

3.6 Рівняння стану реальних газів. Фазові переходи

3.6.1 Міжмолекулярна взаємодія у реальних газах

Закони ідеального газу засновані на спрощеній моделі. Розглянемо до яких наслідків приведе відмова від основних припущень ідеальності газу - точковість частинок, що зіштовхуються, і відсутність взаємодії між частинками. Урахування кінцевості розмірів частинок газу (атомів, молекул) припускає, що існує область міжмолекулярної взаємодії, недосяжна для частинок. Дійсно, вважаючи молекули, що зіштовхуються жорсткими кулями діаметром d , одержуємо, що найменша відстань, на яку можуть зблизитися центри молекул, буде дорівнювати d . **Сфера об'ємом $\frac{4}{3}\pi d^3$ називається сферою недосяжності.** Існування сфери недосяжності пояснюється силами відштовхування, що виникають при зближенні молекул на відстань, порівняну з їх радіусами.

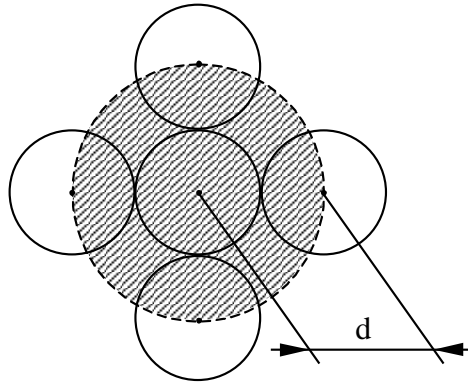


Рис. 3.19. Сфера недосяжності. Об'єм сфери $\frac{4}{3}\pi d^3$.

Крім сил відштовхування у газі реальних частинок проявляється силова взаємодія, яка має електричну природу (або квантово-механічну). Така взаємодія є взаємодією притягання. Відстань, на якій відбувається компенсація сил притягання і відштовхування, визначає рівноважний стан взаємодіючих молекул. Приблизно потенціальна енергія міжмолекулярної взаємодії визначається функцією

$$U(r) = \frac{A}{r^{12}} - \frac{B}{r^6}, \quad (3.60)$$

яка називається потенціалом Леннарда-Джонса, де A, B сталі. Перший доданок відповідає силам відштовхування, а другий - так званим силам Ван-дер-Ваальса. Потенціал Леннарда-Джонса зображений на рис. 3.20. R_0 - рівноважна відстань між взаємодіючими частинками, яка відповідає мінімуму потенціальної енергії, d - радіус сфери недосяжності.

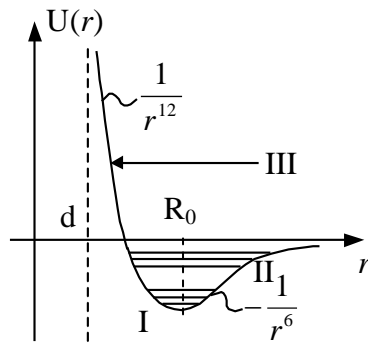


Рис. 3.20. Потенціал Леннарда-Джонса, R_0 - рівноважна відстань між молекулами. I - область, що відповідає кристалізації, II - рідкий стан, III - газоподібний стан.

Поблизу положення рівноваги R_0 (область I) молекули коливаються за гармонічним законом. Стан, що відповідає стану рівноваги, характеризується так званим дальнім порядком і відповідає кристалічному, тобто твердому стану системи молекул.

При зростанні теплової енергії молекул і переході в область II, взаємодія здійснюється лише між найближчими сусідами - встановлюється так званий ближній порядок, характерний для рідкого стану.

При подальшому збільшенні енергії молекули переходять у III область, в якій рух частинок представляє собою хаотичне блукання між випадковими зіткненнями, що відповідає газоподібному стану.

Очевидно, що при зміні зовнішніх умов (температури, тиску) перехід між трьома виділеними станами здійснюється плавно, що вказує на єдину фізичну природу трьох агрегатних станів - твердого тіла, рідини і газу, які відрізняються лише величиною енергії зв'язку між молекулами (атомами) системи.

3.6.2 Рівняння стану реального газу Ван-дер-Ваальса

Врахуємо вплив міжмолекулярних сил на рівняння стану газу, використовуючи модель твердих пружних куль. Нехай в об'ємі існує N молекул з діаметром d . Уявимо, що $\frac{N}{2}$ з них знаходяться у стані спокою і мають розміри, що дорівнюють сфері недосяжності, а інші $\frac{N}{2}$ - точковими. Тоді об'єм, доступний молекулам, що рухаються, буде дорівнювати

$$V - b,$$

де

$$b = \frac{N}{2} \cdot \frac{4}{3} \pi d^3,$$

об'єм простору, недосяжний для молекул. Тиск на стінки посудини, в якій знаходиться газ, визначається рівнянням стану

$$P(V - b) = RT. \quad (3.61)$$

Розглянемо тепер вплив сил міжмолекулярного притягання. Тому що сили притягання є силами далекодіючими, представимо кожен молекулу, як частинку, оточену сферою міжмолекулярної дії. Тоді молекули, що знаходяться всередині об'єму і поблизу поверхневого шару, будуть знаходитися у нерівних умовах.

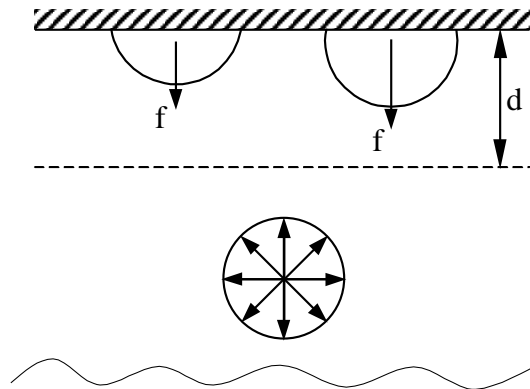


Рис. 3.21. Утворення додаткового тиску, пов'язаного з некомпенсованими силами простінкового шару.

Сили, що діють на молекулу всередині об'єму з боку сусідів, взаємно компенсовані, чого не можна сказати про молекули, що знаходяться у простінковому шарі. Для молекул, які потрапили у приповерхневий шар, симетрія силового впливу порушена і виникає некомпенсована сила f , що втягує молекули всередину газу. Такі сили приводять до зростання тиску газу на величину

$$Pi = \langle N_{ш} \cdot f \rangle \quad (3.62)$$

де Pi - молекулярний тиск, f - сила, що діє на молекулу у простінковому шарі,

$$f \sim n \sim \frac{1}{V}$$

пропорційна густині газу, а, отже, обернено пропорційна об'єму V , $N_{ш}$ - число молекул у простінковому шарі, також пропорційне густині n або обернено пропорційне об'єму. Тоді молекулярний тиск буде дорівнювати

$$Pi = \frac{a}{V^2}, \quad (3.63)$$

де a - стала, характерна для даного газу. Рівняння стану, враховуючи молекулярний тиск, приймає вигляд

$$(p + \frac{a}{V^2}) \cdot V = RT. \quad (3.64)$$

При спільному урахуванні сил відштовхування і сил притягання рівняння (3.61) і (3.64) об'єднуються

$$(p + \frac{a}{V^2})(V - b) = RT \quad (3.65)$$

Одержане рівняння називається рівняння Ван-дер-Ваальса.

Відзначимо приблизний характер цього рівняння. Рівняння Ван-дер-Ваальса можна застосовувати лише для якісного вивчення стану щільних газів.

