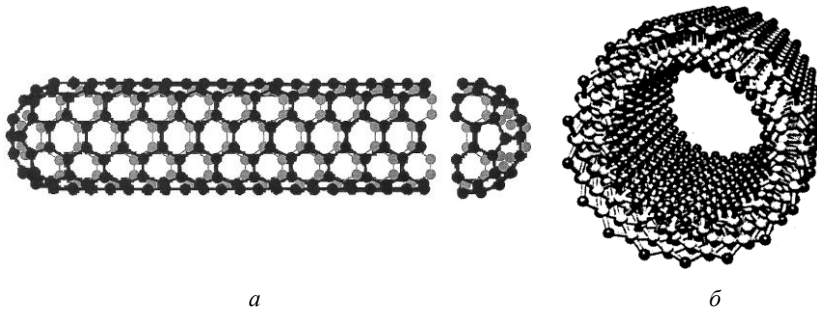


Рисунок 9.32 Приклади вуглецевої нанотрубки (*a*) та $GaSe$ -нанотрубки (*b*).

Нанотрубки бувають різні за розмірами, з розташуванням атомів (молекул) вздовж твірних прямих або вздовж гвинтових ліній, одношарові і багатшарові, з відкритими та закритими кінцями. Незважаючи позірну крихкість, нанотрубки — на диво міцний матеріал як на розтяг, так і на згин. Вони

в 50...100 тисяч разів тонші за людські волосини, а за міцністю перевершують сталь в 50...100 разів (хоча й мають у шість разів меншу густину). Трубки не тільки міцні, але й гнучкі. Притім, за дії механічних напружень, що перевищують граничні, нанотрубки перебудовуються. Висока міцність та еластичність нанотрубок відкриває перспективи застосування їх у технологіях високоякісних мікрокомпозитів.

При контакті відкритим кінцем з поверхнею розтопленого, наприклад, свинцю нанотрубка веде себе як капіляр, самовільно заповнюючись металом і перетворюючись у надзвичайно тонкий провідник в ізоляційній оболонці. З'ясувалося, що фулеренові ниткоподібні провідники є ефективними емітерами електронів. Методом легування в фулеритових структурах можна створювати *p-n*-переходи, синтезуючи таким чином фулерен-транзистори. В фулеритну структуру можна впроваджувати й магнетні домішки, наділяючи її феромагнетними властивостями. Всім цим властивостям, звісно, має завдячувати нано(мікро)електроніка.

На основі фулеренів були виготовлені (корпорація Міцубісі) акумуляторні батареї для персональних комп'ютерів та слухових апаратів. Ці батареї мають у п'ять разів кращі параметри порівняно з поширеними металогідридними нікелевими батарейками. Вони ж вирізняються малою масою та підвищеною екологічною безпекою.

У нанотрубки можна „заганяти” не тільки поодинокі атоми й молекули, а фактично „вливати” речовину (здаймо про властивість капілярності). Таким чином, нанотрубки застосовні як „наносховища” чи наноскопічні контейнери для транспортування хемічно чи біологічно активних речовин (білків, отруйних газів, радіоактивних елементів, складників палива і навіть розтоплених металів). Потрапляючи в нанотрубки, атоми або системи атомів не можуть полишити їх, допоки кінці нанотрубок будуть „запанні” (вуглецеве ароматичне кільце занадто вузьке для проникання назовні більшості атомів); далі, у місці призначення нанотрубки розкриваються з одного кінця і позбуваються свого вмісту у дозованих кількостях (операції керованого „запаювання” і „розпаювання” кінців нанотрубок цілком досяжні для сучасної технології).

Отож, нанотрубки — вельми привабливий матеріал для безпечного і достатньо концентрованого зберігання газів у внутрішніх його порожнинах. В даному разі це насамперед стосується водню — найпривабливішого з енергоносіїв. Заповнювати автомобільний, скажімо, „паливний бак”, начиненого нанотрубками, можна було б стаціонарно під певним тиском, а вилучати з нього паливо — незначним керованим підігріванням. За вимірники якості упакування нагромадженої енергії правлять питома щільність (гравіметрична густина — маса водню, віднесена до його маси разом з оболонкою, „упаковкою”) та густина (об'ємна; маса водню, віднесена до його об'єму разом з оболонкою, „упаковкою”). Щоб перевершити за цими вимірниками звичайні газові балони потрібні нанотрубки з порожнинами відносно великого діаметра (десь понад 2...3 нм). Цілком прийнятно можна вважати компактність упакування водню, якій відповідають гравіметрична густина 7...10 % та об'ємна густина 60 кг/м³.

Зазначмо, що перші позитивні експериментальні результати стосовно сорбції водню у вуглецевих нанотрубках були отримані в США (National Renewable Energy Laboratory) і опубліковані в 1997 році. Для вилучення водню застосовувався метод температуро-керованої десорбції. Зразкам сажі, що містила одношарові вуглецеві трубки, відповідала гравіметрична густина 5...10 % водню (в перерахунку на чисті нанотрубки) за кімнатної температури і тиску $p = 0,04$ МПа. В 1998 р. в Японії видано патент на спосіб зберігання водню за допомогою нанотрубок, покритих паладієм чи платиною.

Принципово інший шлях — добування водню (чи газу, багатого на водень) тільки у міру поточної потреби з вуглеводневого палива (вуглецю, бензину, метанолу, природного газу, етанолу тощо) за допомогою постійно діючого „хемічного реактора” (на борту автомобіля, наприклад). *Водень*, отримуваний завдяки відповідній обробці вуглеводневих хемічних сполук (і який через це містить незначні кількості оксиду вуглецю), називають *технічним*.

До найпривабливіших рідких палив можна віднести, наприклад, метанол (широко використовуваний в хемічній промисловості метиловий спирт). Проте, щодо нього існують і певні перестороги: по-перше, метанол надзвичайно токсичний і може проникати крізь шкіру; по-друге, він вкрай хемічно агресивний по відношенню до гуми, пластмас та деяких металів; по-третє, процес отримування метанолу, скажімо, з природного газу (метану) вельми енерговитратний, і це може звести нанівець всі потенційні екологічні переваги від використання паливних осередків. Метанол продукується у досить великій кількості з вітчизняної та імпортованої сировини (їдеться, звісно, про природний газ). Може продукуватись і з біомаси за допомогою технології оборотних процесів (з використанням відновлюваних джерел енергії). Горить невидимим полум'ям.

Водень можна отримувати також шляхом реформінгу бензину. Для цього, наприклад, на борту електромобіля доведеться змонтувати своєрідний міні-хемзавод, який з випарів бензину продукуватиме водень, а решту сполук каталітично перероблятиме на воду і деяку не дуже велику кількість вуглекислоти (CO_2). Для реформінгу придатний бензин тільки особливої якості очищення — зі зникаюче малим вмістом сірки. Такий бензин називають рафінованим. Трудомісткість виробництва рафінованого бензину висока. Він пожежно небезпечний і потенційно канцерогенний при вдиханні.

