

Тепло. Молекулярно-кинетическая теория

Молекулярно-кинетическая теория (МКТ) и Термодинамика - два раздела физики, занимающиеся Теплом. В этой Истории будем говорить об МКТ.

*"Тёплыми бывают вечера,
Чай, перчатки, море, одеяло...
Тёплыми бывают и слова,
Волны, что бушуют у причала..."*

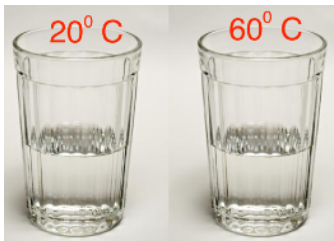
Молекулярная физика (молекулярно-кинетическая теория) и термодинамика - это два разных, но тесно связанных раздела физики, занимающихся одним и тем же - изучением макроскопических свойств физических систем, но совершенно разными методами.

Молекулярная физика (молекулярно-кинетическая теория)

является **статистической теорией** - она рассматривает поведение систем, состоящих из огромного числа частиц (атомов, молекул), на основе вероятностных моделей. Она стремится на основе статистического подхода установить связь между экспериментально измеренными макроскопическими величинами (давление, объем, температура и т.д.) и микроскопическими характеристиками частиц, входящих в состав системы (масса, импульс частиц, энергия частиц и т.д.).

Термодинамика при изучении свойств макроскопических систем не опирается ни на какие представления о молекулярной структуре вещества. Термодинамика делает выводы о свойствах вещества на основе законов, установленных на опыте, таких, как закон сохранения энергии. Термодинамика оперирует только с макроскопическими величинами (давление, температура, объем и т.п.), которые вводятся на основе физического эксперимента.

Оба подхода не противоречат, а дополняют друг друга. Только совместное использование термодинамики и молекулярно-кинетической теории может дать наиболее полное представление о свойствах систем, состоящих из большого числа частиц.



В одном стакане - вода температурой 20°С, в другом - 60°С. Чем различается вода в стаканах? Молекулярно-кинетическая теория скажет: скорость движения молекул воды температурой 60°С больше (и покажет на сколько больше), чем у воды в 20°С. Термодинамика скажет: тепловая энергия воды температурой 60°С больше (и покажет на сколько больше), чем у воды в 20°С.

И ещё одно важное замечание: в школьном курсе не рассматриваются переходные тепловые процессы. Например: в стакане вода температурой 20°С. Её нагрели до 60°С. Как её нагревали, сколько времени её пришлось нагревать, как тепло распространялось в воде по объёму - на такие вопросы мы не отвечаем. Есть просто два конечных состояния 20°С и 60°С, а как система переходила из одного в другое - об этом расскажут институтские "взрослые" разделы термодинамики. И как следствие вышесказанного - в уравнениях школьной молекулярной физики и термодинамики не присутствует время.

➔ Молекулярно-кинетическая теория (МКТ)

Молекулярно-кинетической теорией (МКТ) называют учение о строении и свойствах вещества на основе представления о существовании атомов и молекул как наименьших частиц химических веществ.

В основе МКТ лежат три основных положения:

- Все вещества - жидкие, твердые и газообразные - образованы из мельчайших частиц - молекул, которые сами состоят из атомов. Молекулы химического вещества могут быть простыми и сложными, т.е. состоять из одного или нескольких атомов. Молекулы и атомы представляют собой электрически нейтральные частицы. При определенных условиях молекулы и атомы могут приобретать дополнительный электрический заряд и превращаться в положительные или отрицательные ионы.
- Атомы и молекулы находятся в непрерывном хаотическом движении.
- Частицы взаимодействуют друг с другом силами, имеющими электрическую природу. Гравитационное взаимодействие между частицами пренебрежимо мало.

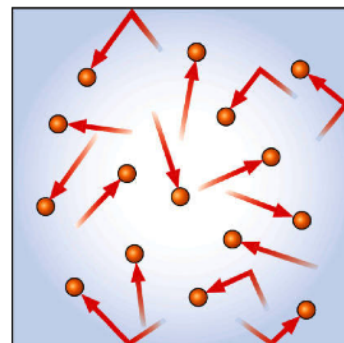
Беспорядочное хаотическое движение молекул называется **тепловым движением** (в жидкостях и газах его ещё называют **броуновским движением**).

В **твердых телах** молекулы совершают колебания около положений равновесия. Эти центры могут быть расположены в пространстве нерегулярным образом (аморфные тела) или образовывать упорядоченные объемные структуры (кристаллические тела).

В **жидкостях** молекулы имеют значительно большую свободу для теплового движения. Они не привязаны к определенным центрам и могут перемещаться по всему объему. Этим объясняется текучесть жидкостей.

В **газах** расстояния между молекулами обычно значительно больше их размеров. Силы взаимодействия между молекулами на таких больших расстояниях малы, и каждая молекула движется вдоль прямой линии до очередного столкновения с другой молекулой или со стенкой сосуда.

Переходим от слов к числам и формулам.



Хаотическое движение молекул газа



В МКТ количество вещества принято считать пропорциональным числу частиц. Единица количества вещества называется **молем (моль)**.

Моль - это количество вещества, содержащее столько же частиц (молекул), сколько содержится атомов в 0,012 кг углерода ^{12}C . Молекула углерода состоит из одного атома.

В одном моле любого вещества содержится одно и то же число частиц (молекул). Это число называется **число Авогадро**: $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$. То есть в одном моле любого вещества около шестисот тысяч миллиардов миллиардов молекул. Много!

