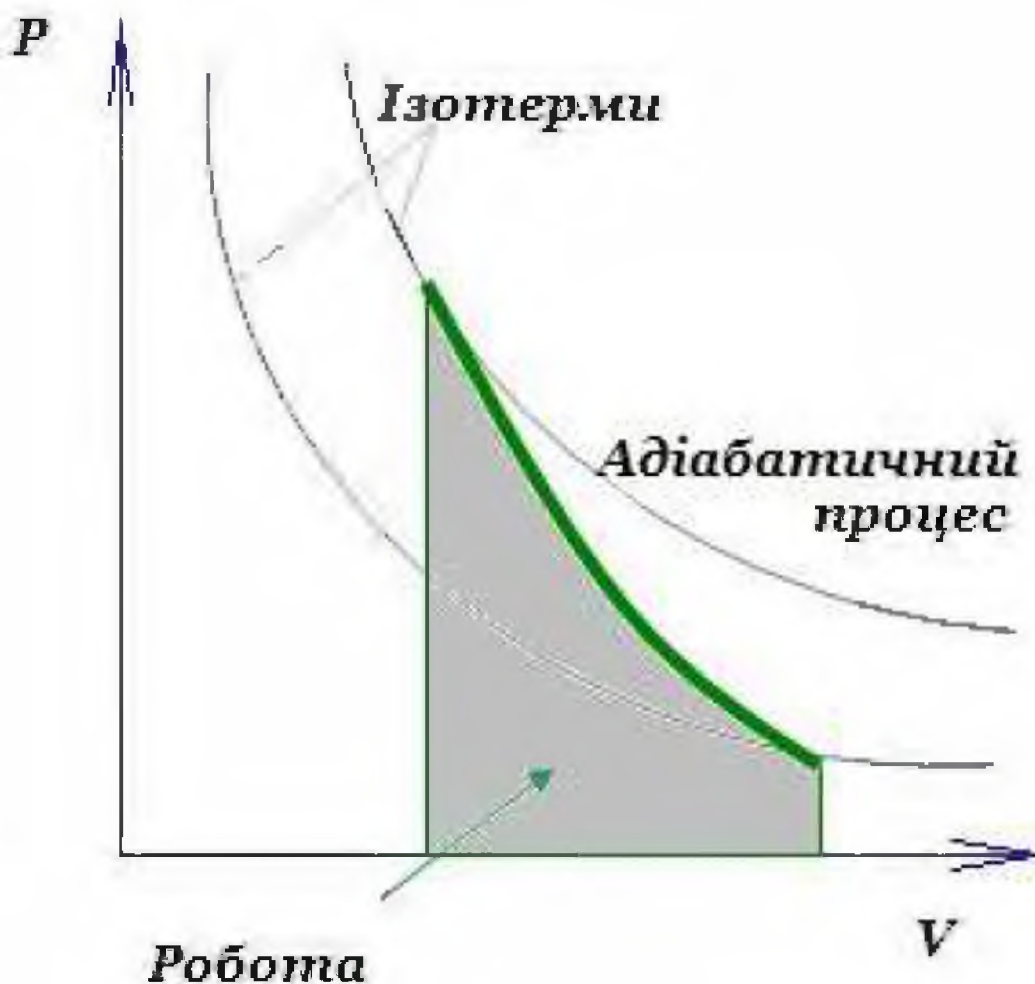


А.К.Дорош, Р.М.Мельник

СУЦІЛЬНЕ ГАЗОВЕ СЕРЕДОВИЩЕ

- газ як термодинамічна система
- рівняння адіабати
- визначення показника адіабати методом Клемана-Дезорма



Тепловий рух молекул розрідженого газу

Температура і тепловий рух часточок середовища

Поняття температури на побутовому рівні пов'язують із суб'єктивним сприйняттям «тепла» і «холоду». У сучасній фізиці під *температурою* (від лат. *temperatura* – стан, ступінь нагрітості тіла вимірюваного термометром) розуміють рух часточок речовини. Хаотичний рух молекул і атомів називають *тепловим*. Молекули у газах безперервно переміщаються, атоми у твердому тілі весь час перебувають у коливному русі. Експериментальним підтвердженням хаотичного руху молекул газу є броунівський рух частинок, поширення запахів у повітрі через дифузію ароматичних сполук, пружні властивості газів, велика швидкість поширення звуку у них (сотні метрів за секунду) зумовлені швидким хаотичним рухом часток газових середовищ.

Один міліметр кубічний повітря за нормальних умов (означення нормальних умов на стр.17) містить $\sim 3 \cdot 10^{16}$ молекул! Особливості фізичної поведінки окремої молекули не будуть помітними. Якщо кількість часток системи настільки велика, що втрачає зміст їхня індивідуальна поведінка, то систему називають *макроскопічною*. Макроскопічна система характеризується *інтенсивними* (лат. *intensio*, фр. *intensif* – напруження, чітка вираженість) фізичними параметрами температури, тиску, густини, які не мають змісту для окремих часток. Температура є усередненою характеристикою кінетичного руху частинок середовища. Немає змісту температура руху м'яча, можна поміряти температуру матеріалу м'яча – усереднену кінетичну енергію часточок матеріалу.

При дотиканні градусника до речовини, через стінки термометра, відбувається передача енергії від молекул середовища молекулам ртуті. Збільшення їх коливного руху та інтенсивності переміщення призводить до об'ємного розширення речовини і відповідного показання термометра. Дія термометра базується на зміні фізичних параметрів тіла при зміні теплового руху часток: зміні об'єму – ртутний термометр, зміні електропровідно-

сті – у напівпровідниковому вимірювачі, зміні густини у термометрі Галілея тощо.

Зв'язок між середньою кінетичною енергією частинки і температурою найпростіший для осмислення у розрідженому газі. У більшості фізичних процесів повітря за нормальних умов можна вважати розрідженим газом і застосовувати модель *ідеального газу* (означення на стор.17) – нехтувати енергією взаємодії частинок, враховувати тільки їх кінетичний рух ¹.

Ступені вільності молекули газу

У декартовій системі координат тверде тіло маси m має шість незалежних компонент руху: три поступальні, з кінетичною енергією $\frac{1}{2}mv_x^2$, $\frac{1}{2}mv_y^2$, $\frac{1}{2}mv_z^2$, і три обертальні, з енергією $\frac{1}{2}I_1\omega_1^2$, $\frac{1}{2}I_2\omega_2^2$, $\frac{1}{2}I_3\omega_3^2$. v_x, v_y, v_z – компоненти швидкості у тривимірному просторі, I_1, I_2, I_3 – головні моменти інерції і відповідні кутові швидкості $\omega_1, \omega_2, \omega_3$. Всього є 6 ступенів вільності у твердого тіла. *Ступені вільності* – це кількість незалежних можливих рухів; будемо їх позначати буквою

$$i = i_v + i_\omega, \quad (1)$$

$i_v = 3$ – кількість обертальних ступенів, $i_\omega = 3$ – поступальних.

