Министерство образования Республики Беларусь

Учреждение образования
«Международный государственный экологический
университет имени А. Д. Сахарова»

Факультет мониторинга окружающей среды

Кафедра физики и высшей математики

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ И ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ ПО ТЕРМОДИНАМИКЕ И МОЛЕКУЛЯРНОЙ ФИЗИКЕ

Минск
2006

УДК 535(075.8)
ББК 22.36:22.317я73
М54

Рекомендовано к изданию научно-методическим советом
МГЭУ им. А. Д. Сахарова (протокол № 5 от 15 февраля 2006 г.).

Авторы:
старший преподаватель кафедры физики
и высшей математики МГЭУ им. А. Д. Сахарова *Е. Л. Бокатая*;
профессор кафедры физики
и высшей математики МГЭУ им. А. Д. Сахарова,
доктор физико-математических наук *Е. В. Григорьева*;
преподаватель кафедры физики и высшей математики
МГЭУ им. А. Д. Сахарова *И. Н. Лабус*;
кандидат физико-математических наук, доцент *Н. В. Пушкарев*;
старший преподаватель кафедры физики и высшей математики
МГЭУ им. А. Д. Сахарова *Е. В. Федоренчик*.

Рецензенты:
профессор кафедры физики Белорусского
государственного технологического университета,
доктор физико-математических наук *А. К. Сойка*;
заведующий кафедрой экологических
информационных систем МГЭУ им. А. Д. Сахарова,
кандидат физико-математических наук, доцент *В. А. Иванюкович*.

М54 **Методические** указания и задания для самостоятельного решения по термодинамике и молекулярной физике / Е. Л. Бокатая [др.]. – Минск : МГЭУ им. А. Д. Сахарова, 2006. – 54 с.

ISBN 985-6823-13-7.

Методические указания предназначены для помощи студентам биологических специальностей в изучении курса общей физики. В указаниях учтены особенности учебных планов МГЭУ им. А. Д. Сахарова. Даны основные формулы, примеры решения задач по каждой теме, задачи для самостоятельного решения, приложение с используемыми в данном курсе физическими постоянными.

УДК 535 (075.8)
ББК 22.36:22.317я73

ISBN 985-6823-13-7

ОБЩИЕ МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

Изучение студентами биологических специальностей *термодинамики и молекулярной физики* имеет особое значение, поскольку основные понятия и законы этого раздела общего курса физики активно используются при дальнейшем обучении в курсах физической химии, химии окружающей среды, экологии, биологии и др., а также широко применяются в профессиональной и бытовой деятельности. Поэтому при прослушивании лекций и решении задач на семинарских занятиях следует обращать внимание не только на результаты специальных экспериментов, но и на качественное объяснение соответствующих природных явлений, встречающихся в повседневной жизни.

При изучении курса *термодинамики и молекулярной физики* можно руководствоваться приведенной ниже рабочей программой, а также использовать дополнительную учебную литературу. Более глубокое понимание законов термодинамики достигается при самостоятельном решении конкретных задач.

Рабочая программа по курсу термодинамики и молекулярной физики

Предмет, задачи и методы молекулярной физики. Постулаты термодинамики. Первое начало термодинамики. Применение первого начала термодинамики к изопроцессам над идеальным газом.

Адиабатический и политропный процессы. Обратимые процессы, второе начало термодинамики, теоремы Карно, неравенство Клаузиуса, понятие энтропии.

Свободная энергия, энтальпия, потенциал Гиббса, химический потенциал, большой термодинамический потенциал, условие равновесия фаз.

Эргодическая гипотеза, статистика Максвелла-Больцмана, функция распределения Максвелла-Больцмана, барометрическая формула. Распределения Бозе-Эйнштейна и Ферми-Дирака.

Экспериментальные законы переноса, длина свободного пробега, молекулярная теория явления переноса в газах.

Межмолекулярное взаимодействие, уравнение Ван-дер-Ваальса, фазовые переходы, насыщенные пары, свойства жидкостей. Поверхностное натяжение, смачиваемость, капиллярные явления.

Растворы. Закон Рауля. Зависимость растворимости от температуры. Бинарные смеси. Диаграммы состояния бинарных смесей. Осмотическое давление. Химический потенциал. Условия равновесия и устойчивости двухкомпонентной двухфазной системы. Правило Гиббса.

Рекомендуемая литература

1.Детлаф, А. А. Курс физики / А. А. Детлаф, Б. М. Яворский, Л. Б Милковская. – М.: Высшая школа, 1973–1979. – Т. 1, 2.

2.Зисман, Г. А. Курс общей физики / Г. А. Зисман, О. М. Тодес. – М.: Наука, 1972–1974. – Т. 1, 2.

3.Савельев, И. В. Курс физики / И. В. Савельев. – М.: Наука, 1989. – Т. 1, 2.

4.Волькенштейн, В. С. Сборник задач по общему курсу физики / В. С. Волькенштейн. – М.: Наука, 1969.

5.Иродов, И. Е. Задачи по общей физике / И. Е. Иродов. – М.: Наука, 1988.

6.Мурзов, В. И. Общая физика в задачах и решениях / В. И. Мурзов, А. Ф. Коненко, Л. Г. Филиппова. – Минск: Высшая школа, 1986.

Указания к решению задач

Умение решать задачи приобретается систематическими упражнениями. Чтобы научиться решать задачи и подготовиться к выполнению контрольной работы, нужно после изучения соответствующего раздела учебника внимательно разобрать примеры решения типовых задач. Далее следуйте правилам:

- ✓укажите основные законы и формулы, на которых базируется решение, и дайте словесную формулировку этих законов;
- ✓разъясните буквенные обозначения формул;
- ✓дайте чертеж, поясняющий содержание задачи (в тех случаях, когда это возможно); выполнить его надо аккуратно с помощью чертежных принадлежностей;
- ✓если при решении задач применяется формула, полученная для частного случая, не выражающая какой-нибудь физический закон

или не являющаяся определением какой-нибудь физической величины, то ее следует вывести;

- ✓ сопровождайте решение задачи краткими пояснениями;
- ✓ получите решение задачи в общем виде, т.е. выразите искомую величину в буквенных обозначениях величин, заданных в условии задачи, не производя вычислений промежуточных величин;
- ✓ проверьте размерность полученного результата: подставьте в рабочую формулу числовые значения величин, выраженные в единицах одной системы, предпочтительнее в единицах международной системы СИ (исключение из этого правила допускается лишь для тех однородных величин, которые входят в виде сомножителей в числитель и знаменатель формулы с одинаковыми показателями степени);
- ✓ оцените, по возможности, правдоподобность численного ответа.

1. ЗАКОНЫ ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

Идеальным называется газ, молекулы которого имеют пренебрежимо малый объем и не взаимодействуют до соприкосновения; взаимодействие молекул при соударении происходит по законам абсолютно упругого удара.

Основные формулы

Уравнение состояния идеального газа (уравнение Клапейрона-Менделеева)

$$pV = \frac{m}{M} RT \ , \qquad (1.1)$$

где p – давление газа, V – его объем, T – абсолютная температура, m – масса газа, M – молярная масса газа, $R = 8{,}31$ *Дж/(моль·K)* – газовая постоянная.

Замечания. (i) Уравнение состояния (1.1) применяют к газам, взятым при условиях, не слишком отличающихся от *нормальных условий* (p = *1атм* = $1{,}013 \cdot 10^5$ *Па*, $T = 273$ *°K* или $t = 0$ *°C*), а также к разреженным газам. Для сильно сжатых (уплотненных) газов, находящихся при очень больших давлениях (свыше 10^7 *Па*) или при слишком низких температурах, уравнение (1.1) неприменимо (ii). Уравнение состояния (1.1) связывает между собой пять физических величин, характеризующих состояние газа, – p, V, T, m, M – и позволяет по заданным четырем найти пятую величину.

Опытные газовые законы, являющиеся частными случаями уравнения Клапейрона-Менделеева для *изопроцессов* (процессов, протекающих при неизменном значении какого-либо параметра состояния):

а) закон Бойля-Мариотта (изотермический процесс: $T = const$ и $m = const$)

$$pV = const;$$

б) закон Гей-Люсакка (изобарический процесс: $p = const$ и $m = const$)

$$V/T = const;$$

в) закон Шарля (изохорический процесс: $V = const$ и $m = const$)

$$p/T = const.$$

Молярная масса смеси газов равна

$$M = \frac{m_1 + m_2 + \ldots + m_n}{\nu_1 + \nu_2 + \ldots + \nu_n}, \qquad (1.2)$$

где $\nu_i = m_i/M_i$ – количество молей вещества i-ой компоненты смеси.

Закон Дальтона определяет давление смеси газов

$$p = \sum p_i = p_1 + p_2 + p_3 + \ldots + p_n, \qquad (1.3)$$

где p_i – парциальное давление i-ой компоненты смеси, n – число компонентов смеси.

Концентрация молекул равна $n = \dfrac{N}{V}$, где N – количество молекул в данной системе.

Число частиц в 1 моле вещества равно числу Авогадро

$$N_A = 6{,}022 \cdot 10^{23}\ моль^{-1}.$$

Постоянная Больцмана

$$k = \frac{R}{N_A} = 1{,}38 \cdot 10^{-23}\ Дж/К.$$

Примеры решения задач

Пример 1.1. Сколько молекул воздуха находится в комнате, имеющей размеры $8 \times 4 \times 3$ $м^3$, при температуре $t = 18\ ^oC$ и давлении $p = 0{,}97 \cdot 10^5$ *Па?*

Решение. Число частиц N в комнате можно определить, вычислив количество молей воздуха ν в комнате и зная число частиц в одном моле (это – число Авогадро N_A):

$$N = \nu N_A.$$

Количество молей воздуха в комнате можно определить из уравнения Клапейрона-Менделеева (1.1):

$$\nu = \frac{m}{M} = \frac{pV}{RT}.$$

Подставляя это выражение в формулу для N и учитывая, что $R/N_A = k$ – постоянная Больцмана, получаем

$$N = \frac{pV}{RT} N_A = \frac{pV}{kT}.$$

Вычисляем значение N, используя данные задачи в единицах системы СИ и температуру в градусах Кельвина:

$$N = \frac{0{,}97 \cdot 10^5 \cdot 8 \cdot 3 \cdot 4}{1{,}38 \cdot 10^{-23}(18 + 273)} = 2{,}32 \cdot 10^{27}$$

Ответ. В комнате находится $2{,}32 \cdot 10^{27}$ частиц воздуха.

Пример 1.2. При температуре $t_1 = 20\ ^oC$ давление воздуха в автомобильной шине $p_1 = 6 \cdot 10^5$ *Па*. Найти давление в шине во время движения в автомобиле, если температура воздуха в ней повысится до $t_2 = 40\ ^oC$. Изменением объема шины можно пренебречь.

Решение. Так как масса воздуха в шине и объем шины не изменяются, то процесс является изохорическим и из уравнения Клапейрона-Менделеева следует (закон Шарля):

$$\frac{p}{T} = \frac{m}{M} \frac{R}{V} = const.$$

Поэтому для нашей задачи имеем

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2},$$

откуда находим давление после повышения температуры

$$p_2 = p_1 \frac{T_2}{T_1}.$$

Подставляем численные значения, учитывая, что в уравнении состояния фигурирует абсолютная температура в градусах Кельвина:

$$p_2 = 6 \cdot 10^5 \frac{273 + 40}{273 + 20}.$$

Ответ. Давление в шине во время движения автомобиля $6{,}41 \cdot 10^5$ *Па*.

Пример 1.3. В сосуде объемом $V = 30$ *л* содержится идеальный газ при температуре $t = 0\ ^oC$. После того, как часть газа была выпущена наружу, давление в сосуде понизилось на $\Delta p = 0{,}78$ *атм* (без изменения температуры). Найти массу выпущенного газа. Плотность данного газа при нормальных условиях $\rho_0 = 1,3$ *г/л*.