Логика введения понятия **моль** очевидна. МКТ рассматривает вещество как совокупность молекул. Чтобы сравнить поведение одного вещества с другим логично сравнивать поведение их одинакового количества молекул. Вот такой "единицей количества" (ну не в штуках же мерить!) и является **моль**. В одном моле любого вещества - N_A молекул.

А количество вещества ν (греческая буква "ню") определяется как отношение числа молекул вещества к числу Авогадро: $\nu = \frac{N}{N_A}$ (моль). [Ещё раз скажу - можно

количество вещества мерять и в количестве штук молекул, но в молях удобнее!]

Массу одного моля вещества принято называть **молярной массой μ** (греческая буква "мю"). Молярная масса равна произведению массы m_0 одной молекулы вещества на число Авогадро: $\mu = N_A \cdot m_0$ (кг/моль).

Тогда количество вещества в молях можно выразить и так: $\nu = \frac{N}{N_A} = \frac{m}{\mu}$, где m - масса вещества.

В табличке - примеры молярных масс реальных газов.

В школьном курсе физики МКТ рассматривается **в применении к газам** (ранее проходили и *силы поверхностного натяжения в жидкостях* - об этом мы говорили в Истории про Силы). И делают это с использованием **модели идеального газа**.

Газ	Формула	В таблице Менделеева	Молярная масса [кг/моль]
Кислород	O ₂	¹⁶ O	32·10 ⁻³
Азот	N ₂	¹⁴ N	28·10 ⁻³
Гелий	He	⁴ He	4·10 ⁻³
Водород	H ₂	¹ H	2·10 ⁻³

➔ **Идеальный газ** - это упрощенная модель газа, в которой:

- молекулы газа считаются материальными точками,
- молекулы не взаимодействуют между собой,
- молекулы, соударяясь стенками сосуда, испытывают упругие взаимодействия.

Иными словами, движение отдельных молекул идеального газа подчиняется законам классической механики. Суммарный объем всех молекул предполагается малым по сравнению с объемом сосуда, в котором находится газ. Модель идеального газа достаточно хорошо описывает поведение реальных газов в широком диапазоне давлений и температур.

Такая модель идеального газа прекрасно исследуется методами математической статистики. Применение этих методов даёт следующие результаты:

■ **Основное уравнение молекулярно-кинетической теории газов** связывает давление газа p (макроскопический параметр) и среднюю кинетическую энергию поступательного движения молекул E_k (микроскопический параметр молекулярного уровня) [в этом и состоит её важность - связывает микро-параметр и макро-параметр]:

$p = \frac{2}{3} n \cdot \bar{E}_k$, где n - концентрация газа (число молекул в данном объёме). Чёрточкой над \bar{E}_k по статистическим правилам обозначают среднее. Сразу встаёт вопрос: а как на опыте измерить среднюю кинетическую энергию движения молекул? Опыт показывает, что мерить надо **температуру**.

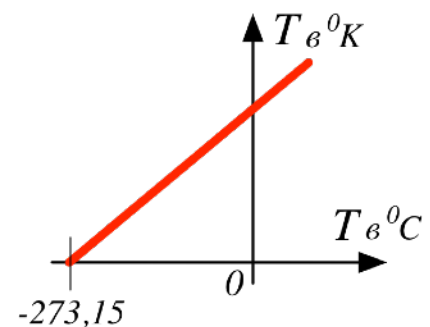
■ Температура

На бытовом уровне температура для нас - это мера нагретости тел. Посмотрели на градусник за окном - поняли тепло ли на улице, сунули градусник подмышку - узнали нет ли у вас жара. Мы используем шкалу Цельсия: за ноль принимается температура плавления льда, а единицей измерения является градус. Американцы используют шкалу Фаренгейта. Ну это дело привычки.

Исследования и опыты показали, что *средняя кинетическая энергия хаотического движения молекул газа прямо пропорциональна абсолютной температуре*. А что такое абсолютная температура? А вот что. В стакане вода температурой 20°C . Молекулы воды совершают хаотическое броуновское движение. Охладили воду в стакане до 10°C . Молекулы воды стали двигаться медленнее. Охладили стакан с водой до -20°C . Вода замерзла, превратившись в лёд. Но молекулы воды в кристаллической решетке льда совершают тепловые колебания. Охладили лёд в стакане до -60°C . Молекулы воды в кристаллической решетке льда совершают тепловые колебания, но уже с меньшей интенсивностью. А существует ли такая температура, при которой молекулы **любого** охлаждённого тела вообще перестают совершать тепловые движения и замирают? Да, существует! И это температура $-273,15^{\circ}\text{C}$. Она называется **абсолютный ноль**.

Так вот, абсолютной температурой (шкалой Кельвина) называется шкала, у которой ноль равен $-273,15^{\circ}\text{C}$. Абсолютная температура измеряется в таких же градусах, но они называются уже **кельвинами** [K].

Формула пересчета кельвины в градусы Цельсия очень простая: $T_K = T_C + 273,15$. Абсолютная температура в формулах обозначается как T . Температура по шкале Цельсия - как t . Очевидно, что $\Delta T = \Delta t$.



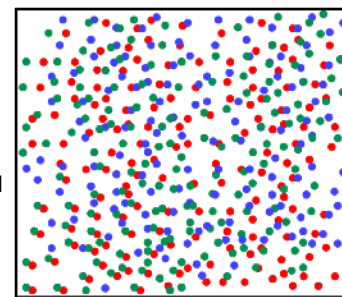
Тогда:

*Средняя кинетическая энергия хаотического движения молекул газа прямо пропорциональна абсолютной температуре!
Температура есть мера средней кинетической энергии поступательного движения молекул.*

Или формулой: $\bar{E}_k = \frac{3}{2}k \cdot T$ [1], где T - абсолютная температура газа, k - постоянная Больцмана: $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К. Тогда давление газа будет выражаться: $p = nkT$ [2], где n - концентрация газа.

