



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«ДОНСКОЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Кафедра «Физика»

## МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА И ТЕРМОДИНАМИКА

Методические указания

Задачи по физике и методы их решения

Ростов-на-Дону

2023

УДК 530.1

Составители: Т.С. Беликова, Т.В. Шкиль

Молекулярная физика и термодинамика: методические указания. Задачи по физике и методы их решения. / сост. Т.С. Беликова, Т.В. Шкиль – Ростов-на-Дону: Донской гос. тех. ун-т, 2023. – 97 с.

Задачник состоит из 7 частей, соответствующих темам, изучаемым в разделе «Молекулярная физика и термодинамика». Каждая часть содержит сведения по теории, примеры решения типовых задач и перечень задач для самостоятельного решения различного уровня трудности.

Методические указания предназначены для студентов, обучающихся по направлениям подготовки 24.03.04 Авиационное, 25.03.01 Техническая эксплуатация летательных аппаратов, 25.03.04 Эксплуатация аэродромов и обеспечение полётов воздушных судов, 16.03.03 Холодильная, криогенная техника и системы жизнеобеспечения.

УДК 530.1

Печатается по решению редакционно-издательского совета  
Донского государственного технического университета

Ответственный за выпуск зав. кафедрой «Физика»  
д-р физ.-мат. наук, проф. А.В.Благин

---

В печать 11.04.2023  
Формат 60×84/16. Объем 6,1 усл. п. л.  
Тираж 50 экз. Заказ № 554

---

Издательский центр ДГТУ  
Адрес университета и полиграфического предприятия:  
344003, г. Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, 1

© Донской государственный  
технический университет, 2023

## 1. МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

Основные положения молекулярно-кинетической теории:

- все вещества состоят из атомов или молекул;
- атомы всех веществ находятся в беспрестанном хаотическом движении;
- атомы (или молекулы) взаимодействуют между собой.

1 моль – количество вещества, в котором содержится число частиц (атомов, молекул и др.) равное числу атомов в 12 г изотопа углерода  $^{12}_6\text{C}$ .

Число Авогадро  $N_A$  – число атомов или молекул, содержащихся в одном моле любого вещества,

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

Молярная масса – это масса одного моля вещества:

$$M = m_0 \cdot N_A,$$

где  $m_0$  – масса одной молекулы;  $[M] = 1 \frac{\text{кг}}{\text{моль}}$ .

Число молей вещества – масса вещества, деленная на молекулярную массу:

$$\nu = \frac{m}{M}, \quad [\nu] = 1 \text{ моль}.$$

Число молекул вещества:

$$N = N_A \cdot \nu.$$

Концентрация молекул – это число частиц в единице объема:

$$n = \frac{N}{V}, \quad [n] = 1 \text{ м}^{-3}.$$

Плотность вещества – физическая величина, численно равная отношению массы вещества, заключенной в некотором объеме, к величине этого объема:

$$\rho = \frac{m}{V} = n \cdot m_0, \quad [\rho] = 1 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}.$$

Состояние некоторой массы газа определяется тремя термодинамическими параметрами – давлением  $p$ , объемом  $V$ , температурой  $T$ .

Уравнение, связывающее параметры состояния идеального газа, называется уравнением состояния идеального газа или уравнением Клапейрона:

$$\frac{pV}{T} = const.$$

Уравнение состояния идеального газа произвольной массы (уравнение Менделеева-Клапейрона):

$$pV = \frac{m}{M} RT,$$

где  $R = 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$  – молярная газовая постоянная.

Выражение для давления можно записать в виде:

$$p = nkT,$$

где  $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{Дж}}{\text{К}}$  – постоянная Больцмана.

Изопроцесс – это процесс, в котором масса и один из параметров (давление, объем или температура) остаются неизменными.

**Изотермический процесс,  $T = const$ .**

*Закон Бойля-Мариотта:* для данной массы идеального газа при  $T = const$  произведение давления на объем есть величина постоянная,

$$p_1 V_1 = p_2 V_2.$$

Графики зависимости между параметрами состояния газа при

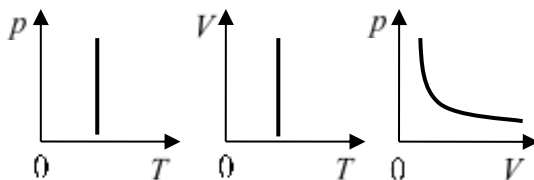


Рис. 1.1

$T = const$  представлены на рис. 1.1.

**Изобарный процесс,  $p = const$ .**

*Закон Гей-Люссака:* для данной массы идеального газа при  $p = const$  объем прямо пропорционален абсолютной температуре,

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

Графики зависимости между параметрами состояния газа при  $p = const$  представлены на рис. 1.2.

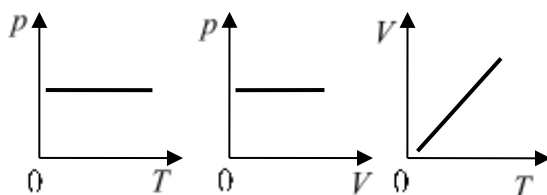


Рис. 1.2

**Изохорный процесс,  $V = const$ .**

*Закон Шарля:* для данной массы идеального газа при  $V = const$  давление прямо пропорционально абсолютной температуре,

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

Графики зависимости между параметрами состояния газа при

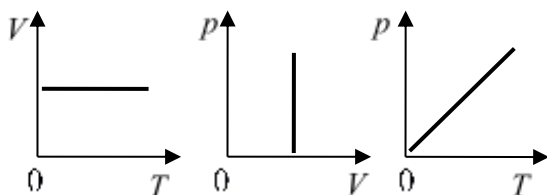


Рис. 1.3

$V = const$  представлены на рис. 1.3.

Средняя квадратичная скорость молекул газа:

$$\langle v_{кв} \rangle = \sqrt{\frac{v_1^2 + \dots + v_N^2}{N}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3kT}{m_0}}, \quad [\langle v_{кв} \rangle] = 1 \frac{м}{с}.$$

Основное уравнение молекулярно-кинетической теории идеального газа (разные формы записи):

$$p = \frac{1}{3} n m_0 \langle v_{кв}^2 \rangle;$$

$$p = \frac{1}{3} \rho \langle v_{кв}^2 \rangle;$$

$$p = \frac{2}{3} n \langle \varepsilon_0 \rangle;$$

$$[p] = 1 \text{ мм рт.ст.} = 133,3 \text{ Па};$$

$$[p] = 1 \text{ атм} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}.$$

*Закон Дальтона:* давление смеси газов, не взаимодействующих друг с другом химически, равно сумме парциальных давлений этих газов,

$$p = p_1 + p_2 + \dots$$

Средняя кинетическая энергия поступательного движения одной молекулы:

$$\langle \varepsilon_0 \rangle = \frac{m_0 \langle v_{кв}^2 \rangle}{2} = \frac{3}{2} kT, \quad [\langle \varepsilon_0 \rangle] = 1 \text{ Дж}.$$

### Примеры решения задач

*Задача 1.* Воздух находится в баллоне под давлением  $2 \cdot 10^6$  Па, при этом средняя квадратичная скорость его молекул равна 1000 м/с. Найти концентрацию молекул воздуха при этих условиях. Молярную массу воздуха считать равной 0,029 кг/моль.

Дано:  $p = 2 \cdot 10^6 \text{ Па}$ ,  $\langle v_{\text{кв}} \rangle = 1000 \text{ м/с}$ ,  $M = 0,029 \text{ кг/моль}$ ;  
 $n = ?$

Решение

Основное уравнение молекулярно-кинетической теории идеального газа:

$$p = \frac{1}{3} n m_0 \langle v_{\text{кв}} \rangle^2$$

Массу молекулы воздуха можно рассчитать, разделив молярную массу воздуха на число Авогадро:

$$m_0 = \frac{M}{N_A}$$

Тогда

$$p = \frac{1}{3} \frac{M}{N_A} n \langle v_{\text{кв}} \rangle^2,$$

Откуда

$$n = \frac{3 N_A p}{M \langle v_{\text{кв}} \rangle^2}, \quad n = 1,2 \cdot 10^{26} \text{ м}^{-3}.$$

*Задача 2.* Найти среднюю квадратичную скорость молекул газа, плотность которого при давлении 750 мм. рт. ст. равна  $8,2 \cdot 10^{-2} \text{ кг/м}^3$ . Чему равна молярная масса этого газа, если значение плотности дано для температуры  $17^\circ \text{C}$ ?

Дано:  $p = 750 \text{ мм рт.ст.} = 99975 \text{ Па}$ ;  $\rho = 8,2 \cdot 10^{-2} \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$ ;

$T = 290 \text{ К}$ ;  $\langle v_{\text{кв}} \rangle = ?$ ,  $M = ?$

Решение

Основное уравнение молекулярно-кинетической теории идеального газа:

$$p = \frac{1}{3} \rho \langle v_{\text{кв}} \rangle^2.$$

Отсюда

$$\langle v_{\text{кв}} \rangle = \sqrt{\frac{3p}{\rho}}, \quad \langle v_{\text{кв}} \rangle = 1,9 \cdot 10^3 \frac{\text{м}}{\text{с}}.$$

Для определения  $M$  используем уравнение Менделеева-Клапейрона,

$$M = \frac{mRT}{pV}.$$

$$\text{Так как } \rho = \frac{m}{V}, \text{ то } M = \frac{\rho RT}{p}, \quad M = 0,002 \frac{\text{кг}}{\text{моль}}.$$

*Задача 3.* Средняя квадратичная скорость молекул некоторого газа при нормальных условиях равна 461 м/с. Какое число молекул содержится в 1 г этого газа?

$$\text{Дано: } \langle v_{\text{кв}} \rangle = 461 \frac{\text{м}}{\text{с}}; p_0 = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}; \quad T_0 = 273 \text{ К};$$

$$m = 10^{-3} \text{ кг}; N = ?$$

Решение

Для нахождения количества молекул в данной массе газа удобно сначала определить, какое число молей содержится в ней, а затем умножить найденное число молей на количество молекул в одном моле:

$$N = \nu \cdot N_A = \frac{m}{M} N_A.$$

Поскольку

$$\langle v_{\text{кв}} \rangle = \sqrt{\frac{3RT}{M}},$$

$$M = \frac{3RT}{\langle v_{\text{кв}} \rangle^2}.$$

Следовательно,

$$N = \frac{m \langle v_{\text{кв}} \rangle^2 N_A}{3RT}, \quad N = 1,88 \cdot 10^{22}.$$



**Задача 4.** В сосуде находится  $10^{-7}$  моль кислорода и  $10^{-6}$  г азота. Температура смеси равна  $100^\circ\text{C}$ , при этом давление в сосуде равно  $10^{-3}$  мм рт. ст. Найти: объем сосуда, парциальные давления кислорода и азота, число молекул в сосуде.

Дано:  $\nu_1 = 10^{-7}$  моль;  $m_2 = 10^{-6}$  кг;  $T = 373\text{ K}$ ;

$p = 133,3 \cdot 10^{-3} \text{ Па}$ ;  $M_2 = 0,028 \frac{\text{кг}}{\text{моль}}$ ;  $V = ?$   $p_1 = ?$   $p_2 = ?$

$n = ?$

Решение

По закону Дальтона для смеси газов:

$$p = p_1 + p_2.$$

Парциальные давления кислорода и азота определим с помощью уравнения Менделеева – Клапейрона:

$$p_1 = \frac{\nu_1 RT}{V_1}, \quad (1)$$

$$p_2 = \frac{m_2 RT}{M_2 V_2}, \quad (2)$$

$$p_1 = 0,098 \text{ Па}, \quad p_2 = 0,035 \text{ Па}.$$

В соотношениях (1) и (2)  $T$  – температура смеси,  $V_1 = V_2 = V$  (объем каждой компоненты равен объему сосуда).

После подстановки (1) и (2) в закон Дальтона получаем уравнение:

$$p = \nu_1 \frac{RT}{V} + \frac{m_2}{M_2} \frac{RT}{V}.$$

Отсюда

$$V = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3.$$

Число молекул в единице объема:

$$n_1 = \frac{p_1}{kT}, \quad n_2 = \frac{p_2}{kT}.$$

Так как по определению

$$n_1 = \frac{N_1}{V_1}, \quad n_2 = \frac{N_2}{V_2},$$

то

$$N_1 = \frac{p_1 V_1}{kT}, \quad N_2 = \frac{p_2 V_2}{kT},$$

$$N_1 = 1,9 \cdot 10^{13}, \quad N_2 = 0,7 \cdot 10^{13},$$

$$N = N_1 + N_2, \quad N = 2,6 \cdot 10^{13}.$$

*Задача 5.* В колбе емкостью  $100 \text{ см}^3$  содержится некоторый газ при температуре  $27^\circ\text{C}$ . На сколько понизится давление газа, если вследствие утечки из колбы выйдет  $10^{20}$  молекул?

Дано:  $V = 10^{-4} \text{ м}^3$ ;  $T = 300 \text{ К}$ ;  $\Delta N = 10^{20}$ ;  $\Delta p = ?$

Решение

Вспользуемся формулой, устанавливающей связь давления газа с концентрацией его молекул и температурой газа:

$$p = nkT.$$

Давление газа в колбе до утечки:

$$p_1 = n_1 kT.$$

После утечки:

$$p_2 = n_2 kT.$$

Вычтем из первого уравнения второе:

$$p_1 - p_2 = n_1 kT - n_2 kT,$$

$$\Delta p = \Delta n \cdot kT. \quad (1)$$

Здесь  $\Delta p$  – изменение давления газа, а  $\Delta n$  – изменение концентрации его молекул.

Так как  $n = \frac{N}{V}$ , то

$$\Delta n = \frac{\Delta N}{V}. \quad (2)$$

Подставим (2) в (1),

$$\Delta p = \frac{\Delta N}{V} kT, \quad \Delta p = 4,1 \cdot 10^3 \text{ Па}.$$

*Задача 6.* Средняя кинетическая энергия поступательного движения молекул идеального газа равна  $10^{-14} \text{ Дж}$ , а их средняя квадратичная скорость  $2 \cdot 10^3 \text{ м/с}$ . Концентрация молекул газа  $3 \cdot 10^{20} \text{ м}^{-3}$ . Найти плотность газа при этих условиях.

Дано:  $\langle \varepsilon_0 \rangle = 10^{-14} \text{ Дж} ; \quad \langle v_{\text{кв}} \rangle = 2 \cdot 10^3 \text{ м/с} ; \quad n = 3 \cdot 10^{20} \text{ м}^{-3} ;$   
 $\rho = ?$

Решение

Так как

$$\langle \varepsilon_0 \rangle = \frac{m_0 \langle v_{\text{кв}} \rangle^2}{2} ,$$

то

$$m_0 = \frac{2 \langle \varepsilon_0 \rangle}{\langle v_{\text{кв}} \rangle^2} .$$

Плотность газа

$$\rho = n \cdot m_0 .$$

Окончательно,

$$\rho = \frac{2 \langle \varepsilon_0 \rangle n}{\langle v_{\text{кв}} \rangle^2} , \quad \rho = 1,5 \text{ кг/м}^3 .$$

Эту же задачу можно решить другим способом:

$$p = \frac{2}{3} n \langle \varepsilon_0 \rangle ,$$

$$p = \frac{1}{3} \rho \langle v_{\text{кв}} \rangle^2 .$$

Поделим друг на друга эти два уравнения,

$$1 = \frac{2n \langle \varepsilon_0 \rangle}{\rho \langle v_{\text{кв}} \rangle^2}$$

Откуда, как и в первом случае,

$$\rho = \frac{2 \langle \varepsilon_0 \rangle n}{\langle v_{\text{кв}} \rangle^2} .$$

### Задачи для самостоятельного решения

1.1. В баллоне объемом 5 л содержится кислород массой 20 г. Определить концентрацию его молекул в баллоне. ( $7,5 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$ ).

1.2. Средняя квадратичная скорость молекул некоторого газа равна 450 м/с. Давление этого газа  $5 \cdot 10^4$  Па. Найти плотность газа. ( $0,74 \text{ кг/м}^3$ ).

1.3. В сосуде объёмом 4 л находится 1 г водорода. Какое число молекул содержится в  $1 \text{ м}^3$  этого сосуда. ( $7,5 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$ ).

1.4. В сосуде объемом 2 л находится 10 г кислорода под давлением 680 мм рт. ст. Найти: среднюю квадратичную скорость молекул газа; число молекул в сосуде; плотность газа. ( $233 \text{ м/с}$ ;  $1,9 \cdot 10^{23}$ ;  $5 \text{ кг/м}^3$ ).

1.5. Баллон объемом 15 л содержит смесь водорода и кислорода при температуре  $27^\circ\text{C}$  и давлении 12,3 атм. Масса смеси 150 г. Определить массу водорода и массу кислорода в отдельности. ( $0,009 \text{ кг}$ ;  $0,141 \text{ кг}$ ).

1.6. В сосуде находится смесь 10 г углекислого газа и 15 г азота. Найти плотность этой смеси при температуре  $27^\circ\text{C}$  и давлении  $1,5 \cdot 10^5$  Па. ( $1,97 \text{ кг/м}^3$ ).

1.7. Из баллона со сжатым воздухом вследствие неисправности вентиля произошла утечка газа. При температуре  $7^\circ\text{C}$  давление газа в баллоне было равно 5 МПа. Через некоторое время температура повысилась до  $17^\circ\text{C}$  и манометр, подключенный к баллону, показал прежнее давление. Сколько молекул газа покинуло баллон, если объем баллона 10 л? ( $4,5 \cdot 10^{23}$ ).

1.8. В баллоне находилось 10 кг газа под давлением  $10^7$  Па. Какая масса газа была очень медленно выпущена из баллона (температура газа остается постоянной), если давление газа после этого стало равно  $2,5 \cdot 10^6$  Па. ( $7,5 \text{ кг}$ ).

1.9. Какое количество кислорода выпустили из баллона емкостью 10 л, если при этом показания манометра на баллоне изменились от 14 атм до 7 атм, а температура понизилась от  $27^\circ\text{C}$  до  $7^\circ\text{C}$ ? ( $0,095 \text{ кг}$ ).

1.10. Давление воздуха внутри плотно закупоренного сосуда при  $7^\circ\text{C}$  было 100 кПа. При нагревании сосуда пробка вылетела. Найти, до какой температуры нагрели сосуд, если пробка вылетела при давлении воздуха в сосуде 130 кПа? ( $91^\circ\text{C}$ ).

1.11. Некоторый газ при температуре  $91^{\circ}\text{C}$  и давлении  $800\text{ кПа}$  имеет плотность  $5,4\text{ кг/м}^3$ . Найти массу одной молекулы этого газа и её среднюю кинетическую энергию поступательного движения. ( $3,4\cdot 10^{-26}\text{ кг}$ ;  $7,5\cdot 10^{-21}\text{ Дж}$ ).

1.12. Ампула объемом  $1\text{ см}^3$ , содержащая воздух при нормальных условиях, оставлена в космосе, где давление можно принять равным нулю. В ампуле имеется отверстие, через которое за каждую секунду из нее вылетает  $10^8$  молекул. Через какое время давление в ампуле станет равным нулю? ( $2,65\cdot 10^{14}\text{ с}$ ).

1.13. Сколько молекул воздуха находится в аудитории объемом  $240\text{ м}^3$  при температуре  $15^{\circ}\text{C}$  и давлении  $750\text{ мм. рт. ст.}$ ? ( $6\cdot 10^{27}$ ).

1.14. В цилиндре под поршнем находится воздух под давлением  $0,2\text{ МПа}$  и при температуре  $27^{\circ}\text{C}$ . Какой массы груз надо положить на поршень после нагревания этого воздуха на  $23^{\circ}\text{C}$ , чтобы его объем не изменился? Площадь поршня  $30\text{ см}^2$ .

( $4,6\text{ кг}$ ).

1.15. Во сколько раз средняя квадратичная скорость молекул кислорода больше средней квадратичной скорости пылинки массой  $10^{-8}\text{ г}$ , находящейся среди молекул кислорода? ( $1,4\cdot 10^7$ ).

1.16. При какой температуре молекулы гелия имеют такую же среднюю квадратичную скорость, как и молекулы водорода при температуре  $288\text{ К}$ ? ( $576\text{ К}$ ).

1.17. Найти отношение средних квадратичных скоростей молекул гелия и азота при одинаковых температурах. ( $2,65$ ).

1.18. Во сколько раз плотность воздуха, заполняющего помещение зимой ( $7^{\circ}\text{C}$ ), больше его плотности летом ( $37^{\circ}\text{C}$ )? Давление одинаково. ( $1,1$  раза).

1.19. В сосуде находится смесь  $10\text{ г}$  углекислого газа и  $15\text{ г}$  азота. Найти плотность этой смеси при температуре  $27^{\circ}\text{C}$  и давлении  $150\text{ кПа}$ . ( $1,98\text{ кг/м}^3$ ).

1.20. В баллоне находилось  $10\text{ кг}$  газа при давлении  $10\text{ МПа}$ . Какую массу газа взяли из баллона, если давление упало до  $2,5\text{ МПа}$ . Температуру считать постоянной.

( $7,5\text{ кг}$ ).

1.21.  $5\text{ г}$  азота, находящегося в закрытом сосуде объемом  $4\text{ л}$  при температуре  $20^{\circ}\text{C}$ , нагревают до температуры  $40^{\circ}\text{C}$ . Найти давление газа до и после нагревания. ( $108\text{ кПа}$ ,  $116\text{ кПа}$ ).

1.22. 12 г газа занимают объем  $4 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$  при температуре  $7^\circ \text{ С}$ . После нагревания газа при постоянном давлении его плотность стала равна  $6 \cdot 10^{-4} \text{ г/см}^3$ . До какой температуры нагрели газ? (1400 К).