Молекули мають три поступальних $i_v = 3$ і певну кількість обертальних i_ω ступенів вільності. До одноатомної молекули застосовна модель матеріальної точки – відсутні обертальні ступені $i_\omega = 0$. Лінійна молекула з двох і більше атомів, розташованих на одній прямій ², має два обертальні ступені вільності

¹У молекулярній фізиці під *внутрішньою енергією* розуміють енергію потенціальних зв'язків між частинками і їх кінетичну енергію. Для розріджених газів нехтують потенціальною енергією. Повний фізичний зміст внутрішньої енергії включає в себе енергію електронної будови атома і його ядра. При нормальних умовах тепловий рух молекул не впливає на внутрішньоатомні властивості. Атомні і ядерні процеси є темою відповідних розділів фізики.

²Прикладом є молекула вуглекислого газу $O = C = O$.

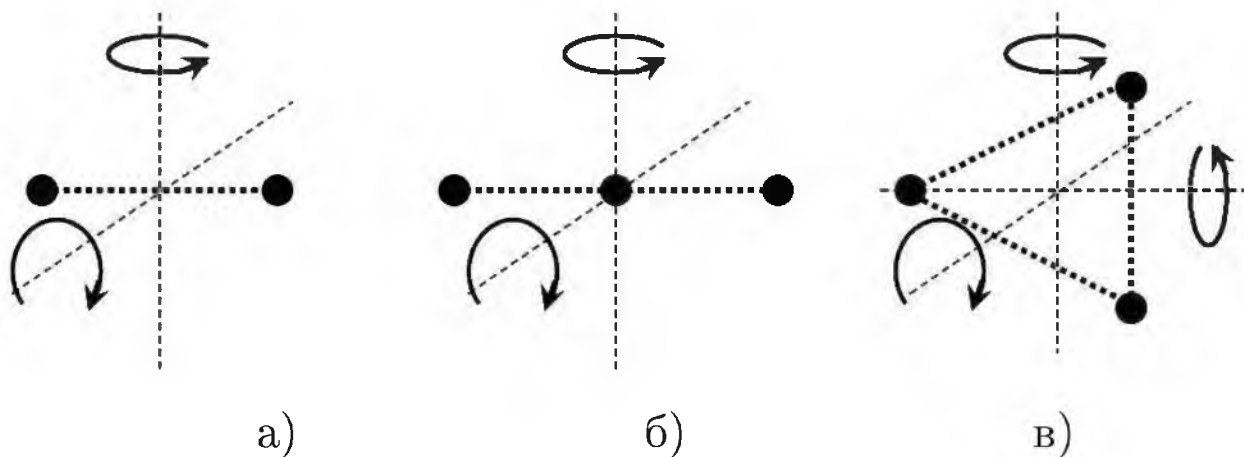


Рис. 1. Обертальні ступені жорстко зв'язаних матеріальних точок. Жирні точкові лінії – жорсткі нерозтяжні зв'язки такі, що відстань між точковими масами не міняється. Пунктирні лінії – головні вісі інерції обертання. а,б) Матеріальні точки розташовані на одній прямій, мають дві обертальні ступені вільності. в) Три і більше жорстко з'єднаних матеріальних точок, плоскі і об'ємні системи, мають три обертальні ступені вільності.

$i_{\omega} = 2$ (Рис.1,а,б). Плоска (Рис.1,в) і об'ємна молекули мають три обертальні ступені $i_{\omega} = 3$.

На кожен ступінь вільності може припадати різна кількість енергії. Тіло може тільки переміщатися і не обертатись чи обертатись без переміщення, рухатись поступально по прямій.

Внутрішня енергія розрідженого газу

За нормальних умов гази мають велику концентрацію молекул, порядку 10^{16} у міліметрі кубічному, тому всі ступені вільності статистично рівноправні. У однокомпонентній системі N однакових молекул, з i ступенями кожної, всього iN ступенів вільності. Позначимо внутрішню кінетичну енергію руху всіх молекул газу U . Тоді середня енергія, що припадає на одну ступінь вільності

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{U}{iN}. \quad (2)$$

Тут кутні дужки означають статистичне усереднення. При масі молекули m_0 , $\langle \varepsilon \rangle = \frac{1}{2} m_0 \langle v_x^2 \rangle$ ³.

Чим вища температура середовища, інтенсивніший тепловий рух молекул, тим більшою повинна бути середня енергія, що припадає на ступінь вільності

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{1}{2} k_B T, \quad (3)$$

k_B – коефіцієнт Больцмана, коефіцієнт пропорційності між енергією ступеня вільності і термодинамічною температурою T . Кількість речовини може бути виражена у молях $\nu = \frac{N}{N_A}$, N_A – число Авогадро. При кімнатній температурі⁴, з врахуванням $k_B N = k_B \nu N_A$, $R = k_B N_A$ – універсальна газова стала, внутрішня енергія системи

$$U = \frac{1}{2} i \nu R T. \quad (4)$$

Це значить, що для збільшення температури одного моля одноатомного газу ($i = 3$) на один кельвін потрібно вдвічі менше енергії, ніж для нагрівання на один кельвін моля багатоатомного газу ($i = 6$). Процеси обміну енергією фізичних тіл залежать від кількості ступенів вільності їх часточок, від їх будови.

Енергія – адитивна⁵ величина, рівна сумі енергій всіх частинок речовини, або *рівна сумі енергій, що припадають на кожен ступінь вільності всіх часток*. Адитивні параметри називають

³ $\langle \varepsilon \rangle = \frac{1}{2} m_0 \langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{2} m_0 \langle v_y^2 \rangle = \frac{1}{2} m_0 \langle v_z^2 \rangle = \frac{1}{2} I_1 \langle \omega_1^2 \rangle = \frac{1}{2} I_2 \langle \omega_2^2 \rangle = \frac{1}{2} I_3 \langle \omega_3^2 \rangle$, I_1, I_2, I_3 – головні моменти інерції часточки.

⁴При високих температурах, у наближенні до енергії дисоціації (розпаду молекули на атоми), проявляють себе ще й коливальні ступені вільності.

⁵Адитивний (з лат. *additivus* – такий, що додається, додатковий; адитивний – отриманий додаванням) параметр фізичного об'єкту такий, що його величина для цілого об'єкту завжди рівна сумі складових частин незалежно від способу розбиття на частини. Адитивними є енергія, кількість частинок, маса речовини. Маса тіла рівна сумі мас всіх часточок, з яких складається тіло.