Решение. Из уравнения состояния (1.1) находим исходную (m_1) и конечную (m_2) массу газа:

$$m_1 = \frac{p_1 VM}{RT} \text{ и } m_2 = \frac{p_2 VM}{RT}.$$

Следовательно, масса выпущенного газа равна

$$\Delta m = m_2 - m_1 = \frac{VM}{RT}(p_2 - p_1) = \frac{VM}{RT}\Delta p.$$

В этом выражении осталась неизвестной молярная масса M. Найдем ее из уравнения состояния (1.1) и известной плотности газа при н. у. $\rho_0 = m_0/V_0$:

$$M = \frac{m_0 RT}{V_0 p_0} = \frac{\rho_0 RT}{p_0}.$$

Подставляя молярную массу в выражение для Δm, получаем

$$\Delta m = \frac{\Delta p}{p_0} V\rho_0.$$

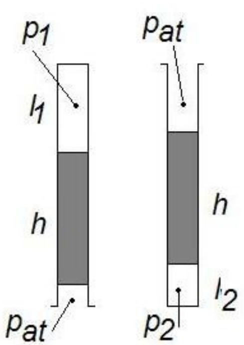
Подставляем численные значения, учитывая, что при н. у. давление равно $p_0 = 1$ *атм* :

$$\Delta m = \frac{1,3 \cdot 30}{p_0} 0,78 p_0 = -30,4.$$

Знак минус означает, что масса уменьшилась.

Ответ. Масса выпущенного газа *30,4 г*.

<u>Пример 1.4.</u> В трубке, запаянной с одного конца, столбик воздуха заперт столбиком ртути, имеющим длину $h = 19$ *см*. Если трубка расположена вертикально открытым концом вниз, длина столбика воздуха $l_1 = 10$ *см*, а если перевернуть трубку открытым концом вверх, то длина столбика воздуха будет $l_2 = 6$ *см*. Найти атмосферное давление.



Решение. Когда трубка расположена вертикально открытым концом вниз, то давление столбика воздуха p_1 и давление столбика ртути $p_r = \rho gh$ (g – ускорение свободного падения, ρ –

плотность ртути, h – высота столбика ртути) уравновешиваются атмосферным давлением p_{at} :

$$p_1 + \rho gh = p_{at}.$$

Если перевернуть трубку открытым концом вверх, то давление столбика ртути $p_r = \rho gh$ и атмосферное давление будут уравновешиваться давлением столбика воздуха p_2

$$p_2 = \rho gh + p_{at}.$$

Так как масса воздуха в трубке и температура не изменяются, то процесс является изотермическим и подчиняется закону Бойля-Мариотта:

$$p_1 V_1 = p_2 V_2,$$

где $V_1 = l_1 S$ и $V_2 = l_2 S$ – объемы воздуха в трубке, расположенной открытым концом вниз и вверх соответственно, S – площадь поперечного сечения трубки. Подставим выражения для давлений и объемов в этот закон:

$$(p_{at} - \rho gh) l_1 S = (p_{at} + \rho gh) l_2 S,$$

откуда получаем:

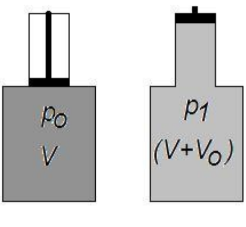
$$p_{at} = \rho gh \frac{l_1 + l_2}{l_1 - l_2}.$$

Теперь подставим численные значения высоты столбика ртути в системе СИ, из таблиц плотностей возьмем плотность ртути $\rho = 3{,}6\cdot10^3$ *кг/м*^{3}, ускорение свободного падения $g = 9{,}8$ *м/с*^{2} :

$$p_{at} = 13{,}6\cdot10^3\cdot9{,}8\cdot19\cdot10^{-2}\cdot\frac{10+6}{10-6} = 1{,}01\cdot10^5 \cdot$$

Ответ. Атмосферное давление равно $1{,}01\cdot10^5$ *Па*.

Пример 1.5. Сколько ходов n надо сделать, чтобы при помощи поршневого насоса, захватывающего при каждом ходе объем $V_0 = 400$ *см*^{3} воздуха, откачать воздух из стеклянного баллона, имеющего объем $V = 1$ *л*, до давления $p_n = 10^2$ *Па*, если первоначальное давление в баллоне $p_0 = 10^5$ *Па*. Температуру воздуха считать постоянной.



Решение. Проследим за процессом откачки в течение одного хода поршневого насоса. Газ, который вначале занимал объем

V при давлении p_0 частично перейдет в камеру насоса, т.е. займет объем $(V + V_0)$. Так как процесс является изотермическим, то выполняется закон Бойля-Мариотта:

$$p_0 V = p_1 (V + V_0),$$

отсюда

$$p_1 = p_0 \frac{V}{V + V_0}.$$

Далее воздух из камеры удаляется, поршень приводится в первоначальное положение, и масса воздуха при этом уменьшается. Поэтому перед вторым ходом поршня газ в баллоне объема V имеет давление p_1. После второго хода поршня опять получаем

$$p_1 V = p_2 (V + V_0),$$

отсюда

$$p_2 = p_1 \frac{V}{V + V_0} = p_0 \left(\frac{V}{V + V_0} \right)^2.$$

Следовательно, после n ходов поршня давление в баллоне будет

$$p_n = p_0 \left(\frac{V}{V + V_0} \right)^n.$$

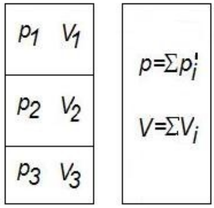
Чтобы найти n, возьмем логарифм этого выражения и получим:

$$n = \frac{\ln(p_n / p_0)}{\ln(V / (V + V_0))}.$$

Выполнив вычисления, найдем $n = 20$.

Ответ. Чтобы понизить давление в баллоне до указанной величины, необходимо сделать 20 ходов поршня.

Пример 1.6. Сосуд разделен перегородками на три части (объемы частей – V_1, V_2 и V_3), в которых находятся газы при давлениях p_1, p_2 и p_3 соответственно. Какое давление установится в сосуде после удаления перегородок, если температура при этом останется неизменной.



Решение. После удаления перегородок каждая газовая компонента в результате диффузии стремится занять весь объем $V = V_1 + V_2 + V_3$. Поскольку масса каждой компоненты сохраняется и температура процесса (по условию задачи) неизменна, то для каждой компоненты справедлив закон Бойля-Мариотта:

$$p_i V_i = p'_i (V_1 + V_2 + V_3), \quad i = 1,2,3\,,$$

где p'_i – парциальное давление i-компоненты в образовавшейся смеси газов. По закону Дальтона находим, что общее давление смеси газов равно сумме парциальных давлений,

$$p = \sum p'_i = \frac{p_1 V_1 + p_2 V_2 + p_3 V_3}{V_1 + V_2 + V_3}.$$

Пример 1.7. В сосуде емкостью $V = 0{,}5$ *л* находится масса $m = 1$ *г* парообразного йода. При температуре $t = 1000\ ^oC$ давление в сосуде оказалось равным $p = 700$ *мм рт. ст*. Найти степень диссоциации молекул йода J_2 на атомы J при этих условиях. Молярная масса йода J_2 равна $M_2 = 254$ *г/моль*.

Решение. В результате диссоциации в сосуде фактически образовалась смесь двух газов J_2 и J. Массу каждой компоненты обозначим m_2 и m_1 соответственно. Очевидно, что общая масса йода при этом сохранилась и равна сумме компонент: $m = m_1 + m_2$. Тогда степень диссоциации можно определить как отношение массы образовавшегося атомарного йода к общей массе:

$$\alpha = \frac{m_1}{m}.$$

Отсюда получим, что

$$m_1 = \alpha m, \quad m_2 = m - m_1 = (1 - \alpha)m.$$

Для каждой компоненты из уравнения состояния (1.1) можно определить парциальное давление:

$$p_i = \frac{m_i}{M_i}\frac{RT}{V}, \quad i = 1,2\,.$$

Согласно закону Дальтона находим, что общее давление смеси газов, данное в условии задачи, равно сумме парциальных давлений:

$$p = p_1 + p_2 = \left(\frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2}\right)\frac{RT}{V}.$$

Подставим сюда выражения для масс каждой компоненты через α и общую массу m и учтем, что молярная масса атомарного йода $M_1 = M_2/2$. Разрешая полученное уравнение относительно α , получим

$$\alpha = \frac{M_2 pV}{mRT} - 1.$$

Выполним вычисления, переводя значения величин в единицы системы СИ: $T = 1273\ {}^oK$, $p = 700$ *мм рт. ст.* $= 0{,}7$ *м*$\cdot 13{,}6\cdot 10^3$ *кг/м*$^3\cdot 9{,}8$ *м/с*^{2}.

Ответ. Степень диссоциации йода $\alpha = 0{,}12$.

<u>Пример 1.8.</u> Превышается ли (если да, то во сколько раз) значение предельно допустимой концентрации (ПДК) для аммиака, равное *0,2 мг/м*^{3}, при обнаружении его запаха, если порог обнаружения запаха для аммиака составляет *46,6 ppm*? Атмосферное давление равно *100 кПа*, температура *25* ^oC.

Решение. Для ответа на вопрос необходимо привести объемную концентрацию, соответствующую порогу обнаружения запаха, и ПДК (массовую концентрацию) к одинаковым единицам измерения и найти их отношение. В химии объемная пороговая концентрация в единицах *ppm* показывает количество объемов данной компоненты V в одном миллионе объемов газовой смеси V_0 при тех же условиях, т.е. в нашем случае

$$C'' = \frac{V}{10^6 V_0} = 46{,}6.$$

Массовая концентрация определяется как масса вещества компоненты в единице объема газовой смеси, т.е. $C' = m/V_0$. Выразим массу аммиака из уравнения Клапейрона-Менделеева (1.1) и получим массовую концентрацию:

$$C' = \frac{m}{V_0} = \frac{MPV}{RTV_0} = C''\frac{MP}{RT} = 46{,}6\cdot 10^{-6}\frac{17\ г/моль\cdot 10^5\ Па}{8{,}31\ Дж/(моль\cdot K)298^o\ K} = 0{,}032\ г/м^3\,.$$

Теперь сравним найденную концентрацию *C’* с ПДК:

$$a = \frac{32\ мг/м^3}{0{,}2\ мг/м^3} = 160.$$

Ответ. При обнаружении запаха аммиака его концентрация в воздухе в 160 раз превышает ПДК.

Задачи для самостоятельного решения

1.Температура воздуха в больничной палате объемом $50\ м^3$ при давлении *740 мм рт. ст.* была равна $15\ ^oC$. После подогрева воздуха калорифером его температура поднялась до $20\ ^oC$. Найти массу воздуха, вытесненного из комнаты.

2.У глубоководных рыб плавательный пузырь выходит через рот наружу, если их извлечь из воды. На основе какого закона можно объяснить это явление?

3.Почему нагретая медицинская банка «присасывается» к телу человека?

4.Гремучая змея реагирует на изменение температуры $0{,}001\ ^oK$. Сможет ли она уловить изменение температуры газа в стеклянном сосуде, если увеличить давление в нем на *1 мм. рт. ст.* ?

5.Воздух на улицах больших городов может содержать в среднем до $10\ мг/м^3$ окиси углерода за счет выхлопных газов. Определить парциальное давление окиси углерода при температуре 20^oC.

6.Объем пузырька воздуха, всплывающего на поверхность со дна озера, увеличился в 2 раза. Определить глубину озера. Температура воздуха на поверхности озера $t_2 = 27°C$, а на дне $t_1 = 17°C$. Атмосферное давление нормальное.

7.Во сколько раз будет превышено значение ПДК для уксусной кислоты, равное $0{,}2\ мг/м^3$, если на складе произошла авария (разлилась кислота) и установилось динамическое равновесие между парами и жидкой уксусной кислотой? Парциальное давление паров уксусной кислоты принять равным *3 Па*. Атмосферное давление равно *101,3 кПа*, температура $t = 25\ ^oC$.