3.6.3 Дослідження рівняння Ван-дер-Ваальса

Розглянемо рівняння Ван-дер-Ваальса при ізотермічних умовах $T = const$, представляючи (11.6) у вигляді:

$$p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2} \quad (3.66)$$

Знайдемо, за яких умов це рівняння переходить у рівняння ізотерми ідеального газу

$$P = \frac{RT}{V} \quad (3.67)$$

Для цього перший доданок у правій частині рівняння (3.66) розкладемо у ряд, використовуючи умову

$$\frac{b}{V} \ll 1. \quad (3.68)$$

Тоді

$$\frac{RT}{V - b} = \frac{RT}{V(1 - \frac{b}{V})} \sim \frac{RT}{V} (1 + \frac{b}{V} + \dots) \quad (3.69)$$

Підставляючи розкладання (3.69) у рівняння (3.66), маємо

$$P = \frac{RT}{V} (1 + \frac{b}{V}) - \frac{a}{V^2} = \frac{RT}{V} + \frac{1}{V^2} (RTb - a) \quad (3.70)$$

Звідки виходить, що рівняння Ван-дер-Ваальса переходить у рівняння ідеального газу і описується ізотермою ідеального газу при температурі

$$T_B = \frac{a}{Rb} \quad (3.71)$$

Ця температура називається температурою Бойля. При температурах, вище температури Бойля

$$T > T_B, \quad (3.72)$$

ізотерма Ван-дер-Ваальса буде гіперболою, а при температурах, нижче температури Бойля

$$T < T_B, \quad (3.73)$$

рівняння (3.66) є рівнянням третього порядку по об'єму V :

$$P = \frac{RTV^2 - a(V - b)}{V^2(V - b)} = F(AV^3 + BV^2 + CV) \quad (3.74)$$

При постійному тискові P таке рівняння має або один (при $T > T_B$) або три (при $T < T_B$) дійсних кореня, що відповідає або одній, або трьом точкам перетинання прямої $p=\text{const}$ і функції $F(V)$. На рис. 3.22 наведені приклади таких залежностей

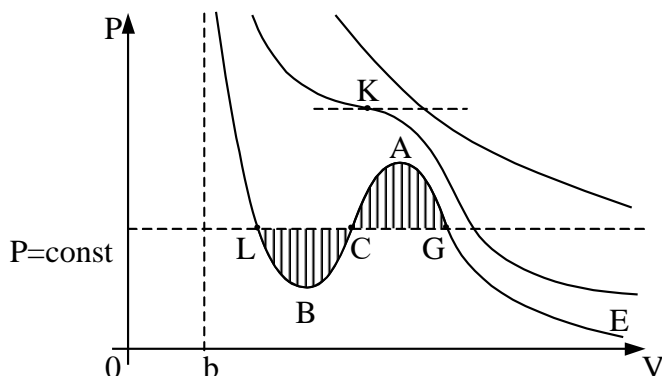


Рис. 3.22. Ізотерми рівняння Ван-дер-Ваальса.

Температура, за якої гіпербола переходить у хвилеподібну залежність, називається критичною T_k . Критична температура близька до температури Бойля

$$T_B = \frac{27}{8} T_k. \quad (3.75)$$

3.6.4 Ізотерми реального газу

Ізотерми рівняння Ван-дер-Ваальса, відбиваючи якісний характер залежності тиску від об'єму щільного газу, не завжди дають розв'язання, яке має фізичний сенс. Так, наприклад, термодинамічна стійкість речовини відповідає нерівності

$$\left(\frac{dp}{dV}\right)_T < 0, \quad (3.76)$$

яка означає, що при ізотермічних умовах при збільшенні тиску об'єм повинен зменшуватися. Інакше, тангенс кута нахилу дотичних до ізотерми газу завжди повинен бути позитивним. Однак ділянка ізотерми АВ (рис. 3.22) має зворотний нахил, що говорить про те, що ділянка ізотерми АВ рівняння Ван-дер-Ваальса не може бути реалізована у дійсності. Таким чином, реальна ізотерма розпадається на дві гілки (рис. 3.23), яким відповідають різні агрегатні стани. Гілка ЕА відповідає газоподібному стану, а ДВ - рідині.

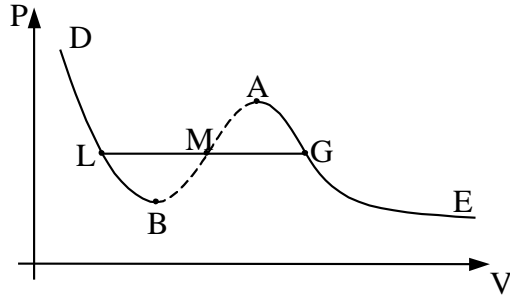


Рис. 3.23. Ізотерма реального газу.

Якщо стискати газ ізотермічно від точки E, то точка, яка зображує стан газу, буде підніматися по ізотермі нагору.

Однак, точки A вона не досягне. В деякій точці G тиск у системі перестане зростати і система розпадається на дві фази - газоподібну і рідку. Процес ізотермічного стиску двохфазної системи зображується горизонтальною ділянкою. По мірі стиску кількість речовини у газоподібній фазі безперервно зменшується, а у рідкій збільшується.

Точка M розділяє відрізок LG на частини, обернено пропорційні масам рідини і газу:

$$\frac{m_x}{m_z} = \frac{MG}{LM} \quad (3.77)$$

Критична температура T_k відповідає гіперболічній ізотермі, на якій відсутній перегин. Це означає, що *стисканням газ можна перетворити у рідину тільки тоді, коли його температура нижче критичної. Це неможливо зробити підвищенням тиску, якщо температура газу вище критичної.*

Якщо за початковий стан взяти рідкий (точка D на ізотермі), то при розширенні процес дійде до точки L, далі розширення двохфазної системи іде вздовж ділянки LG. В точці G вся речовина перейде у газоподібний стан (рис. 3.23).

За спеціальних умов можуть бути реалізовані стани, що відповідають ділянкам GA і BL. Ці стани називаються метастабільними. Ділянка GA відповідає *пересиченій парі*, а ділянка BL - *перегрітій рідині*. Це нестійкі стани. Таким чином, на діаграмі PV можна виділити однофазні і двохфазну область, у якій одночасно існують дві фази - рідина і її насичена пара (рис. 3.24).

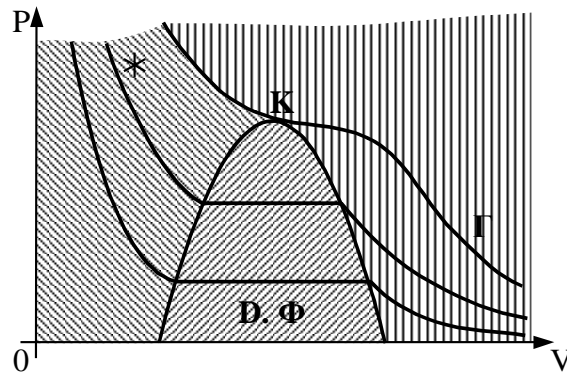


Рис. 3.24. Поділ фаз на діаграмі PV.

3.6.5 Фазові переходи

Стани речовини, між якими відбувається фазовий перехід, називаються його фазами. В цьому змісті різними фазами є агрегатні стани речовини - газоподібний, рідкий і твердий. Перехід з однієї фази в іншу при заданому тиску відбувається завжди при суворо визначеній температурі. При зміні тиску міняється і температура фазового переходу. Залежність між тиском і температурою фазового переходу називається фазовою діаграмою (рис. 3.25) .

