

Кинетическая теория изучает свойства веществ, рассматривая их состоящими из атомов, которые находятся в непрерывном хаотическом движении. В этой главе мы исследуем свойства газов с точки зрения кинетической теории, которая основана на законах классической механики. Однако применять законы Ньютона по отдельности к каждой из огромного числа молекул газа (больше 10^{25} в 1 м^3 при нормальных условиях) не способен даже современный компьютер. Вместо этого мы выберем статистический подход и определим средние значения некоторых величин. Эти средние значения соответствуют макроскопическим переменным. Разумеется, нам нужно потребовать, чтобы микроскопическое описание соответствовало макроскопическим свойствам газов; иначе наша теория будет стоить немногого.

Вычислим сначала давление газа через его молекулярные характеристики. Мы придем также к важному соотношению между средней кинетической энергией молекул газа и абсолютной температурой. Затем мы продолжим изучение других свойств газов с точки зрения кинетической теории.

18.1. Закон идеального газа и температура с микроскопической точки зрения

Сделаем следующие допущения относительно молекул газа. Эти допущения, хотя и соответствуют упрощенным представлениям о свойствах газа, достаточно хорошо описывают существенные особенности реальных газов, которые находятся при низком давлении и далеки от точки сжижения, или конденсации. При этих условиях поведение газов почти правильно описывается законом идеального газа, и, действительно, мы будем рассматривать такой газ как *идеальный*. В основе кинетической теории лежат следующие постулаты. 1) Имеется большое число молекул N с массой m каждая, движущихся в случайных направлениях с различными скоростями. Это предположение согласуется с нашим наблюдением того, что газ заполняет весь предоставленный ему объем сосуда; воздушная атмосфера вокруг Земли удерживается

вокруг нее только благодаря действию силы тяжести. 2) В среднем молекулы далеко отстоят друг от друга; это значит, что разделяющее их расстояние значительно превосходит диаметр каждой молекулы. 3) Предполагается, что молекулы подчиняются законам классической механики и вступают во взаимодействие друг с другом лишь при столкновениях. Хотя в промежутках между столкновениями молекул друг с другом и действуют силы притяжения, соответствующая этим силам потенциальная энергия мала по сравнению с кинетической энергией движения молекул; мы будем пренебрегать ею. 4) Столкновения молекул друг с другом или со стенкой сосуда являются абсолютно упругими, подобно столкновениям абсолютно упругих бильярдных шаров (см. гл. 8). Мы считаем, что столкновения происходят за очень короткие промежутки времени по сравнению с временем между столкновениями, так что потенциальной энергией столкновений можно пренебречь по сравнению с кинетической энергией движения частиц между столкновениями.

Можно сразу понять, каким образом это кинетическое рассмотрение газа позволяет объяснить закон Бойля: давление газа на стенку сосуда обусловлено тем, что эта стенка подвергается постоянной бомбардировке молекулами; если объем уменьшается, например, вдвое, то молекулы оказываются на более близких расстояниях друг от друга и число ударов молекул о стенку данной площади в секунду увеличится в нашем примере в два раза. Следовательно, можно ожидать, что давление увеличится в два раза, а это и есть закон Бойля.

Вычислим теперь давление газа на основе кинетической теории. Для этого представим себе, что молекулы содержатся в прямоугольном сосуде, грани которого имеют площадь A , а длина его ребер равна l , как показано на рис. 18.1. Согласно нашей модели, давление газа на стенки сосуда обусловлено столкновениями молекул с ними. Рассмотрим стенку площадью A с левой стороны сосуда и выясним, что происходит, когда одна молекула ударяется о нее как показано на рис. 18.2. Эта молекула действует на

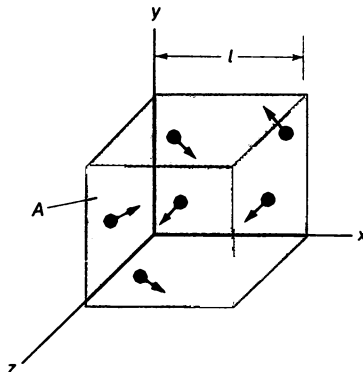


Рис. 18.1. Движение молекул газа в кубическом сосуде.

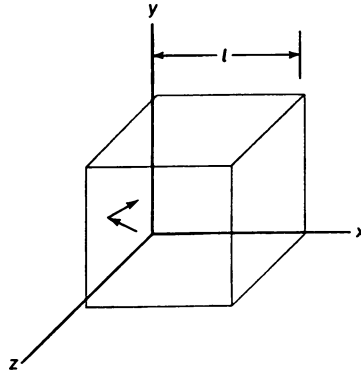


Рис. 18.2. Стрелки показывают импульс молекулы в тот момент, когда она отскакивает от стенки сосуда.

стенку, а та в свою очередь действует на молекулу с равной по величине и противоположной по направлению силой. Величина этой силы, согласно второму закону Ньютона, равна скорости изменения импульса молекулы, т. е. $F = dp/dt$. В силу предположения о том, что столкновение является абсолютно упругим, изменяется лишь x -составляющая импульса молекулы от $-mv_x$ (молекула движется в отрицательном направлении оси x) до $+mv_x$. Таким образом, изменение импульса $\Delta(mv)$, которое равно разности конечного и начального импульсов, для одного столкновения запишется в виде

$$\Delta(mv) = mv_x - (-mv_x) = 2mv_x.$$

Эта молекула будет много раз сталкиваться со стенкой, причем столкновения будут происходить через промежутки времени Δt — время, которое требуется молекуле для того, чтобы пересечь сосуд и вернуться назад, т. е. пройти расстояние $2l$. Таким образом, $2l = v_x \Delta t$, или $\Delta t = 2l/v_x$. Промежуток времени Δt между столкновениями очень мал, поэтому за одну секунду совершается множество столкновений. При этом средняя сила (усредненная по многим столкновениям) будет равна силе, действующей при одном столкновении, деленной на время, прошедшее между столкновениями (второй закон Ньютона):

$$\begin{aligned} F &= \frac{\Delta(mv)}{\Delta t} = \\ &= \frac{2mv_x}{2l/v_x} = \frac{mv_x^2}{l} \quad [\text{на одну молекулу}]. \end{aligned}$$

Во время движения по сосуду туда и обратно молекула может сталкиваться с верхними и боковыми его стенками, однако x -составляющая ее импульса при этом останется без изменения и, следовательно, полученный нами результат останется прежним. Кроме того, молекула может также столкнуться с другими молекулами, что может изменить составляющую ее скорости v_x ; однако любое уменьшение (или приращение) импульса передается другой молекуле, и, поскольку в конце концов мы будем

суммировать по всем молекулам, этот эффект будет учтен; полученный выше результат не изменится.

Конечно, реальная сила, действующая со стороны одной молекулы, имеет скачкообразный характер, но, поскольку в единицу времени о стенку ударяется огромное число молекул, сила является в среднем почти постоянной. Для того чтобы вычислить силу, действующую со стороны *всех* молекул в сосуде, необходимо просуммировать вклады от каждой из них. Таким образом, средняя результирующая сила, действующая со стороны молекул на стенку, запишется в виде

$$F = \frac{m}{l}(v_{x1}^2 + v_{x2}^2 + \dots + v_{xN}^2),$$

где v_{x1} — это скорость v_x частицы с номером 1 (и т. д.), а суммирование проводится по общему числу N молекул. Запишем теперь среднее значение квадрата x -составляющей скорости:

$$\overline{v_x^2} = \frac{v_{x1}^2 + v_{x2}^2 + \dots + v_{xN}^2}{N}. \quad (18.1)$$

Таким образом, среднюю силу можно записать как

$$F = (m/l)N\overline{v_x^2}.$$

Известно, что квадрат любого вектора равен сумме квадратов его составляющих (теорема Пифагора). Поэтому для любой скорости v имеем $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$. Взяв средние значения, получим

$$\overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2}.$$

Поскольку мы предполагаем, что скорости молекул рассматриваемого газа распределены хаотически, не имеется какого-либо привилегированного направления движения. Следовательно,

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2},$$

и поэтому

$$\overline{v^2} = 3\overline{v_x^2}.$$

Подставим это выражение в формулу для средней силы F :

$$F = \frac{m}{l}N\frac{\overline{v^2}}{3}.$$

Тогда давление на стенку запишется в виде

$$P = \frac{F}{A} = \frac{1}{3} \frac{Nm\overline{v^2}}{Al}$$

или

$$P = \frac{1}{3} \frac{Nm \overline{v^2}}{V}, \quad (18.2)$$

где $V = Al$ – объем сосуда. Это и есть искомое выражение для давления газа, записанное через свойства отдельных молекул.

Выражение (18.2) можно записать в более наглядном виде, умножив обе его части на V и несколько преобразовав правую часть:

$$PV = \frac{2}{3} N \left(\frac{1}{2} m \overline{v^2} \right). \quad (18.3)$$

Величина $(1/2) m \overline{v^2}$ представляет собой среднюю кинетическую энергию молекул газа. Сравнивая формулу (18.3) с законом идеального газа (17.4), мы видим, что они согласуются между собой, если

$$\frac{2}{3} \left(\frac{1}{2} m \overline{v^2} \right) = kT,$$

или

$$\frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} kT; \quad (18.4)$$

здесь k – постоянная Больцмана (см. гл. 17), причем $k \approx 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К. Из соотношения (18.4) следует, что *средняя кинетическая энергия движения молекул газа прямо пропорциональна абсолютной температуре*. Согласно кинетической теории, чем выше температура, тем больше средняя скорость движения молекул. Это соотношение является одним из триумфальных достижений кинетической теории.

Пример 18.1. Какова средняя кинетическая энергия поступательного движения молекул газа при температуре 37°C ?

Решение. Воспользуемся соотношением (18.4) и заменим 37°C на 310 K . Тогда средняя кинетическая энергия ($KЭ$) будет

равна

$$\begin{aligned} \overline{KЭ} &= \frac{3}{2} kT = \\ &= \frac{3}{2} (1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}) (310 \text{ K}) = \\ &= 6,42 \cdot 10^{-21} \text{ Дж}. \end{aligned}$$

Соотношение (18.4) указывает на то, что по мере приближения температуры к абсолютному нулю кинетическая энергия молекул также стремится к нулю. Однако современная квантовая теория утверждает, что это не совсем так. В действительности при приближении к абсолютному нулю кинетическая энергия стремится к очень небольшому, отличному от нуля минимальному значению. Несмотря на то что все реальные газы становятся

жидкими или твердыми при температуре выше 0 К, молекулярное движение не прекращается даже при температуре абсолютного нуля.

Формулу (18.4) можно использовать для вычисления средней скорости движения молекул. Заметим, что в выражениях (18.1)–(18.4) усредняются *квадраты* скоростей. Квадратный корень из \bar{v}^2 называется среднеквадратичной скоростью $v_{\text{ср.кв}}$ (поскольку мы извлекаем квадратный корень из *среднего* квадрата скорости):

$$v_{\text{ср.кв}} = \sqrt{\bar{v}^2} = \sqrt{3kT/m}. \quad (18.5)$$

Поскольку скорость \bar{v} получается усреднением абсолютных величин самих скоростей, она, как правило, не равна $v_{\text{ср.кв}}$. Различие между средней скоростью и среднеквадратичной скоростью можно понять на следующем примере.

Пример 18.2. Восемь частиц имеют следующие скорости (м/с): 1,0; 6,0; 4,0; 2,0; 6,0; 3,0; 2,0 и 5,0. Вычислим а) среднюю скорость и б) среднеквадратичную скорость.