Подібні до метанолу властивості має етанол. Зокрема, він потребує спеціальних засобів зберігання через свою корозійну активність та здатність розчиняти гуму, пластмасу, деякі метали. Виготовляється з вітчизняної сировини (зерна, деревини, соломи тощо, а також найрізноманітніших відходів). Існує чимало технологій його виготовлення. Менш токсичний за метанол та бензин. З ним не пов'язані викиди вуглекислоти при використанні в якості палива, зате значні шкідливі викиди можна спостерігати при його виробництві.

Вуглеводневе паливо практично завжди потребує попередньої підготовки, рис. 9.33. Шкідливі субстанції, які обов'язково знаходяться в такому паливі, та чадний газ, який генерується в процесі реформінгу, повинні бути виведені з робочого циклу продукування електроенергії, щоб уникнути ураження

(затруєння) каталізатора паливного осередка. Хоч паливний осередок “технічний водень — повітря” не усуває цілком забруднення доквілля, проте його шкідливі викиди є значно меншими, ніж у разі використання звичайних двигунів внутрішнього згорання.

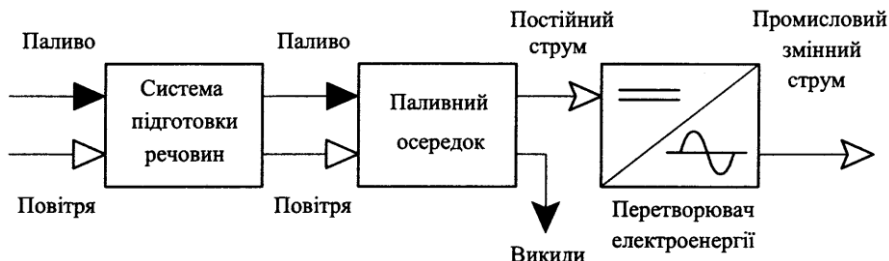


Рисунок 9.33 Структурна схема процесу промислового продукування електричної енергії.

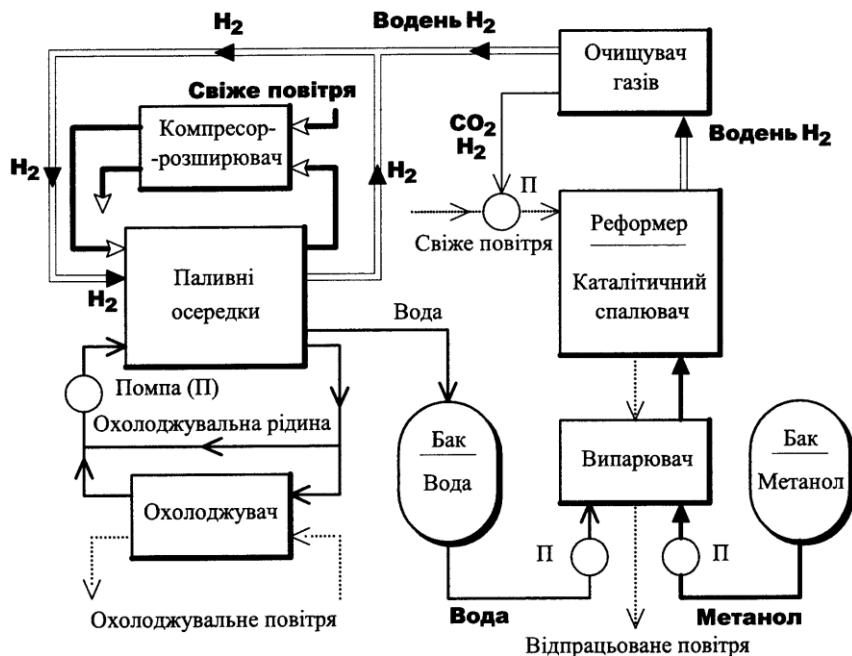
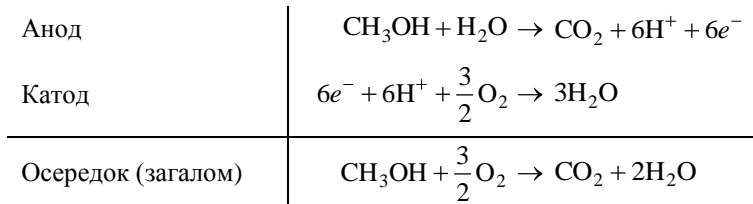


Рисунок 9.34 Структурна схема двигуна на паливних осередках типу „технічний водень — повітря”, в якому за паливо править рідкий метанол.

Водень можна отримувати за допомогою температурного (парового) реформування метанолу, рис. 9.34, яке полягає у провокуванні реакції водяної пари з попередньо випаруванням (у випарювачі) метанолом. Ця реакція здійснюється у реформері за температури 200 °С (бензин вимагає темпера-

тури 700...1000 °С) та обмеженої кількості повітря, і внаслідок неї утворюється суміш водню (H_2), вуглекислоти (CO_2), чадного газу (CO), залишкової пари. Ця суміш надходить в додатковий реактор — каталітичний спалювач, який завдяки каталітичному впливу перетворює майже весь CO в CO_2 , вилучаючи при цьому ще й додатковий водень (H_2). Отже реформер здійснює низькотемпературне розщеплення метанолу та селективне окиснення (видалення) CO . Можлива й третя стадія процесу реформування метанолу, здійснювана в так званому реакторі тонкого окиснення: в реакційну суміш надсилається повітря і кисень з нього реагує із залишками CO над каталізатором, що містить Pt , перетворюючи залишки CO в CO_2 . Кінцева газова суміш містить близько 70 % водню (H_2), 24 % вуглекислоти (CO_2), 6 % азоту (N_2) і невеликі залишки оксиду вуглецю (CO).

Метанол як паливо може використовуватися в паливному осередку, звісно, й безпосередньо, без проміжного перетворення його на водень. Власне у так званому прямому метанольному паливному осередку, рідкий метанол окиснюється безпосередньо на аноді. Електрохімічні реакції, які відбуваються в прямому метанольному паливному осередку такі:



Але, щоб досягнути належно високого значення струму на виході метанольного осередка, необхідна надто велика кількість дорогого платинового каталізатора, набагато більша за ту, що використовується в воднево-повітряних паливних осередках. До того ж, чистий Pt -каталізатор швидко труїться проміжними продуктами окиснювально-відновлювальної реакції. Тому доводиться шукати ефективніші каталізатори серед стопів $Pt-Ru$, $Pt-Ru-Re$, $Pt-Ru-WO_3$ тощо. Ще одна вада: метанол має схильність просочуватися крізь мембрану від анода до катода; це призводить до зменшення корисної роботи катода та до витрати палива намарно.

Зазначмо, що придатне для паливних осередків паливо у великих кількостях можна черпати не тільки зі звичних вуглеводневих сполук, що, в свою чергу, видобуваються з земних надр. Його можна синтезувати практично з кожної органічної речовини. За перспективну сировину, зокрема, можуть правити лупаки (сланці) та гідрати газів — їх запаси за енергетичним еквівалентом на порядок перевищують запаси нафти. Зрештою, паливо можна отримувати й з відходів деревообробної промисловості, вирішуючи водночас проблему їх утилізації. При виборі первісного палива доводиться зважати на його вартість, доступність, екологічні характеристики, хемічну активність, концентрацію енергії в одиниці маси чи/та об'єму. Але, як би там не було, за ідеал енергоносія для паливних осередків завжди правитиме водень.