8.В баллоне объемом $V_1 = 200$ *л* при температуре $t = 20\ ^oC$ и давлении $p = 10^7$ *Па* находится кислород. Найти объем, который газ занимал бы при нормальных условиях.

9.В закрытом баллоне объемом $V = 2$ *л* находится воздух, давление которого $p_1 = 0{,}53\cdot10^5$ *Па* при комнатной температуре. Затем баллон опускается в воду той же температуры и на глубине $h = 1{,}2$ *м* открывается.

Какой объем воды войдет в баллон, если атмосферное давление $p_0 = 0,99 \cdot 10^5$ *Па*?

10.В сосуде находится смесь $m_1 = 7$ *г* азота и $m_2 = 11$ *г* углекислого газа при температуре $t = 17\ ^oC$ и давлении $p = 1$ *атм*. Найти плотность этой смеси, считая газы идеальными.

2. ПЕРВЫЙ И ВТОРОЙ ЗАКОНЫ ТЕРМОДИНАМИКИ

В основе термодинамики лежат экспериментально установленные законы, которые называют первым и вторым началами термодинамики. С помощью этих законов можно, не делая предположений о молекулярном строении изучаемых тел, получить многие сведения об их свойствах в различных условиях. В то же время молекулярная физика дает возможность связать макроскопические параметры системы с микроскопическими характеристиками вещества.

Основные формулы

Первое начало термодинамики: количество теплоты Q, сообщенное системе, идет на увеличение ее внутренней энергии U и совершение системой работы A над окружающими телами:

$$Q = \Delta U + A. \tag{2.1}$$

Внутренняя энергия идеального газа равна

$$U = \frac{i}{2}\frac{m}{M}RT, \tag{2.2}$$

где i – число степеней свободы частицы газа, которое равно числу независимых координат, определяющих положение и ориентацию молекулы.

Для одноатомной молекулы газа:	$i = 3$ (поступательные степени свободы).
Для жесткой двухатомной молекулы:	$i = 5$ (3 поступательные и 2 вращательные).
Для жесткой трехатомной молекулы:	$i = 6$ (3 поступательные и 3 вращательные).

Удельная теплоемкость – это скалярная величина, численно равная количеству теплоты, необходимому для нагревания *1 кг* вещества на *1 °К,*

$$c = \frac{1}{m}\cdot\frac{dQ}{dT}. \tag{2.3}$$

Удельная теплота плавления λ, удельная теплота парообразования r, удельная теплота сгорания q – это скалярные величины, численно равные количеству теплоты, необходимому для плавления, парообразования, сгорания; соответственно *1 кг* вещества при соответствующей температуре

$$\lambda = \frac{Q_\lambda}{m}, r = \frac{Q_r}{m}, q = \frac{Q_q}{m}. \tag{2.4}$$

Удельные теплоемкости газа при постоянном объеме c_V и при постоянном давлении c_p равны

$$c_V = \frac{i}{2}\frac{R}{M} \text{ и } c_p = \frac{i+2}{2}\frac{R}{M}. \tag{2.5}$$

Удельная теплоемкость газа, состоящего из n компонент:

$$c = \frac{c_1 m_1 + c_2 m_2 + \ldots + c_n m_n}{m_1 + m_2 + \ldots + m_n}. \tag{2.5.1}$$

Адиабатическим процессом называется термодинамический процесс, осуществляемый без теплообмена с окружающими телами. Уравнение адиабаты (Пуассона) идеального газа

$$pV^\gamma = const, \tag{2.6}$$

где показатель адиабаты определяется отношением удельных (или молярных) теплоемкостей:

$$\gamma = \frac{c_p}{c_V} = \frac{i+2}{i}. \tag{2.6.1}$$

При элементарном расширении газа совершается <u>работа</u>:

$$dA = pdV, \tag{2.7}$$

работа при *изобарическом* процессе:

$$A = p(V_2 - V_1), \tag{2.7.1}$$

работа при *изотермическом* процессе:

$$A = \frac{m}{M}RT\ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right), \tag{2.7.2}$$

работа при *адиабатическом* процессе:

$$A = \frac{p_1 V_1}{\gamma - 1} \cdot \left(1 - \frac{V_2}{V_1} \right). \qquad (2.7.3)$$

Энтропия есть функция состояния системы, дифференциал которой при элементарном обратимом процессе равен отношению бесконечно малого количества теплоты, сообщенного системе, к абсолютной температуре последней. При переходе системы из состояния *A* в состояние *B* изменение энтропии

$$\Delta S = \int_A^B \frac{dQ}{T}. \qquad (2.8)$$

Энтропия сложной системы равна сумме энтропий ее однородных частей.

Статистическое определение энтропии (формула Больцмана)

$$S = k \ln W, \qquad (2.9)$$

где k – постоянная Больцмана, W – термодинамическая вероятность, т.е. число способов, которыми можно осуществить данное макроскопическое состояние системы.

Второе начало термодинамики: энтропия замкнутой системы не уменьшается – она возрастает при необратимых процессах или остается постоянной в случае обратимых процессов,

$$\Delta S \geq 0. \qquad (2.10)$$

Изменение энтропии 1 моля идеального газа при переходе из состояния *1* в состояние *2*:

$$\Delta S = c_V \ln\left(\frac{T_2}{T_1} \right) + R \ln\left(\frac{V_2}{V_1} \right). \qquad (2.11)$$

Замечание. В термодинамическом отношении многие системы (включая биологические) являются открытыми, поскольку через свои границы обмениваются веществом и энергией с окружающей средой. Они могут проходить через ряд неравновесных состояний, при которых возможно уменьшение энтропии. Такие процессы называются *самоорганизацией* системы. Уменьшение энтропии в процессе роста живых систем происходит за счет свободной энергии, освобождаемой при распаде поглощаемых извне питательных веществ или за счет энергии солнца (фотосинтез).

Примеры решения задач

Пример 2.1. Чему равны удельные теплоемкости c_p и c_V некоторого двухатомного газа, если плотность этого газа при нормальных условиях $\rho_0 = 1,43$ *кг/м*^{3}?

Решение. Удельные теплоемкости газа при постоянном объеме и постоянном давлении согласно формулам (2.4) –

$$c_V = \frac{i}{2}\frac{R}{M} \text{ и } c_p = \frac{i+2}{2}\frac{R}{M}.$$

В этих выражениях нужно определить величины i и M. Для двухатомного газа число степеней свободы $i = 5$, молярную массу M найдем из уравнения Клапейрона-Менделеева (1.1) и данной в условии плотности газа, $\rho_0 = m/V$:

$$M = \frac{mRT_0}{p_0 V} = \frac{\rho_0 RT_0}{p_0}.$$

Подставляя это выражение в формулы для теплоемкостей, получаем

$$c_V = \frac{5}{2}\cdot\frac{p_0}{\rho_0 T_0}, \quad c_p = \frac{7}{2}\cdot\frac{p_0}{\rho_0 T_0}.$$

Вычисления проводим, учитывая, что при н. у. $p_0 = 1,013\cdot 10^5$ *Па*, $T_0 = 273\ {}^oK$.

Ответ. c_p = 650 Дж/(кг·К), c_V = 908 Дж/(кг·К).

Пример 2.2. Азот занимает объем $V = 2$ *л* под давлением $p = 10^5$ *Па*. Какое количество теплоты надо сообщить азоту, чтобы

а) при $p = const$ объем увеличить вдвое;

б) при $V = const$ давление увеличить вдвое?

Решение. Согласно первому началу термодинамики (2.1), необходимое количество теплоты

$$Q = \Delta U + A.$$

Найдем изменение внутренней энергии и совершенную работу в обоих случаях.

а) $p = const$. Согласно формуле (2.2) изменение внутренней энергии

$$\Delta U = \frac{i}{2}\frac{m}{M}R(T_2 - T_1).$$

Из уравнения состояния (1.1) и условия $V_2 = 2V_1 = 2V$ находим, что

$$\frac{m}{M}R(T_2 - T_1) = p(V_2 - V_1) = pV.$$

Поэтому получаем

$$\Delta U = \frac{i}{2}pV.$$

Совершенная работа при условии $V_2 = 2V_1 = 2V$ равна

$$A = p(V_2 - V_1) = pV.$$

Окончательно

$$Q_p = \frac{i+2}{2}pV.$$

б) $V = const$. Согласно формуле (2.2) изменение внутренней энергии

$$\Delta U = \frac{i}{2}\frac{m}{M}R(T_2 - T_1).$$

Из уравнения состояния (1.1) и условия $p_2 = 2p_1 = 2p$ находим, что

$$\frac{m}{M}R(T_2 - T_1) = V(p_2 - p_1) = pV.$$

Поэтому также, как в предыдущем случае, получаем

$$\Delta U = \frac{i}{2}pV.$$

Но, в отличие от предыдущего случая, совершенная работа при постоянном объеме $A = 0$. Следовательно, необходимое количество теплоты

$$Q_V = \frac{i}{2}pV.$$

Вычисления проводим, учитывая, что азот – двухатомный газ с числом степеней свободы $i = 5$ и его объем в единицах СИ равен $1\ л = 10^{-3}\ м^3$.

Ответ. $Q_p = 700$ Дж , $Q_V = 500$ Дж.

Пример 2.3. Масса $m = 10{,}5$ *г* азота изотермически расширяется при температуре $t = -23\,^{o}C$ от давления $p_1 = 2{,}5$ *атм* до $p_2 = 1$ *атм*. Найти работу, совершенную газом при расширении.

Решение. По определению (2.7) работа, совершенная газом при расширении, выражается как

$$A = \int_{V_1}^{V_2} pdV.$$

В общем случае давление зависит от изменения объема. Эту зависимость можно найти из уравнения состояния (1.1):

$$p = \frac{m}{M}\frac{RT}{V},$$

причем для изотермического процесса $T = const$, поэтому имеем

$$A = \frac{m}{M}RT\int_{V_1}^{V_2}\frac{dV}{V} = \frac{m}{M}RT\ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right).$$

В этом выражении нам неизвестно отношение V_2/V_1, которое можно найти с помощью закона Бойля-Мариотта $V_2/V_1 = p_1/p_2$, следовательно

$$A = \frac{m}{M}RT\ln\left(\frac{p_1}{p_2}\right).$$

Подставим численные значения, учитывая, что абсолютная температура процесса $T = -23 + 273 = 250\,^{o}K$ и что молярная масса азота $M = 28$ *г/моль*.

Ответ. А = 720 Дж.

Пример 2.4. Газ расширяется адиабатически, при этом его объем увеличивается вдвое, а абсолютная температура падает в 1,32 раза. Какое число степеней свободы имеют молекулы данного газа?

Решение. Так как масса газа не изменяется, то согласно уравнению адиабаты (2.6) для газа в начале и в конце процесса, имеем:

$$p_1V_1^{\gamma} = p_2V_2^{\gamma}.$$

Чтобы выразить неизвестные давления через температуры газа в начале и в конце процесса, воспользуемся уравнением состояния (1.1) в виде:

$$\frac{p_1V_1}{T_1} = \frac{p_2V_2}{T_2}.$$

Отсюда следует, что

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{V_2}{V_1}\frac{T_2}{T_1}.$$

Учитывая предыдущее, получаем: $T_1 / T_2 = (V_2 / V_1)^{\gamma - 1}$. Возьмем логарифм левой и правой частей этого равенства, отсюда находим

$$\gamma - 1 = \frac{\ln(T_1 / T_2)}{\ln(V_2 / V_1)}.$$

Принимая во внимание связь показателя адиабаты с числом степеней свободы молекул газа (2.6.1), $\gamma = c_p/c_V = (i + 2)/i$, окончательно получаем

$$i = \frac{2}{\gamma - 1} = 2 \cdot \frac{\ln(V_2 / V)}{\ln(T_1 / T_2)}.$$

Осталось провести вычисления, используя условия задачи:

$$i = 2 \cdot \frac{\ln(2)}{\ln(1{,}32)} = 5.$$

Ответ. Число степеней свободы данного газа $i = 5$, следовательно, газ двухатомный.

