

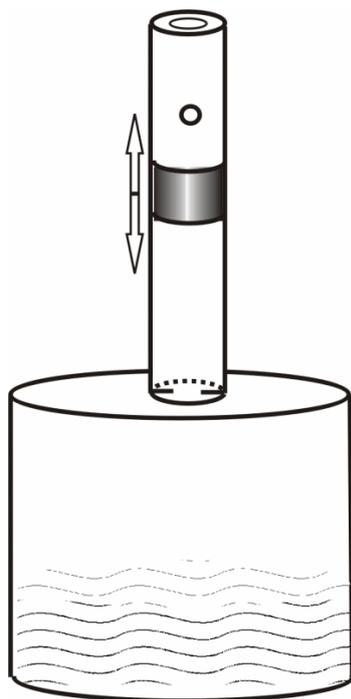


МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ им. М.В. ЛОМОНОСОВА

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Лабораторный практикум
по молекулярной физике

Измерение отношения
теплоемкостей $\gamma = C_P / C_V$
воздуха при наличии паров воды



Задача №240 б

Москва – 2007

Измерение отношения теплоемкостей $\gamma = C_p/C_v$ воздуха при наличии в сосуде воды и ее паров.

Введение. Целью настоящей работы является определение отношения теплоемкостей C_p/C_v воздуха при наличии в сосуде воды и ее паров.

При постановке любой задачи чрезвычайно важно уметь выделить в реально происходящем эксперименте основной физический процесс и сопутствующие ему другие физические явления, вносящие вклад в измеряемую величину. Точность определения какого-либо физического параметра непосредственно зависит от умения экспериментатора правильно оценить роль и вклад в измеряемую величину поправок различной физической природы.

В настоящей работе на примере определения величины $\gamma = C_p/C_v$ воздуха методом Рухардта при наличии в сосуде воды и ее паров показано, какую роль играют различные сопутствующие явления, в том числе эффекты, связанные с процессами испарения и конденсации воды, и как учесть связанные с ними поправки.

Метод измерения Метод измерения, предложенный Рухардтом [1,2], основан на измерении периода колебаний в системе, где упругая возвращающая сила создается сжатым газом.

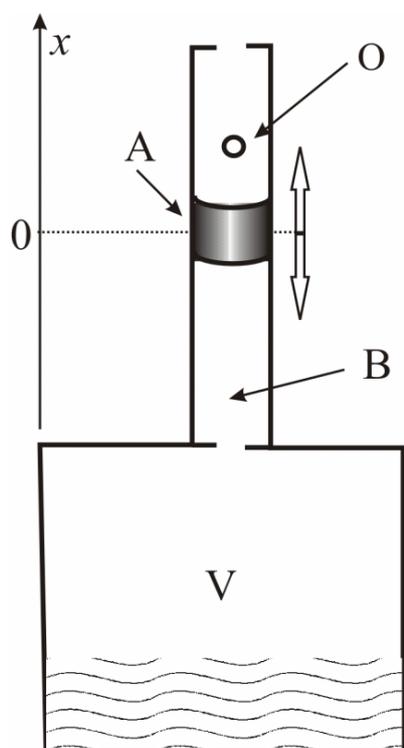


Рис.1.

Принципиальная схема установки представлена на рисунке 1. Металлический поршень-цилиндр А (плунжер) находится в вертикальной трубке В. Трубка соединена с сосудом V, заполненным воздухом. Частично заполняя сосуд водой, можно изменять объем воздуха. Плунжер достаточно плотно прилегает к стенкам трубки. В состоянии равновесия сила тяжести плунжера уравнивается давлением сжатого воздуха. При выведении плунжера из состояния равновесия возникает возвращающая сила. Эта сила равна $S\Delta P$, где ΔP – изменение давления воздуха в сосуде V, вызванное смещением плунжера, S – площадь сечения трубки.

I. Если считать, что процессы сжатия и

расширения газа в сосуде происходят адиабатически, то давление P и объем газа $V = V_0 + \Delta V$ связаны уравнением адиабаты:

$$PV^\gamma = P_0V_0^\gamma \quad \text{или} \quad P \left(1 + \frac{\Delta V}{V_0} \right)^\gamma = P_0, \quad (1)$$

где $\gamma = C_P/C_V = C_P^0/C_V^0$, C_P и C_V – молярные теплоемкости (C_P^0 , C_V^0 – теплоемкости всего объема газа) при постоянном давлении и постоянном объеме, соответственно, а P_0 , V_0 – давление и объем газа при равновесном положении плунжера. Объем газа V включает в себя как объем сосуда, так и объем трубки ниже плунжера.