Заметьте: из формулы [1] следует, что средняя кинетическая энергия хаотического движения молекул газа **не зависит от массы молекул**. Это важно!

Пусть у нас в объёме V есть три газа при температуре T : кислород (n_1 молекул), водород (n_2 молекул) и азот (n_3 молекул). Все три ведут себя как идеальный газ. Каждый из газов создаёт своё давление (по формуле [2]): кислород $p_1 = n_1 k T$, водород $p_2 = n_2 k T$ и азот $p_3 = n_3 k T$. Давление, которое создает отдельный газ в смеси газов, называется **парциальным давлением**. Сложим эти давления: $p_1 + p_2 + p_3 = (n_1 + n_2 + n_3) k T$.



кислород водород
азот

С другой стороны полное давление смеси газов по той же формуле [2]: $p = n k T$, где n - полное число молекул газовой смеси. Но $n = n_1 + n_2 + n_3$. Откуда вытекает: $p = p_1 + p_2 + p_3$!!!

А это -

Закон Дальтона: давление в смеси химически невзаимодействующих газов равно сумме их парциальных давлений.



■ **Распределение молекул по скоростям.** Средняя кинетическая энергия хаотического движения молекулы газа \bar{E}_k по законам классической механики выражается через скорость этой молекулы: $\bar{E}_k = \frac{m_0 \cdot \bar{v}^2}{2}$, где \bar{v} - средняя квадратичная скорость молекулы (так уж в статистике это называется), а m_0 - масса молекулы. Откуда следует: $\bar{v} = \sqrt{\frac{3kT}{m_0}}$ [3]. Это и понятно: с ростом температуры средняя скорость движения молекул растёт. Но это - про среднюю скорость.

А давайте оценим среднюю квадратичную скорость, с которой летает молекула кислорода ($\mu = 32 \cdot 10^{-3}$ кг/моль) при температуре 0°C ($T=273,15^\circ\text{K}$). Формула будет такая:

$\bar{v} = \sqrt{\frac{3kT \cdot N_A}{\mu}}$ (массу молекулы выразили через молярную массу). Что дает $\bar{v} = 460$ м/с или 1656 км/час. Ого-го!



"А все ли молекулы движутся с одинаковыми скоростями? И если нет, то с какими же реальными (а не средними) скоростями они движутся?"

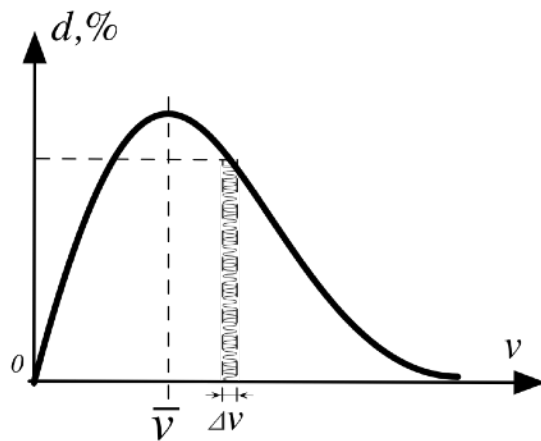
Молекулы газа при своем движении постоянно сталкиваются. Скорость каждой молекулы при столкновении изменяется. Однако средняя квадратичная скорость остается неизменной. Это объясняется тем, что в газе, находящемся при определенной температуре, устанавливается некоторое стационарное, не меняющееся со временем распределение молекул по скоростям, которое подчиняется определенному статистическому закону. Скорость отдельной молекулы с течением времени может меняться, однако доля молекул со скоростями в некотором интервале скоростей остается неизменной. МКТ выводит закон такого распределения молекул по скоростям - он называется **распределением Максвелла**.

На рисунке представлен график такого распределения. Разберемся с ним. По оси X отложены все возможные скорости движения молекул (модули этих скоростей), начиная с нуля. На оси Y - доли молекул из их общего количества (в %). Распределение Максвелла отвечает на вопрос: какая доля молекул газа имеет скорость в диапазоне $v \pm \Delta v$? Если мы

сложим все доли по всем скоростям, то, очевидно, получим 100%. Или математически: площадь под кривой распределения всегда равна 1. Запомним этот факт.

Какие ещё выводы можно сделать из вида этого распределения?

- доля молекул, обладающих скоростями в диапазоне средней квадратичной скорости $\bar{v} \pm \Delta v$ максимальна;
- доли молекул, обладающих очень малыми скоростями и скоростями много больше средней квадратичной скорости, малы.

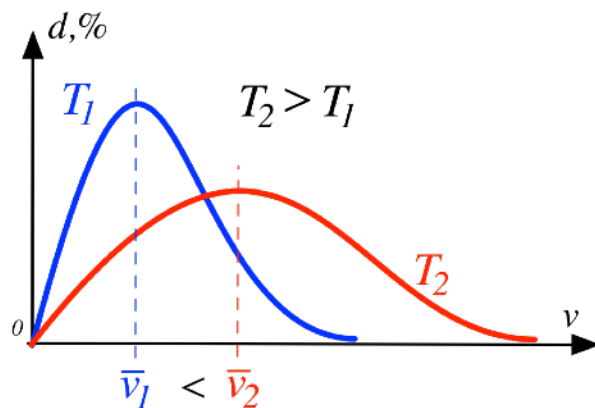


Грубо говоря, в газе есть много "быстрых" молекул и немного "медленных".