Решение. а) Средняя скорость вычисляется следующим образом:

$$\bar{v} = \frac{1,0 + 6,0 + 4,0 + 2,0 + 6,0 + 3,0 + 2,0 + 5,0}{8} = 3,6 \text{ м/с.}$$

б) Среднеквадратичная скорость равна

$$v_{\text{ср.кв}} = \sqrt{\frac{1,0^2 + 6,0^2 + 4,0^2 + 2,0^2 + 6,0^2 + 3,0^2 + 2,0^2 + 5,0^2}{8}} = 4,1 \text{ м/с.}$$

В этом примере мы видим, что \bar{v} и $v_{\text{ср.кв}}$ не обязательно равны друг другу. Действительно, для идеального газа они различаются приблизительно на 8%. В следующем разделе мы покажем, каким образом вычисляется \bar{v} для идеального газа; для вычисления $v_{\text{ср.кв}}$ мы уже имеем формулу (18.5).

Пример 18.3. Какова среднеквадратичная скорость молекул воздуха при комнатной температуре (20 °С)?

Решение. При расчетах формулу (18.5) нужно применять отдельно к основным составляющим воздуха (кислороду и азоту), поскольку они имеют разные массы. Используя значение массы атома водорода из примера 17.8, получаем следующие значения массы одной молекулы O_2 (молекулярная масса = 32 а. е. м.) и N_2 (молекулярная масса = 28 а. е. м.):

$$m(\text{O}_2) = (32)(1,67 \cdot 10^{-27} \text{ кг}) = 5,3 \cdot 10^{-26} \text{ кг,}$$

$$m(\text{N}_2) = (28)(1,67 \cdot 10^{-27} \text{ кг}) = 4,7 \cdot 10^{-26} \text{ кг.}$$

Таким образом, для кислорода находим

$$v_{\text{ср.кв}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{(3)(1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К})(293 \text{ К})}{5,3 \cdot 10^{-26} \text{ кг}}} = 480 \text{ м/с.}$$

Среднеквадратичная скорость молекул азота равна 510 м/с. (Это больше чем 1500 км/ч.)

18.2. Распределение молекул по скоростям

Считается, что молекулы газа совершают хаотическое движение; иными словами, у одних молекул скорости по сравнению со средней скоростью меньше, а у других больше. В 1859 г. Джеймс Клерк Максвелл (1831–1879) получил формулу для наиболее вероятного распределения скоростей газа, состоящего из N молекул. Мы не будем приводить здесь соответствующее доказательство, а запишем лишь результат:

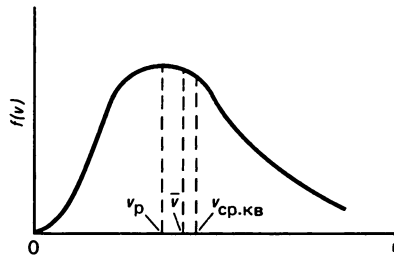
$$f(v) = 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 \exp \left(-\frac{1}{2} \frac{mv^2}{kT} \right). \quad (18.6)$$

Функция $f(v)$ называется **функцией распределения скоростей Максвелла**. Ее график приведен на рис. 18.3. Величина $f(v) dv$ представляет собой число молекул, скорости которых лежат в интервале от v до $v + dv$. В этой формуле m — это масса отдельной молекулы, T — абсолютная температура, а k — постоянная Больцмана. Поскольку N является общим числом молекул газа, суммирование по всем молекулам должно дать N ; таким образом, мы имеем

$$\int_0^{\infty} f(v) dv = N.$$

(В качестве доказательства этого мы предлагаем решить задачу 17 в конце настоящей главы.)

Рис. 18.3. Распределение скоростей молекул в идеальном газе. Обратите внимание на то, что \bar{v} и $v_{\text{ср.кв}}$ не находятся на вершине кривой (скорость, соответствующая вершине кривой, называется наиболее вероятной скоростью v_p). Это происходит потому, что кривая смещена вправо, т. е. она несимметрична.



Пример 18.4. Получите формулы а) для средней скорости \bar{v} и б) для наиболее вероятной скорости v_p молекул идеального газа при температуре T .

Решение. а) Среднее значение любой величины находят, умножая каждое возможное значение этой величины (например, скорости) на число молекул, обладающих этим значением данной величины, а затем полученные числа суммируют и делят на N (общее число молекул). Поскольку распределение скоростей (18.6)

является непрерывным, вместо суммы мы имеем интеграл:

$$\begin{aligned} \bar{v} &= \frac{\int_0^{\infty} v f(v) dv}{N} = \\ &= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} v^3 \exp \left(-\frac{1}{2} \frac{mv^2}{kT} \right) dv. \end{aligned}$$

Определенный интеграл здесь можно вычислить по таблицам интегралов или

проинтегрировать его по частям¹⁾. Таким образом, получаем

$$\begin{aligned}\bar{v} &= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \left(\frac{2k^2 T^2}{m^2}\right) = \\ &= \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \approx 1,60 \sqrt{\frac{kT}{m}}.\end{aligned}$$

б) Наиболее вероятная скорость — это такая скорость, которую имеет большая часть молекул, т. е. при этой скорости $f(v)$ достигает максимума. Поскольку в точке максимума $df(v)/dv = 0$, мы имеем

$$\begin{aligned}\frac{df(v)}{dv} &= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \left[2v \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) - \right. \\ &\quad \left. - \frac{2mv^3}{2kT} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) \right] = 0,\end{aligned}$$

где $v = v_p$. Отсюда для v_p получаем

$$v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \approx 1,41 \sqrt{\frac{kT}{m}}.$$

(Другим решением является также $v = 0$, но это соответствует минимуму, а не максимуму функции распределения.) Таким образом, мы получили следующие выражения:

$$v_p = \sqrt{2\frac{kT}{m}} \approx 1,41 \sqrt{\frac{kT}{m}},$$

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \approx 1,60 \sqrt{\frac{kT}{m}},$$

$$v_{\text{ср.кв}} = \sqrt{3\frac{kT}{m}} \approx 1,73 \sqrt{\frac{kT}{m}}.$$

Все эти значения указаны на рис. 18.3.

Из (18.6) и рис. 18.3 видно, что скорости молекул газа изменяются от нуля до значений, во много раз превосходящих среднюю скорость; однако, как видно из рисунка, у большинства молекул скорости незначительно отличаются от средней скорости. Молекул, скорости которых больше $v_{\text{ср.кв}}$ в четыре раза, менее 1%.

Эксперименты по определению функции распределения по скоростям в реальных газах были впервые выполнены в 1920 г. Они с высокой точностью подтвердили распределение Максвелла (для газов при не слишком высоком давлении), а также наличие прямой пропорциональности между средней кинетической энергией молекул и абсолютной температурой [соотношение (18.4)].

Распределение Максвелла для данного газа зависит только от абсолютной температуры. На рис. 18.4 приведены распределения скоростей для двух различных температур. Поскольку с повышением температуры величина $v_{\text{ср.кв}}$ увеличивается, при более высоких температурах вся кривая распределения смещается вправо.

Рис. 18.4 является иллюстрацией того, каким образом кинетическую теорию можно использовать для

¹⁾ При интегрировании по частям получаем

$$\int_0^{\infty} f dg = fg \Big|_0^{\infty} - \int_0^{\infty} g df.$$

Мы положили $f = v^2$ и $dg = ve^{-av^2}$, где $a = m/2kT$. Таким образом,

$$\begin{aligned}\int_0^{\infty} v^3 e^{-av^2} dv &= (2v) \left(-\frac{1}{2a} e^{-av^2}\right) \Big|_0^{\infty} - \int_0^{\infty} (2v) \left(-\frac{1}{2a} e^{-av^2}\right) dv = \\ &= 0 - \frac{1}{2a^2} e^{-av^2} \Big|_0^{\infty} = \frac{1}{2a^2}.\end{aligned}$$

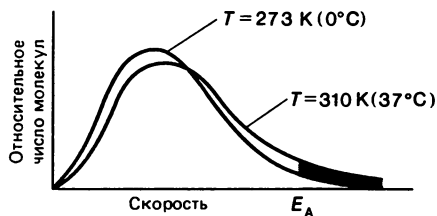


Рис. 18.4. Распределение скоростей молекул для двух различных температур.

объяснения увеличения скоростей многих химических реакций (включая реакции в живых клетках) с ростом температуры. Большинство химических реакций происходит в жидких растворах, а молекулы жидкости имеют распределение скоростей, близкое к распределению Максвелла. Две молекулы могут вступать в химическую реакцию лишь в том случае, если их кинетические энергии достаточно велики и при столкновении они на какую-то часть проникают друг в друга. Требуемая для этого минимальная энергия называется *энергией активации* E_A ; она имеет специфическое значение для каждой химической реакции. На рис. 18.4 указана скорость молекулы, соответствующая кинетической энергии E_A , для некоторой конкретной реакции. Количество молекул, энергии которых больше этого значения, численно равно площади под кривой справа от E_A . Соответствующие площади для двух различных температур окрашены на рисунке в разные тона. Очевидно, что число молекул с кинетическими энергиями больше E_A значительно возрастает даже при небольшом повышении температуры. Скорость химической реакции прямо пропорциональна числу молекул, у которых энергии больше E_A , и поэтому ясно, почему при повышении температуры скорости реакций быстро увеличиваются.

18.3. Испарение, давление пара и кипение

Если стакан воды оставить на столе на ночь, то к утру уровень воды в нем понизится. Мы говорим, что вода испарилась, подразумевая при этом, что некоторое количество воды превратилось в пар или перешло в газообразную фазу.

Процесс *испарения* можно объяснить в рамках кинетической теории. Молекулы жидкости движутся с различными скоростями, которые приблизительно подчиняются распределению Максвелла. Между этими молекулами имеются значительные силы притяжения, которые и удерживают их вместе в жидком состоянии. Благодаря своим скоростям молекулы, находящиеся в верхних слоях жидкости, на некоторое время могут покинуть жидкость. Но точно так же, как брошенный в воздух камень возвращается на землю, силы притяжения других молекул могут

вернуть «сбежавшую» молекулу назад на поверхность жидкости (при условии, разумеется, что ее скорость не слишком велика). Если молекула имеет достаточно высокую скорость, то она окончательно оторвется от жидкости, подобно улетающей с Земли ракете, и станет частью газовой фазы. Только те молекулы, кинетическая энергия которых больше некоторого определенного значения, могут перейти в газообразное состояние. Мы уже видели, что, согласно кинетической теории, число молекул с кинетической энергией, большей некоторого конкретного значения (такого, как E_A на рис. 18.4), увеличивается при повышении температуры. Это согласуется с хорошо известным наблюдением того, что при более высоких температурах скорость испарения больше.

Поскольку самые быстрые молекулы улетают с поверхности жидкости, средняя скорость оставшихся молекул уменьшается. А если средняя скорость уменьшается, то и абсолютная температура понижается. Таким образом, испарение представляет собой процесс охлаждения. Вы, несомненно, замечали это, когда после прекращения теплого ливня ощущали холод при испарении воды с вашего тела или если, например, при работе в жаркий день вы вспотели, то даже слабый ветерок кажется вам прохладным.