ще *екстенсивними* (з лат. *extensivus* – розширюючий, подовжуючий). Мають зміст енергія однієї частинки і енергія сукупності частинок. Інакше з температурою. Температура, інтенсивний параметр, характеризує середню кінетичну енергію, що припадає на один ступінь вільності частинок макроскопічної системи. Температура має зміст тільки при великій кількості часток. Не можна вимірювати температуру однієї частинки. Температура – це міра колективної середньостатистичної кінетичної поведінки великої сукупності (ансамблю) часток речовини. Відношення приросту наданого системі тепла до приросту температури називають *теплоємністю*.

Теплоємність розрідженого газу

Молярна теплоємність, позначимо великою літерою C , – надане одному молю макроскопічної системи тепло із збільшенням температури на 1 К (кельвін); *питома теплоємність* c – кількість тепла для приросту в 1 К одного кілограма речовини.

$$C = \frac{\delta Q}{\nu \delta T}, c = \frac{\delta Q}{m \delta T}. \quad (5)$$

ν – кількість моль речовини, $m = \nu M$, M – молярна маса, то ж

$$C = M c. \quad (6)$$

За першим законом термодинаміки (22) при ізохорній теплопередачі надане розрідженому газу тепло переходить у внутрішню енергію без виконання роботи ($\delta V = 0$)

$$\delta Q_V = \nu C_V \delta T \equiv \delta U.$$

Із формули (4) приріст $\delta U = \frac{1}{2} i \nu R \delta T$, *молярна ізохорна теплоємність* розрідженого газу

$$C_V = \frac{i}{2} R. \quad (7)$$

При сталому тиску тепло передане системі збільшує внутрішню енергію, а також виконується робота,

$$\delta Q_P = \nu C_P \delta T \equiv \nu C_V \delta T + P \delta V.$$

C_P – молярна ізобарна теплоємність. Підстановкою диференціального закону Менделєєва-Клапейрона (18) при сталому тиску

$$P dV = \nu R dT$$

отримаємо *ізобарну молярну теплоємність* у вигляді *формули Майєра*

$$C_P = C_V + R \text{ або } C_P = \frac{i}{2} R + R. \quad (8)$$

Тепло передане системі при сталому об'ємі йде тільки на збільшення внутрішньої енергії, при сталому тиску – на збільшення внутрішньої енергії і на виконання роботи. Тому ізобарна теплоємність більша за ізохорну $C_P > C_V$.

Відповідні питомі (6) ізохорна та ізобарна теплоємності

$$c_V = \frac{i}{2} \frac{R}{M}, \quad c_P = \frac{i+2}{2} \frac{R}{M}. \quad (9)$$

Для розріджених газів розрахунок теплоємностей добре узгоджується з експериментальними даними.

Формули (7-9) вказують на різну теплоємність для ізохорного та ізобарного процесів. Теплоємність залежить не тільки від структури речовини (від значення параметра вільності i), а й від способу передачі тепла. Один із важливих у технічному застосуванні є адіабатичний процес.

Рівняння адіабати

Адіабатний процес у термодинамічній системі – це процес без теплообміну з оточенням, $\delta Q = 0$. Багато які із процесів є близькими до адіабатного: спалахування стиснутих парів пального у двигуні внутрішнього згорання, скраплення газів адіабатним охолодженням, поширення звуку в повітрі тощо. Реальний

процес називають адіабатним, якщо робота виконується за час набагато менший часу вирівнювання температури через теплообмін з навколишнім середовищем.

З першого закону термодинаміки для розрідженого газу (22), за умови $\delta Q = 0$,

$$dU + \delta A = 0, \quad \text{або} \quad \nu C_V dT + P dV = 0. \quad (10)$$

При адіабатному стисканні речовини робота виконана над системою перетворюється у її внутрішню енергію, збільшується температура. Адіабатне розширення відбувається за рахунок внутрішньої енергії з відповідним пониженням температури.

Продиференціювавши рівняння Менделєєва-Клапейрона (18)

$$P dV + V dP = \nu R dT,$$

підставимо приріст температури $dT = -\frac{P dV}{\nu C_V}$ (10) і перетворимо формулу Майєра $\frac{C_P}{C_V} = 1 + \frac{R}{C_V}$ (8), отримаємо

$$\frac{dP}{P} = -\frac{C_P}{C_V} \frac{dV}{V}. \quad (11)$$

Показник відношення ізобарної теплоємності до ізохорної

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} \quad (12)$$

називають *показником адіабати* або *показником Пуассона*. Розв'язанням диференціального рівняння (11) буде *рівняння адіабати*⁶

$$P V^\gamma = \text{const}. \quad (13)$$

Його ще називають *рівнянням Пуассона*.

⁶Застосуванням закону Менделєєва-Клапейрона (18) рівнянню адіабати (13) можна надати вигляду $P^{1-\gamma} T^\gamma = \text{const}$, або $T V^{\gamma-1} = \text{const}$. Враховуючи $V = \frac{m}{\rho}$, рівняння адіабати $P \rho^{-\gamma} = \text{const}$.

Табл. 1. Значення параметрів C_V , C_P , γ розріджених газів при різних значеннях оберտального ступеня вільності i_ω

Молекули газу	$i = i_v + i_\omega$	$C_V = \frac{i}{2} R,$ $\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	$C_V = \frac{i+2}{2} R,$ $\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	$\gamma = \frac{i+2}{i}$
Одноатомні	3=3+0	12,5	20,8	1,67
Лінійні, двоатомні	5=3+2	20,8	29,1	1,40
Плоскі, об'ємні	6=3+3	24,9	33,2	1,33

Для розріджених газів (7, 8) показник адіабати

$$\gamma = \frac{i+2}{i}, \quad (14)$$

залежить тільки від кількості ступенів вільності молекул.

Показники теплоеності, адіабати – важливі характеристики середовищ. Зміна теплоємності під дією фізичних, біологічних, хімічних процесів свідчить про зміну структури речовини. У хімічних реакціях міняється склад компонент реакції, утворюються складові з іншою структурою. Біологічні процеси життєдіяльності пов'язані з отриманням і обміном енергії. При зміні тиску, температури можуть суттєво мінятися міжмолекулярні зв'язки, що супроводжується зміною теплоємності. При фазовому переході із одного агрегатного стану у інший (газ-рідина, рідина-тверде тіло) відбувається сингулярна (стрибком) зміна теплоємності. У фазових переходах другого роду відбуваються немонотонна зміна показника теплоємності при зміні параметра порядку системи.

У Табл.1 приведені значення параметрів *однокомпонентних* газів, у яких всі молекули однакові. Для суміші газів кількість ступенів вільності, молярні теплоємності, показник адіабати будуть мати проміжні значення між системами з одноатомними та об'ємними молекулами. Основний склад повітря – це двоатомні молекули азоту і кисню. Тому показники для повітря практично такі ж, як для двоатомного газу ($i = 5$). Формули для знаходження показників сумішей розріджених газів приведені на стор.22.