Учитывая, что в процессе колебаний $\Delta V \ll V$, из уравнения (1) получим

$$\Delta P = -\gamma P \Delta V / V. \quad (2)$$

Изменение объема равно $\Delta V = Sx$ и связано со смещением плунжера x из равновесного положения, при котором его сила тяжести компенсируется силой давления сжатого газа.

Если плунжер без трения перемещается в пределах длины трубки, то уравнение движения плунжера запишется в виде

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = -\gamma \frac{S^2 P}{V} x, \quad (3)$$

где m – масса плунжера.

Это уравнение гармонических колебаний, частота ω и период τ , которых равны, соответственно,

$$\begin{aligned} \omega^2 &= \gamma \frac{S^2 P}{mV}; \\ \tau^2 &= \left(\frac{4\pi^2 m}{\gamma S^2 P} \right) V \end{aligned} \quad (4)$$

Таким образом, при изменении объема V газа следует ожидать линейного уменьшения квадрата периода колебаний τ^2 (4), причем коэффициент пропорциональности

$$K = \frac{4\pi^2 m}{\gamma S^2 P}, \quad (5)$$

определяемый из углового коэффициента этой зависимости, дает возможность расчета γ :

$$\gamma = \frac{4\pi^2 m}{KPS^2} = \frac{64m}{KPd^4}, \quad (5')$$

где площадь сечения трубки выражена через ее диаметр d : $S = \pi d^2/4$.

В действительности, благодаря **наличию трения**, колебания плунжера будут затухать. Чтобы компенсировать потери энергии системы на трение в сосуд V подкачивается газ. Подкачиваемый газ поднимает плунжер, который проскакивает выше отверстия O , расположенного в средней части трубки (см. рис.1). При этом происходит сброс газа, давление падает, и плунжер начинает двигаться вниз. Проходя вниз мимо отверстия, плунжер сжимает газ, и давление в объеме V вновь возрастает. Такая система является автоколебательной. Строго говоря, такие колебания нельзя считать гармоническими. Однако, при малой величине трения плунжера и малой величине изменения объема dV частота колебаний близка к частоте гармонических колебаний [6], [описание лабораторной работы 240А].

II. Коэффициент γ для смеси сухого воздуха и пара равен отношению

полных теплоемкостей смеси газов $\gamma = \frac{C_P^0}{C_V^0}$, где

$$C_V^0 = \left[\frac{\delta(Q_1 + Q_2)}{dT} \right]_V = \frac{d(U_1 + U_2)}{dT} = \nu_1 C_{V1} + \nu_2 C_{V2},$$

$$C_P^0 = \left[\frac{\delta(Q_1 + Q_2)}{dT} \right]_P = \nu_1 C_{P1} + \nu_2 C_{P2} = \nu_1 C_{V1} + \nu_2 C_{V2} + (\nu_1 + \nu_2)R,$$

ν_1, ν_2 – число молей сухого воздуха и паров воды, соответственно. Здесь и в дальнейшем **индекс -1- будет относиться к сухому воздуху, а -2- - к водяному пару.**

Для расчета молярных теплоемкостей C_{V1} и C_{V2} воспользуемся теоремой о равномерном распределении кинетической энергии по степеням свободы, по которой *в состоянии равновесия на каждую кинетическую степень свободы молекулы в среднем приходится энергия $kT/2$* . При комнатных температурах, когда возбуждаются только поступательные и вращательные степени свободы, можно принять для воздуха число степеней свободы равным $i_1 = 5$, а для паров воды – $i_2 = 6$, и таким образом $C_{V1} = 5R/2$, $C_{V2} = 3R$.

Поэтому для коэффициента γ получаем выражение:

$$\gamma = \frac{v_1 C_{V1} + v_2 C_{V2} + (v_1 + v_2)R}{v_1 C_{V1} + v_2 C_{V2}} = \frac{(i_1 + 2) + \xi(i_2 + 2)}{i_1 + \xi i_2}, \quad (6)$$

где $\xi = \frac{v_2}{v_1} = \frac{P_2}{(P_A + mg/S) - P_2}$, P_2 – давление пара, P_A – атмосферное давление. В условиях задачи (см. приложение II), давление пара P_2 приблизительно равно давлению насыщенного пара P_s при температуре эксперимента $P_2 \approx P_s \approx 2,2 \cdot 10^3$ Па.