Воздух обычно содержит водяные пары (воду в газообразном состоянии), причем они попадают в воздух главным образом за счет испарения. Для того чтобы изучить этот процесс несколько более детально, рассмотрим закрытый сосуд, частично заполненный водой (это может быть также и любая другая жидкость), из которого удален воздух (рис. 18.5). Наиболее быстрые молекулы испаряются в пространство над жидкостью. Поскольку они движутся вблизи поверхности жидкости, некоторые из них будут сталкиваться с ней и возвращаться в жидкое состояние; этот процесс называется *конденсацией*. Число молекул пара возрастает до тех пор, пока не будут достигнуты такие условия, когда число возвращающихся в жидкость молекул равно числу молекул, покидающих жидкость за тот же промежуток времени. При этом мы имеем состояние равновесия и про пространство над жидкостью говорят, что оно *насыщено*. Давление пара, если он насыщен, называется *давлением насыщенного пара* (или иногда просто давлением пара).

Давление насыщенного пара не зависит от объема сосуда. Если бы мы уменьшили объем пространства над жидкостью, то плотность молекул в газообразном состоянии возрастала бы. При этом в единицу времени с поверхностью воды сталкивалось бы больше молекул. Образовался бы результирующий поток молекул, возвращающихся обратно в жидкую фазу, и этот поток существовал бы до тех пор, пока не было бы вновь

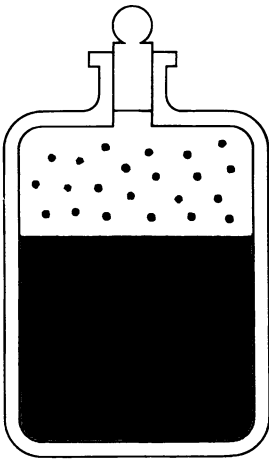


Рис. 18.5. В закрытом сосуде над жидкостью появляется пар.

Таблица 18.1. Давление насыщенного водяного пара

Температура, °C	Давление,	
	мм рт. ст.	Па
-50	0,030	4,0
-10	1,95	$2,60 \cdot 10^2$
0	4,58	$6,11 \cdot 10^2$
5	6,54	$8,72 \cdot 10^2$
10	9,21	$1,23 \cdot 10^3$
15	12,8	$1,71 \cdot 10^3$
20	17,5	$2,33 \cdot 10^3$
25	23,8	$3,17 \cdot 10^3$
30	31,8	$4,24 \cdot 10^3$
40	55,3	$7,37 \cdot 10^3$
50	92,5	$1,23 \cdot 10^4$
60	149	$1,99 \cdot 10^4$
70	234	$3,12 \cdot 10^4$
80	355	$4,73 \cdot 10^4$
90	526	$7,01 \cdot 10^4$
100	760	$1,01 \cdot 10^5$
120	1489	$1,99 \cdot 10^5$
150	3570	$4,76 \cdot 10^5$

достигнуто равновесие, которое возникнет при том же давлении насыщенного пара.

Давление насыщенного пара любого вещества зависит от температуры. При более высоких температурах больше молекул имеют кинетическую энергию, достаточную для перехода с поверхности жидкости в газообразное состояние. Следовательно, состояние равновесия будет достигнуто при более высоком давлении. В табл. 18.1 мы привели значения давления насыщенного пара воды при различных температурах. Заметим, что даже твердые тела (например, лед) имеют определенное давление насыщенного пара.

В повседневной жизни испарение жидкости происходит не в вакуум, а в воздух над ней. Это существенно не изменит приведенных выше рассуждений относительно рис. 18.5. Состояние равновесия по-прежнему будет достигаться в момент, когда достаточное число молекул окажется в газообразном состоянии и число возвращающихся в жидкость молекул станет равно числу молекул, покидающих ее. Это число не зависит от присутствия воздуха, хотя столкновения с его молекулами могут удлинить время, необходимое для достижения состояния равновесия. Таким образом, равновесие будет при том же значении давления насыщенного пара, что и в отсутствие воздуха.

Разумеется, если сосуд достаточно велик или не закрыт, то, прежде чем будет достигнуто насыщение, может испариться вся жидкость. Если сосуд не изолирован (как, скажем, комната в вашем доме), то маловероятно, что воздух насытится парами воды (за исключением, конечно, той ситуации, когда на улице идет дождь).

Давление насыщенного пара жидкости растет с повышением температуры. Когда температура достигает той точки, в которой давление насыщенного пара становится равно внешнему давлению, начинается процесс кипения. Рассмотрим этот процесс подробнее. При достижении точки кипения в жидкости начинают образовываться маленькие пузырьки, которые указывают на превращение вещества из жидкого состояния в газообразное. Однако, если давление пара внутри пузырьков меньше, чем внешнее давление, пузырьки мгновенно разрушаются. С ростом температуры давление насыщенного пара внутри пузырька постепенно становится равным внешнему давлению воздуха или превышает его. Пузырек при этом не будет исчезать, а, напротив, станет увеличиваться в размерах и подниматься к поверхности жидкости. Это — начало кипения. Жидкость кипит в том случае, когда давление ее насыщенного пара равно внешнему давлению. Кипение воды, находящейся под давлением 1 атм (760 мм рт. ст.), происходит при температуре 100 °C, что можно видеть из табл. 18.1.

Очевидно, что температура кипения воды зависит от

внешнего давления. На больших высотах вода кипит при значительно более низких температурах, чем на уровне моря, поскольку давление воздуха там ниже. Например, на вершине горы Эверест (8850 м) давление воздуха приблизительно равно трети давления на уровне моря, и из табл. 18.1 видно, что вода там будет кипеть при температуре около 70 °С. На больших высотах приготовление пищи с помощью кипячения занимает больше времени, поскольку температура кипения там ниже. Сковородки, напротив, сокращают время приготовления пищи, так как повышают давление до 2 атм.

18.4. Влажность

Когда мы говорим о погоде, что она сухая или влажная, мы имеем в виду содержание паров в воздухе. Чтобы определить это количественно, мы используем понятие парциального давления. Парциальное давление воды в воздухе может меняться от нулевого значения до максимального, равного давлению насыщенного пара воды при данной температуре. Так, при температуре 20 °С парциальное давление не может быть выше 17,5 мм рт. ст. (см. табл. 18.1). *Относительная влажность* определяется как отношение парциального давления паров воды к давлению насыщенного водяного пара при данной температуре. Обычно она выражается в процентах:

$$\begin{aligned} \text{Относительная влажность} &= \\ &= \frac{\text{Парциальное давление } \text{H}_2\text{O}}{\text{Давление насыщенного пара } \text{H}_2\text{O}} \cdot 100\%. \end{aligned}$$

Таким образом, когда влажность близка к 100%, в воздухе находится почти весь водяной пар, который может в нем быть.

Пример 18.5. Пусть в жаркий летний день температура воздуха равна 30 °С, а парциальное давление водяного пара в воздухе равно 21,0 мм рт. ст. Какова относительная влажность?

давление насыщенного водяного пара при температуре 30 °С равно 31,8 мм рт. ст. Следовательно, относительная влажность равна

$$\frac{21,0 \text{ мм рт. ст.}}{31,8 \text{ мм рт. ст.}} \cdot 100\% = 66\%.$$

Решение. Из табл. 18.1 видно, что

Люди весьма восприимчивы к влажности. Относительная влажность 40–50% обычно считается оптимальной и для здоровья, и для комфорта. При высокой влажности, особенно в жаркий день, испарение влаги с поверхности кожи уменьшается, а это испарение является одним из важнейших биологических механизмов регулирования температуры тела. Очень низкая влажность, напротив, высушивает кожу и слизистые оболочки.

Необходимо поддерживать соответствующую влажность, чтобы предотвратить разрушение живописных по-

лотен, магнитофонных записей и множества других чувствительных к влажности предметов. Таким образом, при конструировании систем обогрева или кондиционирования воздуха для жилых помещений нужно учитывать не только нагревание или охлаждение, но также и поддержание относительной влажности на необходимом уровне.

Считается, что воздух насыщен водяными парами, когда парциальное давление воды в воздухе равно давлению насыщенного пара при этой температуре. Если парциальное давление воды превосходит давление насыщенного пара, то говорят, что воздух *перенасыщен*. Такая ситуация может возникнуть при внезапном понижении температуры. Например, предположим, что температура равна 30°C , а парциальное давление воды равно 21 мм рт. ст., что дает влажность 66%, как мы видели выше. Теперь допустим, что температура упала, например, до 20°C , что может случиться ночью. Из табл. 18.1 видно, что при 20°C давление насыщенного пара воды равно 17,5 мм рт. ст. Следовательно, относительная влажность станет больше чем 100%, и перенасыщенный воздух уже не сможет содержать такое количество воды. Избыток воды сконденсируется и выпадет в виде росы; этот процесс лежит также в основе образования тумана, облаков и дождя.

Когда воздух, содержащий данное количество воды, охлаждается, температура достигает точки, в которой парциальное давление воды становится равным давлению насыщенного пара. Эта точка называется *точкой росы*. Измерение точки росы является наиболее точным способом определения относительной влажности. В одном из методов используется полированная металлическая поверхность, находящаяся в контакте с воздухом, который постепенно охлаждается. Температура воздуха, при которой на металлической поверхности начинает появляться влага, и есть точка росы; при этом парциальное давление воды можно получить из таблиц для давления насыщенного пара. Если, например, температура воздуха равна 20°C , а точка росы равна 5°C , то парциальное давление воды (табл. 18.1) в исходном воздухе равно 6,54 мм рт. ст., в то время как давление насыщенного пара равно 17,5 мм рт. ст.; следовательно, относительная влажность равна $6,54/17,5 = 37\%$.

Более удобным, но менее точным методом измерения относительной влажности воздуха является так называемый метод сухого и влажного шариков, в котором используются два термометра. Шарик одного из термометров снабжен специальным матерчатым покрытием, которое поддерживается во влажном состоянии. Прибор обычно подвешивают в воздухе; чем ниже влажность, тем больше испарение с поверхности влажного термометра, а это приводит к тому, что показываемая им температура понижается. Сравнение показаний влажного и сухого

(обычного) термометров можно соотнести со специальными таблицами, что позволит получить значение относительной влажности.

18.5. Реальные газы и фазовые переходы; критическая точка

Как было отмечено выше, закон идеального газа дает точное описание поведения газа до тех пор, пока давление его не слишком высоко, а температура далека от точки сжижения. Однако что же происходит с реальными газами, если оба этих условия не выполнены?

Чтобы ответить на этот вопрос, рассмотрим зависимость давления от объема для данного количества газа. На такой PV -диаграмме (рис. 18.6) каждая точка представляет собой состояние равновесия данного вещества. Различные кривые показывают, каким образом давление меняется при изменении объема (температура постоянная) для нескольких различных значений температур. Штриховая кривая представляет поведение газа, описываемое законом идеального газа. Это значит, что $PV = \text{const}$. Сплошная кривая A описывает поведение реального газа при той же температуре. Заметим, что при высоком давлении объем реального газа меньше, чем объем, соответствующий закону идеального газа. При низких температурах (кривые B и C на рис. 18.6) поведение реального газа еще сильнее отклоняется от поведения идеального газа (например, B'). Это отклонение увеличивается по мере приближения газа к жидкому состоянию.

Чтобы объяснить такое поведение, вспомним, что при высоких давлениях молекулы должны находиться ближе друг к другу. Этот эффект будет особенно значительным при низких температурах, когда потенциальная энергия сил притяжения между молекулами, которой мы до сих пор пренебрегали, уже не будет пренебрежимо мала по сравнению с уменьшившейся при низких температурах кинетической энергией молекул. Эти силы стремятся удер-

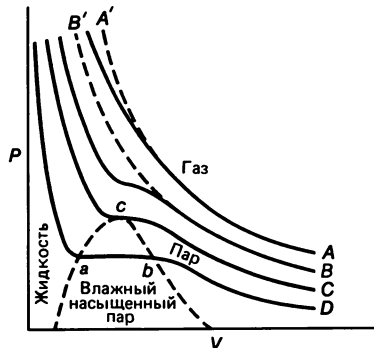


Рис. 18.6. PV -диаграмма для реального вещества.