1.23. Кинетическая энергия поступательного движения молекул азота, находящегося в баллоне объемом  $0,02 \text{ м}^3$ , равна 5 кДж, а средняя квадратичная скорость его молекул равна  $2 \cdot 10^3 \text{ м/с}$ . Найти: массу азота в баллоне; давление, под которым находится азот. (0,0025 кг, 167 кПа).

1.24. Найти среднюю кинетическую энергию поступательного движения и импульс молекулы водорода при температуре  $20^\circ \text{С}$ , считая скорость молекулы равной ее средней квадратичной скорости. ( $6,1 \cdot 10^{-21} \text{ Дж}$ ;  $6,4 \cdot 10^{-24} \text{ кг} \cdot \text{м/с}$ ).

## 2. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА ПО СКОРОСТЯМ МАКСВЕЛЛА. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ БОЛЬЦМАНА.

### Распределение Максвелла

С помощью методов теории вероятности и законов статистики Максвелл в 1860 году теоретически получил формулу, определяющую число молекул  $dN$ , обладающих скоростями в интервале от  $v$  до  $v + dv$ :

$$dN = N \cdot 4\pi \left( \frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{m_0 \cdot v^2}{2kT}} \cdot v^2 \cdot dv, \quad (1)$$

где  $N$  – общее число молекул;  $m_0$  – масса молекулы;

$k = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{Дж}}{\text{К}}$  – постоянная Больцмана;  $T$  – температура газа;

$v$  – модуль скорости молекулы.

Функция распределения молекул идеального газа по скоростям:

$$f(v) = \frac{dN}{N \cdot dv} = 4\pi \left( \frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{m_0 \cdot v^2}{2kT}} \cdot v^2.$$

График функции  $f(v)$  имеет вид (рис. 2.1):

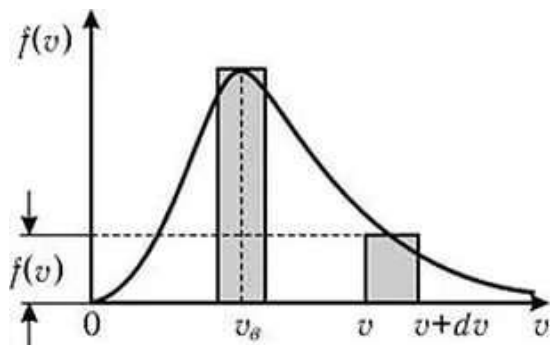


Рис. 2.1

С помощью этого графика можно найти долю молекул, скорости которых лежат в интервале от  $v$  до  $v+dv$ . Для этого нужно найти площадь заштрихованной фигуры, которую приближенно можно заменить прямоугольником со сторонами  $f(v)$  и  $dv$ .

Из рис. 1 видно, что при той же ширине интервала  $dv$  наибольшая площадь получается вблизи скорости, соответствующей максимуму функции распределения. Эта скорость называется наиболее вероятной; она определяется формулой

$$v_0 = \sqrt{\frac{2kT}{m_0}}.$$

Наиболее вероятной называют скорость, близкой к которой оказываются скорости большинства молекул данного газа.

Для решения многих задач удобно использовать формулу Максвелла, где скорость выражена в относительных единицах:

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

где  $u = \frac{v}{v_0}$  – относительная скорость молекул.

Функция распределения молекул идеального газа по относительным скоростям:

$$f(u) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \cdot e^{-u^2} u^2.$$

Это уравнение универсальное. В таком виде функция распределения не зависит ни от рода газа, ни от температуры. Кривая распределения  $f(u)$ , рассчитанная для ряда значений относительной скорости, представлена на рис. 2.2.

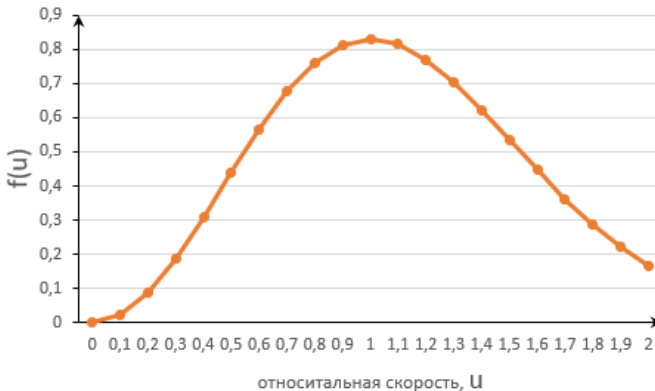


Рис. 2.2

Так как общее число молекул постоянно ( $N = const$ ), то

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

или

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

где  $\frac{\Delta N}{N}$  – доля молекул, относительные скорости которых лежат в

интервале  $[0, u]$   $\frac{N'}{N}$  – доля молекул, относительные скорости которых



превышают некоторое конкретное значение  $u$ . График зависимости  $\frac{N'}{N}(u)$  представлена на рис. 2.3.

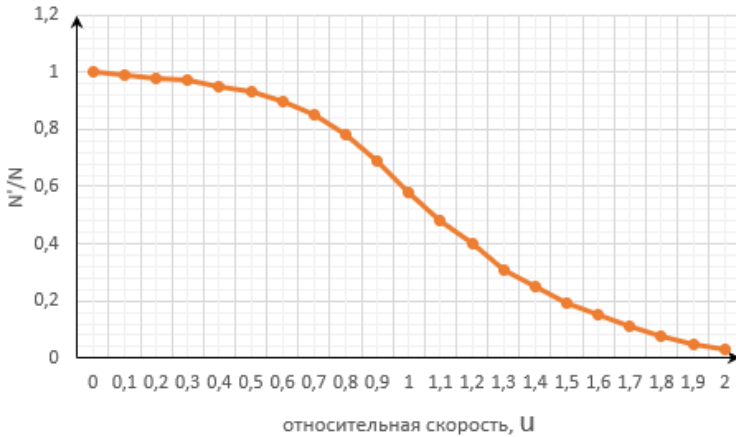


Рис. 2.3

#### *Характеристические скорости молекул*

Наиболее вероятная скорость,

$$v_e = \sqrt{\frac{2kT}{m_0}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}.$$

Средняя арифметическая скорость,

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_0}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}.$$

Средняя квадратичная скорость

$$\langle v_{\text{кв}} \rangle = \sqrt{\frac{3kT}{m_0}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}.$$

#### **Распределение Больцмана**

Два фактора – тепловое движение молекул и наличие поля тяготения Земли приводят газ в состояние, при котором его концентрация и давление убывают с высотой. *Барометрическая*

*формула* описывает зависимость давления атмосферы от высоты и определяет давление газа на любой высоте в случае, если температура атмосферы постоянна, а гравитационное поле – однородно:

$$p = p_0 e^{-\frac{Mgh}{RT}},$$

где  $p_0$  – давление на нулевом уровне (нормальное атмосферное давление);  $p$  – давление на высоте  $h$  над этим уровнем;  $g$  – ускорение свободного падения.

*Распределение Больцмана* для внешнего потенциального поля определяет концентрацию молекул на любой высоте:

$$n = n_0 e^{-\frac{W_n}{kT}},$$

где  $W_n = m_0 gh$  – потенциальная энергия молекулы на высоте  $h$ .

### Примеры решения задач

*Задача 1.* Какая часть молекул окиси азота  $NO$  при температуре 300 К обладает скоростями в интервале от 820 м/с до 830 м/с?

Дано:  $T = 300 \text{ K}$ ;  $v_1 = 820 \frac{\text{м}}{\text{с}}$ ;  $v_2 = 830 \frac{\text{м}}{\text{с}}$ ;

$$M_{NO} = 0,03 \frac{\text{кг}}{\text{моль}}, \quad \frac{\Delta N}{N} = ?$$

Решение

Если в задаче требуется определить количество молекул  $\Delta N$ , скорости которых лежат в интервале от  $v_1$  до  $v_2$ , необходимо воспользоваться законом Максвелла (1), произведя интегрирование:

$$\Delta N = N \int_{v_1}^{v_2} f(v) dv.$$

Однако, если рассматриваемый в задаче интервал скоростей  $dv$  настолько мал, что в его пределах можно считать  $f(v) = \text{const}$  (рис. 2.4), то  $\Delta N$  можно рассчитывать по приближенной формуле:

$$\Delta N = N \cdot f(v) \cdot \Delta v.$$

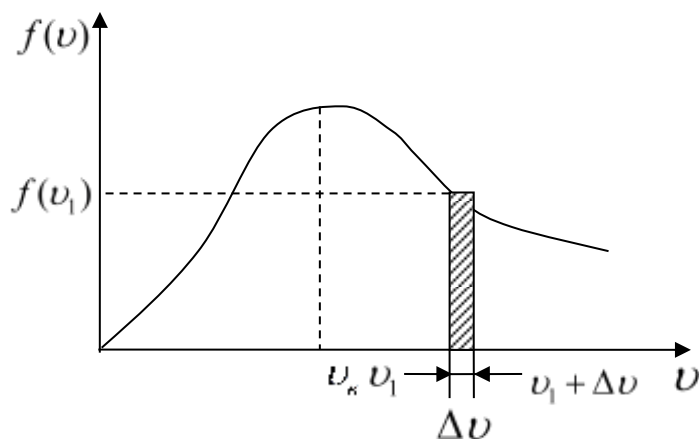


Рис. 2.4

Относительная погрешность, допускаемая при этом, определяется формулой

$$\delta = \frac{f(v_1) - f(v_2)}{f(v_1)}.$$

Используя понятие относительной скорости  $u = \frac{v}{v_\kappa}$  и

$\Delta u = \frac{\Delta v}{v_\kappa}$ , закон Максвелла в приближенном виде (при выполнении

условия  $\Delta u \ll u$ ) можно записать как

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

Наиболее вероятная скорость молекул

$$v_\kappa = \sqrt{\frac{2RT}{M}}, \quad v_\kappa = 410 \frac{M}{c}.$$

Для оценки погрешности, допускаемой при использовании приближенной формы записи закона Максвелла, рассчитаем функции распределения молекул идеального газа по относительным скоростям,

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

где  $u = \frac{v}{v_g}$  – относительная скорость молекул.

$$f(u_1) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \cdot e^{-\left(\frac{v_1}{v_g}\right)^2} \left(\frac{v_1}{v_g}\right)^2 , \quad f(u_1) = 0,165 ;$$

$$f(u_2) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \cdot e^{-\left(\frac{v_2}{v_g}\right)^2} \left(\frac{v_2}{v_g}\right)^2 , \quad f(u_2) = 0,154 .$$

Относительная погрешность

$$\delta = \frac{f(u_1) - f(u_2)}{f(u_1)} , \quad \delta \approx 0,07 = 7\% .$$

Если полученная степень точности расчетов удовлетворяет практическим требованиям, то использование приближенной формы записи закона Максвелла допустимо.

$$\Delta u = u_2 - u_1 = \left(\frac{v_2}{v_g}\right) - \left(\frac{v_1}{v_g}\right) , \quad \Delta u = 0,024 .$$

Очевидно, что  $\Delta u \ll u$  .

Тогда

$$\frac{\Delta N}{N} = f(u_1) \cdot \Delta u , \quad \frac{\Delta N}{N} = 0,000396 .$$

*Задача 2.* Какая часть молекул азота при температуре 150° С обладает скоростями, лежащими в интервале от 300 м/с до 800 м/с?

Дано:  $T = 423\text{ K}$ ;  $v_1 = 300\text{ м/с}$ ;  $v_2 = 800\text{ м/с}$ ;

$$M = 0,028\text{ кг/моль}; \frac{\Delta N}{N} = ?$$

Решение

Так как в данной задаче интервал скоростей  $\Delta v = v_2 - v_1 = 600\text{ м/с}$  того же порядка, что и сами скорости, то нельзя использовать приближенную формулу закона Максвелла.

Однако можно найти количество молекул  $N_1'$  и  $N_2'$ , скорости которых соответственно больше  $v_1$  и  $v_2$ . Тогда искомое число молекул

$$\Delta N = N_1' - N_2'.$$

Предварительно определим наиболее вероятную скорость:

$$v_g = \sqrt{\frac{2RT}{M}}, \quad v_g = 500\text{ м/с}.$$

Тогда относительные скорости

$$u_1 = \frac{v_1}{v_g}, \quad u_1 = \frac{300}{500} = 0,6;$$

$$u_2 = \frac{v_2}{v_g}, \quad u_2 = \frac{800}{500} = 1,6.$$

Для нахождения  $N_1'$  и  $N_2'$  используем рис. 3. С помощью рис

3 находим соответственно  $\frac{N_1'}{N} = 0,87$ ,  $\frac{N_2'}{N} = 0,17$ .

Следовательно, относительное число молекул, скорости которых лежат в указанном интервале, равно

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{N_1' - N_2'}{N} = 0,7.$$

**Задача 3.** На какой высоте давление атмосферы вдвое меньше давления на уровне моря? Температуру воздуха считать постоянной по высоте и равной  $-20^{\circ}\text{C}$ .

Дано:  $p = \frac{p_0}{2}$ ,  $T = 253\text{ K}$ ,  $M = 0,029 \text{ кг/моль}$ ;  $h = ?$

Решение

Для решения этой задачи надо воспользоваться барометрической формулой,

$$p = p_0 e^{-\frac{Mgh}{RT}},$$

$$\frac{p_0}{2} = p_0 e^{-\frac{Mgh}{RT}}.$$

Откуда

$$e^{\frac{Mgh}{RT}} = 2.$$

Так как искомая величина стоит в показателе степени, то для ее нахождения последнее выражение надо прологарифмировать:

$$\frac{Mgh}{RT} \ln e = \ln 2.$$

Поскольку  $\ln e = 1$ , то

$$h = \frac{RT}{Mg} \cdot \ln 2, \quad h = 5 \cdot 10^3 \text{ м}.$$

### **Задачи для самостоятельного решения**

2.1. При какой температуре средняя квадратичная скорость молекул азота больше их наиболее вероятной скорости на  $50 \text{ м/с}$ ? ( $T = 83 \text{ K} = -190^{\circ}\text{C}$ )

2.2. Какая часть молекул кислорода при  $0^{\circ}\text{C}$  обладает скоростью от  $100 \text{ м/с}$  до  $110 \text{ м/с}$ ? (0,4%)

2.3. Какая часть молекул азота при  $t = 150^{\circ}\text{C}$  обладает скоростями от  $300$  до  $325 \text{ м/с}$ ? (2,8%)

2.4. Какая часть молекул водорода при  $0^{\circ}\text{C}$  обладает скоростями от 2000 м/с до 2100 м/с? (4,5%)

2.5. Какая часть общего числа молекул имеет скорости: больше наиболее вероятной скорости; меньше наиболее вероятной скорости? (57%, 43%)

2.6. В баллоне находится 2,5 г кислорода. Найти число молекул кислорода, скорости которых превышают значение средней квадратичной скорости. ( $1,9 \cdot 10^{22}$ )

2.7. В сосуде находится 8 г кислорода при температуре 1600 К. Какое число молекул кислорода имеет кинетическую энергию поступательного движения, превышающую значение  $6,65 \cdot 10^{-20}$  Дж? ( $1,8 \cdot 10^{22}$ )

2.8. Кинетическая энергия поступательного движения молекул азота, находящегося в баллоне объемом  $0,02 \text{ м}^3$ , равна 5 кДж, а средняя квадратичная скорость его молекул равна  $2 \cdot 10^3$  м/с. Найти: массу азота в баллоне: давление, под которым находится азот. (0,0025 кг, 167 кПа)

2.9. При какой температуре воздуха средние арифметические скорости молекул азота и кислорода отличаются на 20 м/с? (563 К)

2.10. Средняя кинетическая энергия поступательного движения молекул гелия равна  $2 \cdot 10^{-19}$  Дж. Найти наиболее вероятную скорость молекул гелия при этих условиях. ( $9 \cdot 10^3$  м/с)

2.11. Высотная обсерватория расположена на высоте 3250 м над уровнем моря. Найти давление воздуха на этой высоте. Температуру воздуха считать постоянной и равной 5  $^{\circ}\text{C}$ . Давление воздуха на уровне моря равно 760 мм рт. ст. (67,8 кПа)

2.12. На какой высоте давление воздуха составляет 75% от давления на уровне моря? Температуру воздуха считать постоянной и равной  $0^{\circ}\text{C}$ . (2,3 км)

2.13. Пассажирский самолет совершает полеты на высоте 8300 м. Чтобы не снабжать пассажиров кислородными масками, в кабине при помощи компрессора поддерживается постоянное давление, соответствующее высоте 2700 м. Найти разность давлений внутри и снаружи кабины. Среднюю температуру наружного воздуха считать равной  $0^{\circ}\text{C}$ . (36,3 кПа)

2.14. Найти в предыдущей задаче, во сколько раз плотность воздуха в кабине больше плотности воздуха вне ее, если температура

наружного пространства  $-20^{\circ}\text{C}$ , а температура внутри кабины  $+20^{\circ}\text{C}$ . (1,7 раза)

2.15. Определить плотность воздуха: у поверхности Земли; на высоте 4 км от поверхности Земли. Температуру воздуха считать постоянной и равной  $0^{\circ}\text{C}$ . Давление воздуха у поверхности Земли равно 100 кПа. ( $1,28\text{ кг/м}^3$ ;  $0,78\text{ кг/м}^3$ )

2.16. На какой высоте плотность газа составляет 50% от плотности его на уровне моря? Температуру газа считать постоянной и равной  $0^{\circ}\text{C}$ . Задачу решить для: воздуха; водорода. (5,5 км; 80 км)

### 3. ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА В ГАЗАХ

Эффективный диаметр молекулы  $d$  – минимальное расстояние, на которое сближаются центры двух молекул при столкновении.

Средняя длина свободного пробега молекулы  $\langle \lambda \rangle$  – это среднее расстояние, которое проходит частица между двумя последовательными столкновениями. Величина  $\langle \lambda \rangle$  является характеристикой всей совокупности молекул газа при заданных значениях давления и температуры,

$$\langle \lambda \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n}.$$

Так как концентрация молекул идеального газа  $n = \frac{p}{kT}$ , следовательно

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

Среднее время свободного пробега молекулы:

$$\tau = \frac{\langle \lambda \rangle}{\langle v \rangle}.$$

Среднее число столкновений, испытываемых одной молекулой за единицу времени:

$$\langle z \rangle = \frac{\langle v \rangle}{\langle \lambda \rangle} = \sqrt{2}\pi d^2 n \langle v \rangle,$$



где  $\langle v \rangle$  – средняя арифметическая скорость хаотического движения молекул.

*Явлениями переноса* называются особые необратимые процессы, возникающие в термодинамически неравновесных системах, в результате чего происходит пространственный перенос массы, импульса, энергии. К явлениям переноса относятся диффузия, внутреннее трение, теплопроводность. В основе всех 3-х процессов лежит один механизм - хаотическое движение и перемешивание молекул, поэтому их закономерности должны быть похожи, а количественные характеристики тесно связаны друг с другом.

Диффузия – самопроизвольное взаимное проникновение и перемешивание частиц соприкасающихся газов, жидкостей или твердых тел.

Экспериментально установлено, что масса вещества, переносимая при диффузии через площадку  $\Delta S$  за время  $\Delta t$ , подчиняется закону Фика:

$$\Delta m = -D \cdot \frac{\Delta \rho}{\Delta x} \Delta S \cdot \Delta t,$$

масса газа  $\Delta m$ , которая переносится за времени  $\Delta t$  через площадку  $\Delta S$ , прямо пропорциональна прямо пропорциональна величине этой площадки, времени  $\Delta t$  и градиенту плотности  $\frac{\Delta \rho}{\Delta x}$ . Знак минус в формуле (1) указывает, что перенос массы происходит в направлении убывания плотности.

$\frac{\Delta \rho}{\Delta x}$  – градиент плотности, т. е. изменение плотности, приходящееся на единицу длины, в направлении наиболее быстрого её возрастания.

Коэффициент диффузии – физическая величина, численно равная массе вещества, переносимого через единицу поверхности за единицу времени при градиенте плотности, равном единице:

$$D = \frac{\Delta m}{\left| \frac{\Delta \rho}{\Delta x} \right| \cdot \Delta S \cdot \Delta t}, \quad [D] = \frac{M^2}{c}.$$

Выражение для коэффициента диффузии согласно молекулярно-кинетической теории имеет вид:

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

Явление внутреннего трения (вязкости) связано с возникновением сил трения между слоями газа или жидкости, перемещающимися параллельно друг другу с различными по величине скоростями. Со стороны слоя, движущегося быстрее, на более медленно движущийся слой действует ускоряющая сила. Наоборот, медленно перемещающийся слой тормозит более быстро движущиеся слои газа. Силы трения, которые при этом возникают, направлены по касательной к поверхности соприкосновения слоев.

Явление внутреннего трения подчиняется закону Ньютона:

$$F = \eta \left| \frac{\Delta v}{\Delta z} \right| \Delta S ,$$

где  $F$  – сила внутреннего трения;  $\eta$  – коэффициент внутреннего трения или динамическая вязкость;  $\frac{\Delta v}{\Delta z}$  – градиент скорости, т.е.

физическая величина, численно равная изменению скорости на единицу длины в направлении  $z$ , перпендикулярном к поверхности, разделяющей слои;  $\Delta S$  – площадь поверхности, вдоль которой действует сила трения.

Коэффициент внутреннего трения – физическая величина, численно равная силе внутреннего трения, действующей на единицу площади поверхности параллельно движущихся слоёв при градиенте скорости, равном единице:

$$\eta = \frac{F}{\left| \frac{\Delta v}{\Delta z} \right| \cdot \Delta S} , \quad [\eta] = \frac{H}{c \cdot m^2} .$$

Выражение для коэффициент внутреннего трения согласно молекулярно-кинетической теории имеет вид:

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

Явление теплопроводности возникает, если различные слои газа имеют разную температуру, т. е. обладают различной внутренней энергией. Молекулы, попавшие из нагретых частей газа в более холодные, отдают избыток своей энергии окружающим частицам. Наоборот, медленно движущиеся молекулы, попадая из холодных частей в более горячие, увеличивают свою энергию за счет соударений с молекулами, обладающими большими скоростями.