Лабораторна робота

Визначення показника адіабати повітря методом Клемана-Дезорма

Опис установки

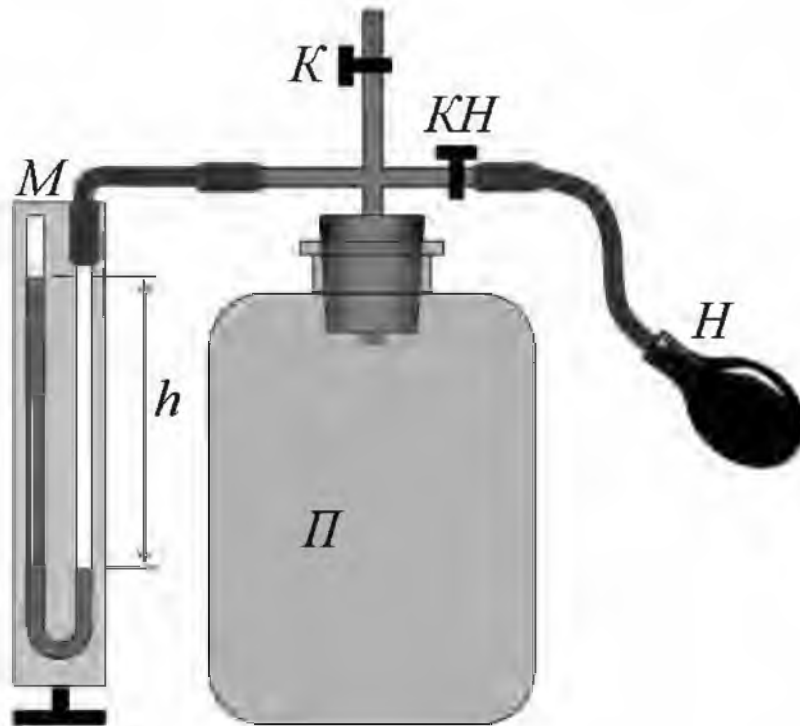


Рис. 2. Прилад для вимірювання показника адіабати повітря.

Посудина Π великої ємності (≈ 20 л) з'єднана з насосом-грушею H . Насосом нагнітається повітря в посудину при відкритому крані KH і перекритому крані K . Після нагнітання насос може пропускати через себе повітря, щоб перешкодити його витіканню, перекривається кран KH між насосом і балоном. Різниця тисків $\Delta P = P - P_0$ між тиском P у посудині і атмосферним тиском P_0 визначається показанням гідростатичного тиску різниці стовпів рідини у водяному манометрі M

$$\Delta P = \rho g h. \quad (15)$$

h – різниця рівнів води у плечах манометра Дві половини манометра називають "плечами".

Важливо: тиск в системі не повинен бути таким, щоб нижній рівень води проминув найнижчу точку перегину скляної трубки манометра, інакше надлишковий тиск в посудині буде більшим тиску стовпа рідини і вся вода вихлюпнеться через відкрите плече манометра (Рис.2). В разі такої оказії потрібно звернутись до лаборанта або до викладача щоб відновити роботу манометра.

На певному етапі виконання роботи звільняється надлишок газу з посудини II при відкритому крані K , що має великий отвір для швидкого, адіабатного, випускання повітря.

Порядок виконання експерименту

Підготовка установки для експерименту Потрібно відкрити обидва крани K і KN і почекати 1-2 хвилини, щоб повітря в балоні досягло рівноваги (однакові тиск і температура) з оточуючим середовищем. Введемо позначення атмосферного тиску P_0 , температури у приміщенні T_0 . Під V_0 тут треба розуміти об'єм деякої виділеної кількості повітря ν_0 у посудині при тиску P_0 , і температурі T_0 . Повний цикл експерименту відображає діаграма на Рис.3 в PV -координатах побудована для виділеної кількості ν сталої на протязі експерименту.

I. Квазіадіабатний процес стискання повітря в посудині $(V_0, P_0, T_0) \rightarrow (V_1, P^*, T_1)$ Перекрити кран K ; збільшити тиск повітря в посудині за допомогою насоса-груші до значення (V_1, P^*) такого, щоб різниця рівнів води в плечах манометра була не більше 200 мм; перекрити кран KN . Відбувається наближено адіабатне стискання повітря, його внутрішня енергія збільшиться за рахунок виконаної над ним роботи, температура зросте до $T_1 > T_0$.

II. Ізохорний процес вирівнювання температури до температури термостата (навколишнього середовища) $(V_1, P^*, T_1) \rightarrow (V_1, P_1, T_0)$. Відбувається ізохорно теплопередача через стінки посудини. Температура у балоні повертається

