Занятие 6
Тема: Строение вещества. Процессы в газах.
Цель: Молекулярное строение вещества. Идеальный газ. Равновесные состояния. Уравнение Клапейрона-Менделеева. Равновесные процессы в газах.

Краткая теория

• Вещество состоит из **атомов и молекул**, последние образуются из атомов при объединении их электронных оболочек.

• **Атомная единица массы** (а.е.м.)– внесистемная единица массы, используемая для измерения масс атомов и молекул. За а.е.м. принята $\frac{1}{12}$ массы атома углерода ^{12}C: 1 а.е.м. = $1{,}66\cdot10^{-27}$ кг.

• **Молярная масса.** Если у массы молекулы вещества m_0, выраженной в а.е.м., вместо а.е.м. подставить килограммы, то получится величина μ, называемая молярной массой вещества. Количество вещества равное μ носит название киломоля вещества, поэтому молярную массу измеряют в килограммах на киломоль (кг/кгмоль).

• Из определения киломоля следует, что в киломоле любого вещества всегда содержится одинаковое количество молекул N_A, называемое **числом Авогадро**. Действительно,

$$N_A = \frac{\mu(кг/кгмоль)\cdot 1(кгмоль)}{m_0(а.е.м.)} = \frac{m_0(кг)}{m_0(а.е.м.)} = \frac{1\,кг}{1\,а.е.м.} = \frac{1\,кг}{1{,}66\cdot10^{-27}\,кг} = 6{,}023\cdot10^{26}\,частиц.$$

С учетом полученного результата, **массу молекулы** вещества можно найти как:

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

• **Количество вещества** в киломолях: $\nu = \frac{m}{\mu} = \frac{N}{N_A}$, где m - масса вещества (в килограммах), μ - его молярная масса (в килограммах на киломоль), N – количество молекул, $N_A = 6{,}023\cdot10^{26}$ 1/кгмоль - число Авогадро.

• **Идеальный газ** – модель реального газа. Частицы идеального газа представляют собой материальные точки, не взаимодействующие между собой помимо моментов соударений. Реальные газы можно рассматривать как идеальные при не слишком высоких давлениях и при не слишком низких температурах.

• **Равновесное состояние** – состояние газа, при котором параметры состояния (температура, давление, концентрация частиц и другие) одинаковы во всем объеме.

• **Равновесный процесс** с газом – процесс, осуществляемый через ряд равновесных состояний. Обязательным условием равновесного процесса является квазистационарность, то есть очень медленное изменение состояния газа, что и позволяет выполнять указанное выше условие.

• **Уравнение состояния идеального газа.**

Равновесное состояние идеального газа описывает **уравнение Клапейрона-Менделеева** (**уравнение газового состояния**)

$$PV = \nu RT = \frac{m}{\mu}RT = \frac{N}{N_A}RT = NkT\,,$$

где $R = 8{,}31 \cdot 10^3$ Дж/(кгмоль·К) - универсальная газовая постоянная, m – масса газа, V – занимаемый им объем, P – давление газа, T = (273 + t °С) К - абсолютная температура по шкале Кельвина, N – концентрация частиц газа, k = 1,38·10^{23} Дж/К – постоянная Больцмана.

• **Закон Дальтона** – выражает давление смеси невзаимодействующих между собой идеальных газов через парциальные давления компонент смеси:

$$P = P_1 + P_2 + ... + P_n\,,$$

где P_i - парциальное давление газа, одной из компонент смеси, m_i – масса и μ_i - молярная масса этой компоненты. Объем V и температура T - общие для всех газов смеси, при этом для каждого газа по отдельности выполнено уравнение Клапейрона-Менделеева $P_iV = \frac{m_i}{\mu_i}RT$.

• **Нормальные условия** соответствуют нормальному атмосферному давлению P_0 = 1,013·10^5 Па и температуре T_0 = 273 К (0 °С). Давление P_0 составляет 1 атм (атмосферу), внесистемную единицу давления. Молярный объем, то есть объем 1 киломоля, *любого* газа (близкого по свойствам к идеальному) при нормальных условиях равен V_0 = 22,4·10^{-3} м^3 (22,4 литра).

• При анализе поведения газа во внешнем поле сил уравнение Клапейрона-Менделеева выполнено только в малых объемах газа.