9.9 Приклади застосування паливних осередків

До важливих сфер застосування паливних осередків належать автономне енергопостачання та велика (промислова) енергетика. Але найбільшого зиску є підстави сподіватися від використання паливних осередків в приводі автомобіля. Тут, як ніде, доречною є компактність та енергетична ефективність паливних осередків. Окремі приклади втілення проектів з використанням паливних осередків відображає табл. 9.8.

Таблиця 9.8 Приклади застосування паливних осередків

	
<p>Компанія Ballard Power Systems вибрала маршрутні автобуси за перші транспортні впровадження своєї технології паливних осередків. Перший в світі маршрутний автобус на паливних осередках з'явився на дорозі в червні 1993 року. Цей 9,75-метровий автобус був обладнаний двигуном на паливних осередках компанії Ballard потужністю 93 кВт (125 к. с.) і працював на чистому водні.</p>	<p>Березень 1998 року: Чикаго стало першим містом у світі, на міських маршрутах в якому регулярно працювали екологічно чисті автобуси з паливними осередками.</p>
	
<p>Перший велосипед з паливними осередками змагався в Американському Tour-de-Sol (Турі Сонця).</p>	<p>В дослідному автомобілі Опель Зафіра компанії Дженерал Моторз метанол реформується у водень для живлення паливних осередків з протонообмінною електролітною мембраною (так званих осередків ПЕМ-типу).</p>

Таблиця 9.8 Приклади застосування паливних осередків *Закінчення*



Перший автомобіль-карт з метанольними паливними осередками прямої дії в дослідному центрі DaimlerChrysler в Ульмі: максимальна швидкість руху — 35 км/год, запас ходу — 15 км.



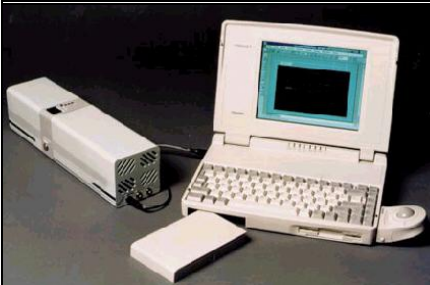
“Сонячний” літак, двигуни якого живляться від регенеративних паливних осередків.



Перший в світі прототип системи з паливними осередками ПЕМ-типу (праворуч), що використовується для забезпечення всіх енергетичних потреб житлового будинку в Летхемі, Нью-Йорк. Цей пристрій, потужністю 7 кВт, приєднаний до апаратури, що акумулює надлишково вироблену електричну енергію.



За адресою Таймс сквер 4 в Нью-Йорку, знаходиться одна з найперших офісних будівель в США, енергозабезпечення якої здійснюється системою фосфорнокислотних паливних осередків загальною потужністю 200 кВт.



Портативний комп'ютер, джерелом живлення якого є блок паливних осередків, може працювати до 20 годин на одній заправці паливом.

Уперше ідея застосування паливних осередків у великій енергетиці була висунута німецьким фізиком-хіміком В. Оствальдом в 1894 році. За паливо мало правити вугілля. Лише згодом з цієї ідеєю почали пов'язувати особливі надії в царині створення ефективних автономних джерел енергії. Окрема сторінка історії розвитку техніки — неодноразові спроби використати вугілля в якості активної речовини в паливних осередках (починаючи, звісно, від Оствальда). В 30-і роки ХХ століття німецький дослідник Е. Бауер створив лабораторний прототип паливного осередка з твердим електролітом для прямого анодного окиснення вугілля. У той самий період активно досліджувалися киснево-водневі паливні осередки. В 1958 році в Англії Ф. Бекон створив першу киснево-водневий пристрій потужністю 5 кВт (електроди — металокерамічні пористі, електроліт — вільний розчин лугу КОН, робоча температура — 200...300 °С). Він виявився громіздким через вимушене використання газів під високим тиском (2...4,5 МПа). З 1955 року в США розпочалися роботи (К. Кордеш) над створенням низькотемпературних воднево-кисневих паливних осередків. У них використовувалися вугільні електроди з платиновим каталізатором. У Німеччині Е. Юсті працював над створенням неплатинових каталізаторів.

Перше практичне застосування паливних осередків знайшли на космічних кораблях „Аполлон” (Apollo). Вони були основними енергоустановками для живлення бортової апаратури, а водночас забезпечували космонавтів водою та теплом. Як головне джерело електричної енергії воднево-кисневий паливний осередок масою приблизно 250 кг забезпечував життєдіяльність космічного корабля „Аполлон” продовж 11-денного польоту на Місяць; якщо б для цієї мети довелось застосувати звичайний генератор електричної енергії, то його маса мала б становити декілька тон. Використання автономних установок з паливними осередками набуло поширення в армії. У кінці 60-х років ХХ століття обсяг досліджень стосовно паливних осередків скоротився, але після 80-х знову зріс вже на користь інтересів великої енергетики.

У великій енергетиці перспективним є застосування паливних осередків для великомасштабного нагромадження енергії, яку в подальшому можна спрямувати, наприклад, на продукування водню. Тут чільне місце повинні посідати відновлювані джерела енергії (сонячне випромінювання та вітер — вторинна енергія сонця), які вирізняються надмірною розосередженістю. Для їх використання (без якого в майбутньому взагалі не обійтись) потрібні вельми ємні акумулятори, здатні накопичувати енергію в тій чи іншій прийнятній формі. Проблема накопичення актуальна вже сьогодні: добові і тижневі коливання навантаження енергосистем помітно знижують їх ефективність і потребують так званих маневрових потужностей для покриття пікових навантажень*. Один з перспективних засобів (електрохімічного) нагромадження енергії — паливний осередок у поєднанні з електролізером і газгольдером (англ. gasholder — стаціонарне сховище чи металевий резервуар для нагромадження і зберігання великих кількостей газу, від gas — газ та holder — тримач, утримувач).

* МікроТЕЦ як засіб оптимізації систем енергопостачання/ Яковчук П., Лозбін В., Гащук П., Мальяр В., Лозинський А., Волошинець В.— Львів: Вид-во Львівського астрономо-геодезичного товариства, 2000.— 410 с.

В США успішно випробовувалися невеликі теплофікаційні установки (потужністю, наприклад, 40 кВт) з коефіцієнтом використання палива, близьким до 80%. Вони можуть нагрівати воду до 130 °С і розміщуються в пральнях, спортивних комплексах, на пунктах зв'язку тощо.

Екологічність електростанцій на паливних осередках дозволяє розміщувати їх безпосередньо в містах. Перша паливна електростанція в Нью-Йорку потужністю 4,5 МВт зайняла територію площею 1,3 га. Тепер для нових станцій з потужністю, у два з половиною рази більшою, потрібен майданчик розміром лише 30×60 м² (тривалість будівництва — 7 місяців, розрахунковий термін служби нових електростанцій — 30 років).