Предположение об адиабатичности процессов сжатия и расширения в опыте выполняется только приближенно. Строго говоря, необходимо учесть целый ряд дополнительных факторов. К ним относятся **теплообмен как со стенками** экспериментального сосуда (Приложение I), так и теплообмен, связанный с **испарением и конденсацией в объеме газа** (Приложение II) и **на поверхности воды** (Приложение III). Оценки, приведенные в приложениях, указывают на возможность полагать, что **процессы сжатия и расширения газа в сосуде происходят адиабатически.**

Экспериментальная установка.

Схема экспериментальной установки приведена на рис. 2.

Плунжер А представляет собой металлический цилиндр. Он вставлен в вертикальную стеклянную трубку В длиной около 50 см. В середине трубки имеется щель. На трубку надето кольцо, которое может регулировать размеры щели. Верхний конец трубки имеет амортизатор, предотвращающий выскакивание плунжера. Около щели расположен фотодатчик F, регистрирующий прохождение плунжера. Датчик соединен с системой регистрации времени – таймером R. Таймер фиксирует число колебаний плунжера и время, за которое эти колебания произошли.

Трубка В вставлена в пробку, закрывающую горловину экспериментального сосуда V. Сосуд представляет собой стеклянную колбу. Объем сосуда V_0 указан на установке.

Через пробку проходит также патрубок С, через который в сосуд подкачивается газ (воздух). Воздух поступает от компрессора или из воздушной магистрали через фильтр Н. Величина потока газа может регулироваться зажимом Д.

Объем V , занимаемый газом в экспериментальном сосуде V , может плавно меняться путем частичного заполнения сосуда водой $V = V_0 - V_H$, где V_H – объем поступившей воды. Вода подается через запирающий кран M из резервуара P , расположенного ниже сосуда V . Поступление воды в сосуд V осуществляется путем направления сжатого воздуха через кран K в резервуар P . Подача воды в экспериментальный объем регулируется краном M . Максимальный объем воды в резервуаре P – $V_{Hmax} \approx 2$ литра. Таким образом, объем газа может меняться от V_0 до $V_0 - V_{Hmax}$. Чтобы уменьшить объем воды в экспериментальном сосуде следует повернуть кран K на “атмосферу” и открыть кран M . При этом вода будет перетекать в резервуар P , расположенный ниже сосуда V .