Например, в однородном поле силы тяжести давление газа убывает с высотой h по экспоненциальному закону (**барометрическая формула**): $P = P_0 \exp(-\frac{\mu g}{R}\int_0^h \frac{dz}{T(z)})$, где P_0 – давление у поверхности Земли, g - ускорение свободного падения. $T(z)$ - зависимость температуры T от высоты z в этой формуле может быть произвольной. В случае постоянства температуры газа барометрическая формула принимает вид $P = P_0 \exp(-\frac{\mu g h}{RT})$.

Примеры решения задач

6-1. Оценить диаметр молекулы жидкого сероуглерода CS_2. Считать, что молекулы жидкости можно рассматривать как плотно упакованные шарики. Плотность сероуглерода $\rho = 1{,}26\cdot10^3$ кг/м^3.

• Молярная масса сероуглерода $\mu = 12 + 2\cdot32 = 76$ кг/кгмоль. В 1 м^3 содержится ρ кг жидкости или ρ/μ киломолей. Значит, количество молекул в 1 м^3 составит $N = N_A \cdot \rho/\mu$. При плотной упаковке на каждую молекулу приходится элементарный кубик пространства, в который молекула вписана как геометрический шар. Отсюда понятно, что диаметр молекулы совпадает с длиной ребра элементарного кубика. Количество таких кубиков в 1 м^3 составляет N, а на один кубик приходится объем $\frac{1}{N}$. Значит, ребро кубика

$$d = \sqrt[-3]{N} = \sqrt[-3]{\frac{\rho \quad N_A}{\mu}} = \sqrt[-3]{\frac{1{,}26\cdot10^3\cdot6{,}02\cdot10^{26}}{76}} \cong 5\cdot10^{-10} \text{ м.}$$

Ответ: $d \cong 5\cdot10^{-10}$ м.

6-2. В сосуде объемом V находится идеальный газ плотностью ρ_0 при температуре T_0. После того, как часть газа была выпущена наружу, давление в сосуде понизилось на величину Δp без изменения температуры газа. Найти массу выпущенного газа.

• Указанный процесс происходит при постоянной температуре, но он не является изотермическим, потому что количество вещества в сосуде меняется. Значит, для решения задачи нельзя использовать уравнение изотермического процесса (процесса при постоянных температуре и массе газа). Поступим иначе. Массу газа найдем из уравнения

Клапейрона-Менделеева: $m = \frac{\mu V}{RT_0} P$. Она пропорциональна давлению. Следовательно, изменение массы газа в сосуде (масса выпущенного газа) пропорционально изменению давления: $\Delta m = \frac{\mu V}{RT_0} \Delta P$. В этом уравнении неизвестна только молярная масса μ, но ее можно выразить через плотность, так как молярная масса – это масса молярного объема газа:

$\mu = \rho_0 \cdot V_0$. Поэтому $\Delta m = \frac{\rho_0 V_0 V}{RT_0} \Delta P$. Это уже ответ, но его можно упростить, если записать уравнение Клапейрона-Менделеева для одного киломоля газа при нормальных условиях: $P_0 V_0 = \frac{\mu}{\mu} RT_0$. Из него находим $V_0 = \frac{RT_0}{P_0}$. Подставив это выражение, преобразуем результат к ответу $\Delta m = \frac{\rho_0 V}{P_0} \Delta P$.

6-3. Газ с молярной массой μ находится под давлением P между двумя одинаковыми горизонтальными пластинами. Температура газа растет линейно от температуры T_1 у нижней пластины до T_2 у верхней. Объем газа между пластинами равен V. Найти массу газа.