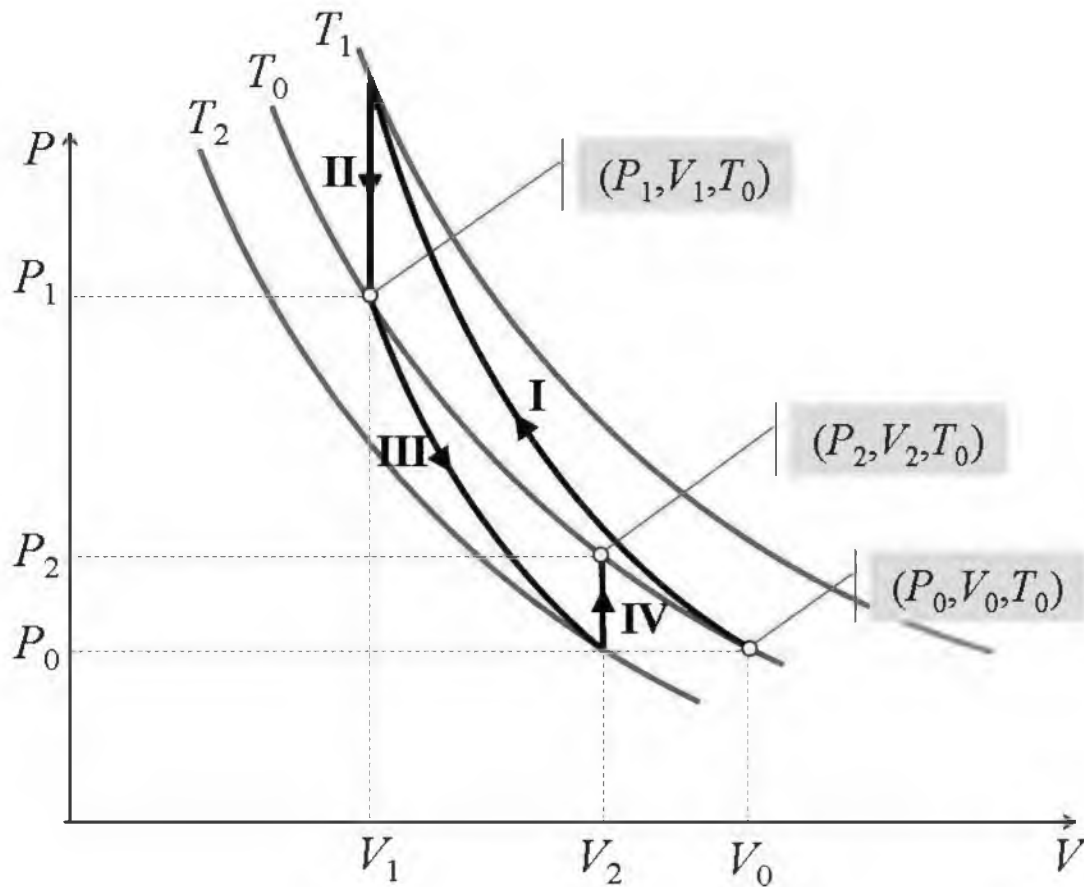


Рис. 3. Цикл експерименту складається з підготовки експерименту в точці (V_0, P_0, T_0) і чотирьох квазірівноважних термодинамічних процесів зображених чорними кривими: I, III – адиабатні, II, IV – ізохорні. Ізотерми $T_0 = \text{const}$, $T_1 = \text{const}$, $T_2 = \text{const}$ зображені сірим кольором. Ізобарна теплоємність більша за ізохорну $C_P > C_V$, $\gamma > 1$, тому адиабати $P = \frac{\text{const}}{V^\gamma}$ будуть крутіші за ізотерми $P = \frac{\text{const}}{V}$ ($T = \text{const}$).

на ізотерму T_0 . Потрібно почекати 3–5 хв поки у посудині не перестане зменшуватися тиск з падінням температури. Значення манометра зупиниться на деякому значенні h_1 , тиск у посудині $P_1 = P_0 + \rho g h_1$. Значення h_1 (або $\Delta P_1 = \rho g h_1$) потрібно занотувати у звіті експериментальних даних.

Процеси I і II можна об'єднати в один ізотермічний $(V_0, P_0, T_0) \rightarrow (V_1, P_1, T_0)$ вздовж $T_0 = \text{const}$, якщо нагнітати повітря в посудину дуже повільно так, щоб встигав відбуватися квазірівноважний теплообмін через стінки посудини.

III. Квазіадиабатний процес розширення газу $(V_1, P_1, T_0) \rightarrow (V_2, P_0, T_2)$ Потрібно швидко повністю відкрити кран K і зразу його закрити. Завдяки широкому отвору крана надлишок повітря зразу вийде, тиск у балоні вирівнюється з атмосферним тиском P_0 . Адиабатне розширення газу в посудині

$$P_1 V_1^\gamma = P_0 V_2^\gamma. \quad (16)$$

відбувається за рахунок внутрішньої енергії, тому температура T_2 буде меншою температури термостата.

IV. Ізохорний процес вирівнювання температури

$(V_2, P_0, T_2) \rightarrow (V_2, P_2, T_0)$. На протязі 1-2 хвилин температура повітря у посудині буде ізохорно підніматися на ізотерму T_0 . В кінці процесу показання манометра перестануть змінюватися і зупиняться на деякому значенні h_2 , тиск у посудині $P_2 = P_0 + \rho g h_2$. Значення h_2 (або $\Delta P_2 = \rho g h_2$) нотується у експериментальних даних.

Для наступного досліду потрібно попередньо відкрити обидва крани K і KH та зачекати 1-2 хвилини для вирівнювання в посудині тиску і температури з термостатними.

Точки, які знаходяться на ізотермі $T_0 = \text{const}$ задовольняють умову $P_0 V_0 = P_1 V_1 = P_2 V_2$. Підставимо $V_2 = \frac{P_1 V_1}{P_2}$ в рівняння адиабати (16), отримаємо

$$P_1 = P_0 \frac{P_1^\gamma}{P_2^\gamma} \Rightarrow \gamma = \frac{\ln(P_1/P_0)}{\ln(P_1/P_2)}.$$

Експеримент у роботі проводиться при малих перепадах ти-

ску $\Delta P = P - P_0 \ll P_0$. Розкладом в ряд⁷ по малих $\frac{\Delta P}{P_0}$

$$\gamma = \frac{\Delta P_1}{\Delta P_1 - \Delta P_2}.$$

Різниця між тиском у балоні і атмосферним тиском $\Delta P = \rho g h$ вимірюється за показаннями різниці висоти води h у плечах манометра, відповідно

$$\gamma = \frac{h_1}{h_1 - h_2}. \quad (17)$$

Перебіг роботи

1. Виконайте дослід згідно порядку виконання 6-8 раз. Обчисліть показник адіабати і точність його знаходження (похибка непрямого вимірювання, невідтворювані умови досліді). Зробіть висновок про відтворюваність отриманого значення показника γ . Чи співпадають значення γ отриманих в досліді в межах похибки? Як співвідносяться з табличними даними?
2. Знайдіть середнє значення $\langle \gamma \rangle$ по серії дослідів. Застосуйте похибку прямого вимірювання для обчислення $\Delta \gamma$.
3. Застосовуючи результат $\langle \gamma \rangle \pm \Delta \gamma$, обчисліть кількість ступенів вільності i молекул повітря, ізохоричну C_V та ізобаричну C_P молярні теплоємності, питомі теплоємності c_V , c_P . Молярна маса повітря $M \approx 29 \cdot 10^{-3} \frac{\text{кг}}{\text{моль}}$ (стр.21). Порівняйте знайдені значення з табличними даними.
4. Зніміть показання температури T_0 з лабораторного термометра, переведіть показання в кельвіни, обчисліть внутрішню енергію теплового руху молекул повітря U_0 , що знаходяться у посудині. Об'єм посудини 20 л.

⁷Розкладом по малому α в ряд Тейлора $\ln(1 + \alpha) = \alpha + O(\alpha^2) = \alpha$.

$$\gamma = \frac{\ln(P_1/P_0)}{\ln(P_1/P_0) - \ln(P_2/P_0)} = \frac{\ln(1 + \Delta P_1/P_0)}{\ln(1 + \Delta P_1/P_0) - \ln(1 + \Delta P_2/P_0)} = \frac{\Delta P_1}{\Delta P_1 - \Delta P_2}$$

5. Використайте дані одного з дослідів. Знайдіть значення тиску $P_1 = P_0 + \rho g h_1$ і $P_2 = P_0 + \rho g h_2$. Значення атмосферного тиску P_0 зніміть з лабораторного барометра-анероїда або прийміть тиск $P_0 = 101,3$ кПа. Побудуйте на PV -діаграмі процеси ізотерми $(P_0, V_0, T_0) - (P_1, V_1, T_0)$, адіабати $(P_1, V_1, T_0) - (P_0, V_2, T_2)$, ізохори $(P_0, V_2, T_2) - (P_2, V_2, T_0)$ для $\nu = 0,5$ молів повітря з початковим об'ємом $V_0 = \nu R T_0 / P_0$.