живать молекулы ближе друг к другу, так что при данном давлении объем газа будет меньше, чем тот, который следовало бы ожидать на основании закона идеального газа. (Подробнее об этом см. в разд. 18.6.) При еще более низких температурах эти силы вызовут переход газа в жидкое состояние и молекулы станут *очень* близки друг к другу.

Действительно, кривая *D* представляет ситуацию, когда переход в жидкое состояние уже произошел. При низких давлениях (правая часть кривой *D* на рис. 18.6) вещество находится в газообразном состоянии и занимает большой объем. По мере роста давления объем сокращается до тех пор, пока не будет достигнута точка *b*. После достижения точки *b* объем будет уменьшаться без изменения давления; вещество постепенно переходит из газообразного состояния в жидкое. В точке *a* все вещество перейдет в жидкое состояние. Дальнейшее повышение давления очень незначительно изменит объем – жидкости почти несжимаемы; поэтому кривая будет очень крутой, что и показано. Площадь, ограниченная штриховой линией и осью *x*, имеющая форму языка, представляет собой участок, где газообразное и жидкое состояния сосуществуют вместе в равновесии.

Кривая *C* на рис. 18.6 описывает поведение вещества при *критической температуре*; точка *c* (единственная точка, где кривая горизонтальна) называется **критической точкой**. При температурах ниже критической температуры (и это есть ее определение) газ переходит в жидкое состояние, если давление достаточно большое. При температурах выше критической никакое давление не может заставить газ перейти в жидкое состояние; вместо этого с ростом давления газ становится все плотнее и плотнее и постепенно приобретает свойства, напоминающие свойства жидкости, однако жидкостью так и не становится. Критические температуры для различных газов приведены в табл. 18.2. В течение многих лет ученые

Таблица 18.2. Критические температура и давление

Вещество	Критическая температура,		Критическое давление, атм
	°C	К	
Вода	374	647	218
Углекис- лый газ	31	304	72,8
Кислород	-118	155	50
Азот	-147	126	33,5
Водород	-239,9	33,3	12,8
Гелий	-267,9	5,3	2,3

пытались получить жидкий кислород, однако им это не удавалось. Так было до тех пор, пока не было установ-

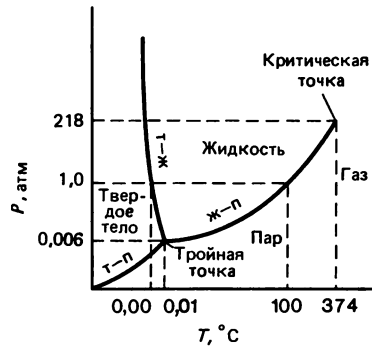


Рис. 18.7. Фазовая диаграмма для воды (обратите внимание на то, что шкалы не линейны).

лено, что поведение веществ связано с критической точкой, и пока не выяснилось, что жидкий кислород можно получить, только если предварительно охладить его до температуры ниже критической, т. е. ниже -118°C .

Часто проводят различие между терминами «газ» и «пар»: вещество, находящееся в газообразном состоянии при температуре ниже его критической, называется *паром*; если температура выше критической, то мы имеем *газ*; это показано на рис. 18.6.

Поведение вещества может быть описано не только с помощью PV -диаграммы, но также и на PT -диаграмме. Последняя часто называется *фазовой диаграммой* и особенно удобна для сравнения различных состояний вещества. На рис. 18.7 приведена фазовая диаграмма для воды. Кривая, отмеченная буквами ж-п, представляет точки, в которых жидкое и газообразное состояния (пар) находятся в равновесии; таким образом, это кривая зависимости точек кипения от давления. Заметим, что кривая правильно показывает температуру точки кипения 100°C при давлении 1 атм и понижение этой температуры с падением давления. Кривая т-ж показывает точки, в которых твердое и жидкое состояния сосуществуют в равновесии, и, таким образом, описывает зависимость точки замерзания от давления. При давлении 1 атм точка замерзания воды имеет место, разумеется, при 0°C , что и показано. Из рис. 18.7 заметим также, что при давлении 1 атм вещество находится в жидком состоянии, если температура его лежит в интервале от 0 до 100°C . Однако это вещество будет находиться в твердом или парообразном состоянии, если температура ниже 0°C или выше 100°C . Кривая т-п представляет собой зависимость температуры точек сублимации от давления. *Сублимация* — это такой процесс, при котором при низких давлениях (для воды при давлениях ниже 0,0060 атм) твердое вещество переходит непосредственно в парообразное состояние, минуя жидкую фазу. Например, углекислый газ, который в твердом виде называется сухим льдом, сублимирует даже при атмосферном давлении.

Пересечением этих трех кривых является **тройная**

точка. Тройная точка соответствует строго определенным значениям температуры и давления (табл. 18.3), и только

Таблица 18.3. Тройные точки различных веществ

Вещество	Температура, К	Давление	
		Па	атм
Вода	273,16 (0,01 °C)	$6,10 \cdot 10^2$	$6,03 \cdot 10^{-3}$
Углекислый газ	216,6	$5,16 \cdot 10^5$	5,10
Аммиак	195,40	$6,06 \cdot 10^3$	$6,00 \cdot 10^{-2}$
Азот	63,2	$1,25 \cdot 10^4$	$1,24 \cdot 10^{-1}$
Кислород	54,4	$1,52 \cdot 10^2$	$1,50 \cdot 10^{-3}$
Водород	13,8	$7,03 \cdot 10^3$	$6,95 \cdot 10^{-2}$

в этой точке все три фазы могут существовать вместе в состоянии равновесия. Благодаря тому что тройной точке отвечают единственные значения температуры и давления, ее можно точно воспроизвести, и она нередко используется в качестве опорной точки (см., например, разд. 17.11).

Поскольку на рис. 18.7 кривая ж-п представляет собой кривую точек кипения, она также описывает давление пара вещества при данной температуре (вспомним, что кипение происходит в том случае, когда внешнее давление равно давлению пара). Ниже тройной точки кривая т-п показывает давление пара как функцию температуры. Таким образом, на основании точно построенной фазовой диаграммы можно установить давление пара при любой температуре.

Заметим, что по мере движения влево тангенс угла наклона кривой т-ж для воды увеличивается. Это справедливо только для веществ, которые *расширяются* при замерзании; при более высоком давлении требуется более низкая температура, чтобы жидкость замерзла. Чаще всего при замерзании вещества сжимаются, и поэтому

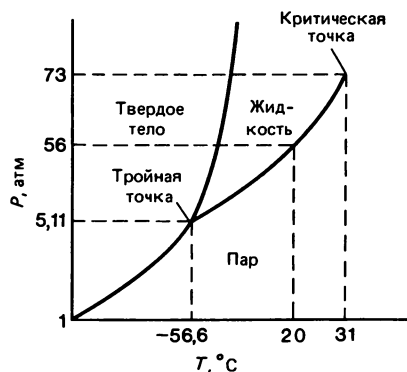


Рис. 18.8. Фазовая диаграмма для углекислого газа (двуокси углерода).

кривая т-ж наклонена вправо, как на рис. 18.8 для CO_2 .

Фазовые переходы, которые мы обсуждали здесь, представляют собой обычные переходы. Однако некоторые вещества в твердом состоянии могут существовать в нескольких формах. Переход от одной из этих форм к другой происходит при определенных значениях температуры и давления точно так же, как и обычные фазовые переходы. Например, при очень высоком давлении лед существует по крайней мере в восьми различных модификациях. Обычный гелий является уникальным веществом, поскольку он имеет две различные жидкие фазы, называемые гелий-I и гелий-II. Они существуют только при температурах в пределах нескольких кельвинов вблизи абсолютного нуля. Гелий-II обладает весьма необычными свойствами, обусловленными явлением *сверхтекучести*. Он имеет предельно низкую вязкость и проявляет странные свойства, например взбирается по стенкам высокого сосуда и перетекает через край. Некоторые вещества (например стекло, отдельные виды резины и сера) называются *аморфными твердыми телами*. У них нет кристаллической структуры, имеющейся у большинства твердых тел, а также определенной точки плавления. При нагревании они постепенно размягчаются и фазового перехода не происходит. Поэтому аморфные твердые тела нередко рассматривают как чрезвычайно вязкие жидкости, а не твердые тела.

*18.6. Уравнение Ван-дер-Ваальса

В предыдущем разделе мы видели, каким образом поведение реального газа отклоняется от поведения идеального газа, особенно при высоких плотностях (или когда газ находится вблизи точки перехода в жидкое состояние). Рассмотрим эти отклонения с микроскопической (молекулярной) точки зрения. Ян Д. Ван-дер-Ваальс (1837–1923) исследовал данную проблему и в 1873 г. получил более сложное уравнение состояния, которое описывает поведение реальных газов более точно. Его анализ основывался на кинетической теории, но учитывал следующие обстоятельства. Во-первых, то, что молекулы имеют конечные размеры (до сих пор мы пренебрегали реальным объемом самих молекул по сравнению с полным объемом сосуда; это предположение теряет силу, по мере того как плотность возрастает и молекулы сближаются друг с другом). Во-вторых, радиус действия межмолекулярных сил может превышать размер самих молекул (прежде мы предполагали, что межмолекулярные силы действуют только во время столкновений, когда молекулы контактируют друг с другом). Выполним теперь этот анализ и выведем уравнение Ван-дер-Ваальса.

Предположим, что молекулы газа представляют собой

шарики радиусом r . Если считать, что такие молекулы ведут себя подобно твердым сферам, то две молекулы будут сталкиваться и разлетаться друг от друга в том случае, когда расстояние между их центрами станет равным $2r$. Таким образом, реальный объем, в котором могут двигаться молекулы, несколько меньше, чем объем V сосуда, содержащего газ. Величина этого «недоступного объема» зависит от числа молекул и от их размеров (см. задачи в конце настоящей главы). Пусть b представляет собой «недоступный объем» в расчете на 1 моль газа. Тогда в законе идеального газа нужно заменить V на $V - nb$, где n — число молей газа, и мы получим

$$P(V - nb) = nRT.$$

Если разделить это выражение на n и считать, что величина $v = V/n$ является объемом, занятым одним молем газа (v называется *удельным объемом*; не путайте его со скоростью), то получим

$$P(v - b) = RT. \quad (18.7)$$

Это соотношение (иногда называемое *уравнением состояния Клаузиуса*) показывает, что при данной температуре давление $P = RT/(v - b)$ будет больше, чем в идеальном газе. Это легко объяснить, поскольку уменьшение объема означает, что число столкновений со стенками возрастает.

Ван-дер-Ваальс продолжил эти рассуждения и учел эффект действия сил притяжения между молекулами. Можно ожидать, что такие силы существуют, поскольку они должны быть ответственны за удержание вместе молекул жидкости или твердого тела при низких температурах. Эти силы по своей природе электрические, и, хотя они действуют даже тогда, когда молекулы не соприкасаются друг с другом, мы считаем, что радиус их действия невелик, т. е. силы действуют лишь между ближайшими соседями. Внутри газа силы притяжения действуют на данную молекулу во всех направлениях. Однако на молекулу, находящуюся на краю газа, действует результирующая сила, направленная внутрь. (Чтобы показать это, полезно обратиться также к рис. 12.13 и 12.14.) Молекулы, которые направляются к стенке сосуда, замедляются этой направленной внутрь результирующей силой и, таким образом, действуют на стенку с меньшей силой; следовательно, эти молекулы создают меньшее давление, чем в том случае, когда силы притяжения отсутствуют. Уменьшенное давление будет пропорционально числу молекул на единицу объема (N/V) в поверхностном слое газа, а также числу молекул на единицу объема в следующем слое, который и создает направленную внутрь силу¹⁾. Поэтому можно ожидать, что давле-

¹⁾ Это похоже на гравитационную силу, когда действующая на массу m_1 сила со стороны массы m_2 пропорциональна произведению этих масс [см. выражение (5.1)].