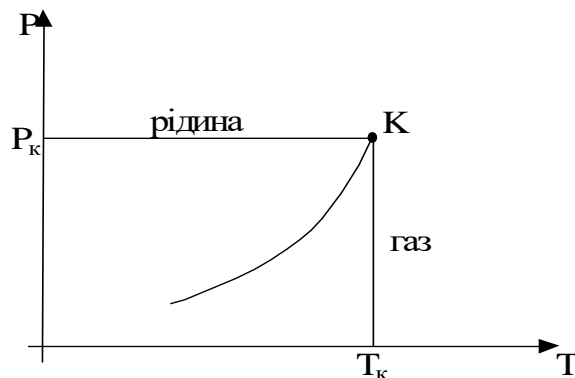


Рис. 3.25. Фазова діаграма PT.

Перехід речовини з однієї фази в іншу завжди пов'язаний з виділенням або поглинанням деякої кількості тепла - так званої прихованої теплоти фазового переходу. У випадку переходу рідини у газ говорять про теплоту пароутворення, твердого тіла у рідину – про теплоту плавлення. Тому що фазовий перехід відбувається при постійному тиску, то зміна кількості теплоти Q при цьому дорівнює зміні теплової функції, яку називають ентальпією:

$$dQ = dE + PdV = d(E + PV) = dW \quad (3.78)$$

де

$$W = E + PV, \quad (3.79)$$

- ентальпія системи.

Тоді прихована теплота переходу Q_{12} з фази 1 у фазу 2 дорівнює різниці ентальпій:

$$Q_{12} = W_2 - W_1.$$

При збільшенні температури до критичної T_k густина насиченої пари зростає і наближується до густини рідини. У критичній точці ($P=P_k$, $T=T_k$) пару неможливо відрізнити від рідини і крива рівноваги рідини і газу на фазовій діаграмі p, T закінчується (точка К на рис. 3.25).

Три фази однієї і тієї ж речовини не можуть знаходитися у рівновазі вздовж лінії - така рівновага можлива лише в одній певній точці на діаграмі P, T (рис. 3.26). Точки рівноваги трьох фаз називаються потрійними точками.

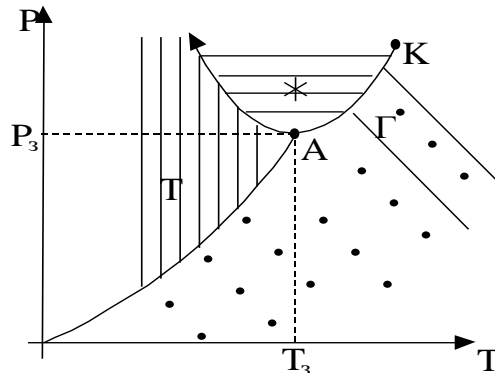


Рис. 3.26. Фазова діаграма з потрійною точкою А. К - критична точка.

При тисках нижче потрійної точки нагрівання твердого тіла перетворює його безпосередньо у пару. Такий фазовий перехід називається сублімацією.

ПРИКЛАДИ

1. Розподіл частинок ідеального газу за швидкостями.

Хаотичний рух частинок ідеального газу визначається пружними зіткненнями частинок одна з одною і з стінками оболонки, що оточує газ. У моделі ідеального газу внутрішні ступені вільності частинок не враховуються. Отже, кожна частинка має тільки поступальні ступені вільності у напрямках x, y, z .

Імовірність виявити частинку з модулем швидкості v уявимо як імовірність потрійної події виявлення одночасно трьох компонент швидкості

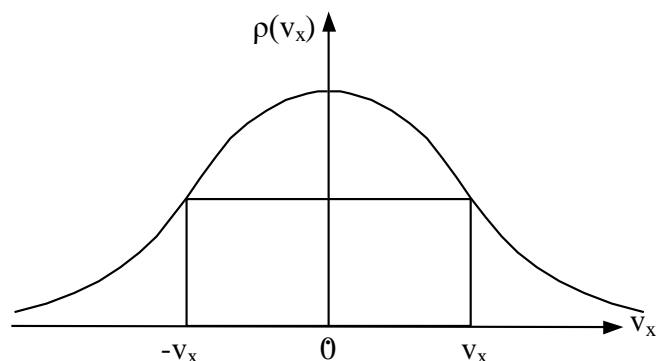


Рис.3.27. Розподіл Максвелла за проекцією швидкості v_x симетричний відносно нуля:

$$\rho(v_x) = \rho(-v_x).$$

v_x, v_y, v_z :

$$\rho(v) = \rho(v_x)\rho(v_y)\rho(v_z). \quad (3.80)$$

Прологарифмуємо це рівняння

$$\ln \rho(v) = \ln \rho(v_x) + \ln \rho(v_y) + \ln \rho(v_z),$$

а потім продиференціюємо по одній з проекцій швидкості, наприклад, v_x одержимо

$$\frac{1}{\rho(v)} \cdot \frac{d\rho(v) \cdot 2v_x}{2v dv} = \frac{1}{\rho(v_x)} \cdot \frac{d\rho(v_x)}{dv_x}. \quad (3.81)$$

Враховуючи рівняння $v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$ і

поділяючи змінні у (3.81), одержуємо

$$\frac{1}{\rho(v)} \cdot \frac{d\rho(v)}{v dv} = \frac{1}{\rho(v_x)} \cdot \frac{d\rho(v_x)}{v_x dv_x} = -2\alpha, \quad (3.82)$$

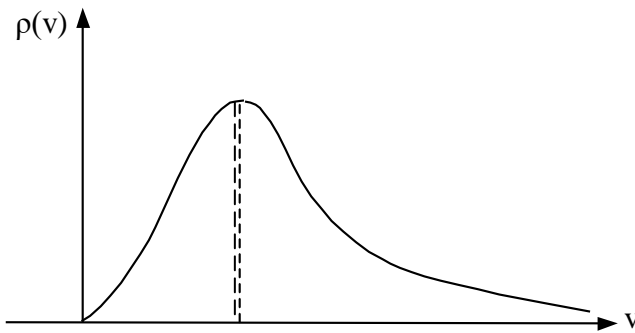


Рис.3.28. Розподіл Максвелла за модулем швидкості. v_i - найбільш імовірна швидкість.

де -2α - стала. Розв'язуючи кожне з рівнянь (3.82):

$$\frac{1}{\rho(v)} \frac{d\rho(v)}{v dv} = -2\alpha$$

або
$$\frac{d\rho(v)}{\rho(v)} = -2\alpha v dv,$$

одержуємо

$$\ln \rho(v) = -\alpha v^2 + \ln A,$$

звідки
$$\rho(v) = A e^{-\alpha v^2}.$$

Аналогічно, для проекції швидкості v_x одержуємо

$$\rho(v_x) = C e^{-\alpha v_x^2}.$$

Використовуючи умови нормування, для густини розподілу одержуємо: за проекцією швидкості

$$\rho(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}}, \quad (3.83)$$

та за модулем швидкості

$$\rho(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2. \quad (3.84)$$

Ці розподіли ймовірностей (3.83), (3.84) називаються **розподілами Максвелла**.

2. Середні характеристики ідеального газу

Середні швидкості знаходимо, використовуючи розподіл імовірностей (3.83), (3.84).