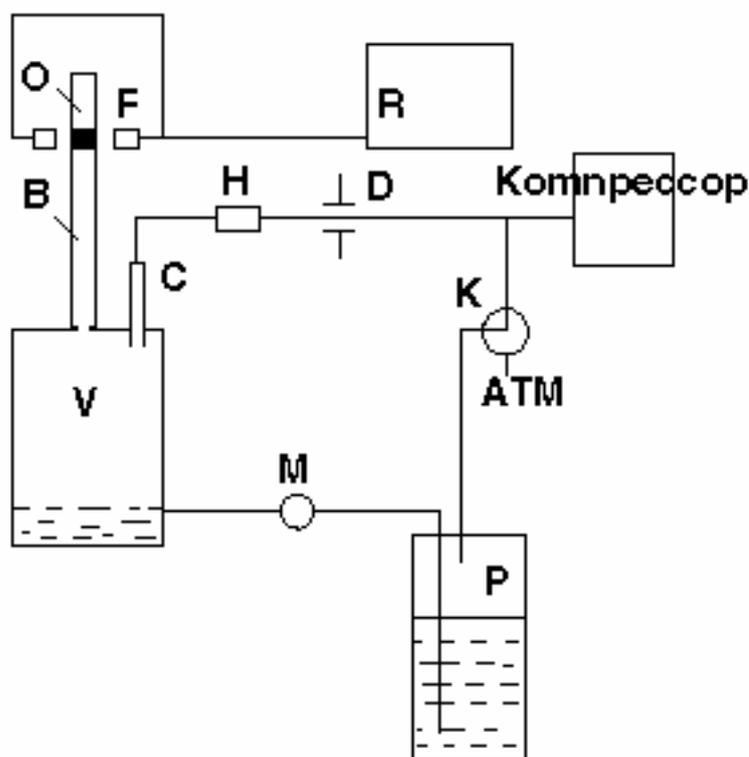


Рис. 2

Установка позволяет измерять параметр $\gamma = C_p/C_v$ для воздуха, смеси паров воды и воздуха и других газов. Сжатые газы (аргон, углекислота, азот) поступают из специальных баллонов через понижающие давление редукторы. Последовательность измерений в случае использования разных газов такова: сначала ведут измерения для более легких газов (воздух, азот), а затем для более тяжелых (аргон, углекислота).

Упражнение 1

Измерение периода колебаний плунжера и определение отношения теплоемкостей C_p/C_v .

В исходном положении системы зажим D должен быть закрыт, кран M – закрыт, кран K повернут на “атмосферу”. Уровень воды в сосуде V должен быть минимальным и составлять не более $\approx 300 \text{ см}^3$. Затем необходимо включить таймер (на приборе высвечиваются цифры).

Включить подачу воздуха (или газа) в систему. Для этого кран K повернуть в положение “КОМПР”. Плавно открывая зажим D, добиться возникновения колебаний плунжера. Амплитуда колебаний плунжера должна быть достаточно большой, чтобы плунжер поднимался выше точки расположения фотодатчика F. В то же время плунжер не должен испытывать столкновений ни с нижним, ни с верхним амортизаторами.

Измерения начинаются при минимальном заполнении сосуда водой. При нажатии на таймере кнопки “ПУСК” прибор начинает считать число колебаний N и время t . Остановка счета производится кнопкой “СТОП”, сброс данных – кнопкой “СБРОС”. Необходимо провести измерение не менее 50 колебаний ($N > 50$). Период колебаний плунжера равен $\tau = t/N$.

После этого производится частичное заполнение сосуда V водой. Для этого краном K соединяют воздушную магистраль сжатого воздуха с резервуаром P (указатель в положении “КОМПР”). Когда открывается кран M, вода выдавливается вверх в сосуд V. После того как в сосуд перейдет приблизительно $\approx 200 \text{ см}^3$ воды, кран M закрывают. Вновь измеряется период колебаний плунжера.

Аналогично ведутся измерения вплоть до значения V не менее 300 см^3 . Шаг изменения объема $\approx 200 \text{ см}^3$. Таким образом, при уменьшении V получается 8–10 экспериментальных точек. По мере уменьшения объема воздуха в сосуде V период колебаний и амплитуда уменьшаются. При малых значениях V необходимо следить за тем, чтобы амплитуда колебаний плунжера была больше расстояния от отверстия до точки расположения фотодатчика. В случае необходимости провести дополнительную регулировку амплитуды с помощью зажима D. После достижения минимального объема краном K соединить резервуар P с “атмосферой”. Открыть кран M. Слить из сосуда V приблизительно $\approx 200 \text{ см}^3$ воды. Закрыть кран M. Произвести измерение периода колебаний плунжера.

Аналогично вести измерения с шагом $\approx 200 \text{ см}^3$ вплоть до максимального значения объема V_0 . По окончании работы закрыть зажим H, открыть кран M. Кран K должен быть поставлен в положение “АТМ”. Выключить таймер. Записать показания барометра.

Обработка результатов.

Для каждого объема газа V определить значение квадрата периода колебаний τ^2 и построить график зависимости τ^2 от V . Провести через экспериментальные точки и начало координат прямую линию. По методу наименьших квадратов найти угловой коэффициент этой прямой

$$K = d(\tau^2)/dV.$$

Используя соотношение (5'), определить γ .

Рассчитать теоретически ожидаемое значение $\gamma_{\text{теор.}}$ по формуле (6) и сравнить его с γ , полученным из эксперимента.

Используя соотношение (6), оценить влияние присутствия насыщенных паров воды в воздухе на величину γ .

Приложение I. Оценим влияние теплообмена со стенками сосуда на величину γ . Количество теплоты δQ , получаемое (отдаваемое) газом за время dt в процессе теплообмена со стенками сосуда площадью S_s , определяется уравнением Ньютона [3, стр. 341]:

$$\delta Q = -\alpha S_s (T - T_0) dt,$$

где экспериментально определенный коэффициент теплообмена α равен $\alpha \approx 1,8 \text{ Вт/(Км}^2\text{)}$, T и T_0 – температуры газа и стенок, соответственно.

