

## Глава 2

# МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА И ТЕРМОДИНАМИКА

### § 6. ЗАКОНЫ ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

#### Основные формулы

Уравнение состояния идеального газа (уравнение Клапейрона — Менделеева)

$$pV = \frac{m}{\mu} RT, \quad (6.1)$$

где  $p$  — давление газа,  $V$  — его объем,  $T$  — абсолютная температура,  $m$  — масса,  $\mu$  — молярная масса,  $R = 8,31 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$  — молярная (универсальная) газовая постоянная

Закон Дальтона: давление смеси газов равно сумме их парциальных давлений  $p_i$ , т. е.

$$p = \sum p_i. \quad (6.2)$$

Барометрическая формула, выражающая убывание давления газа с высотой  $h$  над поверхностью Земли:

$$p_h = p_0 e^{-\mu gh/R}, \quad (6.3)$$

где  $p_0$  — давление на высоте  $h = 0$ ,  $T$  — абсолютная температура газа,  $g$  — ускорение силы тяжести

#### Методические указания

1. Уравнение состояния идеального газа (6.1) применяют к газам, взятым при условиях, не слишком сильно отличающихся от нормальных ( $t_0 = 0^\circ\text{C}$ ,  $p_0 = 1,01 \cdot 10^6 \text{ Па}$ ), а также к разреженным газам. Для сильно сжатых (уплотненных) газов, находящихся при очень больших давлениях (свыше  $10^7 \text{ Па}$ ) или при слишком низких температурах, уравнение (6.1) неприменимо (см. § 9, п. А).

2. Уравнение состояния (6.1) связывает между собой пять физических величин, характеризующих состояние газа, —  $p$ ,  $V$ ,  $T$ ,  $m$ ,  $\mu$  — и позволяет по заданным четырем найти пятую величину. Напомним, что отношение  $v = m/\mu$  представляет собой число молей газа,  $\rho = m/V$  есть плотность газа,  $v = V/m$  — удельный объем газа.

3. В условии некоторых задач даются показания технических манометров. Они устроены так, что измеряют не полное давление газа в баллоне, а лишь давление, избыточное над атмосферным  $p_{\text{атм}}$ . Поэтому полное давление газа в баллоне равно показанию манометра, увеличенному на  $p_{\text{атм}}$ .

4. Приводим соотношения между некоторыми внесистемными единицами давления, встречающимися в литературе:

$$1 \text{ атм (физическая атмосфера)} = 760 \text{ мм рт. ст.} = 1,01 \cdot 10^5 \text{ Па};$$

$$1 \text{ ат (техническая атмосфера)} = 1 \text{ кгс/см}^2 = 9,8 \cdot 10^4 \text{ Па.}$$

При решении задач небольшим различием между 1 атм и 1 ат часто пренебрегают.

### Решение задач

6-1. Какое количество кислорода выпустили из баллона емкостью  $V = 10,0 \text{ л}$ , если при этом показания манометра на баллоне изменились от  $14,0$  до  $7,0 \text{ ат}$ , а температура понизилась от  $t_1 = 27^\circ$  до  $t_2 = 7^\circ\text{C}$ ?

**Решение.** Масса выпущенного из баллона газа  $\Delta m$  равна разности между начальной массой  $m_1$  кислорода в баллоне и его конечной массой  $m_2$ :

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

Так как условия, при которых кислород находится в баллоне, не слишком сильно отличаются от нормальных, газ можно считать идеальным. Поэтому, воспользовавшись уравнением состояния идеального газа (6.1), запишем его для начального и конечного состояний газа в баллоне:

$$p_1 V = \frac{m_1}{\mu} RT_1, \quad p_2 V = \frac{m_2}{\mu} RT_2. \quad (2)$$

Из уравнений (1), (2) получим

$$\Delta m = \frac{\mu V}{R} \left( \frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} \right). \quad (3)$$

Чтобы найти давления газа в баллоне  $p_1$  и  $p_2$ , прибавим к показаниям манометра величину атмосферного давления, равную 1,0 ат.