Очевидно, що середня проекція швидкості

$$\bar{v}_x = \int_{-\infty}^{\infty} v_x \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x = 0$$

дорівнює нулю внаслідок симетричності розподілу (3.83). Проте, середня квадратична швидкість \bar{v}_x^2 нулю не дорівнює:

$$\bar{v}_x^2 = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x = \frac{kT}{m},$$

де використана формула інтегрування

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-px^2} dx = \frac{2}{(2p)} \sqrt{\frac{\pi}{p}}.$$

Середню абсолютну і квадратичну швидкості знаходимо таким чином:

$$\bar{v} = \int_0^{\infty} v \rho(v) dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \int_0^{\infty} v^3 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv = \sqrt{\frac{8kT}{\pi \cdot m}},$$

$$\bar{v}^2 = \int_0^{\infty} v^2 \rho(v) dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \int_0^{\infty} v^4 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv = \frac{3kT}{m}.$$

за допомогою табличних інтегралів

$$\int_0^{\infty} x^3 e^{-px^2} dx = \frac{1}{2p^2}; \quad \int_0^{\infty} x^4 e^{-px^2} dx = \frac{3}{2(2p)^2} \cdot \sqrt{\frac{\pi}{p}}.$$

Можна визначити найбільш імовірну швидкість, що відповідає максимуму розподілу (3.84). Для її знаходження використаємо умови екстремуму

$$\frac{d\rho(v)}{dv} = 0 = \left\{ 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 \right\}' = 0.$$

Диференціюючи, одержуємо рівняння

$$e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \left(2v - \frac{mv^3}{kT} \right) = 0,$$

розв'язання якого дає найбільш імовірну швидкість

$$V_i = \sqrt{\frac{2kT}{m}}.$$

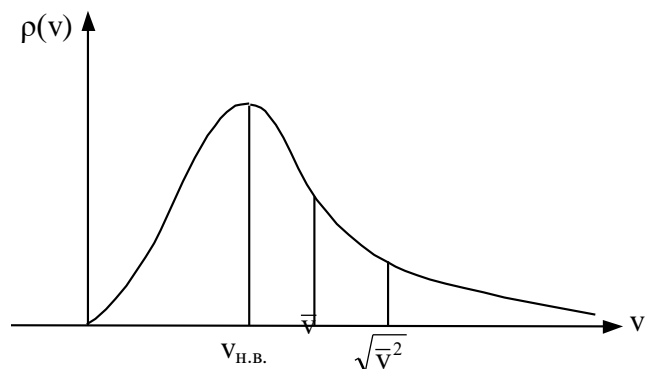


Рис. 3.29. До співвідношення середніх швидкостей.

Прирівнюючи значення найбільш імовірної швидкості V_i з середніми \bar{v} , $\sqrt{\bar{V}^2}$, знаходимо

$$\sqrt{\frac{2kT}{m}} < \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} < \sqrt{\frac{3kT}{m}},$$

тобто $V_i < \bar{V} < \sqrt{\bar{V}^2}$.

Ця різниця пояснюється тим, що при підрахуванні середніх (рис.3.29), тобто при інтегруванні за великими значеннями швидкості V , накопичується внесок великих значень швидкостей, хоча й із малими імовірностями.

3. Тиск - середній імпульс, який передається стінкам посудини.

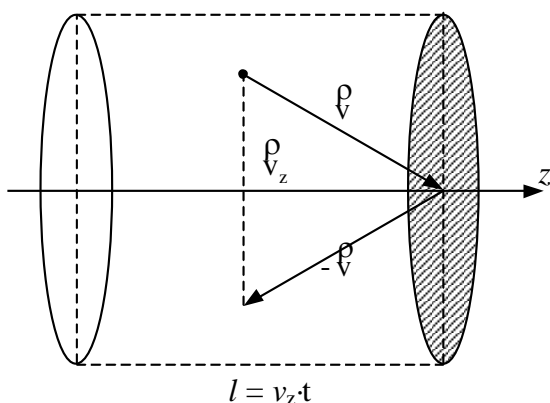


Рис.3.30. Зіткнення частинок з стінкою, де λ - шлях частинки, яка падає на стінку з швидкістю v_z .

Розглянемо падіння потоку частинок ідеального газу на розташовану нормально потоку стінку площиною S (напрямок z співпадає з нормаллю до поверхні) (рис.3.30).

Якщо частинки мають швидкість v_z , то за час t долетять до стінки і зіткнуться з нею тільки ті частинки, які будуть знаходитися від стінки на відстані по нормалі, що не перевищує

$$\lambda = v_z \cdot t.$$

Тоді число ударів по стінці посудини за час t буде дорівнювати числу частинок, що попали до об'єму

$$V = \lambda \cdot s = v_z \cdot t \cdot s.$$

Число ударів $v(v_z)$ одержимо, перемноживши об'єм V на густину частинок, які мають швидкість v_z

$$n(v_z) = n\rho(v_z) \quad (3.85)$$

де n - густина газу, $\rho(v_z)$ - розподіл Максвелла – імовірність знайти у газі частинки, що мають проекцію швидкості v_z :

$$V(v_z) = v_z t S n(v_z) = v_z \rho(v_z) n, \quad (3.86)$$

де зважено, що $t = l c$, $S = l m^2$.

Імпульс, який передається однією частинкою, що має швидкість v_z , при пружному зіткненні з стінкою, дорівнює

$$\Delta p = m v_z - (-m v_z) = 2m v_z. \quad (3.87)$$

Число зіткнень частинки зі стінкою за одиницю часу і одиницю поверхні – це вираз (3.86). Тоді тиск газу на стінку, як повний імпульс, який передається всіма частинками газу, що мають швидкість в інтервалі

$$0 \leq v_z < \infty ,$$

запишемо у вигляді інтегралу

$$P = \int_0^{\infty} 2mv_z \nu(v_z) dv_z = 2mn \left(\frac{m}{2\pi \cdot kT} \right)^{\frac{1}{2}} \int_0^{\infty} (v_z)^2 e^{-\frac{mv_z^2}{2kT}} dv_z = 2mn \left(\frac{m}{2\pi \cdot kT} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{2kT}{2 \cdot 2m} \sqrt{\frac{\pi \cdot 2kT}{m}} = nkT, \quad (3.88)$$

де зважено значення інтегралу

$$\int_0^{\infty} x^2 e^{-px^2} dx = \frac{1}{(2 \cdot 2p)} \sqrt{\frac{\pi}{p}} . \quad (3.89)$$

4. Знайдіть середнє $\left(\frac{\bar{1}}{v}\right)$ для частинок ідеального газу.

Розв'язок

За визначенням середнього

$$\left(\frac{\bar{1}}{v}\right) = \int_0^{\infty} \frac{\rho(v)}{v} dv = \int_0^{\infty} 4\pi \frac{\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \cdot v^2}{v} dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} v e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv .$$

Використовуючи табличне значення інтегралу

$$\int_0^{\infty} x \cdot e^{-px^2} dx = \frac{1}{2p} ,$$

знаходимо

$$\int_0^{\infty} v \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv = \frac{2kT}{2m} = \frac{kT}{m} ,$$

і середнє $\left(\frac{\bar{1}}{v}\right)$, що дорівнює

$$\left(\frac{\bar{1}}{v}\right) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \left(\frac{kT}{m}\right) = 2 \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} .$$

5. Знайдіть, на якій висоті густина повітря при $t=0^{\circ}\text{C}$ зменшується вдвічі.