ние уменьшится на величину, пропорциональную $(N/V)^2$. Поскольку $N = nN_A$, где N_A — число Авогадро, можно записать $(N/V)^2 = (nN_A/V)^2 = N_A^2/v^2$; следовательно, давление уменьшится на величину, пропорциональную $1/v^2$. Если для определения давления используется выражение (18.7), то получаемое давление нужно уменьшить на величину a/v^2 , где a — коэффициент пропорциональности. Таким образом, мы имеем

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2},$$

или

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT. \quad (18.8)$$

Это и есть *уравнение Ван-дер-Ваальса*.

Постоянные a и b в уравнении Ван-дер-Ваальса для разных газов различны. Они определяются путем подгонки экспериментальных данных для конкретного газа к уравнению (18.8). Для углекислого газа (CO_2) наилучшие подгоночные значения равны: $a = 3,6 \cdot 10^{-3} \text{ Н} \cdot \text{м}^4/\text{моль}^2$ и $b = 4,2 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}$. На рис. 18.9 показана типичная PV -диаграмма, построенная с помощью уравнения (18.8) («газ Ван-дер-Ваальса»), при четырех различных температурах. При температурах T_1 , T_2 и T_3 (T_3 выбрана равной критической температуре) кривые очень хорошо согласуются с экспериментальными данными для большинства газов. Кривая, отмеченная символом T_4 (температура ниже критической), проходит через область жидкость — газ. Максимум (точка b) и минимум (точка d) этой кривой обычно не наблюдаются; вместо этого наблюдается, как правило, постоянное давление, показанное на рисунке горизонтальной штриховой линией. Однако в очень чистых веществах, которые являются перенасыщенными парами или переохлажденными жидкостями, наблюдались участки кривых соответственно ab и ed . (Участок bd в таких веществах был бы нестабильным и не наблюдался.)

Ни уравнение Ван-дер-Ваальса, ни многие другие урав-

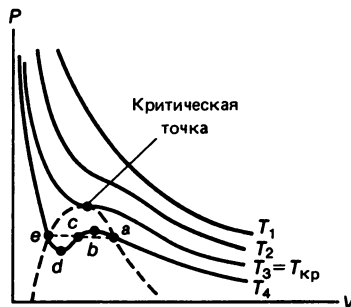


Рис. 18.9. PV -диаграмма для газа, подчиняющегося уравнению Ван-дер-Ваальса.

нения состояния, которые были предложены, не выполняются точно для всех газов при любых условиях. Тем не менее уравнение состояния (18.8) очень полезно, и, поскольку во многих случаях оно почти точно определяет поведение газа, его вывод позволяет глубже проникнуть в природу газов на микроскопическом уровне. Заметим, что при низких плотностях мы имеем $(a/v^2) \ll P$ и $b \ll v$ и в этом случае уравнение Ван-дер-Ваальса сводится к уравнению состояния идеального газа $Pv = RT$ или $PV = nRT$.

*18.7. Средняя длина свободного пробега

Если бы частицы газа представляли собой материальные точки, то они никогда не сталкивались бы друг с другом. Так, когда кто-то открывает флакон духов, вы почти мгновенно чувствуете запах духов по всей комнате (поскольку молекулы перемещаются на сотни метров в секунду). В действительности, чтобы вы почувствовали запах, потребуется некоторое время, и, согласно кинетической теории, эта задержка во времени должна быть обусловлена столкновениями молекул ненулевого (конечного) размера.

Если бы мы проследили за движением отдельной молекулы, то обнаружили бы, что она перемещается по зигзагообразной траектории, как показано на рис. 18.10. В промежутке между двумя столкновениями молекула двигалась бы по прямолинейному пути. (Это не совсем так, если учесть слабые межмолекулярные силы, которые действуют между столкновениями.) В этом случае важным параметром является *средняя длина свободного пробега*, которая определяется как среднее расстояние, проходимое молекулой между столкновениями. Можно ожидать, что, чем больше плотность газа и чем больше размеры молекул, тем короче средняя длина свободного пробега. Выясним теперь, почему так происходит, на примере идеального газа.

Предположим, что рассматриваемый нами идеальный газ состоит из молекул, каждая из которых является твердым шариком радиусом r . Столкновение между молекулами происходит всякий раз, когда центры двух

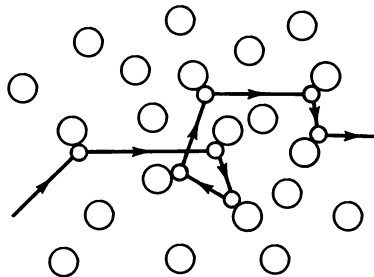


Рис. 18.10. Зигзагообразная траектория молекулы, сталкивающейся с другими молекулами.

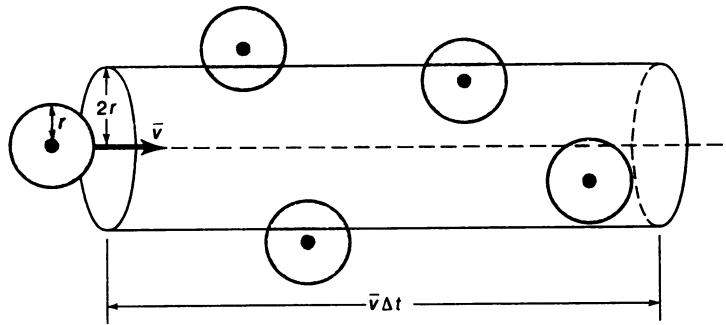


Рис. 18.11. Молекула, находящаяся слева, движется направо со скоростью \bar{v} . Она сталкивается с молекулами, центры которых расположены внутри цилиндра радиусом $2r$.

молекул окажутся на расстоянии $2r$ друг от друга. Проследим за молекулой, когда она движется по прямолинейному пути. На рис. 18.11 штриховая прямая представляет собой путь, по которому следовала бы одна из молекул, если бы она не испытывала столкновений. На рисунке показан также цилиндр радиусом $2r$; если центр другой молекулы окажется внутри этого цилиндра, то произойдет столкновение. (Безусловно, как только произойдет столкновение, направление движения частицы изменится и вместе с ним изменится наш воображаемый цилиндр, но для упрощения вычислений мы не будем менять нашего расчета, преобразуя зигзагообразный цилиндр в прямой.) Предположим, что данная молекула — одна из многих движущихся в газе со средней скоростью \bar{v} . Представим себе на мгновение, что другие молекулы не движутся и что концентрация молекул (число молекул в единице объема) равна n_V ¹⁾. Тогда число молекул, центры которых лежат внутри цилиндра на рис. 18.11, равно концентрации n_V , умноженной на объем этого цилиндра; это число будет равно также и числу произошедших столкновений. За промежуток времени Δt наша молекула пройдет расстояние $\bar{v} \Delta t$; следовательно, длина цилиндра равна $\bar{v} \Delta t$, а его объем равен $\pi (2r)^2 \bar{v} \Delta t$. Таким образом, число столкновений за время Δt равно $n_V \pi (2r)^2 \bar{v} \Delta t$. Мы определили *среднюю длину свободного пробега* l_m как среднее расстояние между столкновениями; это расстояние равно расстоянию, пройденному за время Δt , деленному на число столкновений, произошедших за время Δt :

$$l_m = \frac{\bar{v} \Delta t}{n_V \pi (2r)^2 \bar{v} \Delta t} = \frac{1}{4\pi r^2 n_V}. \quad (18.9a)$$

Таким образом, мы показали, что l_m обратно пропорциональна площади поперечного сечения молекулы πr^2 и концентрации молекул (число/объем) n_V . Однако выражение (18.9a) является не совсем точным, поскольку мы предположили, что остальные молекулы неподвижны. В действительности они движутся, и число столкновений за

¹⁾ Не путайте n_V с n — числом молей газа.

время Δt должно зависеть от *относительной* скорости сталкивающихся молекул, а не от \bar{v} . Следовательно, число столкновений в секунду равно $n_V \pi (2r)^2 v_{\text{отн}} \Delta t$ [а не $n_V \pi (2r)^2 \bar{v} \Delta t$], где $v_{\text{отн}}$ — средняя относительная скорость сталкивающихся молекул. Тщательно выполненные расчеты показывают, что при максвелловском распределении скоростей $v_{\text{отн}} = \sqrt{2} \bar{v}$. Следовательно, средняя длина свободного пробега равна

$$l_m = \frac{1}{4\pi\sqrt{2}r^2 n_V}. \quad (18.96)$$

Пример 18.6. Оцените среднюю длину свободного пробега молекул воздуха при нормальных условиях. Диаметр молекул O_2 и N_2 приблизительно равен $3 \cdot 10^{-10}$ м.

Решение. В примере 17.5 мы видели, что один моль идеального газа занимает объем $22,4 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$. Следовательно,

$$\begin{aligned} n_V &= \frac{6,02 \cdot 10^{23} \text{ молекул}}{22,4 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3} = \\ &= 2,69 \cdot 10^{25} \text{ молекул/м}^3. \end{aligned}$$

Таким образом, средняя длина свободного пробега равна

$$\begin{aligned} l_m &= \frac{1}{4\pi\sqrt{2}(1,5 \cdot 10^{-10} \text{ м})^2 (2,7 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3})} \approx \\ &\approx 9 \cdot 10^{-8} \text{ м}, \end{aligned}$$

что примерно в 100 раз превосходит диаметр молекулы.

При очень низких плотностях газа (например, в сосуде с достаточно большой откачкой газа) понятие средней длины свободного пробега теряет смысл, поскольку столкновения со стенками сосуда могут происходить чаще, чем столкновения между самими молекулами. Например, в кубическом сосуде с ребром 20 см, наполненном воздухом под давлением 10^{-7} мм рт. ст., средняя длина свободного пробега равна приблизительно 700 м. Это означает, что произойдет значительно больше столкновений со стенками сосуда, чем одних молекул с другими. (Заметим, что при этом в сосуде будет находиться более 10^{12} молекул.) Если бы при определении средней длины свободного пробега мы учитывали столкновения любого типа, то эта величина была бы около 0,2 м, а не 700 м согласно нашим вычислениям по формуле (18.9).

*18.8. Диффузия

Если в стакан с водой аккуратно влить каплю пищевого красителя, то мы увидим, что вся вода начинает окрашиваться. Этот процесс может занять несколько часов (предполагается, что стакан остается на месте), но в конечном счете вода в стакане окрасится равномерно. Это смешивание обусловливается хаотическим движением молекул и называется *диффузией*. Диффузия имеет место

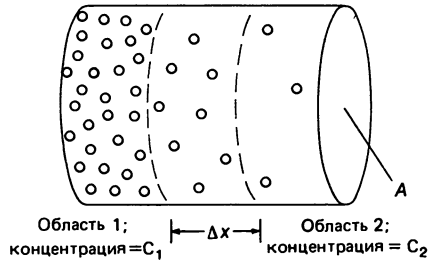


Рис. 18.12. Диффузия происходит из области с высокой концентрацией C_1 в область с низкой концентрацией C_2 (показаны молекулы только одного сорта).