Контрольні запитання

1. Який газ можна вважати ідеальним? Що розуміють під розширеною моделлю ідеального газу?
2. Що розуміють під інтенсивними і екстенсивними параметрами? Назвіть приклади таких параметрів для повітря.
3. Яким рівнянням описується стан ідеального газу?
4. Сформулюйте перше правило термодинаміки.
5. Додатна чи від'ємна робота виконується газом для кривих I і III діаграми на Рис.3. Поясніть відповідь.
6. Що розуміють під внутрішньою енергією ідеального газу?
7. Від яких термодинамічних параметрів залежить внутрішня енергія ідеального газу?
8. Дайте визначення теплоємності молярної і питомої теплоємностей. В яких одиницях вони вимірюються?
9. Чому для ідеальних газів з різною формою молекул теплоємність різна?
10. Який вигляд має формула Майєра? Чи застосовна вона для всіх агрегатних станів речовини?
11. Який процес називається адіабатним? Як виглядає рівняння адіабати?
12. Чому рівний показник адіабати для розрідженого газу? Як залежить від кількості ступенів вільності газу?

13. Чому рівний показник адіабати для повітря? Як він зміниться, якщо повітря наповнити водяним паром?
14. Порівняйте швидкість спадання функції $P(V)$ ізотермічного та адіабатного процесів для розрідженого газу.
15. Діаграму Рис.3 подайте у координат (T, P) і (V, T) .
16. Які можуть бути чинники систематичних похибок при визначення показника адіабати у методі Клемана-Дезорма? Понижають чи підвищують ці чинники значення γ ?

Табл. 2. Питома теплоємність газів при температурі 20°C і нормальному тиску [Т43]

Газ	c_p , Дж/(кг·К)	c_v , Дж/(кг·К)	c_p/c_v
Азот	1,051	0,745	1,40
Аміак	2,244	1,675	1,31
Аргон	0,523	0,322	1,67
Ацетилен	1,683	1,352	1,25
Водень	14,269	10,132	1,41
Повітря	1,009	0,720	1,40
Гелій	5,296	3,182	1,66
Кисень	0,913	0,653	1,40
Криптон	0,251	0,151	1,67
Ксенон	0,159	0,096	1,70
Метан	2,483	1,700	1,31
Неон	1,038	0,620	1,68
Оксид азоту (I)	0,913	0,715	1,27
Оксид азоту(II)	0,976	0,695	1,40
Оксид сірки(IV)	0,645	0,502	1,29
Оксид вуглецю(II)	1,047	0,754	1,40
Оксид вуглецю(IV)	0,837	0,653	1,30
Пропан	1,863	1,650	1,13
Сірководень	1,026	0,804	1,34
Хлор	0,520	0,356	1,36
Етан	1,729	1,444	1,20
Етилен	1,528	1,222	1,25

Табл. 3. Показники адиабати для газів при різних температурах

Газ	$t, ^\circ\text{C}$	γ	Газ	$t, ^\circ\text{C}$	γ	Газ	$t, ^\circ\text{C}$	γ
H_2	-181	1,597	сухе повітря	0	1,403	NO	20	1,400
	-76	1,453		20	1,400	N_2O	20	1,310
	20	1,410		100	1,401	N_2	-181	1,470
	100	1,404		200	1,398		15	1,404
	400	1,387		400	1,393	Cl_2	20	1,340
	1000	1,358		1000	1,365	CH_4	-115	1,410
	2000	1,318		2000	1,088		-74	1,350
He	20	1,660	CO_2	0	1,310		20	1,320
H_2O	20	1,330		20	1,300	NH_3	15	1,310
	100	1,324		100	1,281	Ne	19	1,640
	200	1,310		400	1,235	Xe	19	1,660
Ar	-180	1,760		1000	1,195	Kr	19	1,680
	20	1,670	CO	20	1,400	SO_2	15	1,290
						Hg	360	1,670
						C_2H_6	15	1,220
						C_3H_8	16	1,130

1. White, Frank M.: Fluid Mechanics 4th ed. McGraw Hill
2. Lange's Handbook of Chemistry, 10th ed. page 1524

Вибрані поняття молекулярної фізики

Термодинамічна система. Під термодинамічною системою мають на увазі певну макроскопічну кількість речовини ν , настільки велику, що втрачається їх індивідуальна поведінка. Натомість є поведінка сукупності часток, що описується макроскопічними параметрами. Термодинамічні макроскопічні параметри – це параметри, які характеризують стан системи в цілому: густина ρ , об'єм V , тиск P , температура T , маса m тощо. Процеси відбуваються у всіх частинах системи однаково, квазірівноважно (лат. *quasi* – приставка із значенням "майже", "ніби"). Процеси в реальних системах не можуть відбуватись однаково в усіх її частинах, але можливий процес близький до рівноважного – квазірівноважний.

Модель ідеального газу: молекули газу вважаємо кульками щезаюче малого розміру, без потенціальної взаємодії, перебувають у хаотичному русі, зіткнення кульок між собою і з стінками посудини абсолютно пружні. Якщо враховувати форму молекул, кількість ступенів вільності зумовлені атомною будовою, то таку модель ідеального газу називають розширеною.

Нормальні і стандартні умови. *Нормальні умови* у молекулярній фізиці – це умови при тискові $P_0 = 101325$ Па (нормальна атмосфера – 760 мм рт.ст.) і температурі 273,15 К (0°C). Результати фізичних і хімічних експериментів прийнято приводити при нормальних умовах з метою спрощення порівняння між ними. В різних галузях техніки існують свої окремі визначення нормальних умов. Рідше користуються *стандартними умовами* при температурі +20°C і тиску $P_0 = 101,325$ кПа.

Закон Менделєєва-Клапейрона. Експериментальні дослідження для розріджених газів (закони Шарля, Гей-Люссака, Боля-Маріотта, Клапейрона, Авогадро [?]) отримали своє об'єд-

нання у законі Менделєєва-Клапейрона

$$P V = \nu R T; \quad (18)$$

P – тиск, V – об'єм, T – температура, ν – кількість газу в молях, $R = 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$ – універсальна газова стала. При незмінній кількості газу ν у законі Менделєєва-Клапейрона пов'язані між собою три незалежні термодинамічні параметри P , V , T .

Закон (18) записують в різних формах в залежності від потреб застосування. Підстановкою у (18) $\nu = \frac{m}{M}$ і $\rho = \frac{m}{V}$, m – маса, M – молярна маса, ρ – густина газу,

$$P = \frac{\rho}{M} R T. \quad (19)$$

Незалежні параметри P , ρ , T .