Розв'язок

Знайдемо, використовуючи барометричну формулу Больцмана, відношення густини на висоті "0" і "z":

$$\frac{n(z)}{n(0)} = \frac{n_0 e^{-\frac{mgz}{kT}}}{n_0} = e^{-\frac{mgz}{kT}}.$$

Це відношення повинно дорівнювати $\frac{1}{2}$:

$$e^{-\frac{mgz}{kT}} = \frac{1}{2}.$$

Логарифмуючи праву та ліву частини, одержуємо:

$$-\frac{mgz}{kT} = -\lambda n 2, \quad \lambda n 2 = \frac{mgz}{kT}.$$

Шукана висота дорівнює

$$Z = \lambda n 2 \frac{Tk}{mg}.$$

6. Ідеальний газ частинок із масою m та числом частинок N_0 знаходиться при температурі T . Знайдіть число частинок ідеального газу, що мають швидкість, яка дорівнює найбільш імовірній швидкості.

Розв'язок

Найбільш імовірна швидкість дорівнює

$$V_i = \sqrt{\frac{2kT}{m}}.$$

Число частинок, що мають таку швидкість, дорівнює

$$N = N_0 \rho(v) = N_0 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv_i^2}{2kT}} V_i^2,$$

де

$$\rho(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} V^2$$

- імовірність знайти частинку з деякою швидкістю v . Підставляючи у рівняння значення найбільш імовірної швидкості, одержуємо

$$N = \frac{N_0}{e} \cdot 4 \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} = \frac{4N_0}{e\pi^{\frac{1}{2}} V_i} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{N_0}{eV_i}.$$

7. Посередині циліндра, закритого з обох кінців, знаходиться поршень. Тиск у обох половинах дорівнює P_0 . Поршень зрушується так, що об'єм праворуч зменшується вдвічі. Яка різниця тисків?

Розв'язок

Відповідно до закону Бойля-Мариотта добуток тиску на об'єм у

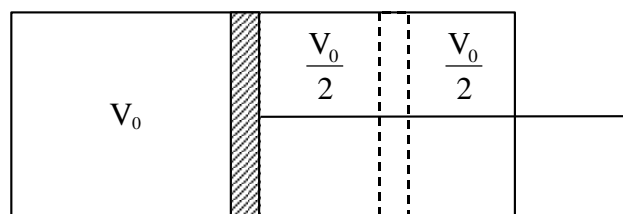


Рис.3.31.

початковому стані дорівнюватиме добутку тисків і об'ємів у кінцевому стані:

$$P_0 V_0 = P_1 V_1, \quad P_0 V_0 = P_2 V_2.$$

Враховуючи, що об'єм $V_1 = \frac{3}{2} V_0$, а $V_2 = \frac{1}{2} V_0$, знаходимо тиск P_1 , P_2 :

$$P_1 = \frac{P_0 V_0}{V_1} = \frac{2}{3} P_0, \quad P_2 = \frac{P_0 V_0}{V_2} = 2 P_0.$$

Тоді
$$\Delta P = P_2 - P_1 = 2 P_0 - \frac{2}{3} P_0 = 2 P_0 \left(1 - \frac{1}{3}\right) = \frac{4}{3} P_0.$$

8. За температури $t_1 = 25^\circ \text{C}$ тиск у балоні дорівнює $P_1 = 40 \text{Па}$. Який тиск за температури $t_2 = 35^\circ \text{C}$?

Розв'язок

Використаємо закон Шарля
$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}.$$

Тоді шуканий тиск
$$P_2 = P_1 \frac{T_2}{T_1}.$$

Перейдемо до абсолютних температур

$$T_1 = 273^\circ + 25^\circ = 298 \text{ К},$$

$$T_2 = 273^\circ + 35^\circ = 308 \text{ К}.$$

Тоді тиск
$$P_2 = P_1 \cdot 1,03 = 41,3 \text{Па}.$$

9. У вентиляційну трубу зовнішнє повітря надходить за температури -25°C . Який об'єм займає 1 м^3 повітря за температури 17°C .

Розв'язок

Використаємо закон Гей-Люссака
$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2},$$

звідки об'єм:
$$V_2 = V_1 \cdot \frac{T_2}{T_1}$$

або
$$V_2 = V_1 \cdot 1,17 = 1,17 \text{ м}^3.$$

10. Об'єм газу під тиском $P_1 = 742 \text{ мм.рт.ст.}$ і за температури $t_1 = 18^\circ \text{C}$ дорівнює $V_1 = 72 \text{ см}^3$. Який об'єм цієї ж маси газу за нормальних умов ? ($P_0 = 760 \text{ мм.рт.ст.}$, $t_0 = 0^\circ \text{C}$).

Розв'язок

Використаємо закон Менделєєва-Клапейрона $PV = RT$. Для двох станів газу цей закон записується у вигляді:

$$P_1V_1 = RT, \quad P_oV_o = RT_o.$$

Поділивши перше рівняння на друге, одержимо

$$\frac{P_1V_1}{P_2V_2} = \frac{T_1}{T_o},$$

звідки об'єм за нормальних умов

$$V_o = V_1 \frac{P_1}{P_o} \cdot \frac{T_o}{T_1}.$$

11. Розширення газу відбувається за законом

$$P = P_1 \cdot \lambda^{-\beta V},$$

де P_1 - початковий об'єм, β - стала.

Знайдіть роботу, яка при цьому виконується.

Початковий об'єм $V_1 = 0$, **кінцевий** $V_2 = \frac{1}{\beta}$.

Розв'язок

Роботу підрахуємо за законом

$$A = \int_{V_1}^{V_2} P dV = P_1 \int_{V_1}^{V_2} e^{-\beta V} dV = \frac{P_1}{\beta} (e^{-\beta V_1} - e^{-\beta V_2}) = \frac{P_1}{\beta} \cdot (1 - e^{-1}) = \frac{P_1}{\beta} \left(1 - \frac{1}{e}\right)$$

12. Розширення газу відбувається за законом

$$P = P_o e^{-\beta V}.$$

Знайдіть температуру, за якої тиск зменшується в "e" разів.

Розв'язок

Знайдемо об'єм, за яким тиск зменшується в e разів

$$\frac{P}{P_o} = \frac{P_o \cdot e^{-\beta V}}{P_o} = \frac{1}{e}, \quad \text{або} \quad e^{-\beta V} = \frac{1}{e}.$$

Логарифмуючи це рівняння, одержимо $-\beta V = -1$,

Тоді об'єм, за яким тиск зменшується в "e" разів, дорівнює $V = \frac{1}{\beta}$.

Температуру в цьому стані знаходимо з рівняння стану

$$PV = RT,$$

звідки

$$T = \frac{PV}{R} = \frac{P_0 \cdot 1}{\epsilon \beta R}.$$

13. Відбувається процес розширення газу $P = P_0 - \alpha V^2$, де P_0, α - сталі. Знайдіть максимально можливу температуру ідеального газу.

Розв'язок

Температуру знаходимо з рівняння стану

$$PV = RT,$$

звідки
$$T = \frac{PV}{R} = \frac{(P_0 - \alpha V^2) \cdot V}{R}.$$

Графік цієї функції (рис.3.32) має

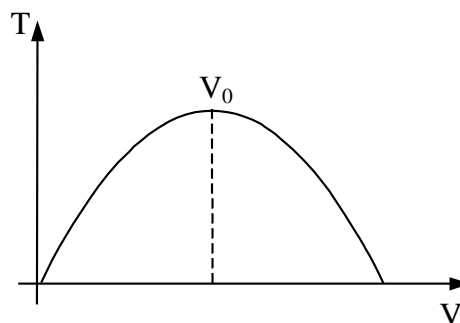


Рис.3.32.