• Одно из условий термодинамического равновесия – постоянство температуры (а также давления, плотности газа, концентрации молекул) в пределах объема, занимаемого газом. В задаче это условие не выполнено. Поэтому нельзя использовать уравнение равновесного состояния, то есть, уравнение Клапейрона-Менделеева для всего объема, занимаемого газом. Однако без него не определить массу газа. Как же быть? Выход существует – рассматривать тонкие горизонтальные слои газа, настолько тонкие, что изменением температуры в пределах каждого такого слоя можно пренебречь. В объеме любого слоя равновесие есть, но в каждом слое – свои условия равновесия, со своими температурой и концентрацией молекул. В подобной ситуации обычно вводят понятие **локального термодинамического равновесия**. Если вертикальную координату (в направлении роста температуры) обозначить через z, а площадь пластин – через S (площадь в условии задачи не указана, поэтому и в окончательный ответ она не должна войти!), то объем тонкого горизонтального слоя толщиной dz равен $dV = S\cdot dz$. Уравнение Клапейрона-Менделеева для этого объема $P\cdot dV = \frac{dm}{\mu}RT$ позволяет определить массу газа в слое: $dm = \frac{\mu PdV}{RT} = \frac{\mu PSdz}{RT}$. Дальнейшие действия понятны – необходимо просуммировать массы горизонтальных слоев, то есть, вычислить интеграл $m = \int_0^l dm = \int_0^l \frac{\mu PS}{RT(z)}dz$. Здесь через l обозначено расстояние между пластинами. Чтобы вычислить этот интеграл, надо знать зависимость температуры от координаты z. Согласно условию эта зависимость линейная, то есть, - имеет вид $T = a + b\cdot z$. На нижней пластине (при $z = 0$) температура составляет $T_1 = a$, а на верхней - $T_2 = a + b\cdot l$. Из этих двух равенств находим коэффициенты $a = T_1$ и $b = \frac{T_2 - T_1}{l}$, так что $T(z) = T_1 + \frac{T_2 - T_1}{l}z$. С учетом полученного выражения можно задать интеграл в явном виде и вычислить его. Используем также то, что объем газа между пластинами $V = S\cdot l$. Отметим, что при интегрировании произведена замена переменной z на $x = a + b\cdot z$, а это привело к изменению верхнего и нижнего пределов интегрирования. В результате

$$m = \frac{\mu PS}{R}\int_0^l \frac{dz}{a+bz} = \frac{\mu PS}{Rb}\int_a^{a+bl}\frac{dx}{x} = \frac{\mu PS}{Rb}\ln x\,\Big|_a^{a+bl} = \frac{\mu PS}{Rb}\ln\frac{a+bl}{a} =$$

$$= \frac{\mu PSl}{R(T_2 - T_1)}\ln(\frac{T_2}{T_1}) = \frac{\mu PV}{R(T_2 - T_1)}\ln(\frac{T_2}{T_1}) \quad .$$

Ответ: $m = \frac{\mu PV}{R(T_2 - T_1)}\ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$.

6-4. Высокий цилиндрический сосуд с азотом находится в однородном поле тяжести, ускорение свободного падения в котором равно g. Температура азота меняется по высоте так, что его плотность всюду одинакова. Найти градиент температуры dT/dh.

• Для произвольного объема V, в пределах которого состояние газа можно считать равновесным, из уравнения Клапейрона-Менделеева получим плотность газа $\rho = \frac{m}{V} = \frac{\mu P}{RT}$. Используя барометрическую формулу, найдем зависимость плотности азота от высоты $\rho = \frac{m}{V} = \frac{\mu P_0}{RT}\exp(-\frac{\mu g}{R}\int_0^h \frac{dz}{T})$. Так как плотность всюду одинакова, ее градиент $d\rho / dh$ должен быть равен нулю. Вычислим эту производную, воспользовавшись правилом дифференцирования произведения двух функций:

$$d\rho / dh = -\frac{\mu P_0}{RT^2}\cdot\frac{dT}{dh}\cdot\exp(-\frac{\mu g}{R}\int_0^h \frac{dz}{T}) + \frac{\mu P_0}{RT}\cdot\exp(-\frac{\mu g}{R}\int_0^h \frac{dz}{T})\cdot(-\frac{\mu g}{RT}) = 0 .$$

в полученном результате первое слагаемое отражает температурную зависимость знаменателя, а второе возникает из дифференцирования экспоненты. Решая полученное уравнение, находим $dT / dh = -\frac{\mu g}{R} = -\frac{28\cdot 9{,}8}{8{,}31\cdot 10^3} = -33\cdot 10^{-3}$ К/м.

Ответ: $\frac{dT}{dh} = -\frac{\mu g}{R} = -33\cdot 10^{-3}$ К/м.

6-5. В сосуде находится смесь $m_1 = 7{,}0$ г азота и $m_2 = 11{,}0$ г углекислого газа при температуре T = 290 К и нормальном давлении P_0 = 1 атм. Найти плотность этой смеси, считая газы идеальными.