Процесс передачи внутренней энергии в форме теплоты происходит так, что количество теплоты  $\Delta Q$ , переносимое время  $\Delta t$  через площадку  $\Delta S$ , прямо пропорционально градиенту температуры  $\frac{\Delta T}{\Delta x}$ , площади  $\Delta S$  и времени  $\Delta t$  (закон Фурье):

$$\Delta Q = -\chi \frac{\Delta T}{\Delta x} \Delta S \Delta t.$$

Знак «-» указывает на то, что тепло переносится в сторону убывания температуры.

$\chi$  – коэффициент теплопроводности:

$$\chi = \frac{\Delta Q}{\left| \frac{\Delta T}{\Delta x} \right| \Delta S \Delta t}, \quad [\chi] = \frac{Bm}{m \cdot K}.$$

Выражение для коэффициента теплопроводности согласно молекулярно-кинетической теории имеет вид:

$$\chi = \frac{1}{3} \rho < v > \lambda > c_v.$$

Между коэффициентами переноса существуют простые зависимости:

$$\eta = \rho \cdot D, \quad \chi = \eta \cdot c_v.$$

### Примеры решения задач

*Задача 1.* Плотность жидкого водорода в момент закипания достигла  $7 \text{ кг/м}^3$ . Определить среднюю длину свободного пробега молекул водорода при этих условиях, если эффективный диаметр молекулы водорода равен  $0,23 \text{ нм}$ . Газ считать идеальным.

Дано:  $\rho = 7 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$ ,  $d = 0,23 \cdot 10^{-9} \text{ м}$ ,  $M = 0,002 \frac{\text{кг}}{\text{моль}}$ ;  $\langle \lambda \rangle = ?$

Решение

Средняя длина свободного пробега молекул

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

концентрация молекул,

$$n = \frac{\rho}{m_0},$$

масса одной молекулы водорода

$$m_0 = \frac{M}{N_A}.$$

Тогда

$$\langle \lambda \rangle = \frac{M}{\sqrt{2} \pi d^2 \rho N_A}, \quad \langle \lambda \rangle = 2 \cdot 10^{-9} \text{ м}.$$

**Задача 2.** В сосуде находится кислород при нормальных условиях. Найти среднее число столкновений каждой молекулы в этом объеме за 2 с. Эффективный диаметр молекулы кислорода 0,27 нм.

Дано:  $p = 10^5 \text{ Па}$ ,  $T = 273 \text{ К}$ ,  $t = 2 \text{ с}$ ,  $d = 0,27 \cdot 10^{-9} \text{ м}$ ,  
 $M = 0,032 \frac{\text{кг}}{\text{моль}}$ ;  $\langle Z \rangle = ?$

Решение

Среднее число столкновений молекул  $\langle Z \rangle$  за время  $t$  можно определить, умножив среднее число столкновений молекул в единицу времени  $\langle z \rangle$  на время  $t$ :

$$\langle Z \rangle = \langle z \rangle \cdot t.$$

Среднее число столкновений молекул в единицу времени  $\langle z \rangle$  определяется формулой:

$$\langle z \rangle = \sqrt{2} \pi d^2 n \langle v \rangle \quad (1)$$

Концентрация молекул кислорода

$$n = \frac{p}{kT}. \quad (2)$$

Средняя арифметическая скорость молекул

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}. \quad (3)$$

Подставив выражения (2) и (3) в формулу (1), получим

$$\langle z \rangle = \sqrt{2} \pi d^2 \frac{p}{kT} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = \frac{4pd^2}{k} \sqrt{\frac{\pi R}{MT}}.$$

Тогда среднее число столкновений молекул  $\langle Z \rangle$  за время  $t$  будет равно

$$\langle Z \rangle = \frac{4pd^2 t}{k} \sqrt{\frac{\pi R}{MT}}, \quad \langle Z \rangle = 7,2 \cdot 10^9.$$

*Задача 3.* Найти массу азота, продиффундировавшего за 10 с через площадку  $100 \text{ см}^2$ , если градиент плотности в направлении, перпендикулярном площадке, равен  $1,26 \text{ кг/м}^4$ . Температура азота  $27^\circ\text{C}$ , а средняя длина свободного пробега его молекул  $10 \text{ мкм}$ .

Дано:  $\Delta t = 10 \text{ с}$ ,  $\Delta S = 10^{-2} \text{ м}^2$ ,  $\frac{d\rho}{dx} = 1,26 \text{ кг/м}^4$ ,  $T = 300 \text{ К}$ ,

$M = 0,028 \text{ кг/моль}$ ;  $\langle \lambda \rangle = 10 \cdot 10^{-6} \text{ м}$ ;  $m = ?$

Решение

Искомую массу  $m$  найдем, воспользовавшись законом Фика для диффузии газа через некоторую площадку  $\Delta S$ :

$$m = -D \frac{d\rho}{dx} \Delta S \Delta t \quad (1)$$

Знак "минус" в этом уравнении свидетельствует о том, что перенос массы происходит при диффузии в направлении уменьшения плотности газа. При определении численного значения массы этот "минус" можно опустить.

Коэффициент диффузии газ:

$$D = \frac{1}{3} \langle v \rangle \langle \lambda \rangle \quad (2)$$

Средняя арифметическая скорость молекул азота:

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad (3)$$

Подставив (3) в (2), получим

$$D = \frac{1}{3} \langle \lambda \rangle \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} . \quad (4)$$

Теперь подставим выражение (4) в уравнение (1), опуская знак «минус»:

$$m = \frac{1}{3} \langle \lambda \rangle \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \cdot \frac{d\rho}{dx} \Delta S \Delta t , \quad m = 2 \cdot 10^{-4} \text{ кг} .$$

*Задача 4.* Найти эффективный диаметр молекулы кислорода, если известно, что для кислорода коэффициент внутреннего трения при 0°C равен  $18,8 \cdot 10^{-6} \text{ Н с/м}^2$ .

$$\text{Дано: } T = 273 \text{ К} , \quad \eta = 18,8 \cdot 10^{-6} \frac{\text{Н} \cdot \text{с}}{\text{м}^2} , \quad M = 0,032 \text{ кг / моль} ;$$

$$d = ?$$

Решение

Коэффициент внутреннего трения,

$$\eta = \frac{1}{3} \rho \langle v \rangle \langle \lambda \rangle . \quad (1)$$

Из уравнения Менделеева-Клапейрона  $pV = \frac{m}{M} RT$  , учитывая,

что  $m = \rho V$  , получим:

$$\rho = \frac{pM}{RT} . \quad (2)$$

Средняя арифметическая скорость молекул

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} . \quad (3)$$

Средняя длина свободного пробега молекул,

$$\langle \lambda \rangle = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 n} . \quad (4)$$

Подставим (2), (3), (4) в (1):

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

Так как  $n = \frac{p}{kT}$ , то

$$\eta = \frac{2k}{3\pi d^2} \sqrt{\frac{MT}{\pi R}}.$$

Выразим из полученной формулы эффективный диаметр молекулы кислорода:

$$d = \sqrt{\frac{2k}{3\eta \pi} \sqrt{\frac{MT}{\pi R}}}, \quad d = 3 \cdot 10^{-10} \text{ м}.$$

*Задача 5.* Коэффициенты диффузии и внутреннего трения водорода при некоторых условиях равны  $1,42 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$  и  $8,5 \cdot 10^{-6} \text{ Н} \cdot \text{с}/\text{м}^2$ . Найти число молекул водорода в  $1 \text{ м}^3$  при этих условиях.

Дано:  $D = 1,42 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$ ,  $\eta = 8,5 \cdot 10^{-6} \frac{\text{Н} \cdot \text{с}}{\text{м}^2}$ ,  $V = 1 \text{ м}^3$ ,

$M = 0,002 \text{ кг}/\text{моль}$ ;  $n = ?$

Решение

В задаче необходимо найти число молекул водорода в  $1 \text{ м}^3$  (единице объема), т.е. концентрацию молекул водорода  $n$ .

Воспользуемся формулой, связывающей коэффициент внутреннего трения и коэффициента диффузии:

$$\eta = \rho \cdot D,$$

следовательно, плотность газа

$$\rho = \frac{\eta}{D}. \quad (1)$$

С другой стороны,

$$\rho = n \cdot m_0. \quad (2)$$

Приравняв (1) и (2), получим

$$n = \frac{\eta}{m_0 D}.$$

Поскольку масса одной молекулы

$$m_0 = \frac{M}{N_A},$$

концентрация молекул водорода

$$n = \frac{N_A \cdot \eta}{M \cdot D}, \quad n = 1,8 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}.$$

*Задача 6.* Опускающийся на парашюте космический аппарат в некоторый момент времени достиг скорости 360 км/ч. Считая, что слой воздуха у его поверхности, увлекаемый вследствие вязкости, имеет толщину 5 см, найти касательную силу трения, действующую на единицу площади поверхности аппарата. Температура воздуха 0°C. Эффективный диаметр молекул воздуха принять равным 0,3 нм.

Дано:  $v = 100 \text{ м/с}$ ,  $z = 0,05 \text{ м}$ ,  $T = 273 \text{ К}$ ,  $d = 0,3 \cdot 10^{-9} \text{ м}$ ,

$$M = 0,029 \text{ кг/моль}; \quad \frac{F_{mp}}{\Delta S} = ?$$

Решение

Сила внутреннего трения, действующая между слоем воздуха и поверхностью спускаемого аппарата площадью  $\Delta S$ , определяется формулой Ньютона

$$F_{mp} = \eta \left| \frac{\Delta v}{\Delta z} \right| \Delta S.$$

Из этой формулы сила трения, действующая на единицу площади поверхности аппарата, равна

$$\frac{F_{mp}}{\Delta S} = \eta \left| \frac{\Delta v}{\Delta z} \right|. \quad (1)$$

Изменение скорости  $\Delta v$  представляет собой разницу между скоростью спускаемого аппарата и скоростью слоя воздуха на



расстоянии  $\Delta z$  от поверхности аппарата. Поскольку этот слой воздуха уже не увлекается поверхностью аппарата, его скорость можно принять равной нулю, и тогда

$$\Delta v = 0 - v = -v,$$

$$\Delta z = z - 0 = z.$$

Коэффициент внутреннего трения газа определяется выражением

$$\eta = \frac{1}{3} \rho \langle v \rangle \lambda. \quad (2)$$

Плотность воздуха

$$\rho = n \cdot m_0, \quad (3)$$

где масса одной молекулы воздуха  $m_0 = \frac{M}{N_A}$ , поэтому

$$\rho = n \frac{M}{N_A}. \quad (4)$$

Средняя арифметическая скорость молекул

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}. \quad (5)$$

Средняя длина свободного пробега молекул

$$\langle \lambda \rangle = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 n}. \quad (6)$$

Подставим (4), (5), (6) в формулу (2):

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

Полученное выражение подставим в формулу (1). С учетом того,

что  $\left| \frac{\Delta v}{\Delta z} \right| = \frac{v}{z},$

$$\frac{F_{mp}}{\Delta S} = \frac{2v}{3 \pi d^2 N_A z} \sqrt{\frac{MRT}{\pi}}, \quad \frac{F_{mp}}{\Delta S} = 0,036 \frac{H}{m^2}.$$

**Задача 7.** Анод рентгеновской трубки выполнен в виде медного стержня длиной 250 мм и радиусом 7,5 мм. Определить разность температур между горячим и холодным концами анода, если через его боковую поверхность тепло не проходит, а холодный конец омывается проточной водой, которая при этом нагревается на  $3^{\circ}\text{C}$  при расходе 1 кг воды за 1 мин. Коэффициент теплопроводности меди  $370 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$ , удельная теплоемкость воды при постоянном объеме  $4186 \text{ Дж/кг}\cdot\text{К}$ .

Дано:  $\ell = 0,25 \text{ м}$ ,  $r = 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ ,  $\Delta t^0 = 3^{\circ} \text{ C}$ ,  $m = 1 \text{ кг}$ ,  $\Delta t = 60 \text{ с}$

$$, \chi = 370 \frac{\text{Вт}}{\text{м}\cdot\text{К}}, c_v = 4186 \frac{\text{Дж}}{\text{кг}\cdot\text{К}}; \Delta T = ?$$

Решение

В рентгеновской трубке вылетевшие из накаливаемого катода электроны на пути к положительному аноду ускоряются очень сильным электрическим полем, достигая релятивистских скоростей. На аноде их скорость резко уменьшается, при этом часть кинетической энергии электронов преобразуется в энергию рентгеновских лучей, а большая часть идет на нагрев материала анода.

Чтобы анод не очень сильно раскалился, его противоположный конец омывают холодной водой. При этом происходит перенос тепла от горячего конца к холодному. Величина перенесенного при этом количества теплоты определяется закон Фурье:

$$\Delta Q = -\chi \frac{\Delta T}{\Delta x} \Delta S \Delta t,$$

где  $\Delta x = \ell$ .

Величина  $\frac{\Delta T}{\Delta x}$  называется градиентом температуры. Она численно равна изменению температуры анода на единице его длины между горячим и холодным концами. Площадь поперечного сечения анода  $\Delta S$ , куда попадают электроны, связана с его радиусом соотношением:

$$\Delta S = \pi r^2.$$

Тогда

$$|\Delta Q| = \chi \frac{\Delta T}{\ell} \pi r^2 \Delta t. \quad (1)$$

Это количество теплоты идет на нагревание воды, охлаждающей холодный конец анода, которая в результате нагревается на  $\Delta t^0 \text{ C}$ . Но количество теплоты, пошедшее на нагревание тела, определяется формулой

$$\Delta Q = c_v \cdot m \cdot \Delta t^0 \quad (2)$$

Приравняем правые части равенств (1) и (2):

$$\chi \frac{\Delta T}{\ell} \pi r^2 \Delta t = c_v \cdot m \cdot \Delta t^0 .$$

Следовательно,

$$\Delta T = \frac{c_v \cdot m \cdot \Delta t^0 \cdot \ell}{\chi \pi r^2 \Delta t} , \quad \Delta T = 800 \text{ K} .$$

### Задачи для самостоятельного решения

3.1. Определить среднюю длину свободного пробега молекул углекислого газа при температуре  $100^0 \text{ C}$  и давлении 0,1 мм рт. ст. Диаметр молекулы углекислого газа принять равным 0,32 нм. (850 нм)

3.2. При помощи ионизационного манометра, установленного на искусственном спутнике Земли, было обнаружено, что на высоте 300 км от поверхности Земли в  $1 \text{ см}^3$  атмосферы находится около миллиарда частиц газа. Найти среднюю длину свободного пробега частиц газа на этой высоте. Диаметр частиц принять равным 0,2 нм. (5,6 нм).

3.3. Найти среднюю длину свободного пробега молекул воздуха при нормальных условиях. Диаметр молекулы воздуха принять равным 0,3 нм. (93 нм)

3.4. Найти среднее число столкновений в 1 с молекул углекислого газа при температуре  $100^0 \text{ C}$ , если средняя длина свободного пробега при этих условиях равна  $8,7 \cdot 10^{-2} \text{ см}$ . ( $4,9 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$ )

3.5. Найти среднее число столкновений в 1 с молекул азота при температуре  $27^0 \text{ C}$  и давлении 400 мм рт. ст. ( $2,46 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$ ).

3.6. Во сколько раз уменьшится число столкновений в 1 с молекул двухатомного газа, если объем газа адиабатически увеличить в 2 раза? (2,3 раза)

3.7. Найти среднюю длину свободного пробега молекул азота при температуре  $17^{\circ}\text{C}$  и давлении 10 кПа. (1 мкм)

3.8. Найти среднюю длину свободного пробега атомов гелия в условиях, когда плотность гелия  $2,1 \cdot 10^{-2} \text{ кг/м}^3$ . (1,8 мкм).

3.9. Чему равна средняя длина свободного пробега молекул водорода при давлении  $10^{-3}$  мм рт. ст. и температуре  $50^{\circ}\text{C}$ ? (14,2 см)

3.10. В колбе объемом 100 см<sup>3</sup> находится 0,5 г азота. Найти среднюю длину свободного пробега молекул азота при этих условиях. (23 нм)

3.11. В сосуде находится углекислый газ, плотность которого  $1,7 \text{ кг/м}^3$ ; средняя длина свободного пробега его молекул при этих условиях равна 79 нм. Найти диаметр молекул углекислого газа. (0,35 нм)

3.12. Найти среднее время между двумя последовательными столкновениями молекул азота при температуре  $10^{\circ}\text{C}$  и давлении 1 мм рт. ст. ( $1,6 \cdot 10^{-7} \text{ с}$ )

3.13. Сосуд с воздухом откачан до давления  $10^{-8}$  мм рт. ст. Чему равны при этом плотность воздуха в сосуде, число молекул в 1 см<sup>3</sup> сосуда и средняя длина свободного пробега молекул? Диаметр молекул воздуха считать равным 0,3 нм, а молярную массу 0,029 кг/моль. Температура воздуха  $17^{\circ}\text{C}$ . ( $1,6 \cdot 10^{-9} \text{ кг/м}^3$ ,  $3,3 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$ , 76 м).

3.14. Какое предельное число молекул газа должно находиться в 1 см<sup>3</sup> сферического сосуда, диаметр которого равен 15 см, чтобы молекулы не сталкивались друг с другом? Диаметр молекулы газа принять равным 0,3 нм. ( $\leq 1,7 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ ).

3.13. Какое давление надо создать внутри сферического сосуда, диаметр которого равен: 1 см; 10 см; 100 см, чтобы молекулы не сталкивались друг с другом? Диаметр молекулы газа принять равным 0,3 нм, а температуру газа равной  $0^{\circ}\text{C}$ . (931 мПа; 93,1 мПа; 9,31 мПа)

3.14. В сферической колбе объемом 1 л находится азот. При какой плотности азота средняя длина свободного пробега молекул азота больше размеров сосуда? ( $\leq 9,4 \cdot 10^{-7} \text{ см}^{-3}$ )

3.15. Найти среднее число столкновений в 1 с молекул некоторого газа, если средняя длина свободного пробега при этих условиях равна 5 мкм, а средняя квадратичная скорость его молекул равна 500 м/с. ( $9,2 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$ )

3.16. Найти коэффициент диффузии водорода при нормальных условиях, если средняя длина свободного пробега молекул при этих условиях равна  $0,16 \text{ мкм}$ . ( $0,91 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$ )

3.17. Найти коэффициент диффузии гелия при нормальных условиях. ( $8,4 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$ )

3.18. При каком давлении отношение коэффициента внутреннего трения некоторого газа к коэффициенту его диффузии равно  $0,3 \text{ кг/м}^3$ , а средняя квадратичная скорость его молекул  $32 \text{ м/с}$ ? ( $39,9 \text{ кПа}$ )

3.19. Найти среднюю длину свободного пробега молекул гелия при температуре  $0^\circ\text{C}$  и давлении  $760 \text{ мм рт. ст.}$ , если при этих условиях коэффициент внутреннего трения для него равен  $1,3 \cdot 10^{-6} \text{ Па}\cdot\text{с}$ . ( $184 \text{ нм}$ ).

3.20. Найти коэффициент внутреннего трения азота при нормальных условиях, если коэффициент диффузии для него при этих условиях равен  $0,142 \text{ см}^2/\text{с}$ . ( $17,8 \text{ мкПа}\cdot\text{с}$ )

3.21. Коэффициенты диффузии и внутреннего трения воздуха при давлении  $760 \text{ мм рт. ст.}$  и температуре  $10^\circ\text{C}$ . Диаметр молекулы воздуха принять равным  $0,3 \text{ нм}$ . ( $1,48 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$ ,  $18,5 \text{ мкПа}\cdot\text{с}$ ).

3.22. Во сколько раз коэффициент внутреннего трения кислорода больше коэффициента внутреннего трения азота? Температура газов одинакова. ( $1,07$  раза).