также и в газах. Наиболее часто встречающимися примерами диффузии являются распространение запаха духов или дыма (или запаха готовящейся на плите пищи), диффундирующих в воздухе, хотя при распространении запахов конвекция зачастую играет большую роль, чем диффузия. В любом случае диффундирующее вещество движется из области, где его концентрация высока, в область, где его концентрация низка.

Кинетическая теория, согласно которой молекулы совершают хаотическое движение, позволяет легко объяснить диффузию. Рассмотрим трубку с площадью поперечного сечения A , содержащую молекулы одного сорта, концентрация которых в левой части трубки больше, чем в правой (рис. 18.12). Предположим также, что имеется множество молекул другого сорта, которые мы будем рассматривать в качестве фона. (Примером могут служить молекулы чернил на фоне молекул воды.) Молекулы фона на рис. 18.12 не показаны. Таким образом, рассматривая диффузию, будем считать, что общее давление распределено равномерно (т.е. не будет гидродинамического потока, связанного с градиентом давления), а температура также одинакова повсюду (т.е. конвекция отсутствует). Предположим, кроме того, что концентрация молекул первого сорта изменяется лишь вдоль одного направления, а именно вдоль оси x , вдоль же осей y и z она постоянна. Молекулы движутся хаотическим образом. Кроме того, из-за разности концентраций имеет место результирующий поток молекул первого сорта направо (рис. 18.12). Чтобы понять, почему это происходит, рассмотрим небольшой участок трубки длиной Δx , показанный на рисунке. Благодаря хаотическому движению молекулы из областей 1 и 2 проникают в центральный участок. Чем больше молекул находится в этом участке, тем большее их число будет пересекать данную площадь поперечного сечения на границе выделенного участка. Поскольку концентрация молекул в области 1 больше, чем в области 2, в центральный участок проникает больше молекул из области 1, чем из области 2. Поэтому имеется результирующий поток слева направо, т.е. из области с высокой концентрацией в область с низкой концентрацией. Этот поток прекратится только тогда, когда концентрации всюду станут одинаковыми.

Можно ожидать, что, чем больше разность концентраций, тем больше величина потока. Это действительно так. В 1855 г. физиолог Адольф Фик (1829–1901) экспериментально определил, что поток J через единичную площадь прямо пропорционален изменению концентрации на единицу длины $(n_{v2} - n_{v1})/\Delta x$ (это изменение концентрации называется *градиентом концентрации*):

$$J = -D \frac{n_{v2} - n_{v1}}{\Delta x}. \quad (18.10)$$

Это выражение называется *законом Фика* и более точно записывается через производные в виде

$$J = -D \frac{dn_v}{dx}, \quad (18.11)$$

где D – коэффициент пропорциональности, называемый *коэффициентом диффузии*. Если x измеряется в метрах, а концентрация n_v определяется как число молекул на кубический метр, то J представляет собой число молекул, пересекающих единичную площадь за единицу времени. [Если n_v задана в единицах моль/м³, то J измеряется числом молей вещества, пересекающих единичную площадь за секунду (моль/м²·с); если же концентрация задана в единицах кг/м³, то J будет измеряться в кг/м²·с.] Знак минус в выражениях (18.10) и (18.11) напоминает нам, что поток направлен противоположно градиенту концентрации; это значит, что если концентрация больше слева ($dn_v/dx < 0$), то поток направлен вправо.

Если, как мы предполагали, давление распределено равномерно, то будет иметь место также и градиент концентрации молекул фона. Таким образом, эти молекулы будут также диффундировать в соответствии с выражением (18.11) в противоположном направлении. Однако коэффициент диффузии D для этих молекул будет иной, чем для рассмотренных выше. Проще всего анализировать процесс диффузии в том случае, если рассматриваемые молекулы и молекулы фона будут одного сорта. При этом, чтобы следить за молекулами в процессе их диффузии через одинаковые с ними молекулы фона, их нужно «пометить» (скажем, с помощью радиоактивности). Такой процесс называется *самодиффузией*, и мы теперь будем рассматривать именно этот случай или по крайней мере случай, когда молекулы различных сортов полностью аналогичны друг другу.

Пример 18.7. Для того чтобы получить представление о времени, необходимом для диффузии, вычислим промежуток времени, по прошествии которого аммиак (NH₃) будет обнаружен на расстоянии 10 см от бутылки, после того как ее

открыли. Будем считать, что имеет место лишь диффузия.

Решение. Произведем расчет по порядку величины. Скорость диффузии J можно определить как число молекул N , диффундирующих через площадь A за время t :

$J = N / At$. Найдем из этого выражения t :

$$t = N / AJ,$$

а затем применим формулу (18.10):

$$t = \frac{N \Delta x}{AD \Delta n_V}.$$

Среднюю концентрацию (на полпути между бутылкой и носом) можно приближенно записать как $\bar{n}_V \approx N / V$, где V — объем, через который проходят молекулы. Объем V имеет порядок величины $A \Delta x$, где $\Delta x = 10$ см, так что, подставляя в последнее выражение величину $N = \bar{n}_V A \Delta x$, получаем

$$t \approx \frac{(\bar{n}_V A \Delta x) \Delta x}{AD \Delta n_V} = \frac{\bar{n}_V (\Delta x)^2}{\Delta n_V D}.$$

Поскольку около бутылки концентрация аммиака высока, а вблизи носа низка, мы имеем $n_V \approx \Delta n_V / 2$, или $(\bar{n}_V / \Delta n_V) \approx 1/2$. Поскольку размеры молекулы NH_3 лежат где-то между размерами молекул H_2 и O_2 , из табл. 18.4 можно выбрать коэффициент диффузии $D \approx 4 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$. Таким образом,

$$t \approx \frac{1}{2} \frac{(0,10 \text{ м})^2}{4 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}} \approx 100 \text{ с},$$

или приблизительно от 1 до 2 мин. Это кажется несколько дольше, чем то, что мы знаем из повседневного опыта, возможно, потому что распространению запаха обычно способствуют воздушные потоки (конвекция).

Можно найти соотношение между коэффициентом диффузии D и средней длиной свободного пробега l_m молекул диффундирующего газа. Теперь мы получим это соотношение, пользуясь простыми рассуждениями¹⁾, и одновременно проверим пропорциональность между J и dn_V/dx на основании кинетической теории. Будем считать, что длина свободного пробега молекулы значительно меньше, чем размеры сосуда с газом, так что столкновениями со стенками можно пренебречь. Рассмотрим в газе плоскую поверхность при $x = x_0$, как показано на рис. 18.13. Концентрация молекул (на кубический метр) в плоскости $x = x_0$ равна $n_V = n_{V0}$. Скорости молекул распределены случайным образом по направлениям в трехмерном пространстве, однако для простоты будем считать, что треть из них движется вдоль оси x , треть — вдоль оси y и треть — вдоль оси z . Нас будут интересовать только молекулы, которые движутся вдоль оси x . Из $n_V/3$ молекул, движущихся вдоль оси x , половина, т. е. $n_V/6$, движется вправо ($+\bar{v}$), а другая половина, т. е. тоже $n_V/6$, движется влево ($-\bar{v}$). Рассмотрим молекулы, движущиеся вправо. За время Δt каждая молекула проходит расстояние $\bar{v} \Delta t$. Молекулы, которые пересекут площадь A в плоскости x_0 , за время Δt должны занять объем $A \bar{v} \Delta t$, так что число молекул, которые пересекут единицу площади в плоскости x_0 за единицу времени, запишется в

¹⁾ Более подробное рассмотрение можно найти в специальных книгах по термодинамике и кинетической теории, например в книге: *Sears F. W., Salinger G. L. Thermodynamics, Kinetic Theory and Statistical Mechanics.*— Reading MA: Addison-Wesley, 1975. [См. также: *Леонтович М. А. Статистическая физика.*— М.: Наука, 1985.— *Прим. ред.*]

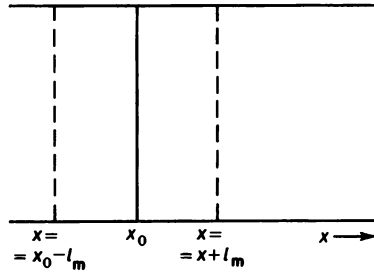


Рис. 18.13. К выводу закона Фика и выражений для коэффициента диффузии в случае самодиффузии; рассматриваются молекулы, пересекающие воображаемую плоскость $x = x_0$.

виде

$$\frac{(1/6) n_V A (\bar{v} \Delta t)}{A \Delta t} = \frac{1}{6} n_V \bar{v}.$$

Аналогично столько же молекул движется влево. Однако концентрации слева и справа от плоскости $x = x_0$ неодинаковы. Молекулы, движущиеся направо, испытали последнее столкновение на расстоянии, равном приблизительно одной средней длине свободного пробега, слева от плоскости x_0 , т.е. в плоскости $x = x_0 - l_m$; их концентрация там была $n_V = n_0 - (dn_V/dx) l_m$. Следовательно, поток молекул, движущихся направо, равен

$$J_{\rightarrow} = \frac{1}{6} \left(n_{V0} - \frac{dn_V}{dx} l_m \right) \bar{v}.$$

Молекулы, движущиеся налево, испытали последнее столкновение в плоскости $x = x_0 + l_m$, где $n_V = n_{V0} + (dn_V/dx) l_m$, так что соответствующий поток налево равен

$$J_{\leftarrow} = \frac{1}{6} \left(n_{V0} + \frac{dn_V}{dx} l_m \right) \bar{v}.$$

Результирующий поток при этом запишется в виде

$$J = J_{\rightarrow} - J_{\leftarrow} = \frac{1}{6} \left(n_{V0} - \frac{dn_V}{dx} l_m \right) \bar{v} - \frac{1}{6} \left(n_{V0} + \frac{dn_V}{dx} l_m \right) \bar{v}$$

или

$$J = \frac{1}{3} \bar{v} l_m \frac{dn_V}{dx}.$$

Это и есть закон Фика (18.11). Таким образом, согласно кинетической теории, поток молекул J также пропорционален градиенту концентрации dn_V/dx . Коэффициент диффузии при этом дается выражением

$$D = (1/3) \bar{v} l_m. \tag{18.12}$$

Пример 18.8. Оценим коэффициент диффузии молекул O_2 в воздухе при нормальных условиях. (Этот процесс близок к самодиффузии, поскольку масса и размеры молекул N_2 и O_2 почти одинаковы.)

Решение. В примере 18.6 мы нашли, что для молекул воздуха $l_m \approx 9 \cdot 10^{-8}$ м. Тогда, используя результат примера 18.4 (см. также пример 18.3), мы имеем

$$\bar{v} = \sqrt{(8/\pi)(kT/m)} = 430 \text{ м/с.}$$

Следовательно,

$$D \approx (1/3)(430 \text{ м/с})(9 \cdot 10^{-8} \text{ м}) \approx 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}.$$

Значение, полученное экспериментально, равно приблизительно¹⁾ $1,6 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$.

Этот анализ диффузии с точки зрения кинетической теории можно также применить к ряду других *процессов переноса*. В процессе диффузии переносятся молекулы или вещество. Процессы теплопроводности и электропроводности представляют собой соответственно перенос энергии и электрического заряда и могут быть рассмотрены аналогичными методами. Так же можно рассматривать и вязкость газов (см. задачи), сопровождающуюся переносом импульса через поверхность.