А как меняется распределение Максвелла при изменении температуры?

А вот как. Красным цветом показано распределение при бОльшей температуре, чем при "синем" распределении.

- площади под синей кривой и под красной кривой одинаковы и равны 100%;
- при бОльшей температуре средняя квадратичная скорость увеличивается (мы это поняли ещё раньше из формулы [3]);
- уменьшается доля молекул с самыми большими скоростями и увеличивается доля молекул со "средними" скоростями - график распределения становится "шире" - молекулы "выравниваются" по скоростям.



Эти выводы про распределение молекул по скоростям нам пригодятся в дальнейшем.

Статистические методы МКТ газа позволили нам:

- связать два макро-параметра (которые можно измерить) состояния идеального газа - давление и температуру: $p = nkT$;
- понять распределение молекул газа по скоростям;
- и вывести уравнение состояния идеального газа.

→ Уравнение состояния идеального газа

(уравнение Менделеева-Клапейрона)

Это уравнение полностью описывает состояние идеального газа и включает в себя параметры, которые можно измерить или рассчитать, не прибегая к методам статистики.

Итак: $pV = \frac{m}{\mu}RT$, где p - давление в газе [Паскаль - Па], V - объём, занимаемый газом [м³], m - масса газа [кг], μ - молярная масса газа [кг/моль], T - абсолютная температура газа [Кельвины - К], R - универсальная газовая постоянная, равная 8,31 Дж/моль·К ($R = k \cdot N_A$).

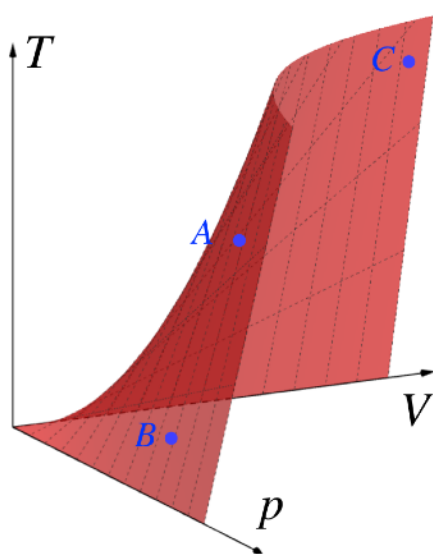
Давайте-ка сначала сведём в маленькую табличку константы, о которых уже сказали.

Число Авогадро	число молекул в одном моле вещества	$N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ моль ⁻¹
Постоянная Больцмана	коэффициент в уравнении $p = nkT$	$k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К
Универсальная газовая постоянная	коэффициент в уравнении $pV = \frac{m}{\mu}RT$	$R = 8,31$ Дж/моль·К

В дальнейшем нам придётся пользоваться лишь R .

Итак, уравнение состояния идеального газа $pV = \frac{m}{\mu}RT$ связывает все макро-параметры идеального газа. Если учесть, что $\frac{m}{\mu}$ - это количество вещества идеального газа (количество молей газа или количество молекул), то **уравнение состояния одного моля** любого газа превращается в совсем простое: $pV = RT$.

Состояние идеального газа (постоянного количества) есть функция трёх переменных: давления, температуры и объёма.



Любую из трёх этих величин можно выразить через две других. То есть речь идёт о функции двух переменных. Её надо строить в трёхмерном пространстве. На картинке - пример такой функции - поверхности состояний данного количества идеального газа в пространстве переменных p, V, T . Любая точка на такой поверхности соответствует определённому состоянию данного количества идеального газа при соответствующих значениях переменных p, V, T .

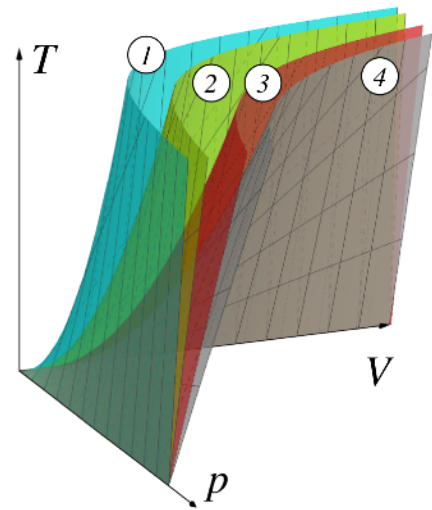
Важно оговориться: ранее мы говорили, что модель идеального газа хорошо подходит для описания поведения реальных газов в определенном диапазоне параметров p и T .

А именно: в **области так называемых нормальных условий:** давлениях, близких к нормальному атмосферному ($p = 10^5$ Па) и температурах, близких к $t = 0^\circ\text{C}$ или $T = 273,15^\circ\text{K}$). Концентрация молекул идеального газа при нормальных условиях составляет $n = 3 \cdot 10^{25}$ м⁻³. Поэтому сверхнизкие и сверхвысокие температуры/давления в модели идеального газа не рассматриваются - модель перестает работать.