3.33. Коэффициенты диффузии и внутреннего трения кислорода равны соответственно  $1,22 \cdot 10^6 \text{ м}^2/\text{с}$  и  $19,5 \text{ мкПа}\cdot\text{с}$ . Найти при этих условиях: плотность кислорода; среднюю длину свободного пробега его молекул; среднюю арифметическую скорость его молекул. ( $1,6 \text{ кг/м}^3$ ;  $83,5 \text{ нм}$ ;  $440 \text{ м/с}$ )

3.34. На высоте  $20 \text{ м}$  над горизонтальной трансмиссионной лентой, движущейся со скоростью  $70 \text{ м/с}$ , параллельно ей подвешена пластина площадью  $4 \text{ см}^2$ . Какую силу надо приложить к этой пластине, чтобы она оставалась неподвижной, если температура воздуха  $27^\circ\text{C}$ , давление атмосферное, вязкость воздуха при нормальных условиях  $1,7 \cdot 10^{-5} \text{ кг/(м}\cdot\text{с)}$ ? ( $2,5 \cdot 10^{-6} \text{ Н}$ )

3.35. Найти коэффициент теплопроводности водорода, если известно, что коэффициент внутреннего трения для него при этих

условиях равен  $8,6 \text{ мкПа} \cdot \text{с}$ . ( $0,09 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$ )

3.36. Найти коэффициент теплопроводности воздуха при температуре  $10^\circ\text{C}$  и давлении  $0,1 \text{ МПа}$ . Диаметр молекулы воздуха принять равным  $0,3 \text{ нм}$ . ( $13,2 \text{ мВт}/(\text{м} \cdot \text{К})$ )

3.37. В сосуде объемом  $2 \text{ л}$  находится  $4 \cdot 10^{23}$  молекул двухатомного газа. Коэффициент теплопроводности газа  $0,014 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$ . Найти коэффициент диффузии газа при этих условиях. ( $2 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$ )

3.38. Углекислый газ и азот находятся при одинаковых температуре и давлении. Найти для этих газов отношение: коэффициентов диффузии; коэффициентов внутреннего трения; коэффициентов теплопроводности. Диаметры молекул этих газов считать одинаковыми. ( $0,8$ ;  $1,25$ ;  $0,96$ )

3.39. Какое количество теплоты теряется каждую секунду через окно за счет теплопроводности воздуха, заключенного между рамами. Площадь каждой рамы  $4 \text{ м}^2$ , расстояние между рамами  $30 \text{ см}$ . Температура помещения  $18^\circ\text{C}$ , температура наружного пространства  $20^\circ\text{C}$ . Диаметр молекул воздуха принять равным  $0,3 \text{ нм}$ , температуру воздуха между рамами считать равной среднему арифметическому температур помещения и наружного пространства. Давление равно  $760 \text{ мм рт. ст.}$  ( $23,9 \text{ кДж}$ )

3.40. Между двумя пластинами, находящимися на расстоянии  $1 \text{ мм}$  друг от друга, находится воздух. Между пластинами поддерживается разность температур  $1 \text{ К}$ . Площадь каждой пластины равна  $100 \text{ см}^2$ . Какое количество теплоты передается за счет теплопроводности от одной пластины к другой за  $10 \text{ мин}$ ? Считать, что воздух находится при нормальных условиях. Диаметр молекулы воздуха принять равным  $0,3 \text{ нм}$ . ( $78 \text{ Дж}$ )

#### 4. ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ И ТЕПЛОЁМКОСТЬ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

*Число степеней свободы* – число независимых координат, полностью определяющих положение системы в пространстве.

Молекулу одноатомного газа можно рассматривать как материальную точку, обладающую тремя степенями свободы поступательного движения (рис. 4.1). Молекула двухатомного газа – совокупность двух материальных точек (атомов), жестко связанных недеформируемой связью; кроме трех степеней свободы поступательного движения имеет еще две степени свободы вращательного движения. Трех- и многоатомные молекулы имеют  $3+3=6$  степеней свободы.

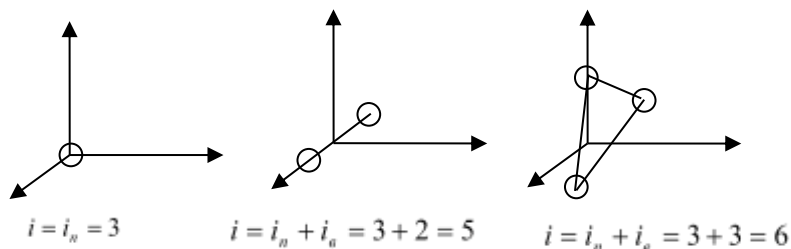


Рис. 4.1

Закон Больцмана о равномерном распределении энергии по степеням свободы молекул: на каждую степень свободы поступательного и вращательного движения молекулы приходится в среднем одинаковая кинетическая энергия, равная  $\frac{1}{2}kT$ .

Таким образом, средняя кинетическая энергия молекулы:

$$\langle \varepsilon_0 \rangle = \frac{i}{2}kT,$$

где  $i$  – число степеней свобода молекулы.

Внутренняя энергия термодинамической системы - энергия движения и энергия взаимодействия микрочастиц системы (молекул, атомов, электронов, ядер и т.д.).

Т.к. потенциальная энергия молекул идеального газа равна нулю, внутренняя энергия идеального газа равна суммарной кинетической энергии всех его молекул:

$$U = \langle \varepsilon_0 \rangle \cdot N$$

или

$$U = \frac{i}{2} \frac{m}{M} RT, \quad [U] = \text{Дж}.$$

Изменение внутренней энергии:

$$\Delta U = \frac{i}{2} \frac{m}{M} R \Delta T.$$

Теплоёмкостью какого-либо тела  $C_{\text{тела}}$  называется величина, равная количеству теплоты, необходимой для нагревания этого тела на один градус,

$$C_{\text{тела}} = \frac{Q}{\Delta T}, \quad [C_{\text{тела}}] = \frac{\text{Дж}}{\text{К}}.$$

Удельной теплоемкостью вещества  $c$  называется физическая величина, равная количеству теплоты, необходимому для нагревания единицы массы вещества на один градус,

$$c = \frac{Q}{m \cdot \Delta T}, \quad [c] = \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}.$$

Молярной теплоёмкостью вещества  $C$  называется величина, равная количеству теплоты, необходимому для нагревания 1 моля вещества на 1 градус,

$$C = \frac{Q}{\nu \cdot \Delta T}, \quad [C] = \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}.$$

Связь между молярной и удельной теплоёмкостью:

$$C = cM.$$

Величина теплоёмкости зависит от условий нагревания, поэтому различают теплоёмкости при постоянном объёме и при постоянном давлении.

$$C_V = \frac{i}{2} R, \quad C_p = \frac{i+2}{2} R.$$



Уравнение Майера:

$$C_p = C_v + R = \frac{i+2}{2} R.$$

### Примеры решения задач

*Задача 1.* Азот поступает в топливный бак под давлением 100 атм. Определить внутреннюю энергию этого газа, если его плотность 4 кг/м<sup>3</sup>, масса 80 г. На сколько энергия поступательного движения молекул азота превосходит энергию их вращательного движения?

Дано:  $p = 10^7 \text{ Па}$ ,  $\rho = 4 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$ ,  $m = 0,08 \text{ кг}$ ;  $U = ?$   $\Delta U = ?$

Решение

При решении задачи используем представление об азоте как об идеальном газе – системе, состоящей из невзаимодействующих друг с другом материальных точек. Очевидно, что реальный газ будет по своим свойствам приближаться к идеальному только при низких давлениях и достаточно высоких температурах (например, при нормальных условиях). Понятно, что давление 100 атмосфер нельзя считать низким. Поэтому полученное решение следует рассматривать как приближенное.

Внутренняя энергия произвольной массы идеального газа определяется по формуле

$$U = \frac{i}{2} \frac{m}{M} RT.$$

Так как каждая молекула азота состоит из двух атомов, то она имеет 3 степени свободы поступательного движения и 2 степени свободы вращательного движения, т.е.  $i = 5$ .

Поскольку согласно уравнению Менделеева-Клапейрона

$$pV = \frac{m}{M} RT,$$

то внутреннюю энергию можно выразить формулой

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

Учитывая, что  $V = \frac{m}{\rho}$ , получим

$$U = \frac{i}{2} \frac{p \cdot m}{\rho}, \quad U = 5 \cdot 10^5 \text{ Дж}.$$

Соответственно энергия поступательного ( $i_n = 3$ ) и вращательного ( $i_{\epsilon} = 2$ ) движения молекул будет выражаться в виде:

$$U_n = \frac{3}{2} \frac{p \cdot m}{\rho}, \quad U_{\epsilon} = \frac{2}{2} \frac{p \cdot m}{\rho}.$$

Следовательно, энергия поступательного движения молекул азота превосходит энергию их вращательного движения на величину

$$\Delta U = U_n - U_{\epsilon} = \frac{1}{2} \frac{p \cdot m}{\rho}, \quad \Delta U = 10^5 \text{ Дж}.$$

*Задача 2.* Баллон с водородом (двухатомный газ), движущийся со скоростью 50 м/с, быстро останавливается. На сколько увеличится при этом квадрат средней квадратичной скорости теплового движения молекул газа? На сколько кельвинов нагреется газ?

Дано:  $v_0 = 50 \text{ м/с}$ ,  $v = 0$ ,  $M = 0,002 \text{ кг/моль}$ ;  $\Delta < v_{\text{кв}} >^2 = ?$

$\Delta T = ?$

Решение

Молекулы водорода, который в данном случае считаем идеальным газом, участвуют одновременно в хаотическом (тепловом) движении, характеризуемом некоторым значением средней квадратичной скорости  $\langle v_{\text{кв}1} \rangle$ , и направленном движении со скоростью

$v_0$ .

После остановки баллона направленное движение молекул в результате их соударений со стенками сосуда и друг с другом скоро превратится в хаотическое, газ придет в равновесное состояние. При этом установится максвелловское распределение молекул по скоростям с некоторым значением средней квадратичной скорости  $\langle v_{\text{кв}2} \rangle$ .

Пренебрегая теплообменом между водородом и стенками баллона за рассматриваемый промежуток времени, газ можно считать изолированной системой. Тогда из закона сохранения энергии следует, что «исчезнувшая» кинетическая энергия направленного движения молекул  $W_{\kappa}$  (т.е. кинетическая энергия движения газа как целого) должна быть равна увеличению энергии хаотического движения молекул (внутренней энергии)  $\Delta U$ :

$$W_{\kappa} = \Delta U, \quad (1)$$

где  $W_{\kappa} = \frac{m v_0^2}{2}$ ,  $m$  – масса газа в сосуде.

Изменение температуры газа в результате внезапной остановки баллона можно определить, подставив в формулу (1) выражение для изменения внутренней энергии:

$$\frac{m v_0^2}{2} = \frac{i}{2} \frac{m}{M} R \Delta T,$$

$$\Delta T = \frac{M v_0^2}{i R}, \quad \Delta T = 0,12 \text{ K}.$$

Для нахождения изменения квадрата средней квадратичной скорости воспользуемся формулой

$$\langle v_{\kappa\theta} \rangle = \sqrt{\frac{3kT}{m_0}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}.$$

Возведем ее в квадрат, найдем разность полученных выражений для  $\langle v_{\kappa\theta 2} \rangle^2$  и  $\langle v_{\kappa\theta 1} \rangle^2$ :

$$\langle \Delta v_{\kappa\theta} \rangle^2 = \langle v_{\kappa\theta 2} \rangle^2 - \langle v_{\kappa\theta 1} \rangle^2 = \frac{3R(T_1 - T_2)}{M} = \frac{3R}{M} \cdot \frac{v_0^2 M}{iR} = \frac{3}{5} v_0^2 = 0,6 v_0^2$$

$$\langle \Delta v_{\kappa\theta} \rangle^2 = 1500 \frac{\text{м}^2}{\text{с}^2}.$$

**Задача 3.** Чему равны удельные теплоемкости  $c_p$  и  $c_v$  некоторого двухатомного газа, если при нормальных условиях плотность этого газа  $1,43 \text{ кг/м}^3$ ?

Дано:  $i = 5$ ,  $p = 10^5 \text{ Па}$ ,  $T = 273 \text{ К}$ ,  $\rho = 1,43 \text{ кг/м}^3$ ;  $c_p = ?$   
 $c_v = ?$

Решение

Удельная теплоемкость двухатомного газа при постоянном объёме:

$$c_v = \frac{5}{2} \frac{R}{M}.$$

Удельная теплоемкость двухатомного газа при постоянном давлении:

$$c_p = \frac{7}{2} \frac{R}{M}.$$

Молярную массу газа можно найти, используя уравнение Менделеева-Клапейрона:

$$pV = \frac{m}{M} RT,$$

$$p = \frac{m}{VM} RT = \frac{\rho}{M} RT$$

где  $\rho = \frac{m}{V}$  – плотность газа.

Тогда молярная масса газа выражается как:

$$M = \frac{\rho}{p} RT.$$

Искомые теплоемкости теперь можно выразить через заданные в условии величины:

$$c_v = \frac{5}{2} \frac{R}{M} = \frac{5}{2} \frac{pR}{\rho RT} = \frac{5}{2} \frac{p}{\rho T}, \quad c_v = 640,4 \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}};$$

$$c_p = \frac{7}{2} \frac{R}{M} = \frac{7}{2} \frac{pR}{\rho RT} = \frac{7}{2} \frac{p}{\rho T}, \quad c_p = 896,5 \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}.$$

### Задачи для самостоятельного решения

4.1. Чему равна энергия теплового движения 20 г кислорода при температуре  $10^0\text{C}$ ? Какая часть этой энергии приходится на долю поступательного движения и какая часть на долю вращательного? (3,7кДж; 2,2кДж; 1,5кДж)

4.2. Найти кинетическую энергию теплового движения молекул, находящихся в 1 г воздуха при температуре  $15^0\text{C}$ . Воздух считать однородным газом. (210 Дж)

4.3. Чему равна энергия вращательного движения молекул, содержащихся в 1 кг азота при температуре  $7^0\text{C}$ ? (83 кДж)

4.4. Чему равна энергия теплового движения молекул двухатомного газа, заключенного в сосуд объемом 2 л и находящегося под давлением 150 кПа? (750Дж)

4.5. При какой температуре средняя кинетическая энергия теплового движения атомов гелия будет достаточна для того, чтобы атомы гелия преодолели земное тяготение и навсегда покинули земную атмосферу? Решить аналогичную задачу для Луны. (20000 К; 900 К)

4.6. 1 кг двухатомного газа находится под давлением 80 кПа и имеет плотность 4 кг/м<sup>3</sup>. Найти энергию теплового движения молекул газа при этих условиях. (50 кДж)

4.7. Какое число молекул двухатомного газа занимает объем 10 см<sup>3</sup> при давлении 40 мм рт. ст. и при температуре  $27^0\text{C}$ ? Какой энергией теплового движения обладают эти молекулы? ( $1,3 \cdot 10^{19}$ ; 0,133 Дж)

4.8. Найти удельную теплоемкость кислорода: при  $V=\text{const}$ ; при  $p=\text{const}$ . (650Дж/кг·К; 910Дж/кг·К)

4.9. Найти удельную теплоемкость при постоянном давлении следующих газов: неона; паров ртути. (1025Дж/кг·К; 103Дж/кг·К)

4.10. Найти для кислорода отношение удельной теплоемкости при постоянном давлении к удельной теплоемкости при постоянном объеме. (1,4)

4.11. Для некоторого двухатомного газа удельная теплоемкость при постоянном давлении равна 14,7 Дж/кг·К. Чему равна молярная масса этого газа? (0,002 кг/моль)

4.12. Найти удельные теплоемкости  $c_v$  и  $c_p$  некоторого газа, если известно, что молярная масса этого газа равна 0,03 кг/моль и отношение  $c_p/c_v=1,4$ . (693Дж/кг·К; 970Дж/кг·К)

4.13. Найти отношение  $c_p/c_v$  для газовой смеси, состоящей из 8 г гелия и 16 г кислорода. (1,59)

## 5. ОСНОВЫ ТЕРМОДИНАМИКИ

Первый закон (первое начало) термодинамики: количество теплоты  $Q$ , переданное системе, идет на приращение её внутренней энергии  $\Delta U$  и совершение системой работы  $A$  против внешних сил,

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

Это не означает, что при сообщении тепла внутренняя энергия системы  $U$  всегда возрастает, она может и убывать. Такое возможно, когда система совершает работу как за счет полученного тепла  $Q$ , так и за счет запаса внутренней энергии, убыль которой равна  $\Delta U$ , при этом  $A > Q$ .

Изменение внутренней энергии:

$$\Delta U = \frac{i}{2} \frac{m}{M} R \Delta T.$$

Работа, совершаемая системой при конечном изменении объёма от  $V_1$  до  $V_2$ , находится интегрированием:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV.$$

При вычислении полученного системой количества теплоты или совершенной системой работы рассматриваемый процесс часто приходится разбивать на ряд элементарных процессов, каждый из которых соответствует бесконечно малому изменению параметров системы. Для элементарного процесса первый закон термодинамики имеет вид

$$\delta Q = dU + \delta A,$$

где  $\delta Q$  – элементарное (бесконечно малое) количество теплоты,  $\delta A$  – элементарная работа,  $dU$  – изменение внутренней энергии системы в ходе элементарного процесса.

В этом выражении  $dU$  является полным дифференциалом, а  $\delta Q$  и  $\delta A$  таковыми не являются.

В термодинамике количество теплоты  $Q$ , полученное системой, и величина совершенной ею работы  $A$  зависят от пути перехода системы из одного состояния в другое, поэтому ни  $Q$ , ни  $A$  не являются функциями состояния системы; нельзя говорить о «запасе» тепла или работы, которыми обладает система в различных состояниях. Чтобы это подчеркнуть, используют различную символику: символ  $dU$  означает приращение внутренней энергии, а символы  $\delta Q$  и  $\delta A$  - элементарное количество теплоты и элементарную работу.

*Применение I закона термодинамики и изопроцессам*

1. *Изохорный процесс* ( $V = \text{const}$ )

$$A = 0, \quad Q = \Delta U.$$

Вся теплота, сообщаемая газу при изохорном процессе, идёт на увеличение его внутренней энергии.

$$Q = \Delta U = \frac{m}{M} C_v \Delta T.$$

2. *Изобарный процесс* ( $p = \text{const}$ )

$$A = p(V_2 - V_1) = p\Delta V = \frac{m}{M} R \Delta T, \quad Q = \Delta U + A.$$

Т.к.  $p = \text{const}$ ,

$$Q = \frac{m}{M} C_p \Delta T, \quad \Delta U = \frac{m}{M} C_v \Delta T.$$

3. *Изотермический процесс* ( $T = \text{const}$ )

Т.к.  $T = \text{const}$ ,  $\Delta T = 0$ ,

$$\Delta U = 0, \quad Q = A.$$

Вся теплота, сообщаемая газу при изотермическом процессе, идет на совершение работы против внешних сил.

Работа газа при изотермическом расширении:

$$A = \frac{m}{M} RT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \text{или} \quad A = \frac{m}{M} RT \ln \frac{p_1}{p_2}.$$

*Адиабатным* называется процесс, происходящий в системе без теплообмена с внешней средой ( $Q = 0$ ).

Т.к.  $Q = 0$ ,

$$\Delta U + A = 0, \quad A = -\Delta U.$$

Работа газа над внешними телами, т.е. адиабатное расширение, совершается за счет его внутренней энергии. При этом внутренняя энергия и температура газа уменьшаются. Таким образом, при адиабатном расширении газ охлаждается.

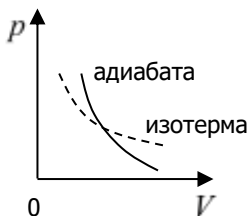


Рис. 5.1

При адиабатном сжатии  $\Delta U = -A$ , внутренняя энергия увеличивается за счет работы внешних сил над газом; температура при этом растет, газ нагревается.

Уравнение адиабатного процесса или уравнение Пуассона (три возможные формы записи):

$$pV^\gamma = \text{const}, \quad TV^{\gamma-1} = \text{const}, \quad T^\gamma p^{1-\gamma} = \text{const},$$

где  $\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{i+2}{i}$  — показатель адиабаты или коэффициент Пуассона.

Для одноатомного газа  $i = 3$ ,  $\gamma = \frac{5}{3}$ ; для двухатомного  $i = 5$ ,  $\gamma = \frac{7}{5}$ ; для многоатомного  $i = 6$ ,  $\gamma = \frac{4}{3}$ .

Диаграмма процесса называется адиабатой и в координатах  $p, V$  идет круче, чем изотерма ( $pV = \text{const}$ ) (рис. 5.1).

Работа, совершаемая газом при адиабатном процессе, выражается формулами:

$$A = \frac{m}{M} C_v (T_1 - T_2) \quad \text{или} \quad A = \frac{p_1 V_1}{\gamma - 1} \left( 1 - \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right).$$



### **Обратимые и необратимые процессы. Цикл Карно.**

*Циклом* или *круговым процессом* называется последовательность термодинамических процессов, в результате которых система после ряда изменений возвращается в исходное состояние.

*Тепловая машина* – это устройство, которое, совершая многократно круговой процесс, преобразует теплоту в работу (или обратно).

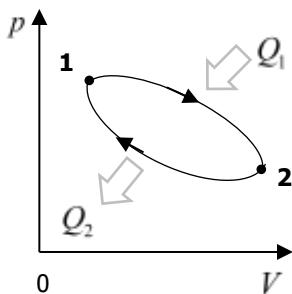


Рис. 5.2

*Прямым циклом* называется круговой процесс, в котором тело совершает положительную работу за цикл (по таким циклам работают тепловые двигатели).

Прямые циклы на графиках изображают линиями, идущими по часовой стрелке (рис. 5.2).

$Q_1$  – количество теплоты, получаемое газом от более нагретого тела;  $Q_2$  – количество теплоты, отдаваемое газом более

холодному телу.

Коэффициентом полезного действия теплового двигателя (КПД) называется величина, равная отношению совершаемой газом за цикл полезной работы к количеству теплоты, полученному от нагревателя:

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \quad \text{или} \quad \eta = \frac{A}{Q_1} \cdot 100\% .$$

КПД любой тепловой машины всегда меньше единицы,  $\eta < 1$ .

*Обратным циклом* называется круговой процесс, в котором тело совершает отрицательную работу за цикл (по таким циклам работают холодильные машины и тепловые насосы).

Обратные циклы на графиках изображают линиями, идущими против часовой стрелки (рис. 5.3).  $Q_2$  – количество теплоты, отнятой от охлаждаемого тела (т.е. получаемое газом от более холодного тела);  $Q_1$  – количество теплоты, отдаваемое газом более нагретому телу. В

результате совершения обратного цикла за счет работы внешних сил теплота отбирается от тела с низкой температурой и передается телу с более высокой температурой.

КПД холодильной машины или холодильный коэффициент, равен отношению количества теплоты, отнятой от охлаждаемого тела, к работе, которая затрачивается на приведение машины в действие (т.е. работе над газом):

$$\eta' = \frac{Q_2}{A} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2}.$$

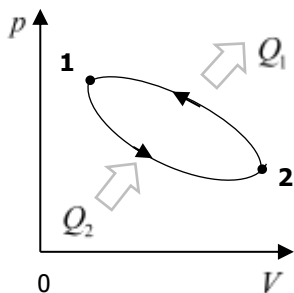


Рис. 5.3

Холодильный коэффициент может быть как меньше, так и больше единицы. В реальных холодильниках он принимает значения приблизительно от 1 до 3.