Диффузия происходит также и в жидкостях, и закон Фика к ним тоже применим. Однако в жидкостях коэффициент диффузии будет несколько другим, чем в газах, хотя он по-прежнему будет зависеть от свойств молекул. Значения D для различных веществ приведены в табл. 18.4.

Таблица 18.4. Коэффициенты диффузии D (20°C, 1 атм)

Диффундирующие молекулы	Среда	D , м ² /с
H ₂	Воздух	$6,3 \cdot 10^{-5}$
O ₂	»	$1,8 \cdot 10^{-5}$
O ₂	Вода	$100 \cdot 10^{-11}$
Гемоглобин крови	»	$6,9 \cdot 10^{-11}$
Глицин (аминокислота)	»	$95 \cdot 10^{-11}$
ДНК (молекулярная масса $6 \cdot 10^6$ а.е.м.)	»	$0,13 \cdot 10^{-11}$

В некоторых случаях закон Фика (18.11) удобно записывать через парциальные давления, а не через концентрации. Ранее мы видели (разд. 17.10), что парциальное давление каждой компоненты в смеси газов однозначно связано с ее концентрацией. Это следовало из закона идеального газа. Будем считать, что P_i — парциальное давление, а n_{Vi} — концентрация молекул на кубический метр ($n_{Vi} = N_i/V$) конкретной компоненты газа. Тогда мы имеем

$$P_i = \frac{N_i kT}{V} = n_{Vi} kT.$$

¹⁾ Зависимость величины D от температуры см. в табл. 18.4 и задаче 43, помещенной в конце настоящей главы.

Таким образом, закон Фика можно записать следующим образом:

$$J_i = -\frac{D}{kT} \left(\frac{\Delta P_i}{\Delta x} \right) \text{ или } J_i = -\frac{D}{kT} \frac{dP_i}{dx}, \quad (18.13)$$

где $\Delta P_i / \Delta x$ (и dP_i / dx) – градиент давления для вещества i . Таким образом, газ диффундирует из области, где его парциальное давление выше, в область, где его парциальное давление ниже, независимо от величины давления других компонентов.

Заключение

Согласно кинетической теории газов, основанной на представлении о том, что газ состоит из быстро и хаотически движущихся молекул, средняя кинетическая энергия молекул пропорциональна абсолютной температуре Кельвина T :

$$\overline{KЭ} = \frac{3}{2} kT,$$

где k – постоянная Больцмана. В любой момент времени молекулы газа имеют довольно широкое распределение по скоростям. На основе простых допущений кинетической теории для молекул газа получено максвелловское распределение скоростей, которое хорошо согласуется с экспериментальными данными для газов при не слишком высоких давлениях.

Испарение жидкости обусловлено тем, что наиболее быстродвижущиеся молекулы покидают ее поверхность. Поскольку после удаления наиболее быстродвижущихся молекул средняя скорость молекул уменьшается, температура при испарении понижается. *Давление насыщенного пара* представляет собой давление пара над жидкостью, когда состояния жидкость – пар находятся в равновесии. Давление пара вещества (такого, как вода) в значительной степени зависит от температуры и в точке кипения равно атмосферному давлению. *Относительная влажность воздуха* в данном месте равна отношению парциального давления водяного пара в воздухе к давлению пара при этой температуре; ее обычно выражают в процентах.

Поведение реальных газов при высоком давлении и вблизи точки перехода в жидкое состояние не подчиняется закону идеального газа. Отклонения в поведении реальных газов обычно связаны с конечным размером молекул, а также с тем, что между молекулами действуют силы притяжения, которые в реальных газах играют более значительную роль. При температурах ниже *критической* и при достаточно высоком давлении газ может превратиться в жидкость. Однако если температура выше критической, то ни при каком давлении газ не перейдет в жидкость. *Тройная точка* вещества представляет собой

совокупность строго определенных значений температуры и давления, при которых все три фазы – твердая, жидкая и газообразная – могут сосуществовать в состоянии равновесия. Благодаря своей точной воспроизводимости тройная точка воды часто выбирается в качестве стандартной точки отсчета.

Вопросы

1. Почему размеры различных молекул не учитываются в газовых законах?
2. Если газ быстро сжать (например, толкнув поршень), то его температура повысится. Когда газ под поршнем расширяется, происходит его охлаждение. Объясните эти изменения температуры с точки зрения кинетической теории, обратив особое внимание на то, что происходит в тот момент, когда молекулы сталкиваются с движущимся поршнем.
3. В разд. 18.1 мы предполагали, что столкновения молекул со стенками сосуда являются абсолютно упругими. Это предположение не нужно до тех пор, пока стенки имеют ту же температуру, что и газ. Почему?
4. Объясните на словах, каким образом закон Шарля следует из кинетической теории и соотношения между средней кинетической энергией и абсолютной температурой.
5. Объясните на словах, каким образом закон Гей-Люсака следует из кинетической теории.
6. При подъеме в атмосфере Земли отношение числа молекул N_2 к числу молекул O_2 увеличивается. Почему?
7. Можете ли вы определить температуру вакуума?
8. Является ли температура макроскопической или микроскопической переменной?
9. Объясните, почему распределение скоростей Максвелла (рис. 18.3) представляет собой несимметричную кривую.
10. Объясните, почему пик кривой для температуры 310 К на рис. 18.4 не превышает 273 К. (Считайте, что общее число молекул в обоих случаях одинаково.)
11. Пользуясь распределением скоростей Максвелла, объясните, почему а) Луна имеет очень незначительную атмосферу; б) водород, если он когда-то и был в атмосфере Земли, все-таки улетучился.
12. Объясните, почему, поместив пищу в холодильник, мы замедляем ее порчу.
13. Тепловой градиентный осадитель представляет собой устройство для удаления какого-либо конкретного вещества из загрязненного воздуха. Это устройство состоит из двух близко расположенных друг к другу

- твердых поверхностей, одна из которых холодная, а другая горячая. Взвешенные в воздухе частицы при прохождении между этими поверхностями собираются на холодной поверхности и таким образом удаляются. Объясните, почему это происходит. (Этот эффект можно заметить на стене позади батареи центрального отопления, особенно если это внешняя стена дома, которая охлаждена.)
14. Какой скорости соответствует средняя кинетическая энергия молекул идеального газа: \bar{v} , $v_{ср.кв}$, v_p или какому-либо еще значению?
 15. Если давление газа увеличили в два раза, а объем оставили прежним, то как изменятся а) $v_{ср.кв}$; б) \bar{v} ?
 16. Если сосуд с газом покоится, то средняя скорость перемещения молекул должна быть равна нулю. Однако средняя путевая скорость молекул не равна нулю. Объясните.
 17. При игре в бейсбол питчер бросает первоначально покоящийся мяч. Сравните средние кинетические энергии молекул мяча в системе отсчета игрока до и после броска. Объясните различие.
 18. Нарисуйте приблизительно распределение Максвелла *скоростей*, определяемых по полному пути, а не по перемещению. Обсудите, какие значения будут иметь средняя, среднеквадратичная и наиболее вероятная скорости. Будет ли кривая симметричной?
 19. Какое из повседневных наблюдений подсказывает вам, что не все молекулы вещества имеют одинаковые скорости?
 20. Мы видели, что давление насыщенного пара жидкости (например, воды) на зависит от внешнего давления. Температура кипения, напротив, зависит от внешнего давления. Имеется ли тут противоречие? Объясните.
 21. При комнатной температуре спирт испаряется быстрее воды? Что вы можете сказать по поводу сравнения молекулярных свойств этих веществ?
 22. Объясните, почему при одной и той же температуре жаркая влажная погода переносится значительно труднее, чем жаркая сухая.
 23. Можно ли вскипятить воду при комнатной температуре (20°C), не нагревая ее? Объясните.
 24. Что в точности означает наше высказывание о том, что кислород кипит при -183°C ?

25. Участок тонкого провода переброшен через ледяной блок (или кубик льда) при температуре 0°C. По обеим сторонам блока подвешены два груза. Было обнаружено, что провод проходит через ледяной куб, но оставляет после себя сплошной лед. Этот процесс называется *вторичным замораживанием*. Объясните, как это происходит, учитывая зависимость точки замерзания воды от давления.

26. Чем отличаются газ и пар?

27. При каких условиях может существовать жидкий углекислый газ? Будьте точны. Может ли существовать такая жидкость при обычной комнатной температуре?

28. Почему сухой лед не существует длительное время при комнатной температуре?

29. а) В каких фазовых состояниях может существовать CO₂ при атмосферном давлении? б) При каких температурах его фазовое состояние меняется? в) В каком диапазоне давлений и температур углекислый газ может быть жидкостью? Обратитесь к рис. 18.8

30. В какой фазе будет существовать CO₂ при давлении 30 атм и температуре 30°C?

31. В какой фазе будет вода при температуре 50°C и давлении 0,01 атм?

*32. Назовите несколько способов, позволяющих уменьшить среднюю длину свободного пробега молекул газа.

*33. Обсудите, почему звуковые волны могут распространяться в газе только в том случае, когда их длина несколько больше средней длины свободного пробега молекул газа.

*34. Каким образом нужно изменить соотношение (18.9) для средней длины свободного пробега молекулы, если молекулы не являются сферическими?

*35. Предположим, что сила, действующая между двумя молекулами, является дальнедействующей, например обратно пропорциональной квадрату расстояния между ними, и не возрастает значительно, когда молекулы находятся в «контакте» друг с другом. Что можно в этом случае сказать о средней длине свободного пробега молекул?

*36. Были ли мы правы в нашем выводе выражения для средней длины свободного пробега молекул (18.9а), когда предполагали, что наша молекула сохраняет скорость \bar{v} даже после столкновения? Приведите доводы.

*37. Объясните с помощью количественных расчетов, почему относительная скорость двух молекул $v_{отн}$ будет больше, чем средняя скорость молекулы \bar{v} .

*38. Приведите некоторые соображения по поводу того, почему результат примера 18.8 приблизительно на 30% отличается от значения, полученного экспериментально.

*39. Скорость дрейфа $v_{др}$ для диффузии можно определить следующим образом:

$$v_{др} = J/n_v$$

Обсудите физический смысл этой величины.

*40. Почему мы должны дышать? Иными словами, почему наши легкие не могут получать кислород за счет диффузии?

Задачи

Раздел 18.1

1. (I) а) Какова средняя кинетическая энергия молекулы кислорода при нормальных условиях? б) Чему равна полная кинетическая энергия поступательного движения 1 моль молекул O₂ при температуре 20°C?

2. (I) Вычислите среднеквадратичную скорость движения атомов гелия вблизи поверхности Солнца при температуре около 6000 К.

3. (I) Во сколько раз увеличится среднеквадратичная скорость движения молекул газа, если температура возрастет от 0 до 100°C?

4. (I) Газ находится при температуре 20°C. До какого значения нужно повысить его температуру, чтобы среднеквадратичная скорость движения его молекул удвоилась?

5. (II) Покажите, что среднеквадратичная скорость движения молекул газа дается выражением

$$v_{ср.кв} = \sqrt{3P/\rho},$$

где P – давление газа, а ρ – плотность газа.

6. (II) Покажите, что в смеси двух газов, находящихся при одинаковой температуре, отношение их среднеквадратичных скоростей равно обратному отношению квадратных корней их молекулярных масс.

7. (II) Чему равна среднеквадратичная скорость молекул азота, заключенных в объеме 8,0 м³ под давлением 2,1 атм, если полное количество азота равно 1300 моль.

8. (II) а) Вычислите среднеквадратичную скорость движения молекул аминокислоты, молекулярная масса которой равна 89 а.е.м. Молекула находится в живой клетке при температуре 37°C. б) Какова средняя скорость движения белка, имеющего молекулярную массу 50 000 а.е.м., при температуре 37°C?