Выразим в единицах СИ числовые значения величин, входящих в формулу (3):  $p_1 = 15 \cdot 9,8 \cdot 10^4 \text{ Па}$ ,  $p_2 = 7,0 \cdot 9,8 \cdot 10^4 \text{ Па}$ ,  $T_1 = 300 \text{ К}$ ,  $T_2 = 280 \text{ К}$ ,  $V = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3$ ,  $\mu = 0,032 \text{ кг/моль}$ ,  $R = 8,3 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$ . Подставив эти значения в (3) и выполнив вычисление, найдем

$$\Delta m = 9,5 \cdot 10^{-2} \text{ кг} = 95 \text{ г.}$$

6-2. Найти молярную массу воздуха, считая, что он состоит по массе из одной части кислорода и трех частей азота ( $m_1:m_2 = 1:3$ ).

**Решение.** Прежде всего уточним понятие молярной массы смеси газов. Свойствами идеального газа могут обладать не только химически однородные газы, но и газовые смеси. Чтобы применить уравнение состояния для газовой смеси, ей необходимо приписать некоторую, хотя и лишенную химического смысла, относительную молекулярную массу. Ее называют кажущейся относительной молекулярной массой. Масса смеси в граммах, численно равная ей, представляет собой молярную массу  $\mu_{\text{см}}$  смеси. Таким образом, величину  $\mu_{\text{см}}$  выби-

рают такой, чтобы она удовлетворяла уравнению газового состояния, записанному для смеси:

$$pV = \frac{m}{\mu_{cm}} RT. \quad (1)$$

Чтобы решить данную задачу, рассмотрим каждую из газовых компонент, заключенных в объеме смеси, и запишем для нее уравнение состояния:

$$p_1 V = \frac{m_1}{\mu_1} RT, \quad (2)$$

$$p_2 V = \frac{m_2}{\mu_2} RT. \quad (3)$$

Здесь  $p_1$  и  $p_2$  — парциальные давления каждой компоненты. Для смеси справедлив закон Дальтона (6.2):

$$p = p_1 + p_2. \quad (4)$$

Складывая почленно равенства (2) и (3), получим с учетом (4)

$$pV = \left( \frac{m_1}{\mu_1} + \frac{m_2}{\mu_2} \right) RT. \quad (5)$$

Сравнивая (1) и (5) и учитывая, что масса смеси  $m = m_1 + m_2$ , найдем

$$\frac{m_1 + m_2}{\mu_{cm}} = \frac{m_1}{\mu_1} + \frac{m_2}{\mu_2}. \quad (6)$$

откуда

$$\mu_{cm} = \frac{\mu_1 \mu_2 (m_1 + m_2)}{\mu_1 m_2 + \mu_2 m_1}.$$

Подставив числовые значения величин в единицах СИ:  $\mu_1 = 0,032$  кг/моль,  $\mu_2 = 0,028$  кг/моль — и учитывая соотношение  $m_2 = 3m_1$ , получим

$$\mu_{cm} = \frac{\mu_1 \mu_2 (m_1 + 3m_1)}{\mu_1 3m_1 + \mu_2 m_1} = \frac{4\mu_1 \mu_2}{3\mu_1 + \mu_2} = 0,029 \text{ кг/моль.}$$

**З а м е ч а н и е.** Из формулы (6) следует, что число молей смеси равно сумме чисел молей отдельных компонент этой смеси. Иногда соотношение (6) считают как очевидное соотношение, не требующее доказательства. На самом деле уравнение (6), как это следует из приведенного решения задачи, является следствием закона Дальтона. Не применив этого закона, нельзя решить задачу.

**6-3** Сколько времени надо откачивать газ из колбы объемом  $V_0 = 1,5 \cdot 10^3$  см<sup>3</sup> ротационным масляным насосом, чтобы давление понизилось от атмосферного  $p_0 = 760$  мм рт. ст. до  $p = 0,10$  мм рт. ст.? Быстроу действия насоса для указанного интервала давлений считать постоянной и равной  $K = 180$  см<sup>3</sup>/с. Изменением температуры газа в колбе во время откачки пренебречь.

**Решение.** Быстрота действия насоса  $K$  измеряется объемом газа, который ежесекундно переходит из откачиваемого сосуда в камеру насоса, а затем в атмосферу. Если за время  $dt$  из сосуда вышел объем газа  $dV$ , то

$$K = dV/dt. \quad (1)$$

Согласно условию, откачка протекает изотермически и подчиняется, следовательно, закону Бойля—Мариотта. Чтобы воспользоваться этим законом, справедливым для постоянной массы газа, пролистим за процессом откачки в течение элементарного промежутка времени  $dt$ . За это время газ, который вначале (в произвольный момент времени) занимал объем сосуда  $V_0$  при давлении  $p$ , частично перейдет в камеру насоса. Этот процесс можно рассматривать как прирост объема одной и той же массы газа на величину  $dV$ . При этом изменится и давление газа на величину  $dp$ . Считая величину  $dp$  отрицательной, на основании закона Бойля — Мариотта запишем