Приблизительная оценка ΔQ , работы газа ΔA и изменения внутренней энергии ΔU за полпериода $\tau/2$ колебаний (для $\tau=0,5 \text{ с}$):

$$\Delta Q = \alpha S_s (T - T_0) \tau/2 \approx 1,8 \cdot 9 \cdot 10^{-4} \cdot 1,2 \cdot 0,25 \approx 5 \cdot 10^{-4} \text{ Дж.},$$

$$\Delta A = P \Delta V \approx 10^5 \cdot 2,5 \cdot 10^{-5} \approx 2,5 \text{ Дж.},$$

$$\Delta U = C_V \nu \Delta T \approx 2,5 R \cdot 8 \cdot 10^{-2} \cdot 1,2 \approx 2 \text{ Дж.},$$

дает значение ΔQ на четыре порядка меньше изменения внутренней энергии и работы газа.

Кроме того, время распространения тепла от стенок к объему газа, то есть **время релаксации температуры** τ_T , зависит от характерных линейных размеров ℓ сосуда и определяется формулой [3, §51, стр. 333]:

$$\tau_T = \frac{\rho C_V}{\mu \lambda} \frac{V(L)}{S_s} \approx \frac{\rho C_V}{\mu \lambda} \ell^2 \approx 360 \text{ с}, \quad (7)$$

где в условиях данного эксперимента $\rho = 1,29 \text{ кг} \cdot \text{м}^3$, $C_V \approx (5/2)R$, $\mu \approx 30 \text{ г/моль}$, $\lambda = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ Дж/(м} \cdot \text{с} \cdot \text{град.)}$ – соответственно, плотность, молярная теплоемкость, молярная масса, коэффициент теплопроводности воздуха, $\langle L \rangle = \ell \approx 10 \text{ см}$ – средний размер сосуда, S_s – площадь поверхности теплопередачи.

Поскольку, во-первых, время релаксации (7) значительно превосходит период колебаний, имеющий порядок 0,5с, и, во-вторых, количество передаваемой теплоты невелико, то можно ожидать, что отклонение процесса от адиабатического за счет теплообмена со стенками будет несущественным.

Чтобы оценить **величину поправки** предположим, что процесс сжатия (разрежения) воздуха во время колебаний плунжера - политропический, при котором объем меняется гармонически с амплитудой $v_0 = (\Delta V)_{\text{max}}$ и частотой $\omega = 2\pi/\tau$:

$$PV^n = P_0V_0^n,$$

$$V = V_0 + v_0 \cdot e^{i\omega t}. \quad (8)$$

Полагая отношение v_0/V_0 малым, давление и температуру можно записать в виде:

$$P = \frac{P_0V_0^n}{V^n} \approx P_0 \left(1 - \frac{v_0}{V_0} n e^{i\omega t} \right), \quad (9)$$

$$T = \frac{T_0V_0^{n-1}}{V^{n-1}} \approx T_0 \left(1 - \frac{v_0}{V_0} (n-1) e^{i\omega t} \right). \quad (10)$$

Подставляя (8),(9),(10) и их производные в уравнение теплового баланса $P \frac{dV}{dt} dt + C_V v \frac{dT}{dt} dt = -\alpha S (T - T_0) dt$, и, оставляя только члены первого порядка

малости, будем иметь $n-1 = \frac{(C_V/R) + i\delta}{(C_V/R)^2 + \delta^2}$, где $\delta = \frac{\alpha S}{v\omega R}$. Учитывая, что

$R/C_V = \gamma - 1$, для модуля $(n-1)$ получим значение

$$n-1 = (\gamma-1)[1-0,5\delta^2(\gamma-1)^2] \approx (\gamma-1)[1-1,6 \cdot 10^{-5}].$$

Такая поправка в условиях данного эксперимента несущественна, поскольку она значительно меньше ошибки измерений.

Приложение II. В замкнутом сосуде в присутствии воды находится смесь сухого воздуха и практически насыщенных паров воды. При колебаниях плунжера давление паров воды может отличаться от давления насыщенных паров при данной температуре, что приведет к процессам испарения или конденсации, а, следовательно, к теплообмену.