9. (II) Космический корабль, возвращающийся с Луны, входит в атмосферу Земли со скоростью около 40 000 км/ч. Молекулы (пусть это будут молекулы азота) ударяются о нос космического корабля с такой же скоростью. Какой температуре соответствует эта скорость движения молекул? (Из-за такой высокой температуры нос космического корабля имеет специальную кон-

струкцию; действительно, часть носа испаряется, и этот процесс виден в качестве яркого свечения после входа корабля в плотные слои атмосферы.)

10. (II) В открытом космосе плотность вещества приблизительно равна одному атому в 1 см^3 (в основном это атомы водорода), а температура равна приблизительно 3,4 К. Вычислите среднюю скорость движения этих атомов водорода и их давление (в атмосферах).

11. (II) Вычислите: а) среднеквадратичную скорость молекул кислорода при температуре 0°C ; б) определите, сколько раз в секунду будет пересекать эта молекула комнату длиной 5,0 м от одной стенки до противоположной и обратно. Считайте, что число столкновений с другими молекулами очень невелико.

12. (II) Каково среднее расстояние между молекулами кислорода при нормальных условиях?

13. (II) Изотопы урана ^{235}U и ^{238}U (числа слева обозначают их атомные массы) могут быть разделены с помощью процесса диффузии газа посредством соединения их с фтором и образования газообразного вещества UF_6 . Вычислите отношение среднеквадратичных скоростей молекул этого соединения для двух изотопов урана.

14. (II) Вычислите (приблизительно) полную кинетическую энергию поступательного движения молекул в бактерии *E. coli*, масса которой равна $2,0 \cdot 10^{-15}$ кг, при температуре 37°C . Считайте, что клетка на 70% (по массе) состоит из воды, а другие молекулы имеют среднюю молекулярную массу порядка 10^5 а.е.м.

Раздел 18.2

15. (II) Группа из двадцати двух молекул имеет следующие скорости: у двух молекул скорость равна 10 м/с, у семи 15 м/с, у четырех 20 м/с, у одной 25 м/с, у пяти 30 м/с, одна молекула имеет скорость 35 м/с и у двух молекул скорость 40 м/с. Определите: а) среднюю скорость молекул; б) среднеквадратичную скорость; в) наиболее вероятную скорость.

16. (III) При комнатной температуре для испарения 1,00 г воды требуется энергия около $2,45 \cdot 10^3$ Дж. Оцените среднюю скорость испаряющихся молекул. Во сколько раз получившийся результат превосходит $v_{\text{ср.кв}}$ всех молекул воды (при температуре 20°C)? [Считайте, что соотношение (18.4) выполняется.]

17. (III) Исходя из распределения Максвелла (18.6), покажите, что а) $\int_0^\infty f(v) dv = N$;

б) $\int_0^\infty v^2 f(v) dt/N = 3kT/m$.

Раздел 18.3

18. (I) В горах на определенной высоте атмосферное давление равно 0,80 атм. При какой температуре там кипит вода?

19. (I) При каком давлении воздуха вода кипит при температуре 70°C ?

20. (II) Чему приблизительно равно давление внутри скороварки, если вода кипит в ней при температуре 120°C ? Считайте, что в процессе нагрева воздух не может выйти из скороварки и нагрев начинается при температуре 20°C .

21. (II) *Автоклав* представляет собой устройство, применяемое для стерилизации лабораторных инструментов. По существу, это паровой котел высокого давления, который действует на том же принципе, что и скороварка. Однако, поскольку находящийся под давлением пар с точки зрения уничтожения микроорганизмов более эффективен, чем влажный воздух при тех же значениях температуры и давления, воздух из него удаляют и заменяют его паром. Обычно избыточное давление внутри автоклава равно 1 атм. Какова в этом случае температура пара? Считайте, что пар находится в равновесии с кипящей водой.

Раздел 18.4

22. (I) Чему равна точка росы (приблизительно), если относительная влажность равна 25%, а температура воздуха 27°C ?

23. (I) Чему равно парциальное давление воды, если температура воздуха равна 25°C , а относительная влажность равна 55%?

24. (II) В комнате размером $3,5 \times 6,1 \times 8,0$ м относительная влажность равна 80%. Какое количество воды может еще испариться из открытой кастрюли, если температура равна 20°C ?

25. (II) Влажность в комнате объемом 520 м^3 при температуре 25°C равна 90%. Какое количество воды нужно удалить из комнаты, чтобы уменьшить влажность до 50%?

26. (II) Воздух в точке росы при 5°C вдувается в здание и нагревается там до температуры 25°C . Какова будет относительная влажность при этой температуре? Учтите расширение воздуха.

27. (II) При температуре воздуха 30°C термометр с влажной поверхностью показывает 10°C . Какова относительная влажность?

* Раздел 18.6

* 28. (I) Запишите уравнение Ван-дер-Ваальса через объем V , а не через удельный объем v .

* 29. (II) Для кислорода уравнение Ван-дер-Ваальса наиболее точно выполняется при

$a = 0,14 \text{ Н} \cdot \text{м}^4 / \text{моль}^2$ и $b = 3,2 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3 / \text{моль}$. Определите давление газа при температуре 0°C для удельного объема $0,40 \text{ л/моль}$. Вычисления производите с помощью а) уравнения Ван-дер-Ваальса; б) закона идеального газа.

* 30. (III) а) Исходя из уравнения Ван-дер-Ваальса, покажите, что критические температура и давление определяются следующими выражениями:

$$T_{кр} = 8a/27bR, \quad P_{кр} = a/27b^2.$$

(Подсказка: воспользуйтесь тем, что кривая зависимости P от V имеет точку перегиба в критической точке, в которой первая и вторая производные равны нулю.) б) Определите параметры a и b для CO_2 на основании экспериментально полученных значений $T_{кр} = 304 \text{ К}$ и $P_{кр} = 72,8 \text{ атм}$.

* 31. (III) а) Покажите, что столкновение между двумя сферическими молекулами, каждая из которых имеет радиус r , эквивалентно столкновению между точечной частицей и сферой радиусом $2r$ и, таким образом, при столкновении центр одной молекулы не может проникнуть в объем, равный объему сферы радиусом $2r$. б) Покажите, что общий недоступный объем на 1 моль газа равен $b = 16\pi r^3 N_A/3$, где N_A — число Авогадро. (Подсказка: при суммировании умножьте полный исключенный объем на $1/2$, чтобы исключить учет пары молекул дважды.) Обратите внимание на то, что недоступный объем в четыре раза превосходит реальный объем молекул. в) Оцените диаметр молекулы CO_2 (см. задачу 30).

* Раздел 18.7

* 32. (II) При каком (приблизительно) давлении средняя длина свободного пробега молекул воздуха равна а) $1,0 \text{ м}$; б) диаметру молекул воздуха, т.е. примерно $3 \cdot 10^{-10} \text{ м}$?

* 33. (II) а) Экспериментально измеренная средняя длина свободного пробега молекул углекислого газа при нормальных условиях приблизительно равна $5,6 \cdot 10^{-8} \text{ м}$. Оцените диаметр молекулы углекислого газа. б) Сделайте то же самое для газообразного гелия, в котором $l_m \approx 25 \cdot 10^{-8} \text{ м}$ при нормальных условиях.

* 34. (II) Коробка кубической формы объемом $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ содержит 55 мраморных шариков диаметром $1,2 \text{ см}$. Чему равна средняя длина свободного пробега мраморного шарика, когда а) коробку трясут интенсивно и б) слегка встряхивают?

* 35. (II) Из кубической коробки с ребром 20 см откачан воздух до такой степени, что давление внутри равно $10^{-6} \text{ мм рт. ст.}$ Оцените, сколько

столкновений между молекулами приходится в сосуде на одно столкновение молекулы со стенкой (температура равна 0°C).

* 36. (II) В воздух выпустили небольшое количество водорода. Оцените среднюю длину свободного пробега молекулы H_2 , если давление воздуха равно 1 атм , а температура 25°C . Какие допущения вы сделали?

* 37. (II) Оцените максимально допустимое давление в кинескопе длиной 45 см , если 98% всех электронов должны попасть на экран, не столкнувшись ни с одной молекулой воздуха.

* 38. (II) а) Покажите, что число столкновений, которые молекула совершает в 1 с, называемое частотой столкновений ν , дается выражением $\nu = 4\sqrt{2}\pi r^2 n \bar{v}$, т.е. $\nu = \bar{v}/l_m$. б) Какова частота столкновений молекул N_2 в воздухе при температуре 20°C и давлении 10^{-2} атм ?

* 39. (II) Пусть газ содержит два типа молекул с концентрациями n_1 и n_2 соответственно. Радиусы молекул равны соответственно r_1 и r_2 . Покажите, что средняя длина свободного пробега молекул первого типа дается выражением

$$l_{m1} = \frac{1}{4\pi r_1^2 n_1 + \pi(r_1 + r_2)^2 n_2},$$

если молекулы считать твердыми сферами.

* 40. (III) Пусть в некоторый момент времени мы имеем N_0 идентичных молекул. Покажите, что число молекул N , которые пройдут расстояние не менее x , прежде чем испытают следующее столкновение, дается выражением $N = N_0 e^{-x/l_m}$, где l_m — средняя длина свободного пробега молекулы. Это выражение называется уравнением выживания.

* Раздел 18.8

* 41. (II) Оцените радиус молекулы кислорода на основании измерений а) средней длины свободного пробега, которая оказалась равной $9,05 \cdot 10^{-8} \text{ м}$; б) коэффициента диффузии $1,8 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$ при температуре 0°C и давлении 1 атм .

* 42. (II) а) Оцените коэффициент диффузии газа H_2 низкой концентрации при его диффузии в воздухе. (Подсказка: большинство столкновений происходит с молекулами воздуха.) Экспериментально полученное значение при температуре 20°C и давлении 1 атм приблизительно равно $6,3 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$.

* 43. (II) а) Покажите, что коэффициент диффузии идеального газа пропорционален $T^{3/2}$. б) Оцените коэффициент диффузии молекул кислорода в воздухе при температуре 0°C и давлении 1 атм , исходя из значения, приведенного в табл. 18.4.

*44. (II) Кислород диффундирует с поверхности тела насекомых внутрь через маленькие трубки, называемые трахеями. Длина средней трахеи равна приблизительно 2 мм, а площадь ее поперечного сечения $2 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2$. Считая, что концентрация кислорода внутри насекомого в два раза меньше, чем концентрация кислорода в атмосфере, вычислите а) скорость диффузии J ; б) среднее время диффузии молекул внутрь насекомого. Считайте, что коэффициент диффузии равен $10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$.

45. (II) а) Выведите закон Грехема, который утверждает, что «скорость диффузии молекул газа обратно пропорциональна квадратному корню из массы молекул». б) Покажите, что скорость диффузии обратно пропорциональна квадрату плотности. в) Какой газ будет диф-

фундировать быстрее: N_2 или O_2 ? И насколько быстрее (в процентах)?

*46. (III) Запишите выкладки, аналогичные тем, которые делались при выводе соотношения (18.12), и покажите, что коэффициент вязкости η разреженного газа определяется выражением

$$\eta = (1/3)n_v \bar{v} m l_m,$$

где m – масса молекулы. В этом случае он представляет собой скорость течения (считается, что она значительно меньше, чем средняя скорость движения молекул \bar{v}), а не скорость движения молекул, которые пересекают поверхность, изображенную на рис. 18.13 [см. выражение (13.56) и рис. 13.7].