<u>Пример 2.5.</u> Двухатомный газ, находящийся при температуре $t_1 = 27^oC$ и давлении $p_1 = 2 \cdot 10^6$ *Па* сжимается адиабатически от объема V_1 до объема $V_2 = 0{,}5V_1$. Найти температуру t_2 и давление p_2 газа после сжатия.

Решение. Поскольку газ двухатомный, то число степеней свободы его частицы $i = 5$, а показатель адиабаты $\gamma = (i + 2)/i = 7/5 = 1{,}4$. Тогда давление после сжатия можно сразу же найти из уравнения адиабаты (2.6):

$$p_1 V_1^{\gamma} = p_2 V_2^{\gamma}\text{, отсюда } p_2 = p_1 (V_1 / V_2)^{\gamma}.$$

Чтобы найти температуру после сжатия, воспользуемся уравнением состояния (1.1)

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2}\text{, отсюда } T_2 = T_1 \frac{p_2 V_2}{p_1 V_1} = T_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma - 1}.$$

Подставляем численные значения, учитывая, что $T_1 = 27 + 273 = 300\ ^oK$.

Ответ. $t_2 = 123$ °C; $p_2 = 52{,}8 \cdot 10^5$ Па.

Пример 2.6. Найти изменение энтропии при превращении *m = 10 г* льда при $t_1 = -20\ ^oC$ в пар при $t_2 = 100\ ^oC$. Удельная теплоемкость льда $c_i = 2{,}1\cdot10^3$ *Дж/(кг·К)*, удельная теплоемкость воды $c_h = 4{,}2\cdot10^3$ *Дж/(кг·К)*, удельная теплота плавления $\lambda = 3{,}35\cdot10^5$ *Дж/кг*, удельная теплота парообразования $r = 2{,}26\cdot10^6$ *Дж/кг*.

Решение. По определению (2.8), изменение энтропии равно

$$S_A - S_B = \int_A^B \frac{dQ}{T}.$$

Рассматриваемый сложный процесс состоит из четырех этапов: (1) нагревание льда, (2) плавление льда, (3) нагревание воды, (4) парообразование. На каждом этапе переданное количество теплоты идет на увеличение внутренней энергии или на преобразование структуры вещества.

Изменение энтропии на этапе нагревания льда до температуры плавления $t_2 = 0\ ^oC$ $(T_2 = 273\ ^oK)$, с учетом (2.3), составит

$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_i m dT}{T} = c_i m \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right),$$

в процессе плавления льда, с учетом определения (2.4):

$$\Delta S_2 = \frac{Q_\lambda}{T_2} = \frac{\lambda m}{T_2},$$

на этапе нагревания воды до температуры кипения $T_3 = 373\ ^oK$:

$$\Delta S_3 = \int_{T_2}^{T_3} \frac{dQ}{T} = \int_{T_2}^{T_3} \frac{c_h m dT}{T} = c_h m \ln\left(\frac{T_3}{T_2}\right),$$

в процессе кипения воды:

$$\Delta S_4 = \frac{rm}{T_3}.$$

Полное изменение энтропии равно сумме

$$\Delta S = \sum \Delta S_i = m\left(c_i \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + \frac{\lambda}{T_2} + c_h \ln\left(\frac{T_3}{T_2}\right) + \frac{r}{T_3}\right).$$

После подстановки значений получаем ответ.

Ответ. Изменение энтропии равно $\Delta S = 88$ *Дж/К.*

Пример 2.7. Азот массой $m = 10{,}5$ *г* изотермически расширяется от объема $V_1 = 2$ л до объема $V_2 = 5$ *л*. Найти изменение энтропии в этом процессе.

Решение. По определению изменение энтропии имеет следующий вид:

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \int_1^2 \frac{dU + \delta A}{T}.$$

Так как в изотермическом процессе температура не изменяется, то $dU = 0$, поэтому $dQ = \delta A = pdV$. Из уравнения состояния (1.1) выразим давление $p = \frac{m}{M}\frac{RT}{V}$, подставим в формулу для изменения энтропии и проинтегрируем:

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \int_{V_1}^{V_2} R\frac{mdV}{MV} = \frac{m}{M} R \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right).$$

После подстановки значений, учитывая, что молярная масса азота $M = 28$ *г/моль*, получаем ответ.

Ответ. Изменение энтропии равно $\Delta S = 2{,}85$ *Дж/К.*

Пример 2.8. При нагревании $\nu = 1$ *кмоль* двухатомного газа его абсолютная температура увеличивается в 1,5 раза. Найти изменение энтропии при: 1) изохорном нагревании; 2) при изобарном нагревании газа.

Решение. По определению изменение энтропии имеет вид

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \int_1^2 \frac{dU + \delta A}{T}.$$

При изохорном нагревании работа не совершается, $\delta A = pdV = 0$. Изменение внутренней энергии $dU = (m/M)(i/2)RdT$, поэтому

$$\Delta S_V = \int_1^2 \frac{dU}{T} = \int_{T_1}^{T_2} R\frac{m(i/2)dT}{MT} = \frac{m}{M}\frac{i}{2} R \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right).$$

При изобарном процессе совершается работа $\delta A = pdV = (m/M)RTdV/V$. Изменение внутренней энергии $dU = (m/M)(i/2)RdT$, поэтому

$$\Delta S_p = \int_{T_1}^{T_2} R\frac{m(i/2)dT}{MT} + \int_{V_1}^{V_2} R\frac{mdV}{MV} = \frac{m}{M}R\left(\frac{i}{2}\ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)\right).$$

В этом выражении нам неизвестно отношение объемов V_2/V_1. Его можно найти по закону Гей-Люссака: $V_2/V_1 = T_2/T_1$. Отсюда получаем

$$\Delta S_p = \frac{m}{M}\left(\frac{i}{2} + 1\right)R\ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right).$$

Подставляем численные значения, учитывая, что в условии задачи дано число молей $\nu = m/M$, $T_2/T_1 = 1{,}5$ и число степеней свободы двухатомного газа $i = 5$.

Ответ. $\Delta S_V = 8{,}42 \cdot 10^3$ Дж/К, $\Delta S_p = 11{,}8 \cdot 10^3$ Дж/К.

Пример 2.8. Кислород массой *1 кг* занимает объем V_1. Определить вероятность самопроизвольного изотермического сжатия кислорода на 10^{-6} части первоначального объема.

Решение. Пусть W_1 – вероятность того, что кислород занимает объем V_1, W_2 – вероятность того, что после самопроизвольного изотермического сжатия его объем V_2. Изменение энтропии согласно формуле Больцмана (2.9) равно

$$\Delta S = k\ln\frac{W_1}{W_2}.$$

С другой стороны, при изотермическом изменении объема

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \int_{V_1}^{V_2} \frac{pdV}{T} = \int_{V_1}^{V_2} R\frac{mdV}{MV} = \frac{m}{M}R\ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right).$$

Приравнивая правые части этих выражений, получим

$$k\ln\frac{W_1}{W_2} = \frac{m}{M}R\ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right).$$

Следовательно,

$$\frac{W_1}{W_2} = \exp\left(\frac{m}{M}\frac{R}{k}\ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)\right) = \exp\left(\frac{m}{M}N_A\ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)\right) = \exp\left(\frac{m}{M}N_A\ln\left(\frac{V_1 - \Delta V}{V_1}\right)\right).$$

Подставим заданные числовые значения и учтем, что $\ln(1 - x) \cong -x$ при малых $x = \Delta V/V_1$. Получим $W_2 = W_1 e^{-0{,}18 \cdot 10^{20}} \approx 0$.

Ответ. Вероятность самопроизвольного изотермического сжатия газа практически равна нулю.

Задачи для самостоятельного решения

11.Найти удельные теплоемкости c_p и c_V некоторого двухатомного газа, если известно, что его молярная масса равна $M = 30$ *г/моль*^{3} и отношение $c_p/c_V = 1,4$.

12.Азот находится в закрытом сосуде объемом $V = 3$ *л* при температуре $t = 27\,^oC$ и давлении $p = 3$ *атм*. После нагревания давление в сосуде повысилось до $p = 25$ *атм*. Определить температуру азота после нагревания и количество теплоты, переданное газу.

13.Для нагревания некоторого количества газа на $\Delta t = 50\,^oC$ при постоянном давлении необходимо затратить $Q_1 = 672$ *Дж* теплоты. Если это же количество газа охладить на $\Delta t = 100\,^oC$ при постоянном объеме, то выделится $Q_2 = 1008$ *Дж* теплоты. Какое количество степеней свободы имеют молекулы этого газа?

14.В сосуде под поршнем находится $m = 1$ *г* азота. Какое количество теплоты надо затратить, чтобы нагреть азот на $\Delta t = 10\,^oC$? На сколько при этом поднимется поршень, если его масса $M = 1$ *кг*, а площадь поперечного сечения $S = 10$ *см*^{2} ? Атмосферное давление $p = 10^5$ *Па*.

15.Газ расширяется адиабатически так, что его давление падает от $p_1 = 2$ *атм* до $p_2 = 1$ *атм*. Затем он нагревается при постоянном объеме до первоначальной температуры, причем его давление возрастает до $p_3 = 1,22$ *атм*. Определить отношение c_p/c_V для этого газа. Начертить график этого процесса.

16.Определить, какую энергию затратит организм человека при испарении пота с поверхности тела, если известно, что за сутки выделяется *0,5 л* пота. На испарение *1 кг* пота при температуре $34\,^oC$ требуется $24,4\cdot 10^5$ *Дж*. Плотность пота принять равной $1,2\cdot 10^3$ *кг/м*^{3}.

17.Соревнования по «банному» спорту проходят в финских банях, где температура достигает $120\,^oC$, т.е. при температуре значительно выше кипения воды. Более того, доказано, что человек может некоторое время находиться в помещении с температурой воздуха до $160\,^oC$. Почему это возможно? Где труднее переносится сильная жара: во влажном климате или в сухом климате?

18.Какой термометр более чувствительный: ртутный или спиртовой (при прочих равных условиях)? Почему в медицинских термометрах используют ртуть, а не спирт?

19.Можно ли обычным ртутным термометром измерить температуру одной капли горячей воды?

20.Можно ли охладить комнату, оставив открытой дверь холодильника?

21.Найти изменение энтропии при плавлении $m = 10$ *г* свинца, взятого при температуре $t_1 = 27\,^oC$. Температура плавления свинца $t_{пл} = 327\,^oC$, удельная теплоемкость свинца $c = 126$ *Дж/(кг·К)*, удельная теплота плавления $\lambda = 22{,}6$ *кДж/кг*.

22.Найти изменение энтропии при переходе $m = 8$ *г* кислорода от объема $V_1 = 10$ *л* при температуре $t_1 = 80\,^oC$ к объему $V_2 = 40$ *л* при температуре $t_2 = 300\,^oC$.

23.Найти изменение энтропии при переходе $m = 6$ *г* водорода от объема $V_1 = 20$*л* при давлении $p_1 = 1{,}5\cdot10^5$ *Па* к объему $V_2 = 60$ *л* при давлении $p_2=10^5$ *Па*.

24.В двух сосудах одного и того же объема находятся различные идеальные газы массой m_1 и m_2 соответственно. Давления и температуры газов одинаковы. Сосуды соединяют и начинается процесс диффузии. Определить изменение энтропии системы, если молярные массы газов равны M_1 и M_2 соответственно. *Указание.* Процесс диффузии можно рассматривать как изотермическое расширение газов от объема V_1 до объема $V_2 = 2V_1$.