Без сумніву, технологія продукування енергії за допомогою паливних осередків є не менш значущою для автомобілебудування, ніж чотиритактний двигун внутрішнього згорання, винайдений в Німеччині Ніколасом Августом Отто тільки згодом (40 років опісля). До того ж, і електромобіль як транспортний засіб, колеса якого приводяться від електродвигуна, що живиться від гальванічних батарей, з'явився вперше в 1835 році в США. Тож електромобіль суттєво старший за автомобіль з двигуном внутрішнього згорання.

Таким чином, все ніби мало б скластися на користь електромобіля та паливних осередків. Проте, сталося так, що у критичний час на засадах сутніх технологічних досягнень власне двигун внутрішнього згорання привернув до себе всю інтелектуальну, продуктивну, споживацьку ініціативу людства. Реальний ринок спочатку не зміг, а тепер (на тлі усталених цінностей) особливо й не намагається переорієнтувати індивідуальні та суспільні домагання в царині технічного прогресу.

Приклад схеми автомобіля з силовим приводом на паливних осередках наведена на рис. 9.35. В даному разі для зберігання водню використовується кріогенний резервуар (бак). Електромеханічний силовий привід на задні колеса містить в собі електричний двигун та механічний редуктор.

Ще в 1960-х роках концерн General Motors розпочав експерименти з водневими паливними осередками, і в Детройті було збудовано мікроавтобус з електродвигуном потужністю 32 кВт, який споживав електроенергію від батареї з 32 блоків паливних осередків (водень на 200 км пробігу нагромаджувався в сталевих балонах). Запал зник, коли розсмокталася енергетична криза (екологічні проблеми тоді ще не були нагальними).

В середині 1980-х років з'явилися паливні осередки з так званими протонно-обмінними мембранами, що правила за електроліт: на один бік такої мембрани подається водень, а на інший — атмосферне повітря, відбувається реакція „холодного горіння” і мембрана продукує електричну енергію напругою 0,7...1 В, нагріваючись при цьому лише до 80 °С. Послідовне з'єднання мембран у батарею дозволяє створити належно потужне джерело енергії для автомобіля. Приклад — експериментальний „водневий” Opel HydroGen 1 на базі серійного мінівена Opel Zafira, рис. 9.36: 1 — силовий агрегат (тяговий електродвигун і редуктор); 2 — батарея паливних осередків; 3 — радіатор системи охолодження; 4 — анодний зволожувач; 5 — перетворювач напруги; 6 — водяна помпа; 7 — бачок для води; 8 — катодний зволожувач; 9 — кріогенний паливний бак; 10 — батарея акумуляторів високої напруги; 11 — повітряний фільтр; 12 — компресор; 13 — допалювач стравлюваного водню; 14 — бачок системи охолодження; 15 — помпа системи охолодження.

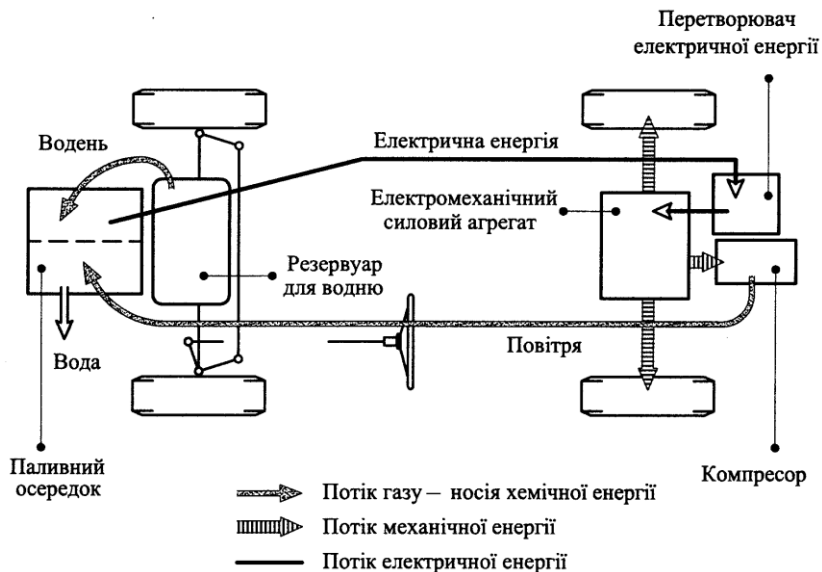


Рисунок 9.35 Спрощена схема класичного компонування автомобіля з паливними осередками в силовому приводі.

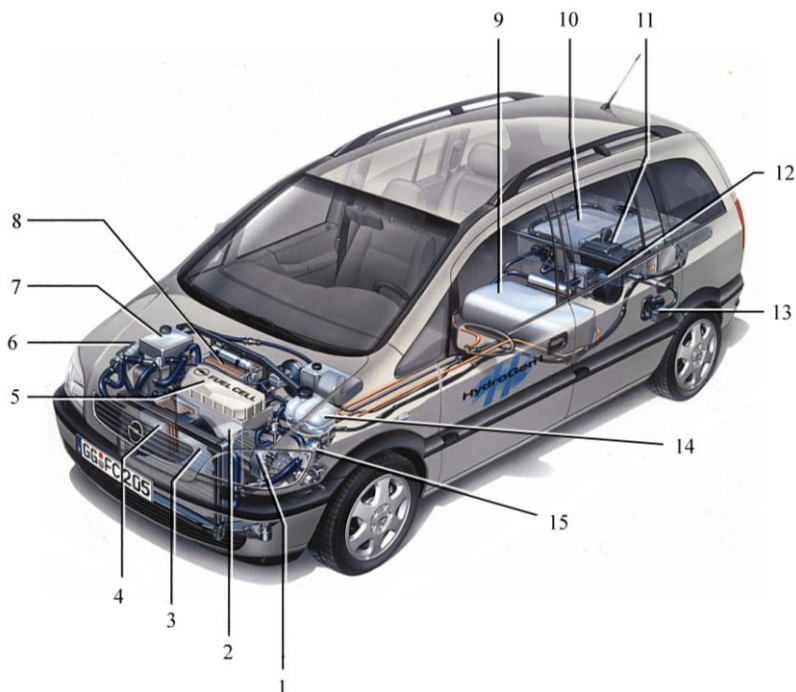


Рисунок 9.36 Будова „водневого” автомобіля Opel Zafira.

В підкапотному просторі розташована батарея з 200 паливних осередків, здатна тривалий час розвивати потужність 80 кВт (пікова потужність — 120 кВт; габарити батареї: довжина — 590 мм, ширина — 270 і висота — 500). Привід автомобіля здійснюється на передні колеса. Силовий агрегат 1 складають 55-кіловатний трифазний синхронний електродвигун (пікова потужність — 60 кВт) та одноступеневий редуктор; максимальний обертовий момент 251 Н·м (піковий — 305 Н·м) силовий агрегат формує на стоповому режимі (при нерухомому вихідному валі редуктора). Акумулятор високої напруги 10 при гальмуванні автомобіля, коли електродвигун працює в режимі генератора, нагромаджує електричну енергію, щоб на інших (тягових) режимах руху автомобіля постачати нею електродвигун замість паливних осередків.

Експериментальний автомобіль HydroGen 1 майже на 200 кг важчий за серійний дизельний Opel Zafira, але здатний розвивати швидкість 140 км/год і розбігатися з нерухомого стану до швидкості 100 км/год за 16 секунд.