$$pV_0 = (p + dp)(V_0 + dV).$$

Раскрыв скобки, приведя подобные члены и отбросив величину  $dpdV$  как бесконечно малую второго порядка, получим

$$pdV + V_0dp = 0. \quad (2)$$

Разделив обе части (2) на приращение времени  $dt$  и учитывая соотношение (!), имеем

$$pK + V_0 \frac{dp}{dt} = 0.$$

Данное дифференциальное уравнение выражает зависимость давления  $p$  воздуха в колбе от времени  $t$ . Разделив переменные в этом уравнении и учитывая, что при изменении времени от нуля до  $t$  давление изменяется от  $p_0$  до  $p$ , запишем:

$$\frac{K}{V_0} dt = -\frac{dp}{p}; \quad \frac{K}{V_0} \int_0^t dt = - \int_{p_0}^p \frac{dp}{p}.$$

Интегрируя, получим:

$$\frac{K}{V_0} t = \ln \frac{p_0}{p}; \quad t = \frac{V_0}{K} \ln \frac{p_0}{p}.$$

Поскольку величины  $p_0$  и  $p$  даны в одинаковых единицах, их числовые значения можно сразу подставить в формулу. Это же относится и к величинам  $V_0$  и  $K$ , отношение которых имеет размерность времени. Выполнив вычисления, найдем

$$t = 74 \text{ с.}$$

**6-4.** Трубка длиной  $l$  вращается около вертикальной оси, проходящей через ее середину перпендикулярно оси трубы, с угловой скоростью  $\omega$ . Температура воздуха равна  $T$ . Принимая давление воздуха внутри трубы вблизи ее открытых концов равным атмосферному  $p_0$ , определить давление воздуха в середине трубы.

**Решение.** При установившемся распределении давления воздуха в трубке он будет вращаться вместе с ней с угловой скоростью  $\omega$ . При этом каждая частица воздуха, находящаяся на расстоянии  $r$  от центра вращения, будет иметь нормальное ускорение, направленное к центру и равное

$$a_n = \omega^2 r. \quad (1)$$

Задача решается наиболее просто, если воздушный столб в трубке рассмотреть в неинерциальной системе отсчета, вращающейся вместе с трубкой. В этой системе отсчета воздух неподвижен. Однако теперь в соответствии с изложенным в § 2 (п.В) следует считать, что в трубке появилось поле тяготения, обусловленное свойствами выбранной системы отсчета. В каждой точке этого поля ускорение силы тяжести  $g' = -a_n$ , т. е. направлено по радиусу от центра. Следовательно, для воздушного столба в трубке, находящегося в этом радиальном поле тяготения, должно быть распределение давления, подобное тому, что имеется в атмосфере под влиянием поля земного тяготения. При перемещении от центра к концу трубы давление возрастает.

Для решения задачи воспользуемся барометрической формулой (6.3), положив в ней высоту  $h$  равной расстоянию, отсчитанному от открытого (любого) конца трубы, играющего роль нулевого уровня, до центра трубы, находящегося на «высоте», равной  $l/2$ , т. е.  $h = l/2$ . При этом учтем, что рассматриваемое нами радиальное поле не однородно: ускорение силы тяжести  $g'$ , как это следует из (1), возрастает от центра трубы к ее концам. Так как  $g'$  зависит линейно от  $r$ , за его среднее значение примем среднее арифметическое между значениями  $g'_1 = \omega^2 l/2$  у конца трубы и  $g'_2 = 0$  в ее центре, т. е.

$$g'_{cp} = \frac{g'_1 + g'_2}{2} = \frac{\omega^2 l}{4}.$$

Подставив значения  $h = l/2$  и  $g = g'_{cp}$  в формулу (6.3), получим

$$p = p_0 e^{-\mu \omega^2 l^2 / 8RT}.$$

## § 7. КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

### Основные формулы

Средняя квадратичная скорость определяется соотношением

$$v_{kb} = \sqrt{\frac{v_1^2 + v_2^2 + \dots + v_N^2}{N}}, \quad (7.1)$$

где  $v_i$  ( $i = 1, 2, \dots, N$ ) — скорость  $i$ -й частицы,  $N$  — число частиц.