25.Исходя из второго закона термодинамики Клаузиус (1822–1888) выдвинул тезис о «тепловой смерти Вселенной»: поскольку со временем установится тепловое равновесие, то прекратятся всякие тепловые явления, в том числе исчезнет и жизнь. Ошибался ли Клаузиус?

3. ОСНОВЫ МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ГАЗОВ. ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА

Молекулярная физика занимается изучением тепловой формы движения материи на микроскопическом уровне и позволяет истолковать наблюдаемые свойства (давление, температуру и т.д.) тел на основе статистических методов как суммарный результат действия большой совокупности микрочастиц – атомов и молекул.

Основные формулы

Основное уравнение кинетической теории газов связывает давление p с концентрацией n средней кинетической энергией поступательного движения молекул $<\varepsilon_{пост}> = 3kT/2$:

$$p = \frac{2}{3}n < \varepsilon_{пост} > = nkT, \tag{3.1}$$

где k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура.

Средняя кинетическая энергия (поступательного и вращательного движения) молекулы $<\varepsilon>$ определяется следующим образом:

$$< \varepsilon > = \frac{i}{2}kT, \tag{3.2}$$

где i – число степеней свободы частицы газа.

Распределение Максвелла молекул по скоростям:

$$\frac{dN}{N} = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m\upsilon^2}{2kT}\right) 4\pi\upsilon^2 d\upsilon, \tag{3.3}$$

где dN – число молекул из общего числа N, имеющих при температуре T скорости в интервале $(\upsilon, \upsilon + d\upsilon)$, m – масса молекулы. Для решения задач часто используют другую форму записи этого распределения:

$$\frac{dN}{N} = f(u)du = \frac{4}{\sqrt{\pi}}\exp\left(-u^2\right)u^2 du, \tag{3.4}$$

где $u = \upsilon/\upsilon_в$ – скорость, нормированная на наиболее вероятную скорость $\upsilon_в$.

Скорости молекул:

наиболее вероятная

$$\upsilon_{в} = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}; \tag{3.4.1}$$

средняя квадратичная

$$\upsilon_{кв} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}; \tag{3.4.2}$$

средняя арифметическая

$$\langle \upsilon \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}. \tag{3.4.3}$$

Распределение Больцмана:

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{U}{kT} \right); \tag{3.5}$$

n – концентрация частиц в области пространства, где потенциальная энергия равна U, n_0 – концентрация частиц в области пространства, где потенциальная энергия равна нулю (например, у поверхности Земли).

Барометрическая формула выражает убывание давления газа с высотой h над поверхностью Земли:

$$p_h = p_0 \exp\left(-\frac{Mgh}{RT} \right). \tag{3.6}$$

Средняя длина свободного пробега молекул

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} n \sigma}, \tag{3.7}$$

где n – концентрация молекул, $\sigma = \pi d^2$ – эффективное поперечное сечение соударения, d – диаметр молекулы.

Уравнение диффузии (закон Фика) для потока массы M_i i-ой компоненты вещества через площадку S, перпендикулярную направлению переноса z:

$$M_i = -D \frac{d\rho_i}{dz} S, \tag{3.8}$$

где ρ_i – парциальная плотность компоненты, D – коэффициент диффузии.

Уравнение теплопроводности (закон Фурье) для потока тепла q через площадку S, перпендикулярную направлению переноса z:

$$q = -\kappa \frac{dT}{dz} S, \tag{3.9}$$

где dT/dz – градиент температуры, κ– коэффициент теплопроводности.

Уравнение для силы трения F между двумя слоями жидкости или газа, перпендикулярной направлению переноса z :

$$F = \eta \left|\frac{dv}{dz}\right| S, \tag{3.10}$$

где dv/dz – градиент скорости, показывающий, как быстро изменяется скорость в направлении z, перпендикулярном направлению движения слоев, η – коэффициент вязкости.

Связь между средней скоростью $\langle v \rangle$, длиной среднего пробега λ молекул газа и коэффициентом диффузии D:

$$D = \frac{1}{3}\langle v \rangle \lambda \;; \tag{3.11}$$

коэффициентом теплопроводности:

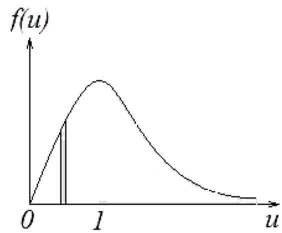
$$\kappa = \frac{1}{3}\langle v \rangle \lambda \frac{i}{2} kn; \tag{3.12}$$

коэффициентом вязкости:

$$\eta = \frac{1}{3}\langle v \rangle \lambda \rho \;. \tag{3.13}$$

Примеры решения задач

Пример 3.1. Найти число молекул кислорода O_2, скорости которых заключены в пределах от *195* до *205* м/с при t = 0 ºС. Масса кислорода $m = 0{,}1$ *кг*.



Решение. По закону Максвелла (3.4) распределения молекул по скоростям, число молекул dN, скорости которых лежат в интервале от u до $(u + du)$, может быть выражено как

$$dN = Nf(u)du = N\frac{4}{\sqrt{\pi}} e^{-u^2} u^2 du \;,$$

где $u = \upsilon/\upsilon_в$ – отношение скорости молекул к наиболее вероятной скорости $\upsilon_в = (2RT/M)^{1/2}$, N – общее число молекул. Число молекул со скоростями от $u_1 = \upsilon_1/\upsilon_в$ до $u_2 = \upsilon_2/\upsilon_в$ можно найти, проинтегрировав это выражение на заданном интервале:

$$\Delta N = N\frac{4}{\sqrt{\pi}}\int_{u_1}^{u_2} e^{-u^2}u^2du.$$

Поскольку данный интеграл в конечном виде не берется, воспользуемся приближенным методом трапеций, учитывая, что интервал значений скоростей

$$\Delta u = u_2 - u_1 = (\upsilon_2 - \upsilon_1)/\sqrt{2RT/M} = 0{,}5445 - 0{,}518 = 0{,}0265$$

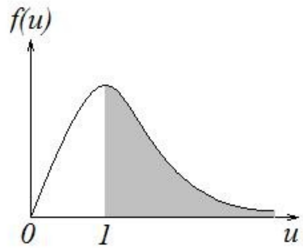
сравнительно мал, см. рис., $\Delta u << \bar{u}$, и среднее значение скорости $\bar{u} = (u_1 + u_2)/2$. Тогда интеграл будет равен самой функции от среднего значения, умноженной на интервал:

$$\Delta N = N\frac{4}{\sqrt{\pi}}e^{-\bar{u}^2}\bar{u}^2\Delta u.$$

Подставляем значения, принимая во внимание, что общее число молекул можно найти, зная число молей: $N = (m/M)N_A$, где молярная масса кислорода равна $M = 32$ *г/моль* и число Авогадро $N_A = 6{,}022 \cdot 10^{23}$ *моль*$^{-1}$.

Ответ. Число частиц $\Delta N = 2{,}3 \cdot 10^{23}$.

Пример 3.2. Какая часть общего числа молекул газа имеет скорости 1) больше наиболее вероятной скорости; 2) меньше наиболее вероятной скорости?



Решение. Согласно распределению Максвелла часть молекул dN/N, скорости которых лежат в интервале от u до $u + du$

$$\frac{dN}{N} = f(u)du = \frac{4}{\sqrt{\pi}}e^{-u^2}u^2du,$$

где $u = \upsilon/\upsilon_в$ – отношение скорости молекул к наиболее вероятной скорости $\upsilon_в = (2RT/M)^{1/2}$, N – общее число молекул. Часть молекул со скоростями больше наиболее вероятной можно найти, проинтегрировав это распределение на бесконечном интервале от $u_1 = 1$ до $u_2 = \infty$:

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{4}{\sqrt{\pi}}\int_1^{\infty} e^{-u^2}u^2du.$$

Чтобы избежать математических трудностей, связанных с нахождением несобственного интеграла, воспользуемся тем очевидным фактом, что скорости всех молекул лежат в интервале от 0 до ∞. Поэтому, если обозначить через *ΔN'* число молекул, скорости которых меньше наиболее вероятной, т.е. лежат в интервале от 0 до 1, можно записать

$$\frac{\Delta N}{N} + \frac{\Delta N'}{N} = 1.$$

Таким образом, вместо того, чтобы искать *ΔN*, можно сначала найти *ΔN'* по формуле

$$\Delta N' = N\frac{4}{\sqrt{\pi}}\int_0^1 e^{-u^2}u^2du.$$

Поскольку данный интеграл все же в конечном виде не берется, воспользуемся приближенным методом, но не таким, как в предыдущем примере, где интервал интегрирования был малый. В данном случае разложим подынтегральную функцию в ряд Маклорена:

$$e^{-u^2} = 1 - u^2 + u^4/2 - u^6/(2\cdot 3) + \ldots$$

$$e^{-u^2}u^2 = u^2 - u^4 + u^6/2 - u^8/(2\cdot 3) + \ldots$$

Теперь, произведя интегрирование, имеем

$$\frac{\Delta N'}{N} = \frac{4}{\sqrt{\pi}}\int_0^1\left(u^2 - u^4 + \frac{u^6}{2} - \frac{u^8}{2\cdot 3} + \ldots\right)du = \frac{4}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{1}{3} - \frac{1}{5} + \frac{1}{14} - \frac{1}{53}\ldots\right).$$

Ограничиваясь первыми четырьмя членами разложения, найдем с погрешностью, не превышающей *0,01*, что часть молекул, имеющих скорости меньше наиболее вероятной *ΔN'/N = 0,43*, а часть молекул, имеющих скорости больше наиболее вероятной, *ΔN/N = 1–ΔN'/N = 0,57.*

Пример 3.3. Найти среднюю длину свободного пробега молекул воздуха при нормальных условиях. Диаметр молекулы воздуха принять равным *0,2 нм*.

Решение. Воспользуемся формулой для средней длины свободного пробега молекул (3.7)

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

где n – концентрация число молекул, $\sigma = \pi d^2$ – эффективное поперечное сечение соударения. Концентрацию молекул при н.у. можно найти из основного кинетического уравнения (3.1):

$$n = p/kT,$$

где $T = 273\ ^oK$, $p = 10^5$ *Па*, поэтому получаем

$$\lambda = \frac{kT}{p\sqrt{2}\pi d^2}.$$

Подставляем числовые значения, учитывая, что в единицах СИ эффективный диаметр молекул $d = 0{,}2$ *нм* $= 2\cdot 10^{-10}$ *м*.

Ответ. Средняя длина свободного пробега $\lambda = 2{,}1\cdot 10^{-7}$*м* .

Пример 3.4. Радиус шарообразных частиц, находящихся во взвешенном состоянии в воздухе, $r = 10^{-7}$ *м*. Температура воздуха $t = 0\ ^oC$, давление $p = 10^5$ *Па*. Установлено, что на высоте $h = 10$ *м* концентрация частиц уменьшается вдвое. Чему равна масса частицы?

Решение. Обозначим массу частицы m. На частицы, находящиеся во взвешенном состоянии, действует сила тяжести и выталкивающая сила Архимеда:

$$F = mg(1 - \rho_0/\rho),$$

где ρ_0 – плотность воздуха у поверхности Земли, ρ – плотность частицы. В этом случае распределение концентрации частиц по высоте z согласно закону Больцмана (3.5) запишется в виде

$$n(z) = n(0)\exp\left(-\frac{mg(1-\rho_0/\rho)}{kT}z\right).$$

Плотность частицы радиусом r равна

$$\rho = m/V = \frac{3m}{4\pi r^3}.$$

По условию задачи на высоте $z = h = 10$ *м* концентрация $n(h) = n(0)/2$. Тогда отношение концентраций на двух различных высотах

$$\frac{n(0)}{n(h)} = \exp\left(\frac{mgh}{kT}(1-\rho_0/\rho)\right) = 2.$$

Откуда получаем

$$\ln 2 = \frac{mgh}{kT} - \frac{gh\rho_0 4\pi r^3/3}{kT}$$

и находим массу частицы

$$m = \frac{kT\ln 2}{gh} + \rho_0 4\pi r^3/3.$$

Подставив в последнюю формулу численные значения величин, получим $m = 5{,}4\cdot 10^{-21}$ *кг* .