Паливний бак (кріогенний резервуар) 9 розташовано під другим рядом сидінь. Місткість бака — 75 літрів (п'ять кілограмів) рідкого водню під тиском у дві атмосфери, що забезпечує далекосяжність автомобіля 400 км (класичні електромобілі здатні пробігати зі швидкістю не більшою за 80 км/год приблизно сто кілометрів, а далі потрібне підзарядження бортових акумуляторів продовж семи...восьми годин). Бак з нержавійної сталі обладнано теплоізоляцією (спеціальне скловолокно у кілька шарів, еквівалентне за ефективністю дев'ятиметровому шару пінополістирену). Але навіть за таких технічних заходів температура водню, яка повинна становити $-253\text{ }^{\circ}\text{C}$ (20 К), підвищується за добу на декілька градусів, і у разі стоянки автомобіля водень доводиться стравлювати з бака та спалювати спеціальним пристроєм — допалювачем 13 (щоб запобігти утворенню в закритому приміщенні вибухонебезпечної суміші водню з повітрям).

Батарея паливних осередків здатна почати діяти навіть за температури до $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ (проблема холодного запуску силового агрегату в такому разі вирішена). Коефіцієнт корисної дії (ККД), з яким в паливних осередках продукується електроенергія, досягає 50%.

Натомість, хемічна енергія палива, спалюваного на електростанціях, використовується для приводу акумуляторних електромобілів не більш як на 15%. Переважна її частина втрачається в лініях електропередавання, трансформаторах, перетворювачах, зарядних пристроях для акумуляторів, в самих акумуляторах, електромашинах (як в тяговому, так і в генераторному режимі їх роботи), а також в гальмах автомобіля за неможливості енергорекуперації. Зазначмо також, що сумарна потужність двигунів всіх автомобілів набагато перевищує потужність всіх електростанцій світу.

Прикладом мобільної машини, на борту якої здійснюється реформування рідкого пального (метанолу), є зображений на рис. 9.37 автомобіль Toyota. Рідкий метанол зосереджено у паливному баці, який нічим особливим не відрізняється від бензинового бака звичайного автомобіля. Процедура і тривалість заправлення автомобіля паливом, а також досяжний запас ходу практично є такими самими, як і в середньому автомобіля.



Рисунок 9.37 Електромобіль Toyota з паливними осередками.

Блок реформування перетворює (конвертує) метанол на водень H_2 (побічний продукт — вуглекислота (CO_2)). Паливні ж осередки перетворюють хемічну енергію водню (з конвертора) й кисню (з атмосферного повітря) безпосередньо в електричну. Максимальна їх потужність — 25 кВт. Привід автомобіля здійснюється за допомогою електродвигуна постійного струму потужністю 50 кВт, який живиться або від блоку паливних осередків, або, у разі великого навантаження, від електричних батарей (блоку акумуляторів). Енергію батареї черпають від паливних осередків та системи регенерування енергії під час гальмування автомобіля. Система регенерування передбачає можливість роботи електродвигуна в режимі електричного генератора, коли автомобіль сповільнюється (продукуючи в режимі генератора електричну енергію електродвигун, виконує функції сповільнювача автомобіля; завдяки цьому зменшується кількість енергії, яка розвіюється у формі теплоти в гальмах автомобіля). Погоджує сумісну роботу блоку паливних осередків, батареї електричних акумуляторів, електродвигуна, системи регенерування енергії гальмування спеціальний блок автоматичного керування приводом.

Типову характеристику електричної системи автомобільного двигуна на паливних осередках відображає рис. 9.38 (на прикладі метанольного двигуна компанії XCELLSIS: номінальна електрична потужність — 58 кВт; ККД сис-

теми — 41...32 %; первісне паливо — рідкий метанол за температури доквілля; вторинне паливо — водень, який отримують реформуванням метанолу на борту автомобіля; джерело кисню — стиснуте повітря за температури доквілля; робочий тиск повітря і водню в системі 0,1...0,6 МПа; робоча температура в паливних осередках — 70...85 °С; висока електрична напруга — 250...450 В; низька напруга для живлення допоміжних електричних пристроїв — 12 В; робоче тіло системи охолодження паливних осередків — вода/етиленгліколь; U — напруга, I — струм, $P = UI$ — електрична потужність, P_e — електрична потужність на зовнішніх режимах, тобто при максимальному надсиланні палива; η_e — ККД). Натомість, наступний рис. 9.39 ілюструє типові зовнішні швидкісні характеристики двигуна на паливних осередках загалом (на прикладі автобусного воднево-повітряного двигуна XCELLSIS: максимальна механічна потужність на валу електричного двигуна — $P_e = 205$ кВт при частоті обертання вала двигуна $n_e = 2100$ хв⁻¹; максимальний обертовий момент — $M_e = 1100$ Н·м при $n_e = 800$ хв⁻¹; ККД — 44...37 %; паливо — газоподібний водень з мінімальним тиском постачання 1200 кПа; номінальний робочий тиск в системі — 200 кПа; продуктивність постачання водню — 5 г/с; продуктивність постачання повітря — 0,35 кг/с; робоча температура в паливних осередках — 70...80 °С; електрична напруга — 600...900 В; робоче тіло системи охолодження паливних осередків — дистильована вода/гліколь). Двигун для легкового автомобіля — це система окремих модулів. Модульна конструкція двигуна дозволяє вельми раціонально використовувати простір кузова (пересічно модулі двигуна монтують в підлогу кузова, не зачіпаючи тим самим простору пасажирського салону). Натомість автобусний двигун сконструйовано як єдиний цілісний агрегат; його можна використовувати на машинах зі звичайною автоматичною скринькою передач і приводом на задній міст. Робота двигунів на паливних осередках супроводжується суттєво меншими акустичними випромінюваннями, ніж робота двигунів внутрішнього згорання; шум в даному разі спричиняється здебільшого потоками газів.

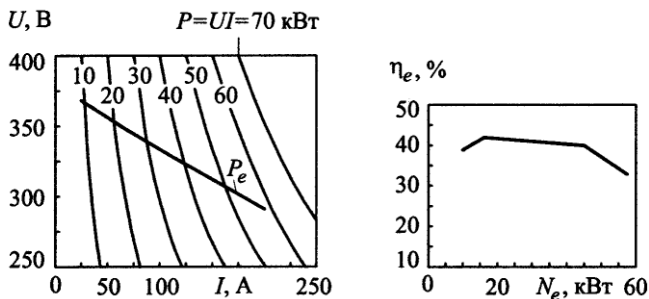


Рисунок 9.38 Характеристики системи метанольних паливних осередків легкового автомобіля.