А вот на этом рисунке изображены в пространстве переменных p, V, T (в трехмерном пространстве) поверхности состояний идеального газа для разных его количеств. Причём поверхность 1 соответствует большому количеству газа, чем поверхности 2, 3 и 4; поверхность 2 соответствует большому количеству газа, чем поверхности 3 и 4, но меньшему количеству газа, чем поверхность 3 и 4, но меньшему количеству газа, чем поверхность 1 и т.д. $\frac{m}{\mu}$ в уравнении

состояния идеального газа - это количество молекул, которые мы рассматриваем. И из общих соображений можно было бы построить одну гиперповерхность в пространстве четырех переменных $p, V, T, \frac{m}{\mu}$, описывающую состояния идеального

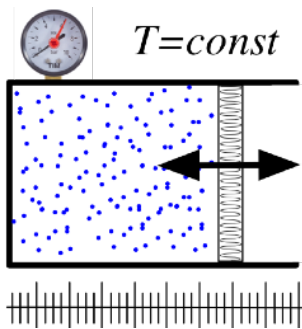
газа при любых его количествах. Но наглядно изобразить четырехмерную поверхность мы не можем, поэтому отбросим эту затею как бесполезную.



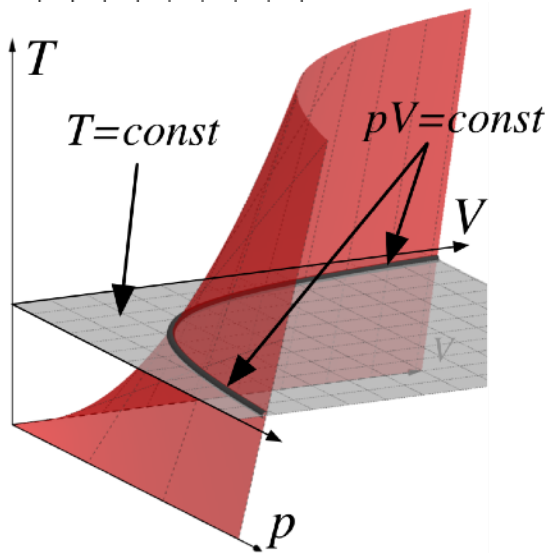
И ещё раз обращаю ваше внимание - для уравнения состояния идеального газа совершенно всё равно какой вид газа (водород, гелий, ...) оно описывает (давление $p=nkT$ не зависит от массы молекулы)! Для него важно лишь количество молекул, участвующих в тепловом процессе. *Два моля кислорода и два моля азота ведут себя совершенно одинаково и описываются одним и тем же уравнением. А если у вас есть смесь газов - посчитайте общее количество их молекул и считайте газ единым.*

→ Изопроцессы

Итак, мы вооружены уравнением состояния идеального газа $pV = \frac{m}{\mu}RT$.



А давайте рассмотрим вот такой опыт: есть объём в виде герметичного параллелепипеда, у которого одна стенка - подвижная в обе стороны. Внутри параллелепипеда - 2 моля (для определенности) идеального газа. **Температура газа, тела параллелепипеда и окружающего воздуха постоянная и не меняется во время нашего эксперимента.** Пусть она равняется $t=0^{\circ}\text{C}$ или $T=273,15^{\circ}\text{K}$. Давление газа мы измеряем с помощью встроенного манометра, а текущий объём газа в параллелепипеде - с помощью линейки (сечение параллелепипеда постоянно и известно: чтобы найти объём, надо просто знать длину ребра параллелепипеда по горизонтали).

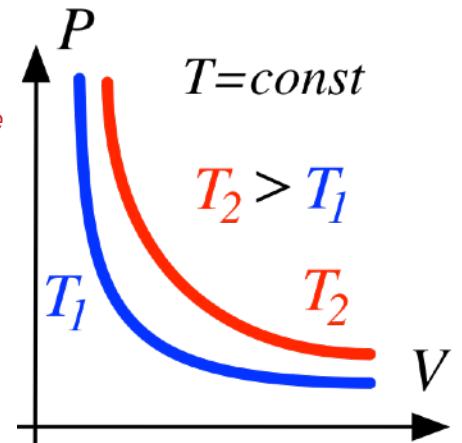


Начинаем двигать подвижную стенку, считать текущий объём параллелепипеда и определять давление газа по манометру. Температура, напоминая, постоянна. Какую зависимость между давлением и объёмом мы получим? Давление и объём подчиняются уравнению состояния идеального газа. При постоянной температуре эта зависимость будет выглядеть так:

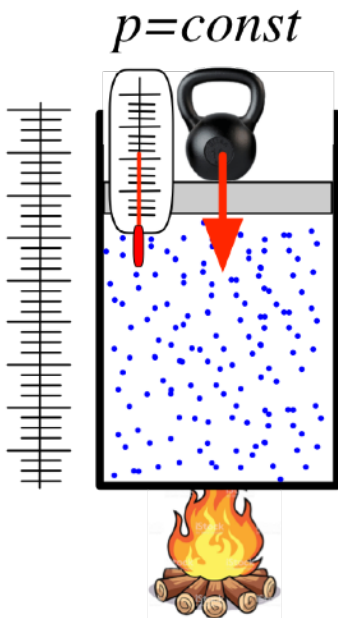
$pV = const$. Взглянем на наш трехмерный график p, V, T . Если температура постоянна и равна $T=273,15^{\circ}\text{K}$, давайте проведем плоскость на уровне $T=273,15^{\circ}\text{K}$, параллельную плоскости осей p, V . Эта

плоскость будет соответствовать постоянной температуре $T=273,15^{\circ}\text{K}$, а её пересечение с нашей замечательной поверхностью состояний идеального газа даст зависимость давления от объёма при данной постоянной температуре. Это пересечение - гипербола, а зависимость - обратно пропорциональная - $pV = const$. Ниже приведен график такой зависимости.