Пример 3.5. Найти коэффициент диффузии и коэффициент внутреннего трения воздуха при давлении $p = 760$ *мм рт. ст.* и температуре $t = 10^oC$. Диаметр молекулы воздуха принять равным $d = 3\cdot 10^{-8}$ *см*.

Решение. Воспользуемся формулой для коэффициента диффузии

$$D = \frac{1}{3}\langle v\rangle\lambda ,$$

где $\langle v\rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$ – средняя скорость, $\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}n\sigma}$ – длина среднего пробега молекул газа, n – концентрация число молекул, $\sigma = \pi d^2$ – эффективное поперечное сечение соударения. Концентрацию молекул можно найти из уравнения (3.1):

$$n = \frac{p}{kT} = \frac{pN_A}{RT}.$$

Подставив эти выражения в формулу для коэффициента диффузии, получаем:

$$D = \frac{1}{3}\sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}\frac{RT}{pN_A\sqrt{2}\pi d^2}.$$

Коэффициент вязкости определяется по формуле:

$$\eta = \frac{1}{3}\langle v\rangle\lambda\rho ,$$

где дополнительно нужно выразить плотность с помощью уравнения Клапейрона-Менделеева:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{pM}{RT}.$$

Подставив выписанные выражения для $\langle v \rangle, \lambda, \rho$ в формулу для коэффициента вязкости, получаем окончательно:

$$\eta = \frac{1}{3}\sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}\frac{M}{N_A\sqrt{2}\pi d^2}.$$

Произведем вычисления, подставляя данные задачи в единицах СИ:

р = 760 мм рт. ст. = 0,76 м·13,6·10^3кг/м^3·9,8 м/с^2, Т = 283 ^{o}K, d = 3·10^{-10} м.

Ответ. D = 1,48·10^{-5} м^2/с, η = 1,85·10^{-5} кг/(м·с).

Задачи для самостоятельного решения

1.В поле зрения микроскопа находятся микроорганизмы. Наблюдается ли при этом их броуновское движение?

2.Работа изотермического расширения $m = 10$ *г* некоторого газа от объема V_1 до объема $V_2 = 2V_1$ равна $A = 575$ *Дж*. Найти среднеквадратичную скорость газа при этой температуре.

3.В баллоне находится $m = 2,5$ *г* кислорода. Найти число молекул кислорода, скорости которых превышают значение средней квадратичной скорости.

4.При какой температуре T воздуха средние скорости молекул азота и кислорода отличаются на $\Delta\upsilon = 30$ *м/с?*

5.Найти температуру T, при которой средняя квадратичная скорость молекул азота больше средней скорости на $\Delta\upsilon = 50$ *м/с.*

6.Средняя кинетическая энергия теплового движения молекул гелия $<\varepsilon_{пост}> = 3,92\cdot10^{-21}$ *Дж.* Определить среднюю скорость молекул гелия при тех же условиях.

7.Около поверхности поля находятся частицы пыли, имеющие массу $m = 8,5\cdot10^{-22}$ *кг* и объем $V = 5\cdot10^{-22}$ *м*^{3}. На какой высоте их концентрация уменьшится в 2 раза?

8.Полагая температуру воздуха и ускорение свободного падения не зависящими от высоты, определить, на какой высоте h над уровнем моря плотность воздуха меньше своего значения на уровне моря в 2 раза. Температура воздуха $t = 0°$ *C*.

9.Считая атмосферу изотермической, а ускорение свободного падения не зависящим от высоты, вычислить давление в шахте на глубине *2 км*. Расчет произвести для $T = 293°$ *K*. Давление на уровне моря принять равным *1 атм*.

10.Во сколько раз количество молекул кислорода в *1 см*^{3} воздуха на вершине горы Эльбрус (*5621 м* над уровнем моря) меньше, чем среднее значение у поверхности Земли на уровне моря при нормальном атмосферном давлении и температуре $T_0 = 288\ ^{\circ}K$? *Указание.* Температуру T_h на заданной высоте h в тропосфере можно оценить по уравнению $T_h = T_0 + \Delta T \cdot h$, где $\Delta T = -6{,}5\ ^{\circ}K/км$ – температурный градиент в стандартной атмосфере.

11.Среднеквадратичная скорость движения частиц на высоте 500 км соответствует температуре $1473\,^{\circ}K$. Определите, смогут ли покинуть атмосферу Земли атомы водорода, двигающиеся на этой высоте со среднеквадратичной скоростью? *Указание.* Атмосферу Земли могут покинуть материальные тела, скорость которых больше второй космической скорости, равной *11,2 км/с*.

12.Почему у Луны нет атмосферы?

13.Найти коэффициент теплопроводности воздуха при температуре $t = 10^{o}\ C$ и давлении $p = 10^5\ Н/см^2$. Диаметр молекулы воздуха принять равным $d = 3 \cdot 10^{-8} см$.

14.Человек, находясь на улице в сильный мороз, старается больше двигаться, чтобы не замерзнуть. Почему же тогда птицы чаще замерзают на лету?

15.Почему у человека при замерзании появляется «гусиная кожа»?

16.Влияет ли ветер на показания термометра?

17.Теплый воздух поднимается вверх. Почему же в нижней части тропосферы теплее, чем в верхней?

18.Между двумя пластинами, находящимися на расстоянии $\Delta x = 1\ мм$ друг от друга находится воздух. Между пластинами поддерживается разность температур $\Delta T = 1\ ^{o}K$. Площадь каждой пластины равна $S = 100\ см^2$. Какое количество теплоты передается за счет теплопроводности от одной пластины к другой за $\Delta t = 1\ мин$.? Считать, что воздух находится при нормальных условиях. Диаметр молекулы воздуха принять равным $d = 3 \cdot 10^{-8}\ см$.

4. ГАЗ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ. НАСЫЩЕННЫЕ ПАРЫ

Основные формулы

Уравнение состояния реального газа (уравнение Ван-дер-Ваальса)

$$\left(p+a\frac{v^2}{V^2}\right)(V-vb)=vRT\,, \tag{4.1}$$

где p – давление, V – объем, $v=m/M$ – число молей газа, a,b – константы Ван-дер-Ваальса, различные для разных газов. Константа Ван-дер-Ваальса av^2/V^2 учитывает дополнительное внутреннее давление, обусловленное силами взаимного притяжения молекул. Константа Ван-дер-Ваальса vb учитывает собственный объем молекул и отталкивающие силы,

$$b=N_A\frac{2}{3}\pi d^3\,, \tag{4.2}$$

где d – эффективный диаметр частицы газа.

Замечание. Если в задаче не оговаривается специально, каким следует считать газ, реальным или идеальным, то необходимо сделать выбор исходя из заданных физических условий. Как правило, газ можно рассматривать как идеальный при давлениях, близких к нормальному давлению, и как реальный при высоких давлениях, когда газ сильно уплотнен (сжат).

Внутренняя энергия реального газа

$$U=v\frac{i}{2}RT-v\frac{a}{V}\,. \tag{4.3}$$

Переход вещества из газообразного состояния в жидкое называется *конденсацией пара*. Пар, находящийся в состоянии динамического равновесия с жидкостью, называется *насыщенным*.

Существует состояние, называемое *критическим* состоянием с температурой T_k и давлением p_k, при которых плотность жидкости и насыщенного пара совпадают. Константы a и b связаны с параметрами критического состояния газа следующим образом:

$$b = \frac{1}{3}V_{0k}\,, \quad a = \frac{9}{8}RT_kV_{0k}\,,$$
$$V_{0k} = 3b\,, \quad p_k = \frac{a}{27b^2}\,, \quad T_k = \frac{8a}{27Rb}\,. \tag{4.4}$$

Температура, при которой ненасыщенный водяной пар становится насыщенным, называется *точкой росы*.

Абсолютной влажностью воздуха называют плотность водяного пара в воздухе при данной температуре.

Относительной влажностью называют отношение плотности водяного пара ρ при данной температуре к плотности ρ_n насыщенного пара при той же температуре:

$$\varphi = \frac{\rho}{\rho_n}100\%\,. \tag{4.5}$$

Примеры решения задач

Пример 4.1. Пользуясь данными о критических величинах T_k и p_k для некоторых газов, найти для них постоянные a и b , входящие в уравнение Ван-дер-Ваальса.ъ

Вещество	*T_k, ^oK*	*p_k, МПа*	*a, Па·м^6/моль^2*	*b,10^{-5} м^3/моль*
Водяной пар	*647*	*22,0*	*0,556*	*3,06*
Углекислый газ	*304*	*7,38*	*0,364*	*4,26*
Кислород	*154*	*5,07*	*0,136*	*3,16*
Азот	*126*	*3,4*	*0,136*	*3,85*
Водород	*33*	*1,3*	*0,0244*	*2,63*

Решение. Запишем уравнение Ван-дер-Ваальса для 1 моля газа

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT\,.$$

Для критической изотермы при температуре T_k критическая точка является точкой перегиба, следовательно,

$$\left.\frac{\partial p}{\partial V}\right|_{T_k}=0,\quad \left.\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right|_{T_k}=0.$$

Поэтому можно записать

$$p_k=\frac{RT_k}{V-b}-\frac{a}{V^2},$$

$$\left.\frac{\partial p}{\partial V}\right|_{T_k}=-\frac{RT_k}{(V-b)^2}+\frac{2a}{V^3}=0,$$

$$\left.\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right|_{T_k}=\frac{2RT_k}{(V-b)^3}-\frac{6a}{V^4}=0.$$

В этой системе три уравнения и три неизвестные величины: V, a, b. Из второго уравнения системы выразим $a = V^3RT_k/(V-b)^2/2$, подставим в третье уравнение и найдем $b = V/3$. Подставим теперь выражения для a и b в первое уравнение системы и получим

$$V=\frac{3}{8}\frac{RT_k}{p_k},$$

а затем, возвращаясь к выражениям для a и b, находим

$$b=\frac{V}{3}=\frac{RT_k}{8p_k},\quad a=\frac{V^3RT_k}{2(V-b)^2}=\frac{27(RT_k)^2}{64p_k}.$$

Взяв из таблицы значения критического давления и критической температуры, например, для водяного пара, получим ответ.

Ответ. $a = 0{,}556$ *Па·м⁶/моль²*, $b = 3{,}06\cdot10^{-5}$ *м³/моль*.

Пример 4.2. Какую температуру имеет кислород массой $m = 3{,}5$ *г*, занимающий объем $V = 90$ *см³* при давлении $p = 2{,}8$ *МПа*? Газ рассматривать а) как идеальный; б) как реальный.

Решение. Из уравнения Клапейрона-Менделеева для идеального газа находим

$$T_{id}=\frac{M}{m}\frac{pV}{R}.$$

Из уравнения Ван-дер-Ваальса (4.1) находим

$$T_{re} = \frac{1}{R}\left(p + \frac{(m/M)^2 a}{V^2} \right)\left(\frac{V}{(m/M)} - b \right).$$

Вычислим температуры, принимая во внимание, что число молей кислорода $m/M = 3{,}5/32$, объем в единицах СИ $V = 90\ см^3 = 9\cdot 10^{-5}\ м^3$ и константы Ван-дер-Ваальса (см. таблицу): $a = 0{,}136\ Па\cdot м^6/моль^2$, $b = 3{,}16\cdot 10^{-5}\ м^3/моль$.

Ответ. $T_{id} = 277{,}26^oK$; $T_{re} = 285{,}7\ ^oK$.

Пример 4.3. Найти среднюю длину свободного пробега λ молекул углекислого газа при нормальных условиях. Эффективный диаметр d молекул вычислить, считая известными для углекислого газа критические значения T_k и p_k.