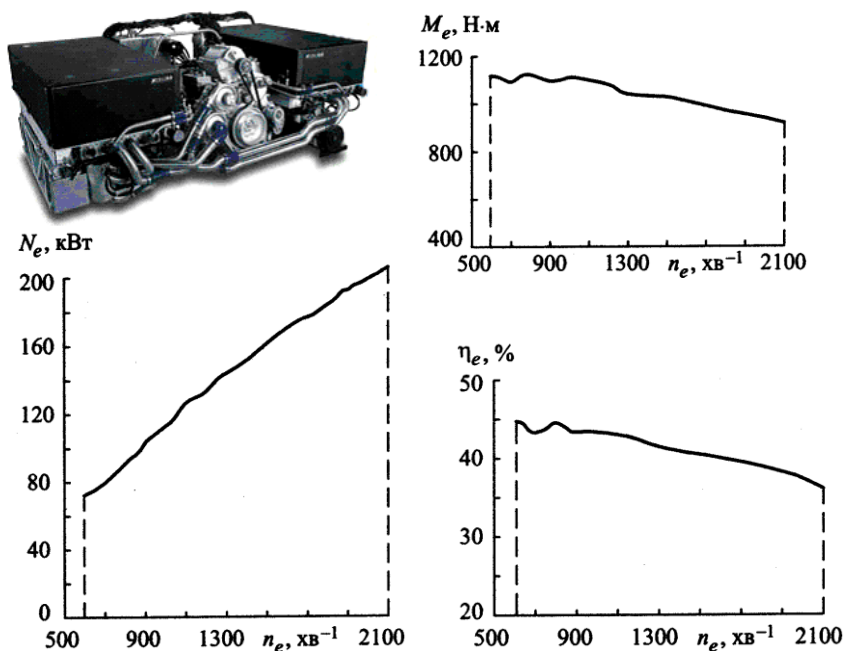


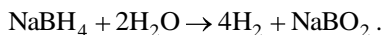
Рисунок 9.39 Загальний вигляд та зовнішні швидкісні характеристики автобусного двигуна на воднево-повітряних паливних осередках.



Рисунок 9.40 Загальний вигляд мікроавтобуса Chrysler Town & Country Natrium.

Особливе місце в доробку конструкторів посідає мікроавтобус Chrysler Town & Country Natrium (2001 р., рис. 9.40) на паливних осередках, що живляться екологічно чистим оборотним (відновлюваним) паливом — боргідридом натрію, субстанцією, яка використовується в пральному милі. Боргідрид натрію доступний в значних кількостях, це не токсичне і вогнебезпечне

паливо (може зберігатися в сухій формі). Боргідрид натрію використовується як первісне паливо, щоб продукувати на автомобілі водень відповідно до рівняння реакції



Внаслідок реакції утворюються водень і сполука NaBO_2 , яка підлягає повторній переробці на боргідрид натрію. Тож боргідрид натрію в автомобілі з паливними осередками може використовуватися багатократно. Система зберігання боргідриду натрію і система обробки цього палива цілком вміщуються в днищі автомобіля. Автомобіль Chrysler Town & Country Natrium в загальних рисах можна охарактеризувати так: привід на передні від електродвигуна змінного струму потужністю 35 кВт; живлення від паливних осередків та акумуляторних батарей; запас ходу — 300 миль (482,8 км); максимальна швидкість руху — 80 миль/год (128,7 км/год); тривалість розгону в діапазоні швидкостей 0...60 миль/год (0...96,6 км/год) — 16 с; гальмування регенеративне.

Паливний осередок може використовуватись і як додаткове джерело енергії поряд з основним двигуном — двигуном внутрішнього згорання. В такому разі додаткове енергетично ефективне і екологічне джерело енергії продукує електричну енергію, навіть коли основний двигун не працює — наприклад, для енергетичного забезпечення процесів кондиціонування повітря, живлення „електричних” дверей в міських автобусах чи мобільних офісах тощо. Густина енергії в таких додаткових джерелах енергії є набагато вищою, аніж у звичних акумуляторних батареях. Доречно, щоб паливний осередок працював на тому самому пальному (бензині чи природному газі), що й основний двигун.

Паливні осередки — джерела електроенергії — не поєднують в собі, проте, властивостей акумуляторів електроенергії. Отже вони не здатні рекуперувати енергію при гальмуванні автомобіля. Тому доводиться залучати в систему енергозабезпечення автомобіля звичайні акумуляторні батареї. Для акумулювання електричної енергії можна також використати електричні конденсатори чи інерційні (маховикові) акумулятори сумісно з оборотною електромашиною, здатною виконувати функції як електродвигуна, так і електрогенератора.

ПРЕДМЕТНИЙ ПОКАЖЧИК

Адіабатний процес 346
Адіабатно ізолювана система 348
Активне середовище 329
Активність речовини 513
Алотропність 582
Аттрактор 332
— дивний 333
— Лоренця 333

Біологічна конверсія 114

Взаємодія адіабатна 351
— матеріальна 351
— теплова 351
Відновлювач 542
Вільна енергія 417
Вічний двигун першого роду 351
Внутрішня енергія системи 351
Водень технічний 586

Газ Ван-дер-Ваальса 433
— релятивістський, нерелятивістський 292

Газова стала 96
Гетерогенний каталіз 37
Гіпотеза Авогадро 10
Гомогенний каталіз 37
Гравітаційний радіус тіла 100
Густина 404
— маси 357
— розподілу заряду 357

Двигун зовнішнього згоряння 484
Дезаксіал 246
Детонація 75
Динамічна система 318

Диференціальні вирази 381
Дослід Гей-Люссака 423

Еволюція 315
Еквівалентність теплоти і роботи 351
Електродні потенціали 525
Електрохімічна реакція 542
Елементарна робота сили 195
Енергетична, кінетична температура 296