Перетворенням $\nu R = \nu N_A k = N k$, N_A – число Авогадро, N – кількість часточок, і підстановкою параметра концентрації $n = \frac{N}{V}$ у (18)

$$P = n k T. \quad (20)$$

Незалежні параметри P , n , T .

Перший закон термодинаміки. Зміна внутрішньої енергії dU термодинамічної системи здійснюється наданням їй тепла δQ і роботою $\delta A'$ виконаної над нею ⁸

$$dU = \delta Q + \delta A'. \quad (21)$$

Перший закон термодинаміки інколи зручніше використовувати у наступному формулюванні: кількість тепла передана термодинамічній системі йде на збільшення внутрішньої енергії і на виконання роботи $\delta A = -\delta A'$ системою над іншими тілами

$$\delta Q = dU + \delta A. \quad (22)$$

⁸Символ δ означає те, що у загальному випадку приріст теплоти і роботи не можуть бути повними диференціалами відповідно математичному означенню диференціювання функції багатьох змінних.

Кількість тепла $\delta Q = \nu C dT$ пропорційна приросту температури з коефіцієнтом теплоємності C залежним від структури речовини, термодинамічних параметрів середовища, способу передачі тепла. Термодинамічна система виконує роботу $\delta A = PdV$ по збільшенню об'єму системи; тиск P може бути функцією об'єму чи інших термодинамічних параметрів.

Моль речовини і атомна маса. *Один моль* (лат. moles – кількість, число множини елементів) – це кількість атомів, що міститься в 0,012 кг ізотопу вуглецю C^{12} . *Число Авогадро*

$$N_A = 6,022450 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$$

– кількість частинок в 1-му молі вуглецю (в 0,012 кг ізотопу C^{12}) знайдена експериментально. В загальному випадку одиниця вимірювання 1 моль і число Авогадро означають абсолютну кількість часток, а не їх різновид чи якісний склад. Кількість в один моль може відноситись до одного виду молекул чи атомів, а може стосуватись різнокомпонентної речовини, кількості йонів, молекул, атомів, дрібнодисперсних частинок тощо.

Закон Авогадро – однакові об'єми будь-яких розріджених газів при однаковому тиску і температурі містять однакову кількість молекул. Газ у кількості одного моля при нормальних умовах має об'єм

$$V_0 = 0,0224136 \frac{\text{м}^3}{\text{моль}} \quad (V_0 = 22,4 \frac{\text{л}}{\text{моль}}).$$

Значення універсальної газової сталої для моля газу при нормальних умовах

$$R = \frac{P_0 V_0}{T_0} = \frac{101325 \text{ Па} \cdot 0,0224136 \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}}{273,15 \text{ К}} \approx 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}},$$

значення коефіцієнта Больцмана

$$k = \frac{R}{N_A} = \frac{8,31}{6,02 \cdot 10^{23}} \frac{\text{Дж}}{\text{К}} = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{Дж}}{\text{К}}.$$

Число Лошмідта N_L – відношення числа Авогадро до об'єму одного моля ідеального газу при нормальних умовах

$$N_L = \frac{N_A}{V_0} = \frac{6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}}{22,4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}} \approx 2,7 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3} = 2,7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}.$$

Атомна одиниця маси (а.о.м.) – одна дванадцята маси ізотопу вуглецю

$$m_a = \frac{1}{12} m_{C^{12}} = 1,661 \cdot 10^{-27} \text{ кг} = 1 \text{ а.о.м.}$$

Відносна атомна маса хімічного елементу $A_r = \frac{m}{m_a}$, m – маса атома, m_a – атомна одиниця маси. У періодичній таблиці Д.І.Менделєєва містяться маси атомів у відносних атомних одиницях.

Відносна молекулярна маса M_r – маса молекули в атомних одиницях маси. Якщо N_j – кількість атомів j -го хімічного елемента, що входить до складу молекули, A_{rj} – відносна атомна маса цього елемента наведена в періодичній таблиці Д.І.Менделєєва, то

$$M_r = \sum_j N_j A_{rj}. \quad (23)$$

Наприклад, відносна молекулярна маса однієї молекули сірчаної кислоти H_2SO_4 становить $M_r = 2 \cdot 1 + 1 \cdot 32 + 4 \cdot 16 = 98$ (а.о.м.). Відносна атомна маса водню 1 а.о.м., сірки – 32 а.о.м., кисню – 16 а.о.м. Маса молекули H_2SO_4 виражена у кілограмах $m = 98 \cdot 1,661 \cdot 10^{-27} \text{ кг} = 162,8 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$.

Кількісні і термодинамічні параметри суміші газів. Будемо розглядати суміш із q компонент. Кожній компоненті співставимо індекс k ($k = 1, 2, \dots, q$). k -та компонента має масу m_k , молярну масу M_k , кількість N_k , кількість моль ν_k , число ступенів вільності молекули i_k . Маса суміші, її кількісні параметри адитивні

$$m = \sum_{k=1}^q m_k; \quad N = \sum_{k=1}^q N_k; \quad \nu = \sum_{k=1}^q \nu_k, \quad \nu_k = \frac{N_k}{N_A} = \frac{m_k}{M_k}.$$

Молярна маса – маса одного моля речовини. Для суміші

$$M = \frac{m}{\nu} = \frac{\sum_{k=1}^q m_k}{\sum_{k=1}^q \nu_k} = \frac{\sum_{k=1}^q m_k}{\sum_{k=1}^q \frac{m_k}{M_k}} = \frac{\sum_{k=1}^q M_k \nu_k}{\sum_{k=1}^q \nu_k}. \quad (24)$$

Для знаходження молярної маси потрібно знати масу компонент m_k або молярний склад суміші. Молярні маси M_k знаходяться за таблицею Менделєєва.

Із рівняння стану ідеального газу (18) очевидно, що

$$V = \sum_{k=1}^q V_k = \frac{RT}{P} \sum_{k=1}^q \nu_k, \quad V_k = \frac{RT}{P} \nu_k, \quad \frac{V_k}{V} = \frac{\nu_k}{\nu}, \quad k = 1, 2, \dots, q.$$

Об'ємна і молярна долі компонент розрідженого газу однакові.