Решение. Средняя длина свободного пробега молекул по формуле (3.8):

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} n\pi d^2},$$

где концентрацию молекул при н. у. можно определить по формуле $n = p_0/(kT_0)$, а эффективный диаметр d можно определить из выражения (4.2) для константы Ван-дер-Ваальса

$$d = \left(\frac{3b}{2\pi N_A} \right)^{1/3}.$$

При решении **примера 4.1** мы также получили формулу для константы

$$b = \frac{RT_k}{8p_k}.$$

Вычисляя и последовательно подставляя эти выражения в формулу для длины свободного пробега молекул, окончательно находим

$$\lambda = \frac{2N_A dkT_0}{3\sqrt{2} p_0 b}.$$

Ответ. $\lambda = 7{,}9\cdot 10^{-8}$ м.

Пример 4.4. Один моль кислорода, подчиняющегося уравнению Ван-дер-Ваальса, изотермически расширяется от объема V_1 до объема V_2. Определить совершенную газом работу и количество теплоты, сообщенное газу.

Решение. Работа при изотермическом процессе определяется равенством

$$A = \int_{V_1}^{V_2} pdV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{RT}{V-b} dV - \int_{V_1}^{V_2} \frac{a}{V^2} dV = RT \ln \frac{V_2 - b}{V_1 - b} + a\left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}\right).$$

Количество теплоты, переданное газу, определяется по первому началу термодинамики $Q = \Delta U + A$. Изменение внутренней энергии при постоянной температуре для идеального газа равно нулю, но для газа Ван-дер-Ваальса согласно формуле (4.5) имеет вид

$$\Delta U = -a\left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}\right),$$

следовательно,

$$Q = A + \Delta U = RT \ln \frac{V_2 - b}{V_1 - b}.$$

<u>Пример 4.5.</u> Какая масса водяного пара содержится в объеме воздуха $V = 1\ м^3$ в летний день при температуре $t = 30\,^oC$ и относительной влажности $\varphi = 75\%$. Давление насыщенного пара при данной температуре $p_n = 4,23\ кПа$.

Решение. Относительная влажность дает отношение плотности водяного пара ρ при данной температуре к плотности ρ_n насыщенного пара при той же температуре:

$$\varphi = \frac{\rho}{\rho_n} 100\%.$$

Плотность пара при атмосферном давлении и плотность насыщенного пара при давлении насыщения и данной температуре можно найти из уравнения Клапейрона-Менделеева (1.1):

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{pM}{RT}, \quad \rho_n = \frac{p_n M}{RT}.$$

Масса пара в объеме воздуха $V = 1\ м^3$ будет равна

$$m = \rho V = \varphi \rho_n V = \varphi \frac{p_n M}{RT} V.$$

Подставляем значения, учитывая, что молярная масса воздуха $M = 18 \cdot 10^3\ г/моль$.

Ответ. Масса водяного пара $m = 22,7\ г$.

Пример 4.6. В замкнутом объеме $V = 1\ м^3$ относительная влажность воздуха φ = 60% при температуре $t = 30\,^oC$. Какая масса воды должна испариться в этот объем, чтобы водяной пар стал насыщенным? Давление насыщенного пара при данной температуре $p_n = 2,33\ кПа$.

Решение. Как и в предыдущем примере, найдем массу пара, содержащуюся в данном объеме:

$$m = \rho V = \varphi \rho_n V = \varphi \frac{p_n M}{RT} V .$$

В результате испарения воды эта масса увеличивается на величину Δm, при этом давление пара также увеличивается и достигает насыщенного значения p_n. Для этого состояния по закону Клапейрона-Менделеева имеем:

$$p_n V = \frac{m + \Delta m}{M} RT .$$

Подставим сюда предыдущее выражение для первоначальной массы и выразим дополнительную массу:

$$\Delta m = \frac{MVp_n}{RT}(1 - \varphi \rho_n).$$

Вычислим это значение, учитывая, что молярная масса воздуха $M = 18{\cdot}10^3\ г/моль$ и относительная влажность $\varphi = 60\% = 0,6$.

Ответ. Масса испарившейся воды $\Delta m = 6,9\ г$.

Задачи для самостоятельного решения

19.Количество углекислого газа $\nu = 1\ кмоль$ находится при температуре $t = 100\,^oC$. Объем газа $V = 1\ м^3$. Найти давление газа, считая его а) идеальным; б) реальным.

20.В закрытом сосуде объемом $V = 0,5\ м^3$ находится количество $\nu = 0,6\ кмоль$ углекислого газа при давлении $p = 3\ МПа$. Пользуясь уравнением Ван-дер-Ваальса, найти, во сколько раз надо увеличить температуру газа, чтобы давление увеличилось вдвое.

21.*1 кмоль* кислорода находится при температуре $t = 27\,^oC$ и давлении $p = 10^7 Па$. Найти объем газа, считая его а) идеальным; б) 1реальным.

22.Определить массу кислорода в баллоне объемом *10 л* при температуре $27\,^oC$ и давлениях а) *1 ат*; б) *410 ат*.

23.Вычислить энергию, необходимую для нагревания кислорода от $300\ K$ до $400\ K$ при постоянном объеме, равном 10^{-3} $м^3$. Начальное давление равно 10^7 *Па*. Расчет произвести для идеального газа и газа Ван-дер-Ваальса.

24.Найти эффективный диаметр d молекулы азота двумя способами: а) по данному значению длины среднего пробега молекул при нормальных условиях $\lambda = 95$ *нм*; б) по известному значению постоянной b в уравнении Ван-дер-Ваальса.

25.Найти плотность ρ_n насыщенного водяного пара при температуре $t = 50\ ^oC$. Давление насыщенного пара при данной температуре $p_n = 12,3$ *кПа*.

26.Водяной пар массой $m = 0,5$ *г* занимает объем $V_1 = 10$ *л* при температуре $t = 50\ ^oC$. Какова при этом относительная влажность? Какая масса пара сконденсируется, если изотермически уменьшить объем от V_1 *до* $V_2 = V_1/2$. Давление насыщенного пара при данной температуре $p_n = 12,3$ *кПа.*

27.Относительная влажность воздуха в комнате *63%*, а температура $18\ ^oC$. На сколько градусов должна понизиться температура воздуха на улице, чтобы оконные стекла в комнате запотели?

28.Минутный дыхательный объем человека равен 8000 $см^3$. Определить массу насыщенного водяного пара при температуре $30\ ^oC$, выдыхаемого человеком в течение суток.

29.Почему в летнюю жару температура поверхностных слоев воды в открытых водоемах всегда бывает ниже, чем температура окружающей среды?

30.Почему вода в водоемах начинает замерзать с поверхности?

31.Почему стекла окон покрываются в зимнее время ледяными узорами? С какой стороны стекла они образуются?

5. СВОЙСТВА ЖИДКОСТЕЙ: ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ, СМАЧИВАЕМОСТЬ, КАПИЛЛЯРНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

Основные формулы

Коэффициент поверхностного натяжения измеряется силой поверхностного натяжения, действующий на единицу длины любого контура, лежащего на поверхности жидкости:

$$\sigma = F_n / l, \tag{5.1}$$

или поверхностной энергией *E*, которой обладает каждая единица площади *S* поверхности жидкости

$$\sigma = F / S\ . \tag{5.2}$$

Формула Лапласа: избыточное давление, создаваемое в жидкости вследствие кривизны ее поверхности (поверхностное давление), имеет вид

$$p_s = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right), \tag{5.3}$$

где R_1 и R_2 – радиусы кривизны двух взаимно перпендикулярных нормальных сечений поверхности жидкости. При этом p_s положительно, если поверхность жидкости выпуклая, и отрицательно, если поверхность вогнутая.

Высота поднятия жидкости в капилляре радиуса *r* при полном смачивании

$$h = \frac{2\sigma}{r\rho g}, \tag{5.4}$$

где ρ – плотность жидкости, *g* – ускорение силы тяжести, *r* – радиус сферы.

Давление насыщающего пара над вогнутой сферической поверхностью жидкости меньше, а над выпуклой – больше, чем над плоской поверхностью, на величину

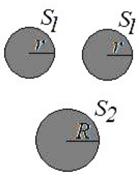
$$\Delta p = \frac{2\sigma}{r} \frac{\rho_n}{\rho_l}, \tag{5.5}$$

где r – радиус сферы, ρ_n – плотность насыщающего пара ρ_l – плотность жидкости.

Примеры решения задач

Пример 5.1. На сколько нагреется капля ртути, полученная от слияния двух капель радиусом $r = 1$ *мм* каждая?

Решение. При слиянии двух капель в одну площадь поверхности жидкости уменьшается на величину $\Delta S = 2S_1 - S_2$, где $S_1 = 4\pi r^2$ – площадь шаровой поверхности первоначальной капли и $S_2 = 4\pi R^2$ – площадь шаровой поверхности образовавшейся капли. Радиус образовавшейся капли можно определить из условия равенства объемов 2-х исходных капель и образовавшейся капли:



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

откуда находим

$$R = 2^{1/3} r \text{ и } \Delta S = 4\pi r^2 (2 - 2^{2/3}).$$

Избыток поверхностной энергии $\Delta E = \sigma \Delta S$ пойдет на изменение внутренней энергии и приведет к нагреванию ртути

$$\Delta E = \Delta Q = cm\Delta T,$$

где c – удельная теплоемкость ртути, ΔT – разность температур, m – масса капли, которую можно выразить через ее объем и плотность ртути, $m = \rho V = \rho 4\pi R^3/3$. Тогда получаем, что

$$\Delta T = \frac{\sigma \Delta S}{cm} = \frac{3\sigma (2 - 2^{2/3})}{2c\rho r}.$$

Взяв из таблиц значения коэффициента поверхностного натяжения ртути $\sigma = ,5$ *Н/м*, удельной теплоемкости $c = 138$ *Дж/(кг·К)* и плотности ртути $\rho = 13{,}6 \cdot 10^3$ *кг/м³* и учитывая, что в системе СИ радиус капель $r = 1$ *мм* $= 10^{-3}$*м*, произведем вычисления.

Ответ. Ртуть нагреется на $1{,}64 \cdot 10^{-4}$ ^oK.

Пример 5.2. Спирт по каплям вытекает из сосуда через вертикальную трубку внутренним диаметром $d = 2$ *мм*. Считая, что капли отрываются через $\Delta t = 1$ *с* одна за другой, найти, за сколько времени вытечет $m = 10$ *г* спирта. Считать диаметр шейки капли в момент отрыва равным внутреннему диаметру трубки.

Решение. В момент отрыва сила тяжести капли $F_1 = m_0g$ (m_0 – масса капли, g – ускорение силы тяжести) уравновешивается силой поверхностного натяжения, действующей по контуру соприкосновения капли и трубки $F_2 = \sigma l$ (σ – коэффициент поверхностного натяжения, $l = \pi d$ – длина окружности трубки диаметром d). Из условия равенства данных сил, $F_1 = F_2$, находим массу одной капли:

$$m_0 = \frac{\sigma \pi d}{g}.$$

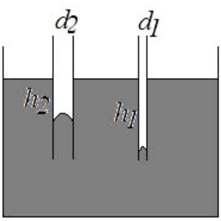
Поэтому из заданной массы спирта образуется всего $N = m/m_0$ капель. Они вытекут за время

$$t = N\Delta t = \frac{mg}{\sigma \pi d}\Delta t.$$

Взяв из таблиц значения коэффициента поверхностного натяжения спирта $\sigma = 2{,}2\cdot10^{-2}$ *Н/м* и плотности спирта $\rho = 0{,}8\cdot10^3$ *кг/м*^{3} и учитывая, что в системе СИ диаметр трубки $d = 2\cdot10^{-3}$ *м*, произведем вычисления.

Ответ. *10 г* спирта вытечет за *723,8 с* или за *12* мин.