Енергія активації 16, 38, 53

— Гіббса 416, 507
— зв'язку 52
— хемічної реакції 25

Ентальпія 416, 506

Ентропія 504, 511

Ефект Гуха — Джоуля 323

— Джоуля — Томсона

— Зеебека 383, 384

— Пельтьє 383, 384

— Томсона 383

— тунельний 40

Ефективний акт реакції (ланцюгової) 80

Ефективні центри ланцюгової реакції 80

Закон Авогадро 10

— взаємності (закон симетрії структури) 414

— всесвітнього тяжіння 98

— Гесса 354

—, наслідки 354

— Дальтона 339

— Джоуля 432

— дисипації 420

— збереження енергії (механічної) 197

— — момента імпульсу 194

— — (незнищуваності) зарядів 411

- Закон кратних відношень 9
 — Кулона 101
 — Ома 374, 384
 — постійності (сталості) складу 9
 — (принцип) збереження імпульсу 190
 — простих об'ємних відношень 9
 — розподілу Максвелла — Больцмана 18
 — руху точки змінної маси 198
 — стану 412
 — Стефана — Больцмана 108
 — стійкої рівноваги 343
 — термодинаміки другий 504
 — — нульовий (закон транзитивності теплової рівноваги) 356
 — — перший 351
 — — третій 505
 — Фіка 374
 — Фур'є 374, 384
 — чинних мас 14
 Закони збереження 190
 — Кеплера 100
 — подібності (гідродинамічних трансформаторів) 168
 Заокруглені лінії сталої ширини 256
 Звичайна планетарна передача 230
 Зворотна реакція 23
 Змінні екстенсивні 403
 — інтенсивні 403
- І**деальний цикл двигуна Стирлінга 495
 Изобарний процес 447, 458
 Изобарно-ізотермічний потенціал 539
 Изольована система частинок 190
 Изотермний процес 447, 458
 Изохорний процес 447, 458
 Изохорно-ізотермічний потенціал 539
 Імпульс матеріальної частинки 190
 Інгібітори 42
- К**алоричне рівняння 372
 Каталізатор 37
 Квазістатичні процеси 343
 Квант енергії 138
 Кількість речовини 95
 Кінетична енергія частинки 195
 Кінетичний закон згоряння 76
 ККД теплового двигуна з регенератором 468
 Коефіцієнт Вант-Гоффа 19
 — інтегрування 381
- Коефіцієнт корисної дії 356
 — стискуваності 336
 — тепловіддачі 57
 Кола Вілларсо 175
 Константа рівноваги реакції 28, 514
 — швидкості реакції 14
 Координата стану 405
 Криві (фігури) сталої ширини 256
 Критерій вибуху 69
 Критерії подібності 148
 Кутова швидкість прецесії 306
 Контрольна поверхня, оболонка, границя системи 335
- Л**анка ланцюга (хемічної реакції) 77
 Ланцюгові реакції 77
 Локальні потенціали розвіювання 390
 LT-Система фізичних величин 142
- М**аса 98
 — гравітаційна 98
 — інертна 98
 Матеріальна взаємодія (див. взаємодія матеріальна) 351
 Машина Карно 464
 — (термотрансформатор) оборотна (оборотний) 501
 Механічна взаємодія 350
 Модуль Юнга 131
 Моль 95
 Мольна (молярна) маса 95
 Мольні властивості 404
- Н**айпростіша термодинамічна система 335
 Найпростіший гідродинамічний трансформатор 157
 Нанотрубки 584
 Напівемпіричне рівняння згоряння палива в двигунах внутрішнього згоряння 84
 Напір (гідралічний) 162
 Нерівноважність 319
- О**болонка адіабатна 351
 Ознаки конкретного явища 148
 — хемічної рівноваги 27
 Окиснювач 542
 Основні чинники еволюції 310

- Паливний осередок** (паливний елемент) 541
 — з полімерною електролітною мембраною (паливний осередок ПЕМ-типу, ПЕМ-осередок) 557
Паливні осередки 541
Парадокс Ейфеля 169
 — Ойлера — Д'Аламбера 169
 — симетрії 168
Параметр (внутрішнє передатне відношення) диференціала 230
Перший закон Кірхгофа 208
Питомі властивості 404
Повний диференціал 381
Показник адиабати 352
 — політропи 458
Політропний термодинамічний процес 458
Половинна реакція відновлення 517, 542
 — — окиснення 517, 542
Половинні реакції 517
Порядки реакції 14
Потенціальна енергія 196
 — — гравітаційної взаємодії тіл 99
Потік електромагнетного поля 362
 — маси 358
Потужність в зачепленні, (потенційна потужність) 238
 — циркуляційна 231
Правило Вант-Гоффа 16, 19
Прецесія 305
Принцип еквівалентності гравітаційної і інертної мас 98
 — Кюрі 389
 — Ле Шательє 29
 — Ле Шательє — Брауна 30
 — мінімуму виробництва ентропії Пригожина 395
 — найменшого розвіювання енергії 391
 — пастки для світла 314
 — самоорганізації 318
Пристрій „картезіанський водолаз” 322
Процес 447
 — адиабатний 453, 458
 — відновлення 517
 — квазіадиабатний 458
 — квазізотермний 458
 — квазістатичний 501
 — окиснення 517
Процеси оборотні 500
 π -Теорема 137
- Реактивна сила** 198
Реакції дифузійно контрольовані 41
 — екзотермічні 25
 — ендотермічні 25
 — механохемічні 10
 — оборотні і необоротні 24
 — окиснювально-відновлювальні 517
Реакція екзотермічна 24
Регенеративний паливний осередок 576
Релятивістська система одиниць 141
Речовини вибухонебезпечні 49
 — пожежонебезпечні 49
Рівноважний процес 447
Рівняння газового стану — рівняння Клапейрона 336
 — Гіббса 373
 — Гіббса — Гельмгольца 535, 540
 — зміни популяції 333
 — калоричне 407
 — неперервності імпульсу в інтегральній формі 206
 — Нернста 532
 — нерозривності 367
 — політропи 457
 — (співвідношення) Гіббса 372
 — “термохемічні” 25
 — Томсона 384
Розгалужувальна ланка ланцюга (реакції) 78
Розмірність величини 124
Ротор 264
Рух за інерцією 189
- Саморегулований хемічний процес з фотонним зворотним зв'язком** 74
Сила як потік імпульсу 205
Сили консервативні 196
Синергетика 328, 400
Синергетичність 400
Система 335
 — відліку 189
 — Енона 334
 — одиниць Планка 141
 — (—) природна 140
 — — Хартрі 140
Системи, виділені адиабатно 335
 —, — діатермічно 335
 — відліку інерціальні 190
 — динамічно еквівалентні 198
 — ізольовані, закриті, відкриті 318

- Сифон 321
 Співвідношення взаємності 375
 — — Онзагера 386
 — Максвела 372
 Спін 194
 Спираль Архімеда 266
 Стала Авогадро (див. число Авогадро) 10, 298
 — Больцмана 297
 — Планка 138
 — Стефана — Больцмана 108
 Стан рухомої рівноваги 332
 Стационарна точка автономної системи, стійка за Ляпуновим 62
 — —, асимптотично стійка 63
 Стационарні режими перебігу реакції 57
 Стехиометричні рівняння 10
 — коефіцієнти 10
- Т**еорема Карно 475
 — Ляпунова перша (про стійкість „в малому”) 62
 — — друга (про стійкість „у великому”) 62
 Теоретичний цикл зі змішаним ізохорно-ізобарним підведенням теплоти 492
 Теоретичні термодинамічні цикли 491
 Теорія катастроф 62
 Теплова взаємодія (див. взаємодія тепла) 351
 Тепловий вибух 60, 61
 — ефект реакції 53, 355, 536
 — рух 286
 Теплоємність молярна або молекулярна 352
 — питома 352
 — системи 352
 Теплород 510
 Теплота згоряння 53
 — — сполуки 355
 — творення сполуки 355
 Термічний коефіцієнт корисної дії паливного осередка 542
 „—” — — — теплового двигуна 464
 Термічні рівняння 372
 Термодинамічна рівновага 338
 — система гомогенна 335
 Термодинамічний цикл Стирлінга 483, 484
- Термодинамічні потоки 373
 — сили 372, 373
 — системи 335
 Технічний теоретичний термодинамічний цикл 499
 Тор 171
 Трансмсія узагальнена 229
 Трикутник (Франца) Рело 256
 Триланковий механічний диференціал 229
- У**загальнена сила 405
 — робота 406
 Узагальнений заряд 405
 — потенціал (див. узагальнена сила) 405
 Узагальнені рівняння переносу (пересилання) зарядів 414
 Умова теплового вибуху 61
 Умови необоротності реакцій у розчинах електродів 24
 — однозначності 422
 Універсальний критерій еволюції Гленсдорфа — Пригожина 401
- Ф**орма Пфаффа 381
 Формальне означення сили 191
 Формула Цюлковського 281
 Фотоліз води 529
 Фотонний газ 292
 Фотохімічний смог 40
 Фотохромне скло 41
 Фулерени 583
 Фулериди 583
 Фулерити 583
 Фундаментальні (універсальні, світові) сталі 103
 Функція-потенціал 196
- Х**емічна рівновага 27, 28
 Хемічне акумулювання енергії 34
 Хемічний зв'язок 51
 — осередок (гальванічний елемент) 541
 Хемічні годинники 325
 — системи класу розосереджених збуджуваних (розосереджено активних) 327
 Хемотермічні теплові насоси 34
 Хитневий механізм 246
 — — дезаксальний 246