Так как в результате кругового процесса система возвращается в исходное состояние, то полное изменение внутренней энергии газа за цикл равно нулю,  $\Delta U = 0$ .

Следовательно, первое начало термодинамики для кругового процесса:

$$Q = A,$$

т.е. работа цикла равна количеству полученной извне теплоты.

Максимальным КПД обладает идеальный цикл, составленный из двух изотерм и двух адиабат (цикл Карно, рис. 5.4). Выбор в качестве основных процессов изотермического и адиабатного обусловлен тем, что при изотермическом процессе вся подведенная к системе теплота идет на совершение работы, а адиабатическое изменение температуры происходит без теплообмена с окружающей средой, т.е. без потерь.

Для идеального цикла Карно:

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1},$$

$T_1$  – абсолютная температура нагревателя,  $T_2$  – абсолютная температура холодильника.

КПД идеальных тепловых машин, использующих обратимые процессы, не зависит от природы рабочего тела и определяется только температурами нагревателя и холодильника.

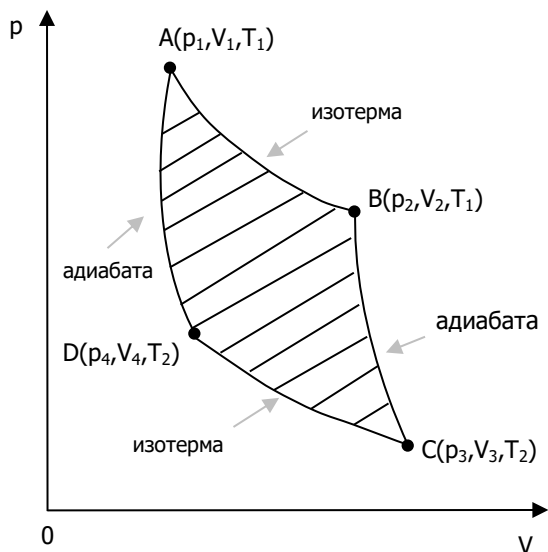


Рис. 5.4

### ***Понятие об энтропии.***

Рассмотрим обратимый цикл Карно (рис. 5.4). Выразим его КПД двумя способами и приравняем полученные выражения:

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

Отсюда следует, что

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}.$$

Это уравнение означает, что количество теплоты, полученное или отданное при обратимом процессе, пропорционально температуре.

Отношение  $\frac{Q}{T}$  называется приведенным количеством теплоты.

Для обратимого цикла Карно

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0.$$

Условились считать  $Q$  положительным, когда система поглощает тепло, и отрицательным – когда выделяет.

$Q_2$  – количество теплоты, отдаваемое рабочим телом холодильнику, поэтому оно отрицательное. Следовательно, можно записать

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0,$$

т.е. для обратимого цикла алгебраическая сумма приведенных количеств теплоты равна нулю,

$$\sum \frac{Q_i}{T_i} = 0,$$

или в дифференциальной форме,

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0.$$

Интеграл берется по замкнутому контуру, т.к. рассматривался цикл – круговой процесс.  $\frac{\delta Q}{T}$  – приведенное количество теплоты, сообщаемое телу на бесконечно малом участке процесса.

Из равенства нулю интеграла, взятого по замкнутому контуру, следует, что подынтегральное выражение  $\frac{\delta Q}{T}$  есть полный дифференциал некоторой функции  $S$ , которая определяется только состоянием системы и не зависит от пути, каким система пришла в это состояние.

Таким образом,  $\frac{\delta Q}{T} = dS$  – элементарная энтропия,

$$[S] = 1 \frac{\text{Дж}}{\text{К}}.$$

Функция состояния, дифференциалом которой является  $\frac{\delta Q}{T}$ ,

называется *энтропией*.

Изменение энтропии при переходе системы из состояния 1 в состояние 2 определяется формулой

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}.$$

При обратимом процессе

$$\Delta S = \oint \frac{\delta Q}{T} = 0.$$

При необратимом процессе

$$\Delta S = \frac{Q_2}{T_2} - \frac{Q_1}{T_1} > 0.$$

Неравенство Клаузиуса:

$$\Delta S \geq 0,$$

т.е. энтропия замкнутой системы может либо возрасть (при необратимых процессах), либо оставаться постоянной (при обратимых процессах). Это означает, что изменение энтропии в замкнутой системе есть мера необратимости совершающихся в ней процессов.

### Примеры решения задач

**Задача 1.** Работа изотермического расширения 10 г некоторого газа, в результате которого объем изменился в два раза, равна 575 Дж. Найти среднюю квадратичную скорость молекул этого газа. На сколько изменилась внутренняя энергия газа в процессе расширения и какое количество теплоты ему было передано при этом?

Дано:  $T = \text{const}$ ,  $m = 0,01 \text{ кг}$ ,  $A = 575 \text{ Дж}$ ,  $V_2 = 2V_1$ ;  $\langle v_{\text{кв}} \rangle = ?$

$\Delta U = ?$   $Q = ?$

Решение

Согласно первому началу термодинамики теплота  $Q$ , переданная системе, расходуется на увеличение внутренней энергии системы  $\Delta U$  и на работу  $A$  системы против внешних сил:

$$Q = \Delta U + A \quad (1)$$

Так как работа совершена системой в результате изотермического расширения, то внутренняя энергия газа не изменяется:

$$\Delta U = \frac{i}{2} \frac{m}{M} R \Delta T = 0.$$

Следовательно, вся теплота, полученная системой, расходуется на совершение работы:

$$Q = A.$$

Чтобы найти среднюю квадратичную скорость молекул газа по соответствующей формуле, необходимо знать температуру газа и его молярную массу:

$$\langle v_{\text{кв}} \rangle = \sqrt{\frac{3RT}{M}}. \quad (2)$$

Работа при расширении газа от объема  $V_1$  до объема  $V_2$  может быть вычислена по формуле:

$$A = \frac{m}{M} RT \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (3)$$

Как следует из формулы (3),

$$\frac{RT}{M} = \frac{A}{m \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}}.$$

Подставляя это соотношение в формулу (2), получим

$$\langle v_{\text{кв}} \rangle = \sqrt{\frac{3A}{m \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}}}, \quad \langle v_{\text{кв}} \rangle = 500 \frac{\text{м}}{\text{с}}.$$

*Задача 2.* Азот  $N_2$  массой 12 г находится в закрытом сосуде объемом 2 л при температуре 10°C. После нагревания давление в сосуде стало равно  $10^4$  мм рт. ст. Какова температура азота после нагревания? Какое количество теплоты было передано азоту? На

сколько изменилась его внутренняя энергия и какая работа была при этом совершена?

Дано:  $m = 0,012 \text{ кг}$ ;  $V_1 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ ;  $T_1 = 283 \text{ К}$ ;  
 $p_2 = 133 \cdot 10^4 \text{ Па}$ ;  $M = 0,028 \text{ кг/моль}$ ;  $i = 5$ ;  $T_2 = ?$   $Q = ?$   
 $\Delta U = ?$   $A = ?$

Решение

Поскольку азот находится в закрытом сосуде, то  $V = \text{const}$  и при нагревании работа не совершается:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = 0. \quad (1)$$

Изменение внутренней энергии азота можно рассчитать по формуле

$$\Delta U = \frac{i}{2} \frac{m}{M} R \Delta T. \quad (2)$$

Конечная температура  $T_2$  может быть найдена из уравнения состояния газа после нагревания:

$$p_2 V = \frac{m}{M} R T_2.$$

Отсюда

$$T_2 = \frac{M}{m} \frac{p_2 V}{R}, \quad T_2 = 674 \text{ К}.$$

Подставляя выражение для  $T_2$  в (2), получаем формулу изменения внутренней энергии газа при его нагревании:

$$\Delta U = \frac{i}{2} \frac{m}{M} R \left( \frac{M}{m} \frac{p_2 V}{R} - T_1 \right), \quad \Delta U = 4,13 \cdot 10^3 \text{ Дж}.$$

Согласно первому началу термодинамики для изохорного процесса:

$$Q = \Delta U, \quad Q = 4,13 \cdot 10^3 \text{ Дж}.$$

**Задача 3.** 2 кмоль углекислого газа  $\text{CO}_2$  нагреваются при постоянном давлении на 50 К. Найти приращение внутренней энергии газа, работу расширения газа и количество теплоты, сообщенное газу.

Дано:  $\nu = 2 \cdot 10^3 \text{ моль}$ ;  $i = 6$ ;  $p = \text{const}$ ;  $\Delta T = 50 \text{ К}$ ;  $\Delta U = ?$   
 $A = ?$   $Q = ?$

Решение

Изменение внутренней энергии газа можно рассчитать по формуле

$$\Delta U = \frac{i}{2} \nu R \Delta T, \quad \Delta U = 2,49 \cdot 10^6 \text{ Дж}.$$

Работа газа при изобарном процессе определяется формулой

$$A = \nu R \Delta T, \quad A = 0,83 \cdot 10^6 \text{ Дж}.$$

Согласно первому началу термодинамики, сообщенное газу количество теплоты расходуется на увеличение внутренней энергии системы и на работу системы против внешних сил:

$$Q = \Delta U + A, \quad Q = 3,32 \cdot 10^6 \text{ Дж}.$$

**Задача 4.** 28 г азота  $N_2$ , находящегося при температуре 40°C и давлении 100 кПа, сжимаются до объема 13 л. Найти температуру и давление азота после сжатия, если азот сжимается: изотермически; адиабатно. Найти работу сжатия в каждом из этих случаев.

Дано:  $m = 0,028 \text{ кг}$ ;  $i = 5$ ;  $M = 0,028 \text{ кг/моль}$ ;  $T_1 = 313 \text{ К}$ ;

$p_1 = 10^5 \text{ Па}$ ;  $V_2 = 13 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ ;  $T_2 = ?$   $V_1 = ?$   $p_2 = ?$   $A = ?$

Решение

Условия задачи позволяют определить первоначальный объем газа до сжатия. Для этого используем уравнение Менделеева-Клапейрона:

$$p_1 V_1 = \frac{m}{M} R T_1,$$

$$V_1 = \frac{m}{M} \frac{R T_1}{p_1}, \quad V_1 = 0,026 \text{ м}^3.$$

1. Рассмотрим процесс изотермического сжатия при



$T = T_1 = \text{const}$  . По закону Бойля-Мариотта

$$p_2 = \frac{p_1 V_1}{V_2}, \quad p_2 = 2 \cdot 10^5 \text{ Па}.$$

Работа при изотермическом расширении газа от объема  $V_1$  до объема  $V_2$  может быть найдена по формуле (2.74):

$$A = \frac{m}{M} R T_1 \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad A = 1,8 \cdot 10^3 \text{ Дж}.$$

2. Рассмотрим теперь процесс адиабатного сжатия азота. Напомним, что адиабатный процесс происходит без теплообмена системы с окружающей средой, т.е.  $Q = 0$ . Реальные процессы можно считать адиабатными, если они происходят достаточно быстро (например, при движении тела с большой скоростью в воздухе наблюдается адиабатное сжатие).

Взаимосвязь между параметрами состояния газа при адиабатном процессе описывается уравнением Пуассона:

$$p V^\gamma = \text{const} \quad \text{или} \quad p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma,$$

где  $\gamma = \frac{i+2}{i} = \frac{5+2}{5} = 1,4$  — показатель адиабаты.

Из уравнения Пуассона можно сразу определить давление газа после его адиабатного сжатия:

$$p_2 = \frac{p_1 V_1^\gamma}{V_2^\gamma} = p_1 \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^\gamma, \quad p_2 = 2,64 \cdot 10^5 \text{ Па}.$$

Используя другую форму записи уравнения Пуассона, можно определить температуру  $T_2$  :

$$T V^{\gamma-1} = \text{const},$$
$$T_2 = T_1 \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1}, \quad T_2 = 413 \text{ К}.$$

Согласно первому началу термодинамики, в применении к адиабатному процессу работа  $A$  системы против внешних сил совершается за счет уменьшения ее внутренней энергии:

$$A = -\Delta U.$$

В нашем случае работу над системой (при сжатии газа) совершают внешние силы, поэтому  $A < 0$ , а  $\Delta U > 0$  (внутренняя энергия возрастает, следовательно, повышается температура газа).

Найдем работу внешних сил при адиабатном сжатии азота:

$$A = \frac{m}{M} C_v (T_1 - T_2) = \frac{m}{M} \frac{i}{2} R (T_1 - T_2),$$

$$A = -2,08 \cdot 10^3 \text{ Дж}.$$

Как и следовало ожидать, при адиабатном сжатии необходимо совершить большую работу, чем при изотермическом (при одинаковом изменении объема).

*Задача 5.* Нагреватель идеальной тепловой машины, работающей по циклу Карно, имеет температуру  $200^\circ\text{C}$ . Какова температура холодильника, если за счет каждой килокалории тепла, полученной от нагревателя, машина совершает работу  $1,7 \cdot 10^3 \text{ Дж}$ ?

Дано:  $T = 473 \text{ K}$ ;  $Q_1 = 1 \text{ ккал} = 4,186 \cdot 10^3 \text{ Дж}$ ;

$A = 1,7 \cdot 10^3 \text{ Дж}$ ;  $T_2 = ?$

Решение

Идеальная тепловая машина, работающая по циклу Карно, имеет наивысший коэффициент полезного действия по сравнению с другими идеальными тепловыми машинами:

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} 100\%, \quad (1)$$

где  $T_1$  – абсолютная температура нагревателя,  $T_2$  – абсолютная температура холодильника.

С другой стороны, величина КПД может быть определена через количество теплоты, полученной от нагревателя  $Q_1$ , и количество теплоты, отданной холодильнику  $Q_2$ :

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} 100\% = \frac{A}{Q_1} 100\%, \quad (2)$$

где  $A = Q_1 - Q_2$  – полезная работа, которую совершает идеальная тепловая машина.

Приравнявая выражения (1) и (2), получим

$$\frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{A}{Q_1}.$$

Отсюда можно определить температуру холодильника:

$$T_2 = T_1 \left( 1 - \frac{A}{Q_1} \right), \quad T_2 = 281 \text{ K}.$$

*Задача 6.* Двухатомный газ совершает цикл Карно, график которого изображен на рисунке 4. Объемы газа в состояниях В и С соответственно 12 л и 16 л. Найти КПД цикла.

Дано:  $V_1 = 12 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ ;  $V_2 = 16 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ ;  $i = 5$ ;  $\eta = ?$

Решение

Идеальная тепловая машина, работающая по циклу Карно, имеет наивысший коэффициент полезного действия при сравнении с другими идеальными тепловыми машинами:

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} 100\% = \left( 1 - \frac{T_2}{T_1} \right) 100\%.$$

Поскольку цикл Карно (рис. 5.4) содержит две изотермы (AB и CD) и две адиабаты (BC и DA), то он характеризуется двумя разными температурами в точках В и С (А и D):  $T_1$  — температурой нагревателя (точки на изотерме А, В) и  $T_2$  — температурой холодильника (точки на изотерме С, D). Отношение этих температур можно определить, используя уравнение адиабаты:

$$T_2 = T_1 \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1}.$$

Отсюда

$$\frac{T_2}{T_1} = \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1}.$$

Показатель адиабаты определяется формулой:

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{\left(\frac{i}{2} + 1\right)R}{\frac{i}{2}R}, \quad \gamma = 1,4.$$

КПД цикла будет равен:

$$\eta = \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) \cdot 100\% = \left(1 - \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}\right) \cdot 100\%, \quad \eta = 10,9\%$$

*Задача 7.* В результате изохорного нагревания водорода массой 1 г давление увеличилось в два раза. Определить изменение энтропии газа.

Дано:  $m = 0,001 \text{ кг}$ ;  $V = \text{const}$ ;  $p_2 = 2p_1$ ;  $i = 5$ ;  $\Delta S = ?$

Решение

Так как энтропия является функцией состояния, то ее изменение можно определить как разность энтропии в состоянии 2 после нагревания  $S_2$  и в состоянии 1 до нагревания  $S_1$ ,

$$\Delta S = S_2 - S_1.$$

Однако, как и внутренняя энергия, энтропия может быть определена в любом состоянии не абсолютно точно, а лишь с точностью до постоянного слагаемого. Поэтому смысл имеет лишь изменение энтропии. Его мы найдем, если вычислим интеграл

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T},$$

где цифры обозначают состояния 1 и 2;  $\frac{\delta Q}{T}$  – приведенное количество теплоты, сообщаемое системе на бесконечно малом участке равновесного процесса перехода ее из состояния 1 в состояние 2 при температуре  $T$ .

При изохорном нагревании водорода его объем остается постоянным, поэтому в соответствии с первым началом термодинамики для изохорного процесса  $\delta Q = dU$  и элементарное количество теплоты, поглощенное водородом в результате его нагревания на  $dT$ , выражается как

$$dU = \frac{m}{M} C_V dT ,$$

где  $M = 0,002 \text{ кг/моль}$  — молярная масса водорода.

Молярная теплоемкость водорода при постоянном объеме:

$$C_V = \frac{i}{2} R = \frac{5}{2} R = 2,5 R .$$

Для нахождения отношения температур можно использовать закон Шарля:

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

Таким образом, изменение энтропии

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{m}{M} \frac{i}{2} R \frac{dT}{T} = \frac{m}{M} \frac{i}{2} R \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = 2,5 \frac{m}{M} R \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} = 2,5 \frac{m}{M} R \cdot \ln \frac{p_2}{p_1}$$

$$\Delta S = 7,2 \text{ Дж/К} .$$

Из полученного результата видно, что в процессе изохорного нагревания водорода его энтропия возросла на  $7,2 \text{ Дж/К}$ .

*Задача 8.* Водород массой 100 г был изобарно нагрет так, что объем его увеличился в  $n$  раз, затем водород был изохорно охлажден так, что давление его уменьшилось в  $n$  раз. Найти изменение энтропии для  $n = 3$ .

Дано:  $m = 0,1 \text{ кг}$ ;  $\frac{V_2}{V_1} = n$  при  $p = \text{const}$ ;  $\frac{p_2}{p_3} = n$  при  $V = \text{const}$ ;

$n = 3$ ;  $\Delta S = ?$

Решение

Полное изменение энтропии

$$\Delta S = \Delta S' + \Delta S''.$$

Найдем отдельно изменение энтропии  $\Delta S'$  при изобарном нагревании водорода и изменение энтропии  $\Delta S''$  при изохорном охлаждении.

Изменение энтропии при равновесном процессе перехода из состояния 1 в состояние 2 выражается формулой:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}.$$

1. Рассмотрим процесс изобарного ( $p = \text{const}$ ) нагревания водорода. В этом случае элементарное количество теплоты, поглощенное водородом в результате его нагревания на  $dT$ , выражается как

$$\delta Q = \frac{m}{M} C_p dT,$$

где  $M = 0,002 \text{ кг/моль}$  — молярная масса водорода;  $C_p$  — молярная теплоемкость водорода при постоянном давлении.

Температуру в конечном состоянии можно определить по закону Гей-Люссака:

$$T_2 = T_1 \cdot \frac{V_2}{V_1} = T_1 \cdot n.$$

Таким образом, изменение энтропии водорода при его изобарном нагревании

$$\Delta S' = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \frac{m}{M} C_p \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = \frac{m}{M} C_p \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{m}{M} C_p \cdot \ln n.$$

2. Рассмотрим процесс изохорного ( $V = const$ ) охлаждения водорода. В этом случае элементарное количество теплоты, отданное водородом в результате его охлаждения на  $dT$ , выражается как

$$\delta Q = \frac{m}{M} C_V dT,$$

где  $C_V$  — молярная теплоемкость водорода при постоянном объеме.

Температуру в конечном состоянии можно определить по закону Шарля:

$$\frac{p_3}{p_2} = \frac{T_3}{T_2},$$

$$T_3 = T_2 \cdot \frac{p_3}{p_2} = \frac{T_2}{n}.$$

Таким образом, изменение энтропии водорода при его изохорном охлаждении

$$\Delta S'' = \int_2^3 \frac{\delta Q}{T} = \frac{m}{M} C_V \int_{T_2}^{T_3} \frac{dT}{T} = \frac{m}{M} C_V \cdot \ln \frac{T_3}{T_2} = \frac{m}{M} C_V \cdot \ln \frac{1}{n} = -\frac{m}{\mu} C_V \cdot \ln n$$

Полное изменение энтропии (с использованием уравнение Майера  $C_p - C_V = R$ ):

$$\Delta S = \Delta S' + \Delta S'' = \frac{m}{M} C_p \cdot \ln n - \frac{m}{M} C_V \cdot \ln n = \frac{m}{M} (C_p - C_V) \cdot \ln n = \frac{m}{M} R \cdot \ln n$$

$$\Delta S = 456,5 \frac{\text{Дж}}{\text{К}}.$$

### Задачи для самостоятельного решения

5.1. 10 г кислорода находятся под давлением 0,3 МПа при температуре 10°C. После нагревания при постоянном давлении газ занял объем 10 л. Найти: количество теплоты, полученное газом; изменение внутренней энергии газа; работу, совершенную газом при расширении. (7,92 кДж; 5,66 кДж; 2,26 кДж)

5.2. 2 л азота находятся под давлением 0,1 МПа. Какое количество теплоты надо сообщить азоту, чтобы: при  $p=\text{const}$  объем увеличился вдвое; при  $V=\text{const}$  давление увеличилось вдвое? (700 Дж; 500 Дж)

5.3. В закрытом сосуде находится 14 г азота под давлением 0,1 МПа и температуре 27°C. После нагревания давление в сосуде повысилось в 5 раз. Найти: до какой температуры был нагрет газ; объем сосуда; количество теплоты сообщено газу? (1500 К; 12,4 л; 12,4 кДж)

5.4. Какое количество теплоты надо сообщить 12 г кислорода, чтобы нагреть его на 50°C при постоянном давлении? (545 Дж)

5.5. В закрытом сосуде объемом 10 л находится воздух при давлении 0,1 МПа. Какое количество теплоты надо сообщить воздуху, чтобы повысить давление в сосуде в 5 раз? (10 кДж)

5.6. Какую массу углекислого газа можно нагреть от 20°C до 100°C количеством теплоты 55 кал? На сколько при этом изменится кинетическая энергия одной молекулы? Во время нагревания газ расширяется при  $p=\text{const}$ . ( $3,7 \cdot 10^{-3}$  кг;  $3,3 \cdot 10^{-21}$  Дж).