максимум при об'ємі V_0 , який знаходиться із умови $\left(\frac{dT}{dV}\right) = 0$,

або
$$\frac{d}{dV} \left[\frac{(P_0 - \alpha V^2) \cdot V}{R} \right] = \frac{1}{R} [P_0 - \alpha V^2 - 2\alpha V^2] = 0,$$

звідки
$$V_0 = \sqrt{\frac{P_0}{3\alpha}}.$$

Тоді максимальна температура ідеального газу дорівнює

$$T = \frac{(P_0 - \alpha V_0^2) \cdot V_0}{R} = \frac{2}{3} \frac{P_0}{R} \sqrt{\frac{P_0}{3\alpha}}.$$

14. Довжина вільного пробігу частинки

Розраховуючи число зіткнень між частинками, початок відліку сполучаємо з однією з частинок і розглядаємо рух інших відносно нерухомої, тобто для кожної частинки розглядаємо не її абсолютну швидкість відносно стінок посудини, а швидкість її відносно частинки, умовно обраної нерухомою.

Зіткнення між собою частинок ідеального газу супроводжується розсіянням на деякий кут χ . Діаграма розсіяння показана на рис. 3.33, де ρ - прицільна відстань, тобто відстань, на

якій частинка пройшла б мимо центру розсіяння, якби силове поле з центром в нулі було відсутнє.

Ефективним перерізом розсіяння називається відношення числа частинок, що розсіюються на кути, які лежать в інтервалі $\chi_1, \chi + d\chi$, до числа частинок n , що проходять за одиницю часу крізь одиницю площі поперечного перерізу пучка:

$$d\sigma = \frac{dN}{n}$$

Якщо врахувати, що число частинок dN дорівнює добутку густини частинок n на площу кільця між колами з радіусами $\rho, \rho + d\rho$ (рис. 3.34):

$$dN = n2\pi \rho d\rho,$$

то ефективний переріз дорівнює площі кільця з радіусом ρ

$$d\sigma = 2\pi \rho d\rho.$$

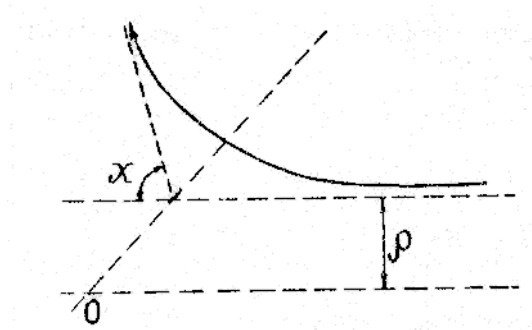


Рис. 3.33. Діаграма розсіяння частинки у полі.

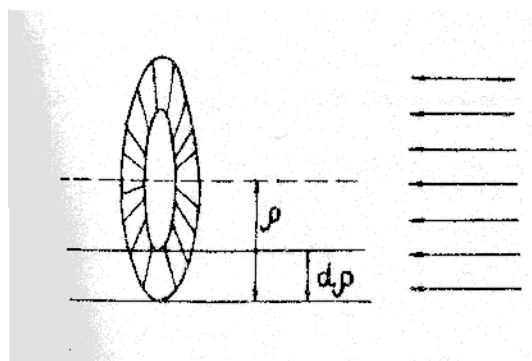


Рис. 3.34. Диференціальний переріз розсіяння.

Для молекул, які представляють собою кульки радіуса a , прицільна відстань змінюється у межах

$$0 \leq \rho \leq 2a$$

і повний переріз розсіяння дорівнює площі кола з радіусом, що дорівнює діаметру молекули d :

$$\sigma = 2\pi \frac{\rho^2}{2} \Big|_0^{2a} = 4\pi a^2 \pi d^2.$$

Число зіткнень частинок з умовно нерухомою частинкою розраховується так же, як і зіткнення частинок з стінкою, але площа розсіяння при цьому співпадає з ефективним перерізом розсіяння σ , а нормальна компонента швидкості дорівнює відносній швидкості молекул \mathcal{E} . Число зіткнень частинок, які мають відносну швидкість, що змінюється у межах $d\mathcal{E}$ (рис. 3.35)

$$dv_{\text{відн}} = n\sigma d\Omega(\mathcal{E}) \quad (3.90)$$

Інтегруючи вираз (3.90), одержуємо повне число зіткнень

$$v = n4\pi \left(\frac{m}{4\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^\infty \sigma(\mathcal{E}) \mathcal{E}^3 e^{-\frac{m\mathcal{E}^2}{4kT}} d\mathcal{E}.$$

В умовах, коли переріз зіткнень не залежить від швидкості, число зіткнень

$$v = n\sigma 4\pi \left(\frac{m}{4\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^\infty \mathcal{E}^3 e^{-\frac{m\mathcal{E}^2}{4kT}} d\mathcal{E} = 2n\sigma \sqrt{\frac{4kT}{\pi m}} = n\sigma \sqrt{2\bar{v}},$$

що слушно для зіткнень абсолютно твердих частинок.

Довжина вільного пробігу частинок визначається виразом

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

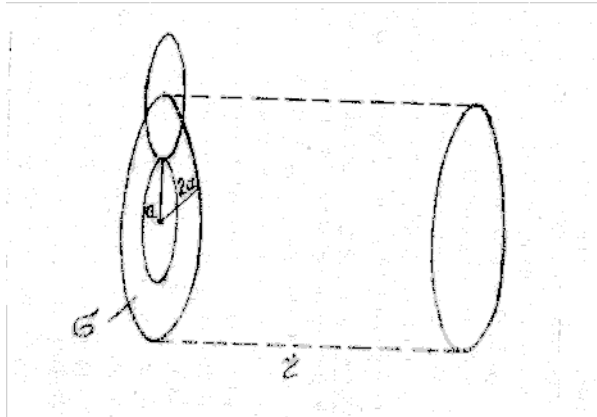


Рис. 3.35. До розрахунку числа зіткнень між частинками.

15. Рівняння переносу у наближенні локальної рівноваги

Наближення локальної рівноваги засновано на припущенні, що кожна молекула після першого ж співудару здобуває властивості тієї точки простору, де відбулося зіткнення. Тим самим припускається, що система складається з рівноважних підсистем з лінійним розміром порядку довжини вільного пробігу λ (рис. 3.36). Область застосування цього наближення обмежується процесами, що протікають повільно, коли в кожній точці простору можна ввести уявлення про локальну температуру і густину.

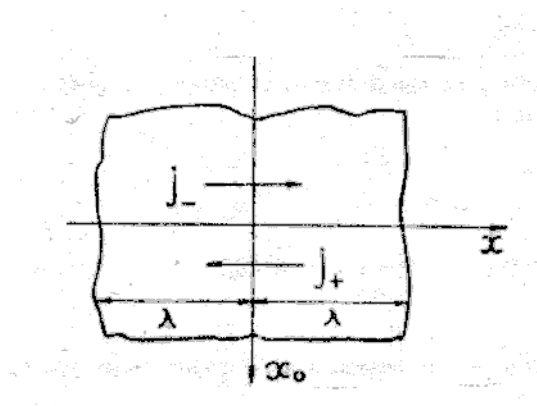


Рис. 3.36. Области локальної рівноваги.