Такие зависимости мы можем снимать при разных постоянных температурах. *Чем выше температура - тем выше и "плотнее" будет соответствующая гипербола.*

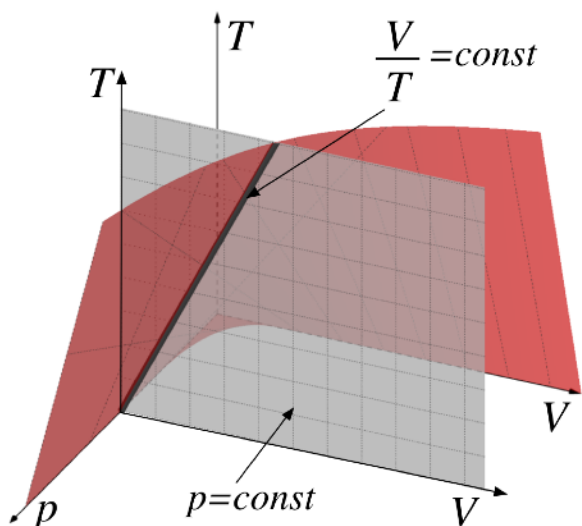


А тепловой процесс, протекающий при постоянной температуре, называют **изотермическим процессом** (в переводе с греческого: "равнотемпературным"). Гиперболы зависимости давления от объёма называют **изотермами**. А **уравнение изотермического процесса $pV = const$** называют **законом Бойля-Мариотта**.



Ещё один опыт. У нас есть объём в виде герметичного параллелепипеда, у которого верхняя стенка - подвижный поршень. Внутри параллелепипеда - 2 моля (для определенности) идеального газа. На поршне лежит гири массой 5 кг. Гиря притягивается к Земле и создаёт постоянное давление на поршень, давящий на газ внутри. Пусть для определённости это давление будет 1000 Паскалей (чтоб посчитать, надо mg разделить на площадь поршня). Поэтому **давление газа под поршнем и во всем объёме постоянно в ходе эксперимента**. Температуру газа мы измеряем термометром, а текущий объём газа - по линейке (как и в предыдущем опыте).

Под параллелепипедом разводим костерок и начинаем потихоньку газ нагревать (считаем, что газ нагревается равномерно), фиксируя температуру и объём. Какую зависимость между температурой и объёмом получим? Температура и объём подчиняются уравнению состояния идеального газа. При постоянном давлении эта зависимость будет выглядеть так: $\frac{V}{T} = const$. Как и в предыдущем опыте взглянем на наш трехмерный график p, V, T .



Проведем плоскость постоянного давления для $p = 1000$ Паскалей. Её пересечение с поверхностью состояний идеального газа даст зависимость объёма от температуры при данном постоянном давлении.

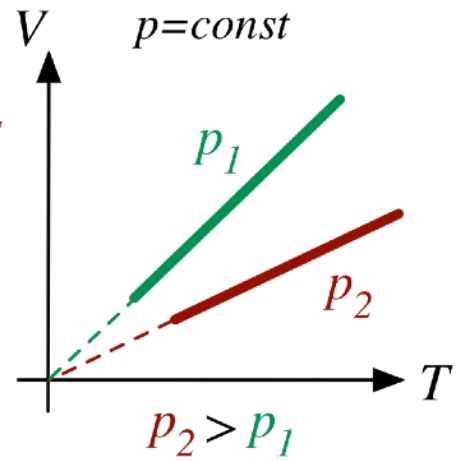
Это пересечение - прямая, а зависимость - прямо пропорциональная $\frac{V}{T} = const$.

График такой зависимости:

Такие зависимости можем снимать при разных постоянных давлениях. **Чем выше давление - тем меньше угол с осью T у соответствующей прямой.**

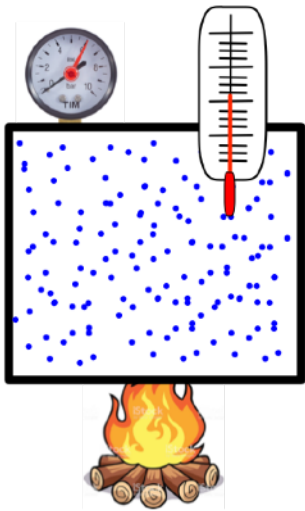
Пунктиром обозначены куски этих прямых для низких температур, где модель идеального газа не работает (см. оговорку выше).

А тепловой процесс, протекающий при постоянном давлении, называют **изобарическим процессом** (в переводе с греческого: "равнодавленным"). Прямые зависимости объёма от температуры называют **изобарами**. А уравнение изобарического процесса $\frac{V}{T} = const$ называют **законом Гей-Люссака**.



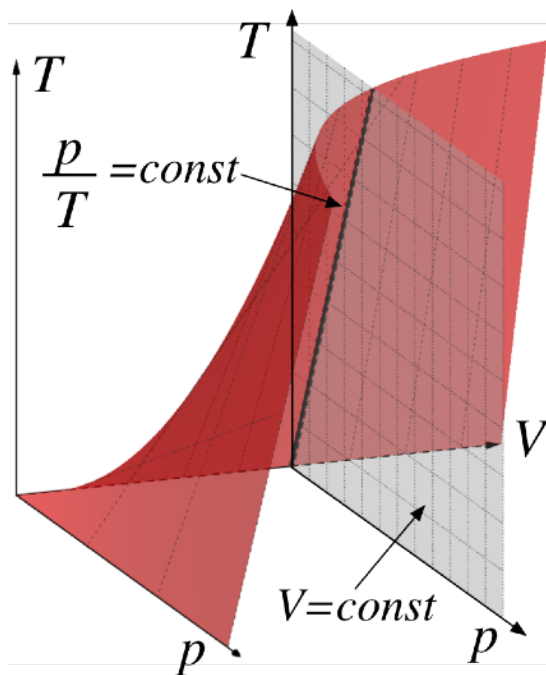
$V = const$

У нас в запасе ещё один опыт. Есть объём в виде герметичного куба объёмом $0,1 \text{ м}^3$ (для определенности). **Объём постоянен в ходе эксперимента.** Внутри куба - 2 моля (тоже для определенности) идеального газа. Температуру газа мы измеряем термометром, а давление - манометром.