5.7. В закрытом сосуде объемом 2 л находится азот, плотность которого 1,4 кг/м<sup>3</sup>. Какое количество теплоты надо сообщить азоту, чтобы нагреть его в этих условиях на 100°C? (208 Дж)

5.8. Для нагревания некоторой массы газа на 50°C при постоянном давлении необходимо затратить 160 кал. Если эту же массу газа охладить на 100°C при постоянном объеме, то выделяется 240 кал. Какое число степеней свободы имеют молекулы этого газа? (6)

5.9. 10 г азота находится в закрытом сосуде при температуре 7°C. Какое количество теплоты надо сообщить азоту, чтобы увеличить среднюю квадратичную скорость его молекул вдвое? Во сколько раз при этом изменится температура газа и давление газа на стенки сосуда? (6,25 кДж; в 4 раза)

5.10. Гелий находится в закрытом сосуде объемом 2 л при температуре 20°C и давлении 0,1 МПа. Какое количество теплоты надо сообщить гелию, чтобы повысить его температуру на 100 С? Какова будет средняя квадратичная скорость его молекул, при новой температуре? Какое установится давление? Какова будет плотность гелия? Какова будет энергия теплового движения его молекул? (102 Дж;  $1,57 \cdot 10^3$  м/с;  $1,33 \cdot 10^5$  Па; 0,164 кг/м<sup>3</sup>; 400 Дж)



5.11. 6,5 г водорода, находящегося при температуре 27°C, расширяется вдвое при  $p = \text{const}$  за счет притока тепла извне. Найти: работу расширения; изменение внутренней энергии газа; количество теплоты, сообщенное газу. (8,1 кДж; 20,2 кДж; 28,3 кДж)

5.12. В закрытом сосуде находится 20 г азота и 32 г кислорода. Найти изменение внутренней энергии этой смеси газов при охлаждении ее на 28°C. (1 кДж)

5.13. Газ, занимающий объем 5 л и находящийся под давлением 0,2 МПа при температуре 17°C, был нагрет и расширялся изобарически. Работа расширения газа при этом оказалась равной 200 Дж. На сколько нагрели газ? (57°C)

5.14. Двухатомному газу сообщено 550 Дж тепла. При этом газ расширяется при постоянном давлении. Найти работу расширения газа. (157 Дж)

5.15. 7 г углекислого газа было нагрето на 10°C в условиях свободного расширения. Найти работу расширения газа и изменение его внутренней энергии. (13,2 Дж; 39,6 Дж)

5.16. 1 кмоль многоатомного газа нагревается на 100°C в условиях свободного расширения. Найти: количество теплоты, сообщенное газу; изменение его внутренней энергии; работу расширения. (3,32 МДж; 2,49 МДж; 0,83 МДж)

5.17. В сосуде под поршнем находится 1 г азота. Какое количество теплоты надо затратить, чтобы нагреть азот на 10°C? На сколько при этом поднимается поршень? Масса поршня 1 кг, площадь его поперечного сечения 10 см<sup>2</sup>. Давление азота над поршнем 100 кПа. (10,4 Дж; 0,028 м)

5.18. 10,5 г азота изотермически расширяются при температуре - 23°C от давления 250 кПа до 100 кПа. Найти работу, совершенную газом при расширении. (714 Дж)

5.19. При изотермическом расширении 10 г азота, находящегося при температуре 17°C, была совершена работа 860 Дж. Во сколько раз изменилось давление азота при расширении? (2,72 раза)

5.20. Работа изотермического расширения 10 г некоторого газа в 2 раза равна 575 Дж. Найти среднюю квадратичную скорость молекул газа при этой температуре. (500 м/с)

5.21. 1 л гелия, находящегося при нормальных условиях, изотермически расширяется за счет полученного извне тепла до объема 2 л. Найти: работу, совершенную газом при расширении; количество

теплоты, сообщенное газу. (70 Дж; 70 Дж)

5.22. До какой температуры охладится воздух, находящийся при температуре  $0^{\circ}\text{C}$ , если при его адиабатическом расширении объем увеличивается в два раза? ( $-66^{\circ}\text{C}$ )

5.23. 7,5 л кислорода адиабатически сжимаются до объема 1 л, причем в конце сжатия установилось давление 1,6 МПа. Под каким давлением находился газ до сжатия? (95 кПа)

5.24. Газ расширяется адиабатически, и при этом объем его увеличивается вдвое, а температура (абсолютная) падает в 1,32 раза. Какое число степеней свободы имеют молекулы этого газа? (5)

5.25. Двухатомный газ, находящийся при температуре  $27^{\circ}\text{C}$  и давлении 2 МПа, сжимается адиабатически, так что его объем уменьшается в два раза. Найти температуру и давление газа после сжатия. ( $123^{\circ}\text{C}$ ; 5,28 МПа)

5.26. В сосуде под поршнем находится гремучий газ, занимающий при нормальных условиях объем 0,1 л. При быстром сжатии газ воспламеняется. Найти температуру воспламенения гремучего газа, если известно, что работа сжатия равна 47,3 Дж. (780 К)

5.27. В сосуде под поршнем находится газ при нормальных условиях. Расстояние между дном сосуда и дном поршня равно 25 см. Когда на поршень положили груз массой 20 кг, поршень опустился на 13,4 см. Считая сжатие адиабатическим, найти для данного газа отношение  $C_p/C_v$ . Площадь поперечного сечения поршня равна  $10\text{ см}^2$ ; массой поршня пренебречь. (1,4)

5.28. Двухатомный газ занимает объем 0,5 л при давлении 50 кПа. Газ сначала адиабатически сжимается, а затем при постоянном объеме охлаждается до первоначальной температуры. При этом давление его становится равным 100 кПа. Найти объем и давление сразу после адиабатического сжатия. (0,25 л; 132 кПа)

5.29. Газ расширяется адиабатически так, что его давление падает от 200 до 100 кПа. Затем он нагревается при постоянном объеме до первоначальной температуры, причем его давление возрастает до 122 кПа. Определить отношение  $C_p/C_v$  для этого газа. (1,4)

5.30. 1 кмоль азота, находящегося при нормальных условиях, расширяется адиабатически в 5 раз. Найти: изменение внутренней энергии газа; работу, совершенную при расширении. ( $-2,69\text{ МДж}$ ;  $2,69\text{ МДж}$ )

5.31. Необходимо сжать 10 л воздуха до объема 2 л. Как выгоднее его сжимать: адиабатически или изотермически? (изотермически, т.к.  $A_{\text{адиабат}} = 1,4 A_{\text{изотерм}}$ )

5.32. При адиабатическом сжатии 1 кмоль двухатомного газа была совершена работа 146 кДж. На сколько увеличилась температура газа при сжатии? (на 7 К)

5.33. Во сколько раз уменьшится средняя квадратичная скорость молекул двухатомного газа при адиабатическом увеличении объема газа в два раза? (в 1,15 раза)

5.34. 10 г кислорода, находящегося при нормальных условиях, сжимается до объема 1,4 л. Найти давление и температуру кислорода после сжатия, если: кислород сжимается изотермически; кислород сжимается адиабатически. Найти работу сжатия в каждом из этих случаев. (510 кПа, 273 К, -1140 Дж; 960 кПа, 520 К, -1590 Дж)

5.35. Во сколько раз возрастает длина свободного пробега молекул двухатомного газа, если его давление падает вдвое. Рассмотреть случаи: газ расширяется изотермически; газ расширяется адиабатически. (в 2 раза; в 1,64 раза)

5.36. Два различных газа, из которых один одноатомный, а другой двухатомный, находятся при одинаковой температуре и занимают одинаковый объем. Газы сжимаются адиабатически так, что объем их уменьшается в два раза. Какой из газов нагреется больше и во сколько раз? (одноатомный газ нагреется больше в 1,2 раза)

5.37. 1 кг воздуха, находящегося при температуре 30°C и давлении 150 кПа, расширяется адиабатически и давление при этом падает до 100 кПа. Найти: конечную температуру; работу, совершенную газом при расширении. (-3°C; 23 кДж)

5.38. Идеальная тепловая машина, работающая по циклу Карно, получает за каждый цикл от нагревателя 2520 Дж теплоты. Температура нагревателя 400К, температура холодильника 300 К. Найти работу, совершаемую машиной за один цикл, и количество теплоты, отдаваемое холодильнику за один цикл. (630 Дж, 1880 Дж)

5.39. Идеальная тепловая машина работает по циклу Карно. Определить КПД цикла, если известно, что за один цикл была произведена работа 3000 Дж и холодильнику было передано 140 Дж теплоты. (18%)

5.40. Идеальная тепловая машина, работающая по циклу Карно, совершает за один цикл работу 73,5 кДж. Температура нагревателя 100°C, температура холодильника 0°C. Найти: КПД машины; количество теплоты, получаемое машиной за один цикл от нагревателя; количество

теплоты, отдаваемое за один цикл холодильнику. (26,8%; 274 кДж; 200 кДж)

5.41. Идеальная тепловая машина работает по циклу Карно, при этом 80% тепла, получаемого от нагревателя, передается холодильнику. Количество теплоты, получаемое от нагревателя, равно 1,5 ккал. Найти: КПД цикла; работу, совершенную при полном цикле. (20%; 1,26 кДж)

5.42. 1 кмоль идеального газа совершает цикл, состоящий из двух изохор и двух изобар. При этом объем газа изменяется от 25 м<sup>3</sup> до 50 м<sup>3</sup> и давление изменяется от 100 кПа до 200 кПа. Во сколько раз работа, совершаемая при таком цикле, меньше работы, совершаемой в цикле Карно, изотермы которого соответствуют наибольшей и наименьшей температурам рассматриваемого цикла, если при изотермическом расширении объем увеличился в два раза? (в 2,1 раза)

5.43. Идеальная холодильная машина, работающая по обратному циклу Карно, совершает за один цикл работу 37 кДж. При этом она берет тепло от тела с температурой -10°C и передает тепло телу с температурой 17°C. Найти: КПД цикла; количество теплоты, отнятое у холодного тела за один цикл; количество теплоты, переданное горячему телу за один цикл. (9,3%; 360 кДж; 397 кДж)

5.44. Идеальная холодильная машина, работающая по обратному циклу Карно, передает тепло от холодильника с водой при температуре 0°C кипятильнику с водой при температуре 100°C. Какую массу воды нужно заморозить в холодильнике, чтобы превратить в пар 1 кг воды в кипятильнике? (4,94 кг)

5.45. Паровая машина мощностью 14,7 кВт потребляет за 1 ч работы 8,1 кг угля с удельной теплотой сгорания 33 МДж/кг. Температура котла 200°C, температура холодильника 58°C. Найти фактический КПД машины и сравнить его с КПД идеальной тепловой машины, работающей по циклу Карно между теми же температурами. (20%; 30%)

5.46. Найти изменение энтропии при переходе 8 г кислорода от объема 10 л при температуре 80°C к объему 40 л при температуре 300°C. (5,4 Дж/К)

5.47. Найти изменение энтропии при переходе 6 г водорода от объема 20 л под давлением 150 кПа к объему 60 л под давлением 100 кПа. (71 Дж/К)

5.48. Найти изменение энтропии при изобарическом расширении 8 г гелия от объема 10 л до объема 40 л. (38,1Дж/К)

5.49. Найти изменение энтропии при изотермическом расширении 10,5 г азота от объема 2 л до объема 5 л. (2,9Дж/К)

5.50. Найти изменение энтропии при изобарическом расширении 6 г водорода, если при этом давление изменяется от 100 кПа до 50 кПа. (17,3Дж/К)

5.51. При нагревании 1 кмоль двухатомного газа его абсолютная температура увеличивается в 1,5 раза. Найти изменение энтропии, если нагревание происходит: изохорически; изобарически. (8,5кДж/К; 11,8 кДж/К)

## 6. РЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ

Реальный газ ведет себя как идеальный только при достаточно высоких температурах и низких давлениях. Повышение давления приводит к уменьшению среднего расстояния между молекулами, поэтому их размерами по сравнению с межмолекулярным расстоянием и силами взаимодействия пренебречь уже нельзя. Чем выше давление и ниже температура, тем сильнее проявляются индивидуальные свойства молекул и тем больше уравнение состояния реального газа должно отличаться от уравнения Клапейрона-Менделеева, описывающего свойства идеального газа.

Создание теории реального газа потребовало уточнения молекулярно-кинетической модели путем введения в нее дополнительных параметров, учитывающих собственный объем молекул и их взаимодействие на расстоянии. Существует несколько уравнений, описывающих состояние реального газа в соответствии с различными уровнями уточнения модели. Наиболее простое из них было предложено Ван-дер-Ваальсом.

Из простых физических соображений ясно, что наличие собственного объема молекул эквивалентно уменьшению объема, в котором они могут свободно двигаться, а взаимное притяжение молекул равносильно появлению некоторого дополнительного давления  $p'$ , называемого внутренним давлением (силы отталкивания проявляются

только в момент соударения, их не учитывают). Введем эти поправки в уравнение Менделеева-Клапейрона для 1 моля:

$$(p + p') \cdot (V_M - b) = RT ,$$

где  $V_M$  – объём одного моля;  $b$  – поправка на собственный объём молекул одного моля.

По вычислениям Ван-дер-Ваальса, внутреннее давление обратно квадрату объёма газа:

$$p' = \frac{a}{V_M^2} ,$$

где  $a$  – постоянная Ван-дер-Ваальса, характеризующая силы межмолекулярного притяжения.

$$\left( p + \frac{a}{V_M^2} \right) (V_M - b) = RT \text{ – уравнение Ван-дер-Ваальса для 1 моля.}$$

Уравнение Ван-дер-Ваальса для произвольной массы газа имеет вид

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

Поправки  $a$  и  $b$  – постоянные величины для каждого газа.

Рассчитаем поправку  $b$ . Как видно из рис. 6.1, при соударении двух молекул радиусом  $r$  сфера радиусом  $2r$  недоступна для других молекул, т.е. недоступен объём

$$V' = \frac{4}{3} \pi (2r)^3 = 8 \cdot \frac{4}{3} \pi r^3 .$$

На одну молекулу приходятся потери объёма

$$V_1 = \frac{V'}{2} = 4 \cdot \frac{4}{3} \pi r^3 = 4V_0 ,$$

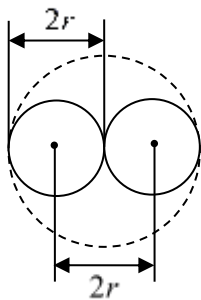


Рис. 6.1

где  $V_0 = \frac{4}{3}\pi r^3$  – собственный объём одной шарообразной молекулы.

Для 1 моля, содержащего  $N_A$  молекул,  $b = 4V_0 \cdot N_A$ .

Для исследования поведения реального газа рассмотрим изотермы Ван-дер-Ваальса – кривые зависимости  $p(V_M)$  при заданных  $T$ , определяемые уравнением Ван-дер-Ваальса. Запишем уравнение для 1 моля, раскрыв скобки:

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

$$pV_M^3 - (RT + pb)V_M^2 + aV_M - ab = 0.$$

Это уравнение при заданных  $p$  и  $T$  является уравнением

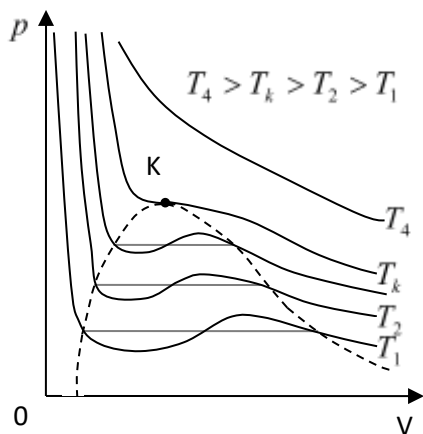


Рис. 6.2

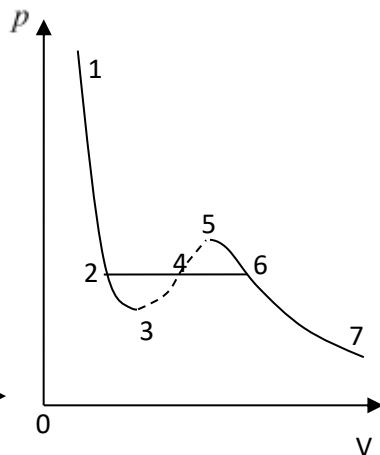


Рис. 6.3

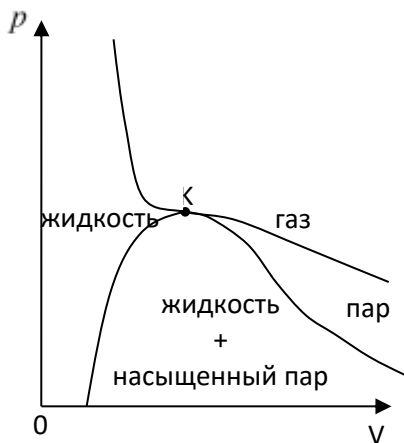
третьей степени относительно  $V_M$ , следовательно, оно может иметь либо 3 вещественных корня, либо 1 вещественный и 2 мнимых, причём физический смысл имеют только вещественные положительные корни. Первому случаю соответствуют низкие температуры, второму – изотермы при высоких температурах (рис. 6.2).

Рассмотрим участки изотермы при  $T < T_k$  (рис. 6.3). На участке 3-5 сжатие приводит к уменьшению давления, что на практике не реализуется. Наличие участка 3-5 означает, что при уменьшении объёма вещество не сможет оставаться в виде однородной среды, в некоторый момент должно наступить скачкообразное изменение состояния и распад вещества на две фазы: пар и жидкость. Таким образом, истинная изотерма имеет вид ломанной линии 7-6-2-1. Часть 7-6 соответствует газообразному состоянию, часть 2-1 – жидкому. На участке 6-2 наблюдается равновесие жидкой и газообразной фаз вещества.

Вещество в газообразном состоянии при температуре ниже критической называется *паром*. Пар, находящийся в равновесии со своей жидкостью, называется *насыщенным*.

При некоторой температуре  $T_k$  изотерма имеет одну точку перегиба  $K$ , называемую критической. Соответствующие этой точке  $p_k$  и  $T_k$  называются критическими, а соответствующая критической изотерме температура  $T_k$  также называется *критической температурой*. Состояние с критическими параметрами ( $T_k$ ,  $p_k$ ,  $V_k$ ) называется *критическим состоянием*.

Соединив крайние точки горизонтальных участков семейства изотерм (рис. 2), получим колоколообразную кривую (рис. 6.4). Эта



кривая и критическая изотерма делят диаграмму  $pV$  на 4 области. Пар отличается от остальных газообразных состояний тем, что при изотермическом сжатии сжимается. Газ же при  $T > T_k$  не может быть превращен в жидкость ни при каком давлении. Следовательно, сжижение газа, т.е. превращение его в жидкость возможно только при температуре ниже критической.

Рис. 6.4



Так, для кислорода и азота критические температуры соответственно равны 154,4 К и 126,1 К.

Расчеты показывают, что критические параметры определяются формулами:

$$V_k = 3b, \quad p_k = \frac{a}{27b^2}, \quad T_k = \frac{8a}{27Rb}.$$

### Примеры решения задач

**Задача 1.** В баллоне емкостью 8 л находится 0,3 кг кислорода при температуре 300 К. Определить, какую часть объема составляет собственный объем молекул газа и какую часть давления газа на стенки сосуда составляет внутреннее давление, обусловленное силами взаимодействия молекул.

Дано:  $V = 8 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ ;  $m = 0,3 \text{ кг}$ ;  $T = 300 \text{ К}$ ;

$$M = 0,032 \frac{\text{кг}}{\text{моль}}; \quad a = 0,136 \frac{\text{Н} \cdot \text{м}^4}{\text{моль}^2}; \quad b = 0,0317 \cdot 10^{-3} \frac{\text{м}^3}{\text{моль}};$$

$$\frac{V_i}{V} = ?; \quad \frac{p'}{p} = ?$$

Решение

Расчеты Ван-дер-Ваальса показали, что поправка на объем  $V'$  в четыре раза больше собственного объема всех молекул в баллоне:

$$V' = 4V_i,$$

откуда

$$V_i = \frac{V'}{4} = \frac{vb}{4} = \frac{mb}{4M},$$

где  $b$  – постоянная Ван-дер-Ваальса (поправка на собственный объем для моля газа).

Тогда

$$\frac{V_i}{V} = \frac{mb}{4MV}, \quad \frac{V_i}{V} \approx 9,1 \cdot 10^{-3}.$$

Таким образом, собственный объем молекул составляет 0,91% от объема сосуда.

Давление, производимое газом на стенки сосуда, находим из уравнения Ван-дер-Ваальса:

$$p = \frac{\nu RT}{V - \nu b} - \frac{av^2}{V^2},$$

где  $a$  – постоянная Ван-дер-Ваальса.