Отже, поки відстань між молекулами або довжина вільного пробігу λ перевищують радіус міжмолекулярної взаємодії

$$\lambda \gg r_0, \quad (3.91)$$

молекули газу рухаються тільки під дією сил зовнішнього поля, і лише на відстанях, порівняних з радіусом r_0

$$\lambda \leq r_0, \quad (3.92)$$

взаємодія між молекулами змінює характер їх руху.

Довжина вільного пробігу залежить від густини газу:

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

де n - густина молекул; σ - ефективний переріз розсіяння, що дорівнює приблизно

$$\sigma \approx \pi r_0^2,$$

тоді критерій застосування моделі розрідженого газу залежить від густини частинок

$$\lambda \approx \frac{1}{\pi r_0^2 n} \gg r_0.$$

Для

$$r_0 \sim 10^{-7} \div 10^{-8} \text{ см}$$

критерій розрідженого газу виконується для густин, що відповідають нерівності $n \ll 10^{21} \div 10^{24} \text{ 1/см}^3$.

У розрідженому газі час зіткнення молекул t_0 набагато менше часу вільного пробігу τ_0 :

$$t \ll \tau_0 \quad (3.936)$$

Тоді процес зіткнення можна вважати миттєвим, при якому імпульс обох молекул змінюється стрибкоподібно.

Розглянемо потік деякої фізичної величини A крізь переріз x_0 . Повний потік складається з двох потоків j_+ , j_- , що поширюються в протилежних напрямках:

$$j = j_+ + j_-.$$

Одновимірний потік величини A з області, що характеризується рівноважною локальною швидкістю \check{v}

$$j_{\pm} = \frac{1}{6} \check{v} A(x_{\pm}).$$

Для повного потоку одержуємо

$$j = \frac{1}{6} \check{v} A(x_+) - \frac{1}{6} \check{v} A(x_-). \quad (3.94)$$

Враховуючи повільність протікання процесу у наближенні локальної рівноваги, розкладемо функції $A(x_{\pm})$ у ряд по малим відхиленням від значення, що реалізувалося у шуканому перерізі $x = x_0$:

$$A(x) = A(x_0) + \left(\frac{dA}{dx} \right)_{x=x_0} x + \dots$$

Тоді результуючий потік, усереднений за розподілом імовірності зіткнення

$$d\omega(x) = \frac{1}{\lambda} e^{-\frac{x}{\lambda}} dx,$$

що переводить частинку з однієї локальної області в іншу, приймає наступний вигляд:

$$j = \frac{1}{6} \bar{v} \left[A(x_0) + \int_{\infty}^0 \left(\frac{dA}{dx} \right)_{x=x_0} \frac{x}{\lambda} e^{-\frac{x}{\lambda}} dx \right] - \frac{1}{6} \bar{v} \left[A(x_0) + \int_{\infty}^0 \left(\frac{dA}{dx} \right)_{x=x_0} \frac{x}{\lambda} e^{-\frac{x}{\lambda}} dx \right]$$

Приводячи подібні і змінюючи границі у першому інтегралі, перетворимо вираз для потоку

$$j = -\frac{1}{3} \bar{v} \left(\frac{dA}{dx} \right)_{x=x_0} \frac{1}{\lambda} \int_0^{\infty} x e^{-\frac{x}{\lambda}} dx = -\frac{1}{3} \bar{v} \lambda \frac{dA}{dx}, \quad (3.95)$$

де λ - довжина вільного пробігу.

$$\lambda = \frac{1}{\lambda} \int_0^{\infty} x e^{-\frac{x}{\lambda}} dx$$

Результат (3.95) показує, що у наближенні локальної рівноваги потік будь-якої фізичної величини визначається градієнтом цієї величини. Так, наприклад, для стаціонарного переносу речовини $A = n$ з (3.95) маємо рівняння дифузії:

$$j = -\frac{1}{3} \bar{v} \lambda \frac{dn}{dx} = -D \frac{dn}{dx}, \quad (3.96)$$

де $D = \frac{\bar{v} \lambda}{3}$ - коефіцієнт дифузії.

В'язкість проявляється як перенос імпульсу у напрямку, перпендикулярному рухові (рис. 3.37), де сила в'язкості

$$F = -\eta S \left| \frac{du}{dz} \right|$$

η - коефіцієнт в'язкості, u - швидкість у напрямку переносу (z). Сила в'язкості, віднесена до площі

$$G = \frac{F}{S}$$

визначається потоком імпульсу $p = mu$ ($A = nmu$)

$$G = -\frac{1}{3} n \bar{v} \lambda m \frac{du}{dz} = -\eta \frac{du}{dz},$$

звідки коефіцієнт в'язкості

$$\eta = \frac{1}{3} n \bar{v} \lambda m.$$

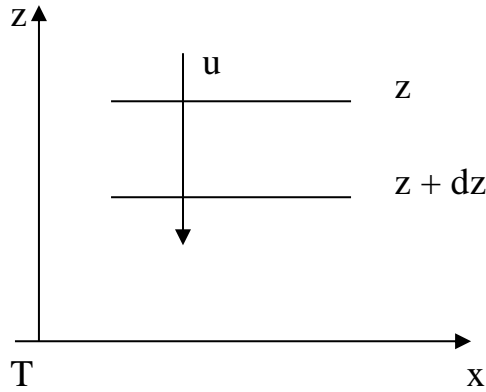


Рис. 3.37

При переносі тепла

$$Q = nkT$$

і потік тепла

$$Q = -\frac{1}{3} n \bar{v} \lambda k \frac{dT}{dx} = -\alpha \frac{dT}{dx},$$

де $\alpha = -\frac{1}{3} n \bar{v} \lambda k$ - коефіцієнт теплопровідності.

16. Газ розширюється за законом $P = P_0 e^{-\beta(V-b)}$, де $P_0 = 20$ Па, $\beta = 0,01 \frac{1}{\text{м}^3}$, $b = 0,5 \text{ м}^3$. Знайдіть об'єм, за яким тиск зменшився в n разів.

Якщо тиск зменшився в n разів, то $\frac{P}{P_0} = \frac{1}{n} = e^{-\beta(V-b)}$. Логарифмуючи ліву і праву

частини рівняння, одержуємо $\lambda n = \beta(V-b)$,

Звідки відповідний об'єм дорівнює $V = \frac{\lambda n}{\beta} + b$.

17. Знайдіть залежність часу вільного пробігу частинок ідеального газу від температури при ізобарному процесі.

Час вільного пробігу визначається виразом $\tau = \frac{\lambda}{\bar{V}}$

де $\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}n\sigma_0}$ - довжина вільного пробігу, $\bar{V} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi \cdot m}}$ - середня швидкість

молекул, $n = \frac{N}{V}$ - густина газу, а σ_0 - ефективний переріз зіткнень.

При ізобарному процесі $P = nkT$

густина газу дорівнює $n = \frac{P}{kT}$

і час вільного пробігу дорівнює $\tau = \frac{1}{\sqrt{2}n\sigma_0 \bar{V}} = \frac{kT}{\sqrt{2}P\sigma_0 \cdot \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}} \sim \sqrt{T}$.

18. Ідеальний газ розширюється від початкового об'єму $V_1 = 0$. Розширення відбувається за законом $P = P_0 - \alpha V^2$, де $P_0 = 10$ Па, $\alpha = 0,1$, кінцевий тиск дорівнює нулю. Знайдіть виконану при цьому роботу.