Под кубом разводим костерок и начинаем потихоньку газ нагревать (газ нагревается равномерно), фиксируя температуру и давление. Какую зависимость между температурой и давлением получим? Температура и давление подчиняются уравнению состояния идеального газа.

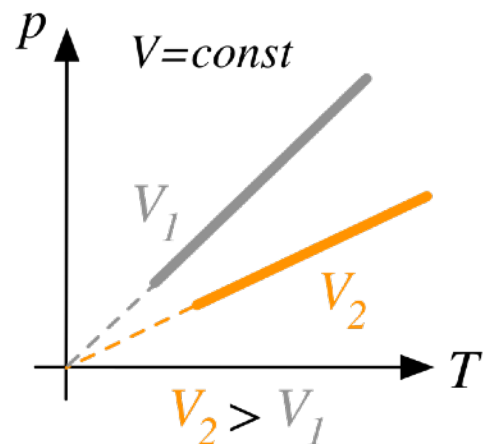
При постоянном объёме эта зависимость будет выглядеть так: $\frac{p}{T} = const$. Взглянем на наш трехмерный график p, V, T . Проведем



плоскость постоянного объёма для $V=0,1 \text{ м}^3$. Её пересечение с поверхностью состояний идеального газа даст зависимость давления от температуры при данном постоянном объёме. Это пересечение - прямая, а зависимость - прямо пропорциональная $\frac{p}{T} = const$.

График такой зависимости:

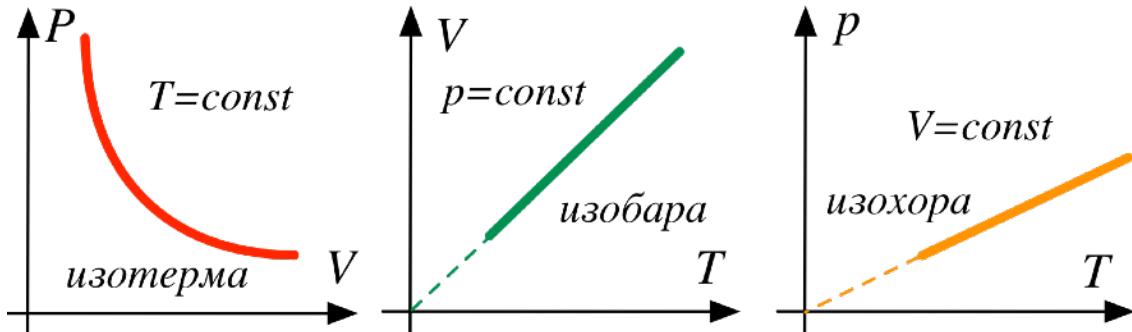
Такие зависимости можем снимать при разных постоянных объёмах.



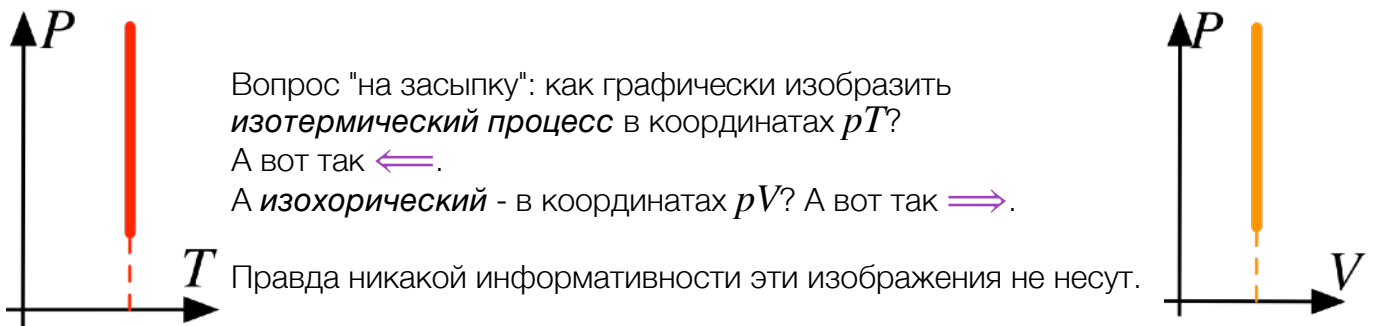
Чем больше объём - тем меньше угол с осью T у соответствующей прямой.

Пунктиром обозначены куски этих прямых для низких температур, где модель идеального газа не работает (см. оговорку выше).

А тепловой процесс, протекающий при постоянном объёме, называют **изохорическим процессом** (в переводе с греческого: "равнообъёмным"). Прямые зависимости объёма от температуры называют **изохорами**. А уравнение изохорного процесса $\frac{p}{T} = const$ называют **законом Шарля**.