Рассмотрим, насколько давление водяных паров в объеме газа отличается от насыщения во время колебаний плунжера. Для этого рассчитаем отношение $N = P_2/P_S$ давления паров воды P_2 в объеме газа к давлению насыщенных паров P_S при данной температуре. Так как во время колебаний отклонения давлений от равновесного давления паров P_0 невелики, то можно записать

$$P_2 = P_0 + dP_2, \quad P_S = P_0 + (dP_S/dT)dT.$$

При адиабатическом процессе ($P_2 T^{\gamma/(1-\gamma)} = \text{const.}$) dP_2 равно $dP_2 = \frac{\gamma}{1-\gamma} \frac{P_0}{T} dT$. Используя уравнение Клапейрона-Клаузиуса в виде, записанном в пренебрежении молярным объемом воды по сравнению с молярным объемом пара:

$$\frac{dP_S}{dT} = \frac{LP_0}{RT^2}, \quad (11)$$

где L – молярная теплота парообразования воды (равная при комнатной температуре $L = 44\,000$ Дж/моль), коэффициент N можно оценить как

$$N = \frac{P_2}{P_S} = \frac{1 + \frac{\gamma}{1-\gamma} \frac{1}{T} dT}{1 + \frac{L}{RT^2} dT} \approx 1 + \frac{1}{T} \left(\frac{\gamma}{1-\gamma} - \frac{L}{RT} \right) dT \approx 1 - 4,8 \cdot 10^{-2} dT \text{ (}^\circ\text{K)} \quad (12)$$

Таким образом, на стадии сжатия, когда температура растет ($dT > 0$), пар становится ненасыщенным. На стадии расширения ($dT < 0$) пар становится пересыщенным. Таким путем получают пересыщенный пар в камере Вильсона, где наблюдают траектории ионизирующих частиц.

Рассмотрим возможность конденсации в пересыщенном паре, когда благодаря флуктуациям плотности, несколько молекул способны соединиться друг с другом, образуя каплю жидкости. При этом давление пара P_2 над поверхностью капли сферической формы радиуса r из-за кривизны капли должно быть больше, чем давление пара P_S вблизи плоской поверхности жидкости [5, §17.4]:

$$\ln \frac{P_2}{P_S} = \frac{\mu}{RT} \frac{2\sigma}{\rho \cdot r},$$

где μ , ρ , σ ($\sigma = 7,26 \cdot 10^{-2}$ Дж/м²) – соответственно, молярная масса, плотность и коэффициент поверхностного натяжения воды при температуре T .

Поэтому для образования устойчивых капель, размеры которых со временем не уменьшались бы, необходимо, чтобы пар был достаточно пересыщенным. При температуре 293К критическое пересыщение,

необходимое для образования капель, составляет [5, §19.2-19.4, стр.437-442] $N = P_2/P_S > 3,3$, что значительно выше тех пересыщений, которые возникают при расширении пара в условиях задачи, когда изменение температуры имеет порядок $\Delta T \approx 1,2^0 \text{ K}$, и по формуле (11) $N \approx 1,06$).

Следовательно, ни на стадии расширения, ни на стадии сжатия выделения или поглощения тепла за счет фазовых превращений в *объеме газа* не происходит.

Приложение III. Отклонение плотности пара от насыщенного в объеме газа в ту или иную сторону приводит к тому, что возникает диффузионный поток молекул пара либо к поверхности жидкости, либо от нее в глубь объема.

Прежде чем рассчитывать поправки, связанные с теплообменом газа с поверхностью воды, следует сравнить интенсивность процессов испарения и конденсации с интенсивностью, необходимой в условиях задачи для поддержания паров воды в насыщенном состоянии.

III.1. Оценим интенсивность конденсации и испарения в равновесном состоянии.