Повітря при нормальних умовах можна вважати розрідженим газом. Об'ємний процентний склад і молярний однакові. В одному молі повітря маса:

$$\text{азоту } m_{N_2} = M_{N_2} \cdot \nu_{N_2} = 28 \frac{\text{Г}}{\text{МОЛЬ}} \cdot 0,78 \text{ моль} = 21,84 \text{ Г},$$

$$\text{кисню } m_{O_2} = M_{O_2} \cdot \nu_{O_2} = 32 \frac{\text{Г}}{\text{МОЛЬ}} \cdot 0,21 \text{ моль} = 6,72 \text{ Г},$$

$$\text{аргону } m_{Ar} = M_{Ar} \cdot \nu_{Ar} = 40 \frac{\text{Г}}{\text{МОЛЬ}} \cdot 0,01 \text{ моль} = 0,40 \text{ Г}.$$

Кількість моль $\nu = \nu_{N_2} + \nu_{O_2} + \nu_{Ar} = 0,99 \text{ моль} \approx 1 \text{ моль}$. Молярна маса повітря

$$M = \frac{m_{N_2} + m_{O_2} + m_{Ar}}{\nu_{N_2} + \nu_{O_2} + \nu_{Ar}} \approx 29 \frac{\text{Г}}{\text{МОЛЬ}}.$$

Повітря можна розглядати як газ однієї фіктивної (не існуючої) компоненти з масою молекули

$$m_0 = \frac{M}{N_A} = 29 \text{ а.о.м.} = \frac{29 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23}} \text{ кг} \approx 4,82 \cdot 10^{-26} \text{ кг}.$$

Закон Дальтона: тиск суміші ідеальних газів у об'ємі V рівний сумі парціальних тисків $P = \sum_{k=1}^q P_k$. Парціальний тиск P_k

– це тиск створюваний частинками k -ої компоненти у об'ємі V при відсутності інших складових.

Температура – це міра середньої енергії, що припадає на одну ступінь вільності, не залежно від виду часток. Для рівноважних процесів у термодинамічній системі зміна температура ΔT відбувається однаково для всієї системи у довільній частині макроскопічного об'єму.

Внутрішня енергія розрідженого газу, у молекулярній фізиці, рівна сумі енергій теплового руху всіх ступенів вільності (4)

$$U = \nu C_V T = \sum_{k=1}^q i_k \nu_k N_A \frac{1}{2} k_B T = \sum_{k=1}^q \nu_k C_{V_k} T.$$

Ізохорні теплоємності $C_{V_k} = \frac{i_k}{2} R$, $R = k_B N_A$, $k = 1, 2, \dots, q$.
Очевидний вираз теплоємності C_V через C_{V_k}

$$C_V = \frac{1}{\nu} \sum_{k=1}^q \nu_k C_{V_k}, \quad \text{або} \quad C_V = \frac{R}{2} \sum_{k=1}^q \nu_k i_k / \sum_{k=1}^q \nu_k.$$

Суміш можна розглядати як однокомпонентний газ з фіктивною молекулою із кількістю ступенів вільності відмінною від цілого значення

$$i = \sum_{k=1}^q \nu_k i_k / \sum_{k=1}^q \nu_k.$$

Зміна внутрішньої енергії у випадку рівноважного термодинамічного процесу

$$\Delta U = \sum_{k=1}^q \Delta U_k \Rightarrow \nu C_V \Delta T = \left(\sum_{k=1}^q \nu_k C_{V_k} \right) \Delta T.$$

Показник адіабати багатоконпонентного газу з урахуванням (8)

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = 1 + \frac{R}{C_V} = 1 + 2 \sum_{k=1}^q \nu_k / \sum_{k=1}^q \nu_k i_k.$$

Табл. 17. Густина газів при нормальному тиску і темп. $t = 0^{\circ}C$ [Т16]

Речовина	ρ , кг/м ³	Речовина	ρ , кг/м ³
Азот	1,2505	Озон	2,144
Аміак	0,77146	Оксид азоту(IV)	1,3402
Аргон	1,7839	Оксид азоту(I)	1,97781
Ацетилен	1,1716	Оксид сірки(IV)	2,9269
Бромід водню	3,6445	Оксид вуглецю(IV)	1,9769
Водень	0,08988	Оксид вуглецю(II)	1,2504
Водяний пар насичений при $T = 100^{\circ}C$	0,589	Пропан	2,02
Повітря сухе	1,2928	Сірководень	1,5362
Гелій	0,17846	Спирт метиловий	1,426
Кисень	1,42895	Спирт етиловий	2,043
Криптон	3,733	Фтор	1,696
Ксенон	5,89	Хлор	3,214
Метан	0,7168	Хлороводень	1,639
Неон	0,8999	Хлороформ	5,639
		Етан	1,357
		Етилен	1,2604

Табл. 18. Густина (кг/м³) газів при різних температурах і нормальному тиску [Т23]

$T, ^{\circ}C$	N_2, CO	Ar	H_2	He	CO_2	O_2	Ne
0	1,250	1,783	0,0898	0,1784	1,976	1,428	0,899
100	0,916	1,305	0,0657	0,1305	1,447	1,050	0,659
200	0,723	1,030	0,0519	0,1030	1,143	0,826	0,519
300	0,597	0,850	0,0428	0,0850	0,944	0,682	0,429
400	0,508	0,724	0,0364	0,0724	0,802	0,580	0,365
500	0,442	0,627	0,0317	0,0627	0,698	0,504	0,318
600	0,392	0,558	0,0281	0,0558	0,618	0,447	0,281
700	0,352		0,0252		0,555	0,402	
800	0,318		0,0228		0,502	0,363	
900	0,291		0,0209		0,460	0,333	
1000	0,268		0,0192		0,423	0,306	

Тепловий рух молекул розрідженого газу	1
Температура і тепловий рух часточок середовища	1
Ступені вільності молекули газу	2
Внутрішня енергія розрідженого газу	3
Теплоємність розрідженого газу	5
Рівняння адіабати	6
<i>Лабораторна робота</i> Визначення показника	
 адіабати повітря методом Клемана-Дезорма	9
Опис установки	9
Порядок виконання експерименту	10
Перебіг роботи	13
Контрольні запитання	14
Вибрані поняття молекулярної фізики	17
Внутрішнє тертя рідини	23
В'язке тертя, граничний шар Прандтля	23
Сила в'язкого тертя. Коефіцієнт динамічної в'яз-	
кості	25
Реологія	29
Закон Стокса, сила лобового опору	31
Закон Стокса	31
Сила лобового опору	32
Метод Стокса. Число Рейнольдса	34
<i>Лабораторна робота</i> Визначення параметрів	
 внутрішнього тертя і дисипативних сил у	
 гліцерині методом Стокса	36
Опис устаткування	37
Виконання роботи	38
Вибрані поняття фізики суцільних середовищ . .	43

Закон Пуазейля	49
Протікання рідини через капіляр	49
Закон Пуазейля	50
<i>Лабораторна робота</i> Визначення коефіцієнта внутрішнього тертя рідини за швидкістю протікання через капіляр	52
Опис устаткування	52
Виконання роботи	53
<i>Лабораторна робота</i> Оцінка кінетичних пара- метрів теплового руху молекул газу	58
Опис устаткування	58
Виконання роботи	60
Процеси переносу у розріджених газах	61