Центр інерції 198

— — матеріальних точок 199

Цикл Аміна 581

— Брайтона 492

— Дизеля 492

— Ериксона 492

— Карно 464, 492

— Отто 492

— реакції (ланцюгової) 78

Циркуляція потужності 236

Чарунки Бенара 331

Число Авогадро (див. стала Авогадро)
95

— Вебера 156

— Галілея 157

— Кармана 156

— Коші 156

Число Ойлера 157

— Рейнольдса 151

— Струхаля 156

— Фейгенбаума 334

— Фруда 156

Швидкість виникнення ентропії в одиниці об'єму (виробництво ентропії)
373

— зворотної реакції 28

— прямої реакції 28

— хемічної реакції 11, 55

Явища подібні 148

Явище дефекту маси 105

— корпускулярно-хвильового дуалізму
186

ЗМІСТ

ПЕРЕДНЯ МОВА	5
1 ХЕМІЧНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ РЕЧОВИН	9
1.1 Швидкість хемічної реакції	9
1.2 Залежність швидкості реакції від природи речовин-реагентів, концентрації, температури	14
1.3 Оборотність хемічних реакцій	23
1.4 Теплові ефекти хемічних реакцій	25
1.5 Хемічна рівновага й умови її зсуву	27
1.6 Каталіз і каталізатори	37
1.7 Окремі приклади	43
2 ГОРІННЯ І ТЕПЛОВИЙ ВИБУХ	49
2.1 Вибухові речовини	49
2.2 Енергетика хемічних в'язей	51
2.3 Теплова діаграма	55
2.4 Критерії вибуху	60
2.5 Поняття про критичну кількість речовини	69
2.6 Особливі хемічні перетворення	71
2.7 Модель горіння з фотонним зворотним зв'язком	73
2.8 Модель кінетики згоряння в автомобільному двигуні	76
3 РЕЧОВИНА ТА ЕНЕРГІЯ НА ЗЕМЛІ	95
3.1 Основне означення кількості речовини	95
3.2 Маса	98
3.3 Світові сталі	103
3.4 Маса й енергія	104
3.5 Енергія на Землі	107
3.6 Черпання енергії на Землі	112
3.7 Речовини-акумулятори прихованої теплоти	118

4	ФІЗИЧНІ ВЕЛИЧИНИ І ЇХ РОЗМІРНОСТІ	123
4.1	Розмірності величин	123
4.2	Метод розмірностей	125
4.3	Окремі приклади застосування методу розмірностей	127
4.4	Розмірність універсальних сталей	138
4.5	LT–Система фізичних одиниць	142
4.6	Подібність явищ	148
4.7	Подібність і аналогії в теорії гідродинамічних машин	157
4.8	Приклад нетипової аналогії	186
5	МЕХАНІЧНИЙ РУХ	189
5.1	Основні закони механіки	189
5.2	Сила як потік імпульсу	205
5.3	Обертвий рух в механізмах трансмісії автомобіля	216
5.4	Поступальний та обертвий рухи в двигунах	246
5.5	Реактивний рух	281
5.6	Тепловий рух	286
5.7	Очевидне й неочевидне в механіці	299
6	ЛАД І БЕЗЛАД	309
6.1	Мінливість і стабільність	309
6.2	Штучний лад	311
6.3	Самоорганізація	315
6.4	Нерівноважність, впорядкований рух, робота	319
6.5	Коливальні хемічні перетворення	325
6.5	Динамічна рівновага	330
7	ТЕРМОДИНАМІЧНІ СИСТЕМИ	335
7.1	Основні поняття термодинаміки рівноважних процесів	335
7.2	Термодинамічні потоки	357
7.3	Термодинамічні сили	372
7.4	Взаємозумовлені термодинамічні ефекти	379
7.5	Про узагальнення термодинамічної теорії	389
7.6	Поняття роботи в нерівноважній термодинаміці	401
8	НАЙПРОСТІШІ ТЕРМОДИНАМІЧНІ ПРОЦЕСИ	423
8.1	Вільне розширення газу	423
8.2	Теплообмін	435
8.3	Формальне тлумачення термодинамічних процесів	447
8.4	Політропні процеси	457
8.5	Ідеальна теплова машина Карно	462
8.6	Теоретичні термодинамічні цикли	482

9	БЕЗПОСЕРЕДНЄ ПЕРЕТВОРЕННЯ ХЕМІЧНОЇ ФОРМИ ЕНЕРГІЇ В ЕЛЕКТРИЧНУ	503
9.1	Самовільні хемічні процеси і поняття енергії Гіббса.	503
9.2	Електрохемічні перетворювачі енергії	517
9.3	Формули Нернста та Гіббса — Гельмгольца	532
9.4	Паливні осередки	541
9.5	Основні різновиди паливних осередків	549
9.6	Паливний осередок з полімерною електролітною мембраною	557
9.7	Параметри і характеристика паливного осередка з полімерною електролітною мембраною	569
9.8	Енергоносії для паливних осередків	574
9.9	Приклади застосування паливних осередків	589
	ПРЕДМЕТНИЙ ПОКАЖЧИК	599

Науково-навчальне видання

Петро Миколайович ГАЩУК

ЕНЕРГІЯ ТА УПОРЯДКОВАНИЙ РУХ

Редактор Б. М. Рішняк
Художній редактор Т. Н. Гнатюк
Технічний редактор О. М. Шайнога
Коректор Х. І. Козак

Підписано до друку 10.02.2004. Формат 70×100/16.
Папір офсетний. Гарнітура Таймс. Друк офсетний.
Умовн. друк. арк. 49,0. Обл.-вид. арк. 43,6.
Наклад 1010 прим. Зам. 112

Верстання, макетування та друкування здійснено
Науково-виробничою фірмою “Українські технології”
79005 Львів, вул. І. Франка, 4
Тел./факс: (+380 322) 72-15-52 E-mail ukrtech@mail.lviv.ua

Гащук П. М.
Г 24 Енергія та упорядкований рух.— Львів: Українські технології, 2004.—
608 с.— 300 іл., 19 табл.
ISBN 966-666-103-9

Ідеться про явища й процеси, пов'язані з перетворенням різних форм енергії в природі та техніці. Увагу зосереджено на законах рівноважної та нерівноважної термодинаміки, які теоретично окреслюють кількісні співвідношення між величинами, що характеризують енергію речовини та можливості її перетворення в упорядкований рух. Розглядається енергоперетворення як опосередковане (засобами теплових машин), так і безпосереднє (засобами паливних осередків).

Для студентів технічних спеціальностей та інженерів.

ББК 22.317
УДК 536



Українські технології

ISBN 966-666-103-9



9 789666 661039 90