Поправка на давление, обусловленное силами взаимодействия молекул

$$p' = \frac{av^2}{V^2}.$$

Тогда

$$\frac{p'}{p} = \frac{\frac{av^2}{V^2}}{\frac{\nu RT}{V - \nu b} - \frac{av^2}{V^2}}, \quad \nu = \frac{m}{M}.$$

$$\frac{p'}{p} \approx 6,3 \cdot 10^{-2}.$$

*Задача 2.* Определить давление 280 г азота, находящегося при температуре  $27^\circ\text{C}$  в двух сосудах, объемы которых соответственно равны  $V_1 = 1 \text{ м}^3$  и  $V_2 = 0,5 \text{ л}$ .

Дано:  $m = 0,28 \text{ кг}; \quad T = 300 \text{ K}; \quad a = 0,135 \frac{\text{Н} \cdot \text{м}^4}{\text{моль}^2};$

$b = 3,86 \cdot 10^{-5} \frac{\text{м}^3}{\text{моль}}; \quad M = 0,028 \text{ кг/моль}; \quad V_1 = 1 \text{ м}^3;$

$V_2 = 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3; \quad p = ?$

Решение

Так как из условия задачи нельзя сразу сделать вывод о том, каким следует считать данный газ – идеальным или реальным, найдем его молярный объем, разделив объем всего газа на количество молей:

$$V_M = \frac{V}{\nu} = \frac{MV}{m},$$

$$V_{M1} = \frac{1 \cdot 0,028}{0,28} = 100 \cdot 10^{-3} \frac{\text{м}^3}{\text{моль}},$$

$$V_{M2} = \frac{0,5 \cdot 10^{-3} \cdot 0,028}{0,28} = 0,05 \cdot 10^{-3} \frac{\text{м}^3}{\text{моль}}.$$

В первом случае значение  $V_{M1}$  того же порядка, что и значение молярного объема при нормальных условиях  $V_M = 22,4 \cdot 10^{-3} \frac{\text{м}^3}{\text{моль}}$ , т.е. газ достаточно разреженный и его можно считать идеальным. Тогда из уравнения состояния для 1 моля идеального газа (уравнения Клапейрона) получаем

$$p = \frac{RT}{V_{M1}}, \quad p = \frac{8,31 \cdot 300}{0,1} = 0,25 \cdot 10^5 \text{ Па}.$$

Во втором случае  $V_{M2} \ll V_M$ , т.е. концентрация молекул в сотни раз больше, чем при нормальных условиях, взаимодействие молекул необходимо учитывать, поэтому газ следует считать реальным. Давление реального газа определяется из уравнения Ван-дер-Ваальса:

$$\left( p + \frac{a}{V_{M2}^2} \right) (V_{M2} - b) = RT,$$

Откуда

$$p = \frac{RT}{V_{M2} - b} - \frac{a}{V_{M2}^2}, \quad p = 1,4 \cdot 10^8 \text{ Па}$$

**Задача 3.** Определить массу кислорода в баллоне объемом 10 л при температуре 27°C и давлениях:  $p=1$  ат;  $p=410$  ат.

Дано:  $V = 10^{-3} \text{ м}^3$ ;  $T = 300 \text{ К}$ ;  $p_1 = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$ ;

$$p_2 = 415,4 \cdot 10^5 \text{ Па}; \quad M = 0,032 \frac{\text{кг}}{\text{моль}}; \quad a = 0,136 \frac{\text{Н} \cdot \text{м}^4}{\text{моль}^2};$$

$$b = 3,17 \cdot 10^{-5} \frac{\text{м}^3}{\text{моль}}; \quad m = ?$$

### Решение

1. Так как давление по порядку величины близко к нормальному ( $p_1 \approx p_0$ ,  $p_0 = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$ ), то газ можно считать идеальным и использовать для расчета массы уравнение Менделеева-Клапейрона, из которого

$$m = \frac{p_1 V M}{RT}, \quad m = 0,013 \text{ кг}.$$

2. Так как во втором случае  $p_2 \gg p_0$ , то газ следует считать реальным и использовать для расчета массы уравнение Ван-дер-Ваальса. Выразим предварительно массу газа через число молей и молярную массу:

$$m = \nu \cdot M, \quad \text{где } \nu = \frac{V}{V_M}, \quad \text{т.е.} \quad m = \frac{V \cdot M}{V_M}.$$

В последнем соотношении  $V$  – объем газа, данный в условии,  $V_M$  – его молярный объем, который можно найти из уравнения Ван-дер-Ваальса, которое, в общем случае, является кубическим относительно объема. Так как температура кислорода в баллоне выше критической (для кислорода  $t_k = -119^\circ\text{C}$ ), то конкретному давлению соответствует лишь один определенный объем, т.е. уравнение имеет только один действительный корень. Найдём его методом последовательных приближений.

В качестве первого приближения вычислим молярный объем  $V_{M1}$  газа, считая его идеальным, из уравнения Клапейрона:

$$V_{M1} = \frac{RT}{p}, \quad V_{M1} = 0,62 \cdot 10^{-4} \frac{\text{м}^3}{\text{моль}}.$$

Используем найденное значение  $V_{M1}$  для определения поправки:

$$p'_1 = \frac{a}{V_{M1}^2}.$$

Введем значение  $p'_1$  в уравнение Ван-дер-Ваальса, из которого найдем значение  $V_{M2}$  в качестве второго приближения:

$$V_{M2} = \frac{RT}{p + \frac{a}{V_{M1}^2}} + b, \quad V_{M2} = 0,65 \cdot 10^{-4} \frac{\text{м}^3}{\text{моль}}.$$

Используем найденное значение  $V_{M2}$  для определения поправки:

$$p'_2 = \frac{a}{V_{M2}^2}.$$

Введем значение  $p'_2$  в уравнение Ван-дер-Ваальса, из которого найдем значение  $V_{M3}$ :

$$V_{M3} = \frac{RT}{p + \frac{a}{V_{M2}^2}} + b, \quad V_{M3} = 0,66 \cdot 10^{-4} \frac{\text{м}^3}{\text{моль}}.$$

Поступая аналогично, с каждым шагом будем получать все более точные значения молярного объема:

$$V_{M4} = 0,67 \cdot 10^{-4} \frac{\text{м}^3}{\text{моль}}, \quad V_{M5} = 0,67 \cdot 10^{-4} \frac{\text{м}^3}{\text{моль}}.$$

При дальнейших вычислениях, если ограничиться используемой точностью, ответ уже не изменяется.

Следовательно, значение  $V_M = 0,67 \cdot 10^{-4} \frac{\text{м}^3}{\text{моль}}$  можно

считать действительным корнем кубического уравнения Ван-дер-Ваальса, полученным методом последовательного приближения.

Подставив это значение  $V_M$  в формулу для массы, получим:

$$m = 4,8 \text{ кг}.$$

Целесообразно убедиться, что вычисление с использованием уравнения Менделеева-Клапейрона при  $p_2 \gg p_0$  дает неверный результат 5,2 кг.

**Задача 4.** Объем углекислого газа массой 0,1 кг увеличился от 1000 л до 10000 л. Найти работу против сил взаимодействия молекул при этом расширении газа.

Дано:  $M = 0,044 \text{ кг} / \text{моль}$ ;  $m = 0,1 \text{ кг}$ ;  $V_1 = 1 \text{ м}^3$ ;  $V_2 = 10 \text{ м}^3$ ;

$$a = 0,361 \frac{\text{Н} \cdot \text{м}^4}{\text{моль}^2}; A = ?$$

Решение

Работа против сил взаимодействия молекул определяется по формуле:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p' dV,$$

где  $p' = \frac{av^2}{V^2} = \frac{m^2}{M^2} \cdot \frac{a}{V^2}$  – давление, обусловленное силами взаимодействия молекул.

Тогда

$$A = \frac{m^2 a}{M^2} \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^2} = \frac{m^2 a}{M^2} \left( \frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right), \quad A = 1,8 \text{ Дж}.$$

**Задача 5.** Найти эффективный диаметр молекулы азота, зная, что его критическая температура 126 К, критическое давление 3,4 МПа.

Дано:  $T_\kappa = 126 \text{ К}$ ;  $p_\kappa = 3,4 \cdot 10^6 \text{ Па}$ ;  $d = ?$

Решение

Собственный объем молекулы  $V_0$  связан с ее эффективным диаметром  $d$  соотношением

$$V_0 = \frac{\pi d^3}{6}.$$

Для 1 моля, содержащего  $N_A$  молекул,  $b = 4V_0 \cdot N_A$ .

Постоянная  $b$  выражается через параметры критического состояния газа формулой

$$b = \frac{T_\kappa R}{8p_\kappa}.$$

Следовательно, эффективный диаметр молекулы:

$$d = \sqrt[3]{\frac{3RT_\kappa}{16\pi N_A p_\kappa}}, \quad d = 313 \cdot 10^{-12} \text{ м}.$$

### Задачи для самостоятельного решения

6.1. Какую температуру имеют 3,5 г кислорода, занимающего объем  $90 \text{ см}^3$  при давлении 2,8 МПа? Газ рассматривать как: идеальный; реальный. (277 К; 286,7 К)

6.2. В закрытом сосуде объемом  $0,5 \text{ м}^3$  находится 0,6 кмоль углекислого газа при давлении 3 Мпа. Пользуясь уравнением Ван-дер-Ваальса, найти, во сколько раз надо увеличить температуру газа, чтобы давление увеличилось вдвое. (1,85)

6.3. Давление кислорода 7 МПа, его плотность  $100 \text{ кг/м}^3$ . Найти абсолютную температуру кислорода. (292 К)

6.4. 1 кмоль азота находится при температуре  $27^\circ\text{C}$  и давлении 5 МПа. Найти объем газа, считая, что азот при данных условиях ведет себя как реальный газ. ( $0,49 \text{ м}^3$ )

6.5. По известным значениям поправок Ван-дер-Ваальса вычислить критическую температуру и критическое давление кислорода. (150 К, 5 МПа)

6.6. Зная поправки Ван-дер-Ваальса для кислорода, найти критический объем кислорода массой 0,5 г. ( $1,45 \text{ см}^3$ )

6.7. Найти давление, обусловленное силами взаимодействия молекул, заключенных в 1 кмоль газа, находящегося при нормальных условиях. Критическая температура и критическое давление этого газа равны соответственно 417 К и 7,7 МПа. ( $1,31 \text{ кПа}$ )

6.8. В сосуде объемом 10 л находится 0,25 кг азота при температуре  $27^\circ\text{C}$ . Какую часть давления газа составляет давление, обусловленное силами взаимодействия молекул? Какую часть объема сосуда составляет собственный объем молекул? (4,95 %; 0,86)

6.9. 0,5 кмоль некоторого газа занимает объем  $1 \text{ м}^3$ . При расширении газа до объема  $1,2 \text{ м}^3$  была совершена работа против сил взаимодействия молекул 5700 Дж. Найти для этого газа постоянную  $a$ , входящую в уравнение Ван-дер-Ваальса. ( $0,136 \text{ м}^4\text{Н/моль}^2$ )

6.10. Найти внутреннюю энергию углекислого газа массой 132 г при нормальном давлении и температуре 3 К, рассматривая газ: как идеальный; как реальный. (22,4 кДж; 9,2 кДж)

6.11. 0,5 кмоль трехатомного газа адиабатически расширяется в вакуум от  $0,5 \text{ м}^3$  до  $3 \text{ м}^3$ . Температура газа при этом понижается на  $12,2^\circ\text{C}$ . Найти из этих данных постоянную  $a$ , входящую в уравнение Ван-дер-Ваальса. ( $0,364 \text{ м}^4\text{Н/моль}^2$ )

## 7. КОНДЕНСИРОВАННЫЕ СОСТОЯНИЯ

### Поверхностное натяжение жидкостей

Вещество может существовать в газообразном, жидком и твердом состояниях. Жидкое состояние является промежуточным между газообразным и твердым, и имеет сходство с тем и другим. Подобно твердым телам, жидкости обладают определенным объемом, а подобно газам принимают форму сосуда, в котором находятся. Жидкостями называют тела, которые, имея определенный объем, не имеют собственной формы, и принимают форму сосуда, в котором они находятся.

Для жидкостей характерен ближний порядок, т.е. упорядоченность в расположении частиц, повторяющаяся на расстояниях, сравнимых с межатомными.

До настоящего времени теория жидкости полностью не разработана. Согласно выдающемуся российскому ученому Я. Френкелю тепловое движение в жидкостях имеет следующий характер. Каждая молекула в течение некоторого времени колеблется около определенного положения равновесия, после чего скачком переходит в новое положение, отстоящее от исходного на расстоянии порядка межатомного. Таким образом, молекулы довольно медленно перемещаются по всему объему жидкости.

Со стороны окружающих молекул на каждую молекулу жидкости действуют силы притяжения, которые быстро убывают с расстоянием; следовательно, начиная с некоторого расстояния силами притяжения между молекулами можно пренебречь.

Такое расстояние ( $r \sim 10^{-9}$  м) называется *радиусом молекулярного действия*  $r$ , а сфера радиуса  $r$  – *сферой молекулярного действия*.

Притяжение, испытываемое молекулой со стороны соседних молекул, в случае «внутренних» молекул взаимно уравнивается; для молекул, расположенных у поверхности, сложение всех сил дает равнодействующую, направленную внутрь жидкости (т.к. со стороны газа молекул почти нет) (рис. 7.1). Для того, чтобы переместить молекулу из глубины на поверхность, необходимо совершить работу против этой результирующей силы. Эта работа совершается молекулой за счет запаса кинетической энергии и идет на увеличение потенциальной энергии. Следовательно, молекулы поверхностного слоя жидкости обладают большей потенциальной энергией, чем молекулы в объеме. Избыточная потенциальная энергия, равная работе по перемещению молекул из объема жидкости на её поверхность, называется *поверхностной энергией*.



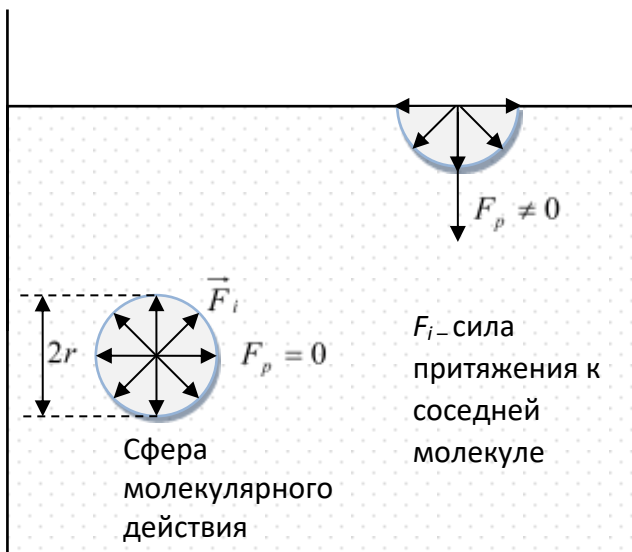


Рис. 7.1

Увеличить поверхность жидкости на величину  $S$  можно только переместив некоторое количество молекул из объема на поверхность, совершив при этом работу  $A$ , которая, очевидно, пропорциональна площади  $S$ :

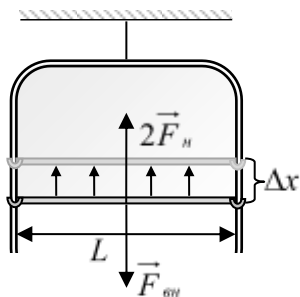


Рис. 7.2

$$A = \sigma \cdot S,$$

где  $\sigma$  – коэффициент поверхностного натяжения.

$$\sigma = \frac{A}{S}, \quad [\sigma] = 1 \frac{\text{Дж}}{\text{м}^2}.$$

Коэффициент поверхностного натяжения  $\sigma$  может быть определен другим способом, если рассмотреть мыльную пленку на проволочной рамке с подвижной перекладиной длиной  $L$  (рис. 7.2). Если под действием внешней силы  $F_{вн}$  перекладина перемещается на

$\Delta x$ , то при этом совершается работа  $F_{\text{вн}} \Delta x$ , которая идет на увеличение площади поверхности пленки. Увеличению площади пленки противодействует сила поверхностного натяжения  $2F_n$ , т.к. поверхность пленки двусторонняя. Согласно третьему закону Ньютона  $|\vec{F}_{\text{вн}}| = 2|\vec{F}_n|$ . Можно доказать, что

$$\sigma = \frac{F_n}{L}, \quad [\sigma] = \frac{H}{M},$$

где  $F_n$  – сила поверхностного натяжения.

### **Давление под изогнутой поверхностью жидкости**

Рассмотрим плоскую поверхность жидкости, испытывающую давление  $p_0$  со стороны атмосферы (рис. 7.3, а).

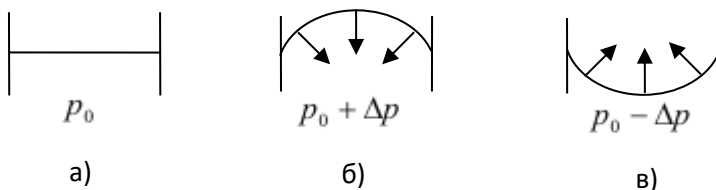


Рис. 7.3

Если поверхность жидкости не плоская, то стремление к её сокращению приведет к возникновению давления, дополнительного к тому, которое испытывает жидкость с плоской поверхностью. В случае выпуклой поверхности оно положительно (рис. 3, б), в случае вогнутой – отрицательно (рис. 7.3, в).

Добавочное давление для сферической поверхности жидкости радиуса  $R$ :

$$\Delta p = \frac{2\sigma}{R}.$$

Если искривленная поверхность отличается от сферической, то дополнительное давление определяет формула Лапласа:

$$\Delta p = \sigma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right),$$

где  $R_1$  и  $R_2$  – радиусы кривизны двух произвольных взаимно перпендикулярных нормальных сечений.

### ***Смачивание и капиллярные явления***

Если молекулы жидкости взаимодействуют с молекулами твердого тела сильнее, чем между собой, то жидкость стремится увеличить поверхность соприкосновения с твердым телом и растекается по нему. Говорят, что жидкость смачивает твердое тело.

Если взаимодействие молекул жидкости больше, чем молекул жидкости и твердого тела, жидкость стремится сократить поверхность соприкосновения с твердым телом и является несмачивающей.

*Капиллярами* называются узкие трубки.

Свободная поверхность жидкости, искривленная около стенок сосуда, называется мениском.

*Капиллярностью* называется явление изменения высоты уровня жидкости в капиллярах.

Жидкость в капилляре поднимается или опускается на высоту  $h$ , при которой гидростатическое давление  $\rho gh$  уравнивается дополнительным давлением  $\Delta p$  под искривленной поверхностью жидкости (рис. 7.4,а).

$$p_0 + \rho gh - \frac{2\sigma}{R} = p_0,$$

$$\rho gh = \frac{2\sigma}{R}.$$

$$\text{Как видно из рис. 7.4, б, } R = \frac{r}{\cos \theta},$$

где  $R$  – радиус кривизны жидкости в капилляре,  $r$  – радиус капилляра,  $\theta$  – краевой угол.

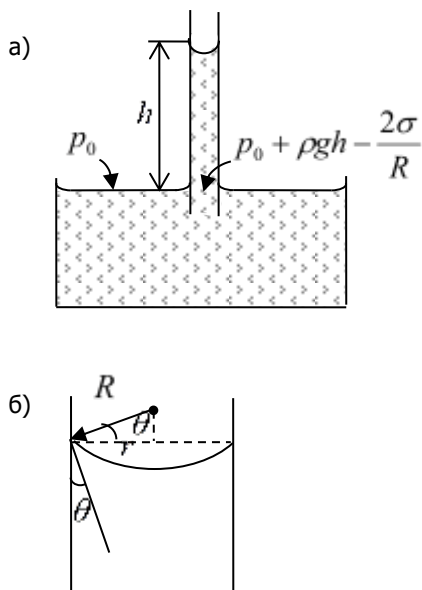


Рис. 7.4

*Краевой угол* – это отсчитываемый внутри жидкости угол между касательными к поверхности твердого тела и жидкости.

Существование краевого угла приводит к искривлению поверхности жидкости вблизи стенок и капиллярным явлениям.

$$h = \frac{2\sigma \cos \theta}{\rho g r}.$$

В случае несмачивающей жидкости ( $\theta > \frac{\pi}{2}$ ,  $\cos \theta < 0$ )

формула определяет глубину опускания жидкости в капилляре.

### ***Кристаллические твердые тела***

Твёрдыми называются тела, которые при нормальных условиях сохраняют форму и объём. Атомы твердых тел совершают колебания относительно некоторых фиксированных положений равновесия.

Кристаллические тела характеризуются упорядоченным расположением атомов, для них характерен дальнейший порядок:

упорядоченное расположение частиц, повторяющееся на больших расстояниях.

*Закон Дюлонга-Пти* – эмпирическое правило, согласно которому молярная теплоёмкость твердых тел постоянна и равна  $3R$ .

Для твердых тел  $V = const$ ,  $C_V = 3R$  – закон Дюлонга-Пти.

В действительности же это значение – лишь предел, к которому стремится  $C_V$  при высоких температурах. Он достигается при обычных температурах у многих элементов, металлов, простых соединений ( $NaCl$ ,  $MnS$ ); у сложных соединений этот предел фактически не достигается, т.к. раньше наступает плавление вещества или его разложение.

В области низких температур молярная теплоёмкость зависит от температуры и описывается *законом Дебая*.

$$C = 4aT^3,$$

где  $a$  – постоянный множитель, зависящий от природы кристалла.