Испарение – переход жидкости в пар, происходящий на свободной поверхности жидкости. Благодаря тепловому движению молекул испарение происходит при любой температуре. Для системы жидкость – пар, находящейся в динамическом равновесии, интенсивности испарения и конденсации равны. Скорость испарения сильно зависит от свойств поверхности, кроме того, испарение в газовой среде, например, в воздухе, происходит медленнее, чем в разреженном пространстве. Все же оценить интенсивность этих процессов можно следующим образом. Скорости молекул пара имеют *распределение Максвелла*, а потому *число ударов о единичную площадку* в единицу времени (частота ударов) равно $\frac{1}{4} n_0 \cdot \langle v \rangle$, где n_0 – концентрация молекул газа, а $\langle v \rangle$ – средняя максвелловская скорость. Полагая, что все ударяющиеся о поверхность воды молекулы переходят в жидкое состояние, интенсивность конденсации I_v , или число молей пара, переходящих в жидкость в единицу времени на единице площади поверхности жидкости, в условиях эксперимента (при температуре $T \approx 300 \text{ K}$) можно оценить как

$$I_v = \frac{1}{N_A} \frac{1}{4} n_0 \left(v = \frac{1}{4} \frac{P_2}{RT} \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}} = \frac{P_2}{\sqrt{2\pi RT \mu}} \approx 1,3 \cdot 10^2 \text{ моль}/(\text{с м}^2), \right) \quad (13)$$

где N_A – число Авогадро, n_0 – средняя концентрация молекул пара в объеме V , R – газовая постоянная, μ – молярная масса пара, $\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}}$ – средняя максвелловская скорость молекул, $P_2 \approx 2,2 \cdot 10^3 \text{ Па}$ – давление насыщенного пара при температуре $T \approx 300 \text{ К}$.

III.2. Оценим, какую интенсивность должны иметь процессы испарения и конденсации в условиях эксперимента, чтобы пары воды в сосуде оставались все время насыщенными.

Изменение $d\nu_2$ числа молей пара $\nu_2 = \frac{P_2 V}{RT}$ в объеме сосуда в процессе колебаний плунжера связано, в конечном итоге, с изменением температуры. Так как **давление насыщенных паров P_S определяется только температурой** и объем связан с температурой уравнением адиабатического процесса $TV^{(\gamma-1)} = \text{const}$ (в (T, V) параметрах), то

$$dV = -\frac{1}{\gamma-1} \cdot \frac{V}{T} dT, \text{ а} \quad (14)$$

$$\begin{aligned} d\nu_2 &= \left[\frac{\partial \nu_2}{\partial P_2} \cdot \frac{\partial P_2}{\partial T} + \frac{\partial \nu_2}{\partial T} + \frac{\partial \nu_2}{\partial V} \cdot \frac{\partial V}{\partial T} \right] \cdot dT = \\ &= \left[\frac{dP_2}{dT} \frac{V}{RT} + \frac{P_2}{R} \left(-\frac{1}{T^2} \right) + \frac{P_2}{RT} \frac{dV}{dT} \right] dT = \frac{\nu_2}{T} \left(\frac{L}{RT} - \frac{\gamma}{\gamma-1} \right) dT \end{aligned} \quad (15)$$

Учитывая предположение, что пар все время остается насыщенным для $\frac{dP_2}{dT}$ в (15) использовалось уравнение Клапейрона-Клаузиуса (11): $\frac{dP_{2S}}{dT} = \frac{L\nu_2}{TV}$.

Максимальное изменение объема в процессе колебаний можно оценить как $|\Delta V| = (l/2) (\pi d^2/4) \approx 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3$, где $l = 57 \text{ см}$, $d = 10,98 \text{ мм}$ – длина и диаметр трубки В (рис. 1), что соответствует по формуле (14) при $V = 2,33 \cdot 10^{-3} \cdot \text{м}^3$ изменению температуры

$$\Delta T = -(\gamma-1) \cdot \frac{T}{V} \Delta V \approx 1,2^0 \text{ К}. \quad (16)$$

Учитывая (14) и оценку (16) для $\Delta \nu_2$ получаем

$$\Delta \nu_2 = -(\gamma-1) \frac{P_S V}{RT^2} \left(\frac{L}{RT} - \frac{\gamma}{\gamma-1} \right) \Delta T \approx -1,2 \cdot 10^{-4} \text{ моль}. \quad (17)$$

В условиях данной задачи такое количество паров должно испаряться (конденсироваться) за половину периода ($\tau/2 \approx 0,25$ с) колебаний плунжера с площади поверхности жидкости $S_f = \pi R_f^2 \approx 0,03 \text{ м}^2$, что соответствует средней скорости

$$I'_v \approx \frac{\Delta v_2}{S \cdot \tau/2} \approx 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ моль}/(\text{с м}^2),$$

что существенно ниже (на четыре порядка) оценки скорости испарения в равновесии (13).