• По закону Дальтона давление смеси $P_0 = P_1 + P_2$. Оно равно сумме парциальных давлений азота $P_1 = \frac{m_1 RT}{\mu_1 V}$ и кислорода $P_2 = \frac{m_2 RT}{\mu_2 V}$, так что $P_0 = \frac{m_1 RT}{\mu_1 V} + \frac{m_2 RT}{\mu_2 V}$. Отсюда находим объем, занимаемый смесью, $V = (\frac{m_1}{\mu_1} + \frac{m_2}{\mu_2})\frac{RT}{P_0}$, и плотность смеси как отношение суммарной массы к полному объему: $\rho = \frac{m_1 + m_2}{V} = \frac{(m_1 + m_2)P_0}{(\frac{m_1}{\mu_1} + \frac{m_2}{\mu_2})RT}$. Остается вычислить значение плотности $\rho = \dfrac{(7{,}0\cdot 10^{-3} + 11{,}0\cdot 10^{-3})\cdot 10^5}{(\dfrac{7{,}0\cdot 10^{-3}}{28} + \dfrac{11{,}0\cdot 10^{-3}}{44})\cdot 8{,}31\cdot 10^3\cdot 290} = 1{,}5$ кг/м^3.

Ответ: $\rho = \dfrac{(m_1 + m_2)P_0}{(\dfrac{m_1}{\mu_1} + \dfrac{m_2}{\mu_2})RT} = 1{,}5$ кг/м^3.

6-6. Поршневым насосом откачивают сосуд объемом V. За один цикл (ход поршня) насос захватывает объем газа ΔV. Через какое количество циклов давление в сосуде уменьшится в k раз? Процесс считать происходящим при постоянной температуре, газ – идеальным.

• Пусть начальное давление газа в сосуде P. При этом газ занимает весь объем сосуда V. Рассмотрим первый ход поршня насоса. В начале хода то же самое количество газа теперь занимает суммарный объем сосуда и насоса $V+\Delta V$. Давление газа после первого хода поршня наружу обозначим через P_1. Процесс происходит при постоянной температуре и количество газа остается неизменным, поэтому справедливо уравнение $P_1(V + \Delta V) = PV$, так что

$P_1 = P\dfrac{V}{V + \Delta V}$ (1). Напомним, что $PV = \nu_1 RT$. Далее поршень совершает движение внутрь, во время которого захваченный насосом воздух выходит через клапан в атмосферу, но достигнутое давление P_1 в откачиваемом сосуде при этом не изменяется. На этом заканчивается первый цикл работы насоса. Аналогичным образом происходит работа насоса во время второго цикла, по окончании которого устанавливается давление P_2, вычисляемое по формуле, которую получаем по аналогии с формулой (1):

$P_2 = P_1\dfrac{V}{V + \Delta V}$ (2). Давление P_2 можно выразить через начальное давление, подставив P_1 из уравнения (1): $P_2 = P\left(\dfrac{V}{V + \Delta V}\right)^2$. Рассуждая аналогичным образом, получим, что после n циклов работы насоса давление в сосуде станет равным $P_n = P\left(\dfrac{V}{V + \Delta V}\right)^n$. Согласно условию оно в k раз меньше начального давления P: $k = \dfrac{P}{P_n} = \left(\dfrac{V + \Delta V}{V}\right)^n$. Логарифмируя это равенство, находим количество циклов, необходимых для такого снижения давления: $n = \dfrac{\lg k}{\lg\left(\dfrac{V + \Delta V}{V}\right)}$.

Ответ: $n = \dfrac{\lg k}{\lg\left(\dfrac{V + \Delta V}{V}\right)}$.

6-7. Найти максимально возможную температуру идеального газа в процессе, происходящем по закону $P = P_0 - \alpha V^2$, где P_0 и α - положительные постоянные, а V - молярный объем газа.

• Выразим температуру одного киломоля газа ($\nu = 1$, так как в условии речь идет о молярном объеме) из уравнения Клапейрона-Менделеева: $T = \dfrac{PV}{R}$. Подставляя в это выражение указанную в условии зависимость давления от объема, получим $T = \dfrac{1}{R}\left(P_0 V - \alpha V^3\right)$. Теперь задача сводится к поиску экстремума (локальных максимума или минимума) температуры как функции объема. Способы определения экстремума подробно рассмотрены в курсе дифференциального исчисления. Необходимое условие максимума – обращение в нуль первой производной температуры по объему $T' = \dfrac{1}{R}\left(P_0 - 3\alpha V^2\right) = 0$. Решая это уравнение относительно объема, находим положение экстремума $V_{экстр} = \sqrt{P_0 / 3\alpha}$. Поскольку вторая производная в этой точке $T'' = -2\alpha / R$ отрицательна, температура при $V = V_{экстр}$ имеет максимум $T_{\max} = \dfrac{1}{R}\left(P_0 V_1 - \alpha V_1^3\right) = \dfrac{2P_0}{3R}\sqrt{\dfrac{P_0}{3\alpha}}$.