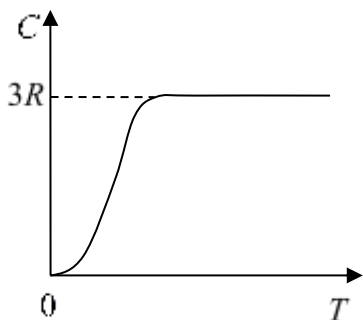


Рис. 7.5

Закон Дебая выполняется для элементов и простых соединений при температуре порядка десятков градусов Кельвина; для остальных – при более низких температурах.

Критерием, позволяющим различать высокие и низкие температуры, является сравнение их с характерным для каждого вещества параметром – дебаевской температурой  $\theta_D$ ,

которая зависит от кристаллической структуры вещества и табулирована как физический параметр вещества.

При  $T \gg \theta_D$  (классическая область) теплоемкость твердого тела описывается законом Дюлонга-Пти, справедлива классическая статистическая механика; при  $T \ll \theta_D$  (квантовая область)

выполняется закон Дебая (рис. 7.5). В этой области проявляются квантовые эффекты и необходимо пользоваться квантовой статистикой.

### Примеры решения задач

**Задача 1.** Найти добавочное давление внутри мыльного пузыря диаметром 10 см. Какую работу нужно совершить, чтобы выдуть этот пузырь?

$$\text{Дано: } d = 0,1 \text{ м}; \sigma = 0,04 \frac{\text{Н}}{\text{м}}; \Delta p = ? \quad A = ?$$

Решение

Пленка мыльного пузыря имеет две сферические поверхности – внешнюю и внутреннюю. Обе поверхности оказывают добавочное (по сравнению с атмосферным) давление на воздух, заключенный внутри пузыря. Так как толщина пленки мала, то можно считать диаметры внешней и внутренней оболочек пузыря практически одинаковыми.

Если учесть, что добавочное давление оказывается каждой из двух поверхностей мыльного пузыря, радиусы которых одинаковы, то суммарное добавочное давление будет равно

$$\Delta p = 2 \cdot \frac{2\sigma}{R} = \frac{8\sigma}{d}, \quad \Delta p = 3,2 \text{ Па}.$$

Работа, которую надо совершить, чтобы, растягивая пленку, увеличить ее поверхность от  $S_0$  до  $S$ , выражается формулой

$$A = \sigma(S - S_0),$$

где  $S$  – общая площадь двух поверхностей мыльного пузыря;  $S_0$  – общая площадь двух поверхностей мыльного пузыря до его выдувания, равная площади поверхности площади отверстия трубки для выдувания.

Так как  $S_0 \ll S$ , то можно считать, что

$$A = \sigma \cdot S = \sigma \cdot 2\pi d^2, \quad A = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ Дж}.$$

**Задача 2.** На какой глубине под водой находится пузырек воздуха диаметром 0,015 мм, если известно, что плотность воздуха в нем 2 кг/м<sup>3</sup>? Атмосферное давление 760 мм рт. ст., температура 20°С.

Дано:  $d = 0,015 \cdot 10^{-3} \text{ м}; \quad \rho = 2 \text{ кг/м}^3; \quad p_0 = 1,015 \cdot 10^5 \text{ Па};$   
 $T = 293 \text{ К}; \quad \sigma = 0,073 \text{ Н/м}; \quad \rho_e = 1000 \text{ кг/м}^3; \quad h = ?$

Решение

Давление воздуха в пузырьке складывается из атмосферного давления  $p_0$ , гидростатического давления воды  $p_{\text{гидр}} = \rho_e g h$  ( $\rho_e$  – плотность воды) и добавочного давления, обусловленного кривизной поверхности  $\Delta p = \frac{2\sigma}{R} = \frac{4\sigma}{d}$  ( $R$  – радиус пузырька;  $\sigma$  – коэффициент поверхностного натяжения):

$$p = p_0 + \rho_e g h + \frac{4\sigma}{d}.$$

С другой стороны, давление воздуха в пузырьке можно связать с плотностью воздуха в нем с помощью уравнения Менделеева-Клапейрона, считая воздух в пузырьке идеальным газом:

$$p = \frac{\rho R T}{M}.$$

Приравняв правые части последних двух равенств, получим уравнение

$$p_0 + \rho_e g h + \frac{4\sigma}{d} = \frac{\rho R T}{M},$$

откуда находим

$$h = \frac{\frac{\rho R T}{M} - p_0 - \frac{4\sigma}{d}}{\rho_e g}, \quad h = 4,8 \text{ м}.$$

**Задача 3.** В сосуд с водой опущена открытая капиллярная трубка с внутренним диаметром 1 мм, уровень воды в которой выше, чем в сосуде, на 2,8 см. Чему равен радиус кривизны мениска в трубке? Какова была бы разность уровней в сосуде и в капилляре, если бы смачивание было полным?

Дано:  $d = 10^{-3} \text{ м}; \quad h = 2,8 \cdot 10^{-2} \text{ м}; \quad \sigma = 0,073 \text{ Н/м};$   
 $\rho = 1000 \text{ кг/м}^3; \quad R = ? \quad h' = ?$

Решение

Вода смачивает стенки капилляра (острый краевой угол  $\theta$ ) и втягивается в него под влиянием сил поверхностного натяжения, действующих по периметру поверхности жидкости (рис. 7.6).

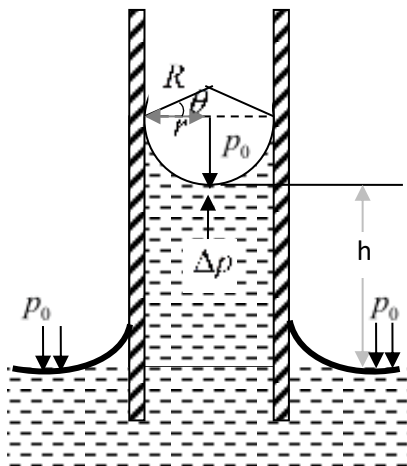


Рис. 7.6

На поверхности столба жидкости образуется вогнутый мениск, при котором давление на верхнюю поверхность жидкости в капилляре оказывается ниже давления соприкасающегося с ней воздуха на величину  $\Delta p = \frac{2\sigma}{R}$ . Подъем жидкости в капилляре будет происходить до тех пор, пока разность давлений, производимых на столб жидкости снизу ( $p_0$ ) и сверху ( $p_0 - \Delta p$ ), не станет равна гидростатическому давлению  $p_{гидр} = \rho gh$ , оказываемому столбом жидкости на его основание.



Поверхность мениска в капилляре можно считать частью сферы радиусом  $R$ , который связан с радиусом капилляра  $r$  простым соотношением:

$$r = R \cdot \cos \theta \quad (1).$$

Тогда давление, обусловленное кривизной поверхности жидкости, будет равно

$$\Delta p = \frac{2\sigma}{R} = \frac{2\sigma}{r} \cos \theta.$$

Из условия равновесия столба жидкости в открытой капиллярной трубке

$$p_0 = \rho gh + (p_0 - \Delta p)$$

получим

$$\begin{aligned} \rho gh &= \frac{2\sigma}{r} \cos \theta, \\ h &= \frac{2\sigma}{\rho gr} \cos \theta \end{aligned} \quad (2),$$

Из (2) нетрудно определить, что

$$\cos \theta = \frac{\rho ghr}{2\sigma} \quad (3).$$

Подставляя (3) в (1), получим

$$R = \frac{2\sigma}{\rho gh}, \quad R \approx 0,53 \cdot 10^{-3} \text{ м}.$$

Если бы смачивание было полным, т.е.  $\theta = 0$ , то  $\cos \theta = 1$  и из (2) следует,

$$h' = \frac{4\sigma}{\rho gd}, \quad h' \approx 2,98 \cdot 10^{-2} \text{ м}.$$

Примечание: если жидкость не смачивает материал капилляра, то мениск выпуклый, краевой угол тупой ( $\cos \theta < 1$ ) и из формулы (2) можно найти, насколько ниже уровень несмачивающей жидкости в капиллярной трубке, чем в сосуде. Следует помнить, что соотношение (2), определяющее высоту подъема смачивающей жидкости (или

опускания несмачивающей) по сравнению с уровнем жидкости в сосуде, справедливо лишь для открытых с обоих концов капиллярных трубок.

*Задача 9.* Барометрическая трубка с диаметром внутреннего сечения 0,4 мм заполнена ртутью и погружена открытым концом в широкий сосуд. На какую глубину опустится ртуть в капилляре? Коэффициент поверхностного натяжения ртути 0,5Н/м, плотность ртути  $13,6 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ . Давление насыщенных паров ртути над ее поверхностью в трубке не учитывать.

$$\text{Дано: } d = 4 \cdot 10^{-4} \text{ м}; \sigma = 0,472 \text{ Н/м}; \rho = 13,6 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3; h = ?$$

Решение

Ртуть – несмачивающая жидкость, поэтому опускается в капилляре на такую глубину, при которой давление столба ртути в сосуде за стенками капилляра (гидростатическое давление  $p_{\text{гидр}} = \rho gh$ ) уравнивается дополнительным давлением под выпуклой поверхностью ртути в капилляре:

$$\rho gh = \frac{2\sigma}{R}.$$

$$R = \frac{r}{\cos \theta},$$

где  $R$  – радиус кривизны жидкости в капилляре,  $r$  – радиус капилляра,  $\theta$  – краевой угол.

Поскольку ртуть – несмачиваемая жидкость,  $\theta = \pi$ ,  $\cos \theta = -1$ . Следовательно,

$$\rho gh = -\frac{2\sigma}{r} = -\frac{4\sigma}{d},$$

$$h = -\frac{4\sigma}{\rho gd}, \quad h = 3,75 \cdot 10^{-2} \text{ м}.$$

Знак «минус» означает, то уровень ртути в капилляре ниже, чем в сосуде.

**Задача 10.** Определить относительную погрешность, допускаемую при расчете удельной теплоемкости, используя закон Дюлонга и Пти: 1) зная, что удельная теплоемкость железа при  $20^{\circ}\text{C}$ , найденная экспериментально,  $c_{\text{ж}} = 0,44 \frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$ ; 2) зная, что экспериментальные значения удельной теплоемкости алмаза составляют при  $18^{\circ}\text{C}$   $c_{a1} = 0,36 \frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$ , а при  $985^{\circ}\text{C}$  –  $c_{a2} = 1,93 \frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$ .

Дано:  $t_{\text{ж}} = 20^{\circ}\text{C}$ ;  $c_{\text{жэксп}} = 0,44 \frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$ ;  $t_{a1} = 18^{\circ}\text{C}$ ;  
 $c_{a1\text{эксп}} = 0,36 \frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$ ;  $t_{a2} = 985^{\circ}\text{C}$ ;  $c_{a2\text{эксп}} = 1,93 \frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$ ;  $\delta c_{\text{ж}} = ?$ ;  
 $\delta c_{a1} = ?$ ;  $\delta c_{a2} = ?$

#### Решение

Относительную погрешность, допускаемую при расчете удельной теплоемкости с помощью закона Дюлонга и Пти, можно определить следующим образом:

$$\delta c = \frac{|c_{\text{теор}} - c_{\text{эксп}}|}{c_{\text{эксп}}} \cdot 100\%.$$

Найдем теоретическое значение удельных теплоемкостей. По закону Дюлонга-Пти для одного моля вещества молярная теплоёмкость твердых тел:

$$C_V = 3R.$$

Теоретическое значение удельной теплоемкости находится по формуле:

$$c_V = \frac{C_V}{M} = \frac{3R}{M}.$$

$$1. \ c_{\text{ж теор}} = \frac{3R}{M_{\text{ж}}}, \quad c_{\text{ж теор}} \approx 446 \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}, \quad \delta c_{\text{ж}} = 1,36\%.$$

$$2. \text{ При } t_{a1} = 18^0 C \quad c_{a1 \text{ м е о }} = \frac{3R}{M_a}, \quad c_{a1 \text{ теор }} \approx 2083 \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot K},$$

$$\delta c_{a1} = 478\% .$$

$$\text{При } t_{a2} = 985^0 C \quad c_{a2 \text{ м е о }} = \frac{3R}{M_a}, \quad c_{a2 \text{ теор }} \approx 2083 \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot K},$$

$$\delta c_{a2} = 7,9\% .$$

Примечание: для многих веществ (например, железа) закон Дюлонга-Пти выполняется с небольшой относительной погрешностью, однако некоторые вещества (например, алмаз) имеют значительные отклонения от теоретических значений, увеличивающиеся с понижением температуры, что и иллюстрируется данной задачей.

*Задача 11.* Определить количество теплоты, необходимое для нагревания одного моля твердого тела вблизи абсолютного нуля от  $T_1$  до  $T_2$ .

$$\text{Дано: } T_1; T_2; Q = ?$$

Решение

В области низких температур молярная теплоёмкость зависит от температуры и описывается *законом Дебая*.

$$C = 4aT^3,$$

где  $a$  – постоянная, имеющая различные значения для разных веществ.

По определению молярной теплоемкости нет такой формулы

$$C = \frac{dQ}{dT}.$$

Тогда

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} C dT = 4a \int_{T_1}^{T_2} T^3 dT = a(T_2^4 - T_1^4).$$

### Задачи для самостоятельного решения

7.1. Рамка с подвижной перекладиной (рис. 2) затянута мыльной пеной. Каков должен быть диаметр медной перекладины, чтобы она находилась в равновесии? Чему равна длина перекладины, если известно, что при перемещении перекладины на 1 см совершается изотермическая работа, равная  $4,5 \cdot 10^{-5}$  Дж. (1,2 мм; 5 см)

7.2. При плавлении нижнего конца вертикально подвешенной свинцовой проволоки диаметром 1 мм образовалась 20 капель свинца. На сколько укоротилась проволока? Коэффициент поверхностного натяжения жидкого свинца 0,47 Н/м. Диаметр шейки капли в момент отрыва считать равным диаметру проволоки. (34 см)

7.3. Из вертикальной трубки внутренним радиусом 1 мм вытекают капли воды. Найти радиус капли в момент отрыва. Каплю считать сферической. Диаметр шейки капли в момент отрыва считать равным внутреннему диаметру трубки. (2,2 мм)

7.4. Масса 100 капель спирта, вытекающего из капилляра, 0,71 г. Определить коэффициент поверхностного натяжения спирта, если диаметр шейки капли в момент отрыва 1 мм. (0,022 Н/м)

7.4. Две капли ртути радиусом 1 мм каждая слились в одну большую каплю. Какое количество энергии выделилось при этом ? (2,5 мкДж)

7.5. На сколько нагреется капля ртути, полученная от слияния двух капель радиусом 1 мм каждая ? ( $1,65 \cdot 10^{-4}$  °С)

7.6. Какую работу против сил поверхностного натяжения надо совершить, чтобы разбить сферическую каплю радиусом 3 мм на две одинаковые капли? ( $1,47 \cdot 10^{-5}$  Дж)

7.7. Какую работу против сил поверхностного натяжения надо совершить, чтобы увеличить вдвое объем мыльного пузыря радиусом 1 см? ( $6,42 \cdot 10^{-5}$  Дж)

7.8. Воздушный пузырек диаметром 0,002 мм находится в воде у самой ее поверхности. Определить плотность воздуха в пузырьке, если воздух над поверхностью воды находится при нормальных условиях. (3,2 кг/м<sup>3</sup>)

7.9. На сколько давление воздуха внутри мыльного пузыря больше атмосферного давления, если диаметр пузыря 5 мм ? (0,47 мм рт. ст.)

7.10. Определить давление воздуха в воздушном пузырьке диаметром 0,01 мм, находящегося на глубине 20 см под поверхностью воды. Внешнее давление 765 мм рт. ст. (132,9 кПа)

7.11. Давление воздуха внутри мыльного пузыря на 1 мм рт. ст. больше атмосферного. Чему равен диаметр пузыря? Коэффициент поверхностного натяжения мыльного раствора принять равным 0,043 Н/м. (2,6 мм)

7.12. Во сколько раз плотность воздуха пузырьке, находящемся на глубине 5 м под водой, больше плотности воздуха при атмосферном давлении 760 мм рт. ст.? Радиус пузырька  $5 \cdot 10^{-4}$  мм. (4,4)

7.13. Определить силу, прижимающую друг к другу две стеклянные пластинки размером 10х10 см, расположенные параллельно друг другу, если расстояние между пластинками 0,022 мм и пространство между ними заполнено водой. Считать мениск вогнутым с диаметром, равным расстоянию между пластинками. (73 Н)

7.14. Глицерин поднялся в капиллярной трубке на высоту 20 мм. Определить коэффициент поверхностного натяжения глицерина, если диаметр канала трубки 1 мм. (0,062 Н/м)

7.15. В сосуд с ртутью опущен открытый капилляр, внутренний диаметр которого 3 мм. Разность уровней ртути в сосуде и в капилляре 3,7 мм. Чему равен радиус кривизны ртутного мениска в капилляре? (2 мм)

7.16. На какую высоту поднимается бензол в капилляре, внутренний диаметр которого 1 мм? Смачивание считать полным. (13,9 мм)

7.17. Каков должен быть внутренний диаметр капилляра, чтобы при полном смачивании вода в нем поднялась на 2 см? Задачу решить для случаев, когда капилляр находится: на Земле; на Луне. (1,5 мм; 8,8 мм)

7.18. Каким должен быть наибольший диаметр пор в фитиле керосинки, чтобы керосин поднимался от дна керосинки до горелки (высота 10 см)? Считать поры цилиндрическими трубками и смачивание полным. (0,15 мм)

7.19. Капилляр внутренним радиусом 2 мм опущен в жидкость. Найти коэффициент поверхностного натяжения жидкости, если известно, что масса жидкости, поднявшейся в капилляре, равна  $9 \cdot 10^{-6}$  кг. (0,07 Н/м)

7.20. Капиллярная трубка, внутренний радиус которой 0,16 мм, опущена вертикально в сосуде с водой. Каким должно быть давление воздуха над жидкостью в капилляре, чтобы уровень воды в капилляре и в широком сосуде был одинаков? Внешнее давление 760 мм рт. ст. Смачивание считать полным. (767 мм рт. ст.)

7.21. Капиллярная труба опущена вертикально в сосуд с водой.

Верхний конец трубки запаян. Для того чтобы уровень воды в трубке и в широком сосуде был одинаков, трубку пришлось погрузить в воду 1,5% ее длины. Чему равен внутренний радиус трубки? Внешнее давление равно 750 мм рт. ст. Смачивание считать полным. (0,1мм)

7.22. Внутренний диаметр барометрической трубки равен 0,75 см. Какую поправку надо ввести, измеряя атмосферное давление по высоте ртутного столба? Не смачивание считать полным. (2мм)

7.23. Диаметр канала стеклянной трубки чашечного ртутного барометра 5 мм. Какую поправку нужно вводить в отсчеты по этому барометру, чтобы получить верное значение атмосферного давления. (+3 мм рт. ст.)

7.24. В жидкость нижними концами опущены две вертикальные капиллярные трубки с диаметрами каналов 0,05 см и 0,1 см. Разность уровней жидкости в трубках 11,6 мм. Плотность жидкости 0,8 г/см<sup>3</sup>. Найти коэффициент поверхностного натяжения жидкости. (0,022 Н/м)

7.25. На дне сосуда с ртутью имеется отверстие. Каким может быть наибольший диаметр отверстия, чтобы ртуть из сосуда не выливалась при высоте столба ртути, равным 3 см? (0,5 мм)

7.26. В дне стеклянного сосуда площадью 30 см<sup>2</sup> имеется круглое отверстие диаметром 0,5 мм. В сосуд налить ртуть. Какая масса ртути останется в сосуде? (1,22 кг)

7.27. Насекомое водомерка бежит по поверхности воды. Найти массу водомерки, если известно, что под каждой из шести лапок насекомого образуется ямка, равная полусфере радиусом 0,1мм. (27,5 мг)

7.28. Пользуясь законом Дюлонга и Пти, найти молярную массу металла, из которого сделан шарик массой 0,025 кг, если известно, что для его нагревания от 10° С до 30° С потребовалось 117 Дж тепла. (0,0107 кг/моль)

7.29. Пользуясь законом Дюлонга и Пти, найти, во сколько раз удельная теплоемкость алюминия больше удельной теплоемкости платины. (7,2)

Таблица 1. Молярная масса некоторых веществ и смесей.

Элемент, вещество, смесь	$M, \text{кг}/\text{моль}$	Элемент, вещество, смесь	$M, \text{кг}/\text{моль}$
$H_2$	0,002	$NO$	0,030
$He$	0,004	$CO_2$	0,044
$N_2$	0,028	воздух	0,029
$O_2$	0,032		

Таблица 2. Постоянные Ван-дер-Ваальса для различных газов.

Газ	$a, \frac{H \cdot m^4}{\text{моль}^2}$	$b, \times 10^{-3} \frac{m^3}{\text{моль}}$
$H_2$	0,0245	0,0267
$He$	0,0034	0,0236
$N_2$	0,135	0,0386
$O_2$	0,136	0,0317
$CO_2$	0,361	0,0428

Таблица 3. Коэффициент поверхностного натяжения.

Вещество	$\sigma, \text{Н}/\text{м}$
вода	0,073
мыльный раствор	0,043
ртуть	0,472
спирт	0,022
глицерин	0,065

### Литература

1. Т. И. Трофимова, «Курс физики», – М: Академия, 2013 г.



## Содержание

1. МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА.....	3
2. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА ПО СКОРОСТЯМ МАКСВЕЛЛА. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ БОЛЬЦМАНА.....	14
3. ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА В ГАЗАХ .....	24
4. ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ И ТЕПЛОЁМКОСТЬ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА.....	39
5. ОСНОВЫ ТЕРМОДИНАМИКИ.....	46
6. РЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ .....	69
7. КОНДЕНСИРОВАННЫЕ СОСТОЯНИЯ .....	800