Пример 5.3. Найти разность уровней ртути в двух сообщающихся капиллярах с диаметрами d_1 = *1 мм* и d_2 = *2 мм*. Несмачивание считать полным.



Решение. В капиллярах над выпуклой поверхностью несмачивающей жидкости образуется избыточное давление, величина которого зависит от радиуса капилляра. Поэтому ртуть в двух капиллярах опустится на разные уровни h_1 и h_2 ниже свободной поверхности. На глубине h_1 давление в сосуде равно сумме атмосферного давления p_{at} над поверхностью и давления столба ртути высотой h_1: $p_1 = p_{at} + \rho g h_1$, где ρ – плотность ртути, g – ускорение силы тяжести. В первом капилляре давление над поверхностью столбика ртути равно сумме атмосферного и избыточного давления: $p_1 = p_{at} + 2\sigma/r_1$ (σ – коэффициент поверхностного натяжения, r – радиус капилляра). В состоянии равновесия давление на одном уровне должно быть всюду одинаковым, поэтому

$$p_{at} + \rho g h_1 = p_{at} + \frac{2\sigma}{r_1}.$$

Аналогично на глубине h_2 справедливо:

$$p_{at} + \rho g h_2 = p_{at} + \frac{2\sigma}{r_2}.$$

Вычитая из правой (левой) части этого равенства правую (левую) часть предыдущего равенства, соответственно, получим

$$\rho g(h_2 - h_1) = 2\sigma\left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1}\right).$$

Учитывая, что радиус капилляра равен половине диаметра, окончательно находим разность уровней

$$\Delta h = h_2 - h_1 = \frac{4\sigma}{\rho g}\frac{(d_2 - d_1)}{d_2 d_1}.$$

Взяв из таблиц значения коэффициента поверхностного натяжения ртути $\sigma = 0{,}5$ *Н/м* и плотности ртути $\rho = 13{,}6\cdot10^3$ *кг/м*^{3} и учитывая, что в системе СИ диаметр капилляров $d_1 = 10^{-3}$*м,* $d_2 = 2\cdot10^{-3}$*м,* произведем вычисления.

Ответ. Разность уровней ртути $\Delta h = 7{,}5$ *мм*.

Задачи для самостоятельного решения

32.Какую силу нужно приложить к горизонтальному алюминиевому кольцу высотой $h = 10$ *мм,* внутренним диаметром $d_1 = 50$ *мм* и внешним диаметром $d_2 = 52$ *мм*, чтобы оторвать его от поверхности воды? Какую часть от найденной силы составляют силы поверхностного натяжения?

33.Давление воздуха внутри мыльного пузыря на $\Delta p = 1$ *мм рт. ст.* больше атмосферного. Чему равен диаметр пузыря? Коэффициент поверхностного натяжения мыльного раствора принять равным $\sigma = 0{,}043$ *Н/м.*

34.В сосуд с ртутью опущен открытый капилляр, внутренний диаметр которого $d = 3$ *мм*. Разность уровней ртути в сосуде и капилляре $\Delta h = 3{,}7$ *мм*. Чему равен радиус кривизны ртутного мениска в капилляре?

35.Капля воды массой *1 г* разбивается на *8* капель. На сколько возрастет при этом энергия поверхностного слоя воды?

36.На каком физическом явлении основано употребление полотенец? Почему плохо вытираются мокрые руки шерстяной или шелковой тканью?

37.Между рядами посевов стремятся чаще рыхлить почву, разрушая тем самым образовавшуюся корку. Почему этот вид работ часто называют «сухим поливом»?

38.Почему измерение температуры медицинским термометром продолжается 5–10 мин., а «стряхнуть» его можно практически сразу после измерения температуры?

ОТВЕТЫ И РЕШЕНИЯ

1. $\Delta m = 1,06$ *кг.*
2. На основе закона Бойля-Мариотта.
3. Горячий воздух внутри банки, соприкасаясь с холодными стенками, охлаждается, $T_2 < T_1$. По закону Шарля, $p_1/T_1 = p_2/T_2$. Давление воздуха в банке становится меньше атмосферного, $p_2 < p_1$, и банка «присасывается» к телу.
4. Да, сможет, так как при этом температура изменится на $0,36\,^oK$.
5. $5,5\cdot 10^{-2}$ *Па*
6. Глубина озера *9,5 м.*
7. Концентрация паров уксусной кислоты превысит значение ПДК в 370 раз.
8. $V_0 = 18,4$ *м*^{3}.
9. $V = 1,04$ *л.*
10. $\rho = 1,51$ *кг/м*^{3}.
11. $c_p = 693$ *Дж/(кг·К)*, $c_V = 970$ *Дж/(кг·К).*
12. $T_2 = 2500^oK$, $Q = 16,5$ *кДж* .
13. $i = 6$.
14. $Q = 10,4$ *Дж*, $\Delta h = 2,7$ *см.*
15. $c_p/c_V = 1,4$.
16. $14,64\cdot 10^5$ *Дж.*
17. Обильное потоотделение и испарение пота в сухом воздухе обеспечивают такую возможность. Поэтому и жара легче переносится в сухом климате, чем во влажном климате.
18. Более чувствительным является спиртовой термометр, так как коэффициент объемного расширения спирта (*0,0011 град*$^{-1}$) больше, чем ртути (*0,00018 град*$^{-1}$). Однако большая теплопроводность и меньшая теплоемкость ртути по сравнению со спиртом сокращают время измерения температуры больного.
19. Нельзя, потому что при этом сильно измениться температура капли.
20. Нет, нельзя.
21. $\Delta S = 1,5$ *Дж/К.*

22. $\Delta S = 5,4$ *Дж/К.*

23. $\Delta S = 71$ *Дж/К.*

24. $\Delta S = R \ln[2(m_1/M_1 + m_2/M_2)]$.

25.

26. Да, наблюдается. Для получения более устойчивой картины надо проводить наблюдения при более низкой температуре.

27. $V_{sq} = 415$ *м/с.*

28. $N = 1,9 \cdot 10^{22}$.

29. $T = 280^o K$.

30. $T = 456^o K$.

31. *999 м/с.*

32. $h = 1,1$ *м.*

33. $h = 5,533$ *км.*

34. $p = 1,263$ *атм.*

35. Концентрация кислорода на вершине Эльбруса в *2,1* меньше, чем на уровне моря.

36. Нет, не могут, поскольку их среднеквадратичная скорость $\upsilon_{кв} = 6,1$ *км/с* меньше второй космической скорости.

37. Вторая космическая скорость для Луны слишком мала, чтобы удержать атмосферу.

38. $\kappa = 13,2 \cdot 10^{-3}$ *Вт/(м·град).*

39. Птицы противостоят холоду, распушив перышки – сидят «нахохлившись» – тем самым образуется воздушная прослойка, плохо проводящая тепло. В полете, напротив, перья плотно прижимаются к телу, холодный воздух обтекает тело и значительно снижает его температуру.

40. «Гусиная кожа» – это рудиментарная реакция организма на холод, попытка создать воздушную прослойку, плохо проводящую тепло, из остатков волосяного покрова.

41. Если термометр сухой, то ветер на его показания влиять не будет.

42. Так как теплопроводность воздуха достаточно мала, то можно считать, что при движении воздуха с ним происходят адиабатические процессы. Из уравнения состояния (1.1) и уравнения адиабаты (2.6) можно получить зависимость изменения температуры от давления:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{ад} = \frac{(\gamma - 1)T}{\gamma p},$$

а из барометрической формулы (3.7) можно получить зависимость изменения давления от высоты: $dp/dz = -Mgp/RT$. Таким образом, находим градиент температуры по высоте

$$\left(\frac{\partial T}{\partial z}\right)_{ад} = -\frac{(\gamma - 1)Mg}{\gamma R};$$

подставляя значения констант для воздуха, оценим температурный градиент: 10 град/км. В действительности, уменьшение температуры составляет около 6^oK на каждый километр высоты. Расхождение связано с другими явлениями, в частности, с конденсацией пара.

43. *Q = 78 Дж.*
44. *а) p = 3,09 МПа, б) p= 2,87 МПа.*
45. $T_2/T_1 = 1,85$.
46. *а) 0,25 $м^3$; б) 0,236 $м^3$.*
47. *а) 0,013 кг; б) 4,8 кг.*
48. $U_{ид} = 8,2$ *кДж;* $U_р = 9$ *кДж.*
49. *а) d = 0,297 нм; б) d = 0,313 нм.*
50. $\rho_п = 0; 082$ *кг/$м^3$.*
51. $\varphi = 60,4\%$; $\Delta m = 86$ *мг.*
52. Оконные стекла запотеют, если температура воздуха понизится на *7,5 ^oC.*
53. *0,35 кг.*
54. Испарение с поверхности воды приводит к локальному понижению температуры.
55. Вода, охлажденная ниже 4 ^oC, на дно не опускается. Образовавшийся на поверхности лед также не тонет, так как его плотность меньше плотности воды.
56. Узоры образуются со стороны комнаты: содержащийся в теплом воздухе водяной пар конденсируется и кристаллизуется на холодной поверхности стекла.
57. *F = 63,5 мН,* $F_п/F = 0,37$.
58. *d = 2,6 мм.*
59. *R = 2мм.*

60. *$3{,}553 \cdot 10^{-5}$ Дж.*

61. Подъем воды в капиллярах, образованных в смачивающем веществе, обеспечивает хорошие гигроскопические свойства хлопчато-бумажных полотенец. В шерстяных и шелковых тканях стенки капилляров образованы несмачивающим веществом, поэтому они плохо вытирают руки.

62. Слежавшаяся почва содержит капилляры, по которым влага поднимается на поверхность и испаряется. Рыхление разрушает капилляры и предотвращает высыхание.

НЕКОТОРЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ ПОСТОЯННЫЕ

Таблица. Некоторые физические постоянные

Физическая постоянная	Обозначение	Значение
Ускорение свободного падения	g	9,81 м/с^2
Число Авогадро	N_A	$6{,}02\cdot10^{23}$ моль$^{-1}$
Универсальная газовая постоянная	R	8,31 Дж/(моль К)
Постоянная Больцмана	k	$1{,}38\ 10^{-23}$ Дж/К
Нормальные условия: давление температура стандартный (молярный) объем	 p_0 T_0 V_0	 1ат = $1{,}013\cdot10^5$ Па 273 ^{o}K или 0 ^{o}C $22{,}4\cdot10^{-3}$ м^3/моль
Молярная масса воздуха	$M_в$	$29\cdot10^{-3}$ кг/моль
Плотность ртути	ρ_{Hg}	$13{,}6\cdot10^3$ кг/м^3
Коэффициент поверхностного натяжения ртути	σ_{Hg}	0,5 Н/м
Плотность спирта	ρ_c	$0{,}8\cdot10^3$ кг/м^3
Коэффициент поверхностного натяжения спирта	σ_c	$2{,}2\cdot10^{-2}$ Н/м

СОДЕРЖАНИЕ

Учебное издание

Бокатая Еленва Леонидовна,
Григорьева Елена Викторовна,
Лабус Ирина Нигматовна и др.

Методические указания и задания
для самостоятельного решения
по термодинамике и молекулярной физике

Редакторы *О. В. Гуд, Е. В. Золотарева*
Компьютерная верстка *М. Л. Шимкевич*

Подписано в печать 30.03.06. Формат 60×90 1/16. Бумага офсетная.
Гарнитура Times. Уч.-изд. л. 1,53 Усл. печ. л. 3,3.
Тираж 70 экз. Заказ № 17.

Издатель и полиграфическое исполнение
учреждение образования «Международный государственный
экологический университет имени А. Д. Сахарова»,
ЛИ № 02330/0131580 от 28.07.2005 г.
ул. Долгобродская, 23, 220009, г. Минск, Республика Беларусь
E-mail: info@iseu.by
URL: http://www.iseu.by