Знайдемо спочатку об'єм, який відповідає тиску $P = 0$: $P = P_0 - \alpha V^2$

звідки кінцевий об'єм дорівнює $V = \sqrt{\frac{P_0}{\alpha}}$.

Робота з розширення газу дорівнює $A = \int_0^{\sqrt{P_0/\alpha}} P dV = \int_0^{\sqrt{P_0/\alpha}} (P_0 - \alpha V^2) dV = \frac{2}{3} P_0 \sqrt{\frac{P_0}{\alpha}}$.

19. Процес розширення газу відбувається за законом $P = P_0 \exp[-\beta(V - b)]$, де $P_0 = 10$ Па, $\beta = 0,01 \frac{1}{\text{м}^3}$, $b = 0,1$ м³. Знайдіть температуру газу, за якої тиск зменшується в n разів.

Температура ідеального газу залежить від тиску $T = \frac{PV}{R}$

Об'єм, при якому тиск зменшується в n разів, дорівнює $\frac{P}{P_0} = \frac{1}{n} = e^{-\beta(V-b)}$

звідки $\ln n = \beta(V - b)$, $V = \frac{\ln n}{\beta} + b$, а температура, за якої тиск зменшився в n

разів, дорівнюватиме $T = \frac{PV}{R} = \frac{P_0 \left(\frac{\ln n}{\beta} + b \right)}{nR}$

20. Знайдіть залежність від температури довжини вільного пробігу при ізобарному процесі.

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2n\sigma_0}}$$

Густина газу при ізобарному процесі $n = \frac{P}{kT}$,

звідки $\lambda = \frac{kT}{\sqrt{2P\sigma_0}}$

21. Ідеальний газ розширюється за законом $P = P_0 e^{-\beta V^2}$, де $P_0 = 1$ Па, $\beta = 0,01 \frac{1}{\text{м}^6}$.

Знайдіть роботу, затрачену при розширенні від нульового об'єму, до об'єму, що відповідає максимальному значенню тиску.

Максимальний тиск можна знайти за умови

$$\frac{\partial}{\partial V} (P_0 V e^{-\beta V^2}) = 0$$

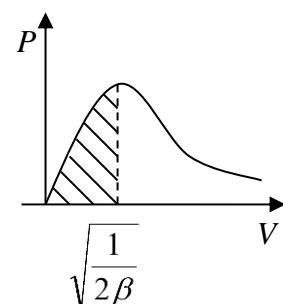


Рис. 3.38

звідки об'єм, що відповідає максимальному тиску дорівнює

$$V = \sqrt{\frac{1}{2\beta}}$$

Тоді шукана робота (заштрихована частина графіку)

$$\begin{aligned} A &= \int_0^{\sqrt{1/2\beta}} P dV = \int_0^{\sqrt{1/2\beta}} P_0 V e^{-\beta V^2} dV = P_0 \int_0^{\sqrt{1/2\beta}} e^{-\beta V^2} d\left(\frac{V^2}{2}\right) = \\ &= -\frac{P_0}{2\beta} e^{-\beta V^2} \Big|_0^{\sqrt{1/2\beta}} = \frac{P_0}{2\beta} \left(1 - e^{-1/2}\right) = \frac{P_0}{2\beta} \left(1 - \frac{1}{\sqrt{e}}\right) \end{aligned}$$

22. Об'єм повітряної кулі при 0°C дорівнює 900 м³. Знайдіть об'єм цієї кулі, якщо під дією променів сонця газ усередині нагріється до 20°C при постійному тиску.

Через те, що процес ізобарний

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} = const,$$

звідки знайдемо

$$V_2 = V_1 \frac{T_2}{T_1} = V_1 \frac{t_2 + 273,15}{273,15}.$$

23. Знайдіть ефективний переріз розсіяння молекул газу при T = 1000 К, тиску 1 Па, якщо довжина вільного пробігу дорівнює 10⁻⁶ м.

Довжина вільного пробігу дорівнює $\lambda = \frac{1}{\sqrt{2n\sigma_0}}$,

де σ_0 -ефективний переріз розсіяння, $n = \frac{P}{kT}$ знаходиться з рівняння стану.

Остаточно, $\lambda = \frac{kT}{\sqrt{2P\sigma_0}}$,

а $\sigma_0 = \frac{kT}{\sqrt{2P\lambda}}.$

24. Ідеальний газ розширюється за законом $P = P_0 e^{-\beta V^2}$, де $P_0=5$ Па, $\beta=0,2 \frac{1}{\text{м}^3}$.

Знайдіть затрачувану роботу при розширенні від початкового тиску P_0 до тиску, який зменшується в n разів.

Об'єм, при якому тиск зменшується в n разів, знаходимо з рівняння

$$\frac{P}{P_0} = \frac{1}{n} = e^{-\beta(V-b)}$$

звідки $\ln n = -\alpha V$

і $V_n = \frac{\ln n}{\beta}$

Робота, що виконується при розширенні до V_n , дорівнює

$$A = \int_0^{V_n} P dV = \int_0^{V_n} P_0 e^{-\alpha V} dV = \frac{1}{\alpha} P_0 \left(1 - \frac{1}{n}\right).$$

25. В ідеальному газі N_0 молекул. Знайдіть відношення числа молекул, які мають швидкість V_x , що дорівнює середній квадратичній $\sqrt{\overline{V^2}}$ до числа молекул, які мають швидкість $V_x = 0$.

Число частинок газу, які мають швидкість $V_x = \sqrt{\overline{V^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$, визначається через розподіл Максвелла

$$N(\overline{v}) = N_0 \rho(V_x) = N_0 \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} e^{-\frac{mV_x^2}{2kT}} = N_0 \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} e^{-\frac{3}{2}}.$$

Число молекул, які мають нульову швидкість, дорівнює

$$N(0) = N_0 \rho(V_x = 0) = N_0 \left(\frac{m}{2\pi \cdot kT} \right)^{1/2}.$$

Відношення цих значень дорівнює $\frac{N(V)}{N(0)} = e^{-3/2} = 0,223$.

26. В ідеальному газі процес розширення газу відбувається за законом $P = P_0 - \alpha(V - b)$, де $P_0 = 10$ Па, $\alpha = 0,1 \frac{1}{\text{м}^3}$, $b = 0,2 \text{ м}^3$. Знайдіть тиск, за яким температура газу буде максимальною.

Температура газу визначається виразом $T = \frac{PV}{R} = \frac{[P_0 - \alpha(V - b)]V}{R}$.

Об'єм, при якому температура максимальна, знаходиться з рівняння

$$\frac{\partial T}{\partial V} = 0 = \frac{1}{R} \{P_0 - \alpha(V - b) - \alpha V\}$$

звідки $P_0 - \alpha(V - b) - \alpha V = 0$, а об'єм $V = \frac{P_0 + \alpha \cdot b}{2\alpha}$

Тиск при такому об'ємі дорівнює $P = P_0 - \alpha(V - b) = \frac{1}{2}(P_0 + \alpha \cdot b)$.

27. Знайдіть, на якій висоті густина частинок масою $m = 10^{-27}$ кг за температури 200 К зменшиться в n разів.

Із розподілу Больцмана $\frac{N}{N_0} = \frac{1}{n} = e^{-\frac{mgh}{kT}}$.

Логарифмуючи, одержуємо $\lambda n = \frac{mgh}{kT}$,

звідки $h = \frac{\lambda n \cdot kT}{mg}$.