Ответ: $T_{\max} = \dfrac{2P_0}{3R}\sqrt{\dfrac{P_0}{3\alpha}}$.

Задачи для самостоятельного решения

6-8. Оценить среднее расстояние $<l>$ между центрами молекул водяного пара при нормальных условиях. Сравнить среднее расстояние с диаметром d самих молекул ($d = 0{,}311 \cdot 10^{-9}$ м).

Ответ: $<l> = 3{,}5 \cdot 10^{-9}$ м, $<l>/d \cong 11$.

6-9. Два одинаковых баллона соединены клапаном, пропускающим газ из одного баллона в другой при разности давлений $\Delta P \geq 1{,}10$ атм. Сначала в одном баллоне был вакуум, а в другом – идеальный газ при температуре $t_1 = 27°C$ и давлении $P_1 = 1{,}00$ атм. Затем оба баллона нагрели до температуры $t_2 = 107°C$. Найти давление газа в баллоне, где первоначально был вакуум.

Ответ: $P = \frac{1}{2}(\frac{P_1 T_2}{T_1} - \Delta P) = 10$ кПа.

6-10. Пусть для воздуха отношение $P/\rho^n = const$ не зависит от высоты (здесь n - постоянная, P - давление, и ρ - плотность). Найти градиент температуры воздуха.

Ответ: $\frac{dT}{dh} = -(n-1)\mu g / nR$.

6-11. Идеальный газ с молярной массой μ находится в высоком вертикальном цилиндрическом сосуде с площадью основания S и высотой h. Температура газа T, его давление на дно P_0. Считая, что температура и ускорение свободного падения не зависят от высоты, найти массу газа в сосуде.

Ответ: $m = \frac{P_0 S}{g}\left(1 - e^{-\mu gh/RT}\right)$.

6-12. В баллоне объемом V при температуре T находится смесь идеальных газов: ν_1 киломоля кислорода, ν_2 киломоля азота и ν_3 киломоля углекислого газа. Найти давление смеси и ее среднюю молярную массу.

Ответ: $P = \frac{(\nu_1 + \nu_2 + \nu_3)RT}{V}$, $\mu = \frac{\nu_1\mu_1 + \nu_2\mu_2 + \nu_3\mu_3}{\nu_1 + \nu_2 + \nu_3}$.

6-13. Найти максимально возможную температуру идеального газа в процессе, описываемом законом $P = P_0 e^{-\alpha V}$, где P_0 и α - положительные постоянные, а V - молярный объем.

Ответ: $T_{\max} = \dfrac{P_0}{e\alpha R}$

6-14. В баллон объемом V, содержащий воздух при атмосферном давлении P_0, насосом с рабочим объемом ΔV начинают нагнетать воздух из атмосферы. Какое давление установится в баллоне после n рабочих циклов насоса?

Ответ: $P = P_0\left(1 + \dfrac{n\Delta V}{V}\right)$

Контрольные задачи

6-15. Половина молекул азота массой 20 г распалась на атомы. Найти полное количество частиц в газе.

6-16. Идеальный газ с молярной массой μ находится в однородном поле тяжести, ускорение свободного падения в котором равно g. Найти зависимость давления газа от высоты h, если при $h = 0$ давление составляет P_0 , а температура меняется с высотой по закону $T = T_0(1 + \alpha h)$, где α - положительная постоянная.

6-17. Сосуд объемом V = 20 л содержит смесь водорода и гелия при температуре t = 20°C и давлении P =2,0 атм. Масса смеси m = 5,0 г. Найти отношение массы водорода к массе гелия в смеси.

6-18. Определить наименьшее возможное давление идеального газа в процессе, происходящем по закону $T = T_0 + \alpha V^2$, где T_0 и α - положительные постоянные, а V – объем киломоля газа.

6-19. В вертикальном закрытом с обоих торцов цилиндре находится массивный поршень, по обе стороны которого – по одному киломолю воздуха. При температуре T_1 = 300 К отношение верхнего объема к нижнему k_1 = 4,0. При какой температуре это отношение станет равным k_2 = 3,0 ? Трение не учитывать.