Даже если учесть, что вероятность захвата молекул пара, ударяющихся о поверхность жидкости, отлична от единицы и имеет порядок 0,03–0,04, а также встречный поток молекул пара, то все же можно сделать вывод, что процессы испарения и конденсации происходят достаточно быстро по сравнению со скоростями, необходимыми в условиях данного эксперимента.

III.3. С другой стороны, распространение этих паров по объему определяется **скоростью диффузии**, а точнее, взаимной диффузии молекул паров воды и воздуха [3, §50, 51], [7].

Характерное время установления равновесного состояния, время релаксации концентрации τ_D , можно оценить из соотношения [3, §51, стр.333]

$$\tau_D = \frac{\ell^2}{D}, \quad (18)$$

в котором $\ell \approx 10$ см – характерный размер сосуда, D – коэффициент взаимной диффузии, определяемый формулой [3, §50, стр.326]:

$$D = \frac{1}{6\pi(n_1 + n_2)r^2} \sqrt{\frac{2RT}{\pi} \left(\frac{1}{\mu_1} + \frac{1}{\mu_2} \right)} \approx 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с},$$

где r – средний радиус молекул, n_1, n_2 – концентрации молекул воздуха и пара, соответственно. По более точным и сложным моделям диффузии значение коэффициента диффузии получается равным $D = 2,8 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$ [7].

Таким образом, время релаксации концентрации τ_D имеет тот же порядок величины, что и время релаксации температуры τ_T , и приблизительно равно $\tau_D \approx 280$ с, то есть значительно превосходит период колебаний плунжера. Следовательно, динамическое равновесие пара и жидкости успевает установиться только в узком приповерхностном слое толщины (10)

$$\ell_D = \sqrt{\frac{\tau D}{2}} \approx 2,6 \cdot 10^{-3} \text{ м.} \quad (19)$$

Можно предположить, что в остальном объеме газа за время колебаний количество водяных паров не изменяется.

Количество теплоты ΔQ , передаваемое при теплообмене воздуха с поверхностью воды за счет испарения и конденсации воды, можно оценить как

$$\Delta Q \approx L \Delta v^*_{2},$$

где Δv^*_{2} – изменение количества молей паров воды за время $(\tau/2)$ сжатия (разрежения) в приповерхностном слое толщины l_D (20), объемом $V^* = S_F l_D$ (18). Величину Δv^*_{2} с учетом оценок (16), (18), (20) можно приближенно рассчитать по формуле аналогичной (15):

$$\Delta v^*_{2} \approx \frac{v^*_2}{T} \left(\frac{L}{RT} - \frac{\gamma}{\gamma - 1} \right) \Delta T \approx 1,5 \cdot 10^{-6} \text{ моль,}$$

где $v^*_2 = \frac{P_{2S} V^*}{RT} \approx 2,6 \cdot 10^{-5}$ моль – количество молей пара в объеме V^* .

Таким образом, как и в случае теплообмена со стенками сосуда, количество теплоты $\Delta Q \approx L \Delta v^*_{2} \approx 6,6 \cdot 10^{-2}$ Дж мало по сравнению с ΔU и ΔA , рассчитанными за $\tau/2$ в приложении I.

Из приведенных оценок (приложения I-III) можно заключить, во-первых, что в условиях эксперимента процессы теплообмена и испарения – конденсации имеют большие (≈ 5 минут) времена релаксации температуры и концентрации (по сравнению с периодом колебаний) и успевают происходить только в узком приповерхностном слое.

Во-вторых, интенсивности этих процессов малы (так как мало $\Delta T \approx 1,2^0\text{К}$) по сравнению с изменением внутренней энергии и работой газа.

Поэтому в пределах точности эксперимента можно считать, что **процессы сжатия и расширения газа в сосуде происходят адиабатически.**

Литература.

1. E.Ruchardt Physik Zeitschrift 30, 58, 1929
2. A.Flammering Z. f. Naturforschung 27A, 3, 1972
3. А.Н. Матвеев “Молекулярная физика”, М.: Высш. шк., 1981
4. П.С.Булкин, И.И.Попова. Общий физический практикум. М.: Изд. МГУ, 1988г.
5. И.В. Радченко “Молекулярная физика”, Изд. “Наука”, 1965г.
6. Хирс, “Испарение и конденсация”, М.: Изд. “Металлургия”, 1966г.