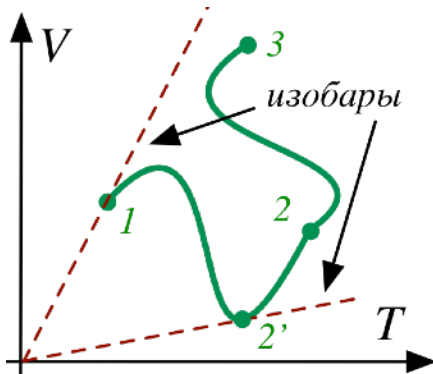


Вот графики этих трёх изопроецессов в **СВОИХ** координатах.



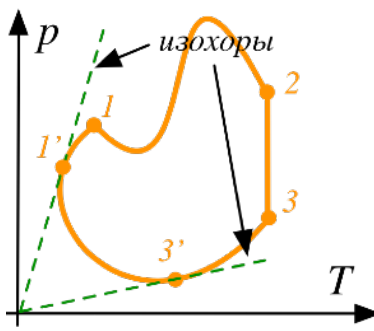
Исторически законы Бойля-Мариотта, Гей-Люссака и Шарля были экспериментально установлены гораздо раньше, чем появилось уравнение состояния идеального газа. Они (законы) являются его следствиями.

Изопроецессы - это частный случай возможных тепловых процессов. Тепловые процессы удобно наглядно отражать на двумерных графиках (диаграммах) в координатах pV или VT



или pT . Вид таких диаграмм для произвольных тепловых процессов может быть сколь угодно причудливым. Вот пример некоего теплового процесса в координатах VT . Пусть вас не удивляет затейливость зеленой линии теплового процесса: параметры p, V, T экспериментатор может менять как ему заблагорассудится. Что мы можем сказать о тепловом процессе, глядя на такую диаграмму? Ну, во-первых, любая точка на этой зеленой линии описывается уравнением состояния идеального газа (это мы можем говорить всегда). Это понятно.

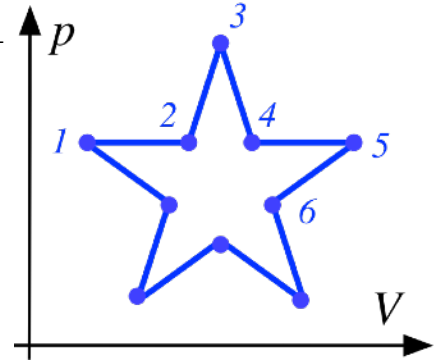
А давайте на этой VT -диаграмме проведем две изобары (мы помним, что изобары - это линии изобарного процесса), так, чтобы они касались "сверху" и "снизу" линии нашего теплового процесса. Линия теплового процесса не лежит на этих изобарах (в этом тепловом процессе нет вообще изобарических кусков), но точки 1 и 2' лежат (мы так построили). И, пользуясь свойством изобарических процессов, мы можем утверждать: в точке 1 давление достигает своего **минимального** значения при всём тепловом процессе, а в точке 2' - **максимального**. Ну что ж - эта информация может стать полезной в ходе решения задач.



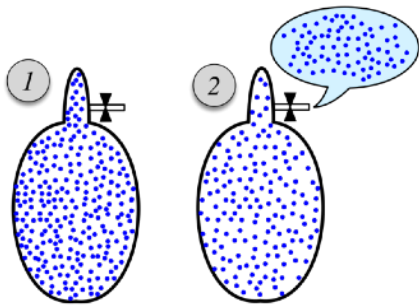
А вот вам pT -диаграмма еще одного "весёлого" теплового процесса. Что про неё можно сказать? То, что любая точка на этой рыжей линии описывается уравнением состояния идеального газа - это очевидно.

А давайте, по аналогии с предыдущим абзацем, проведем две изохоры (изохоры - это линии изохорного процесса), так, чтобы они касались "сверху" и "снизу" линии нашего теплового процесса. И можем сформулировать, пользуясь свойством изохорного процесса: в точке 1' объём достигает своего **минимального** значения при всём тепловом процессе, а в точке 3' - **максимального**. Тоже хороший вывод.

А вот на pV -диаграмме такой трюк с касательными не пройдет - пришлось бы строить касательные гиперболы-изотермы. Хотя теоретически это возможно!



И ещё. В некоторых задачах количество газа меняется. Например, газ был в баллоне под давлением. На какое-то время открыли вентиль баллона и часть газа выпустили в окружающую атмосферу. И продолжили тепловой процесс. Как тут быть? Да очень просто: вас же интересует газ,



находящийся в баллоне (странно было бы иное). В состоянии 1 (до выпуска газа) в баллоне было $\frac{m_1}{\mu}$ молекул газа, в состоянии 2 (после выпуска) - $\frac{m_2}{\mu}$.

Состояния 1 и 2 газа в баллоне описываются двумя уравнениями состояния идеального газа: $p_1 V = \frac{m_1}{\mu} R T_1$ и

$$p_2 V = \frac{m_2}{\mu} R T_2 \text{ (объём баллона постоянный). Смотрим по}$$

тексту задачи условия выпуска газа из баллона (до выравнивания давления с атмосферным, просто выпустили миллион молекул и т.п.), определяем некоторые параметры состояния после выпуска. Ничего сложного.

Ну, и уж завершая разговор про идеальный газ. Мы несколько раз сказали, что модель идеального газа хорошо работает в области нормальных условий, а в области низких температур не работает. Что делать? Хотелось бы и низкотемпературные тепловые процессы уметь просчитывать. Были созданы модели поведения реальных газов при низких температурах, учитывающие силы межмолекулярного взаимодействия. Распространенной такой моделью является модель Ван-дер-Ваальса. **Уравнение Ван-дер-Ваальса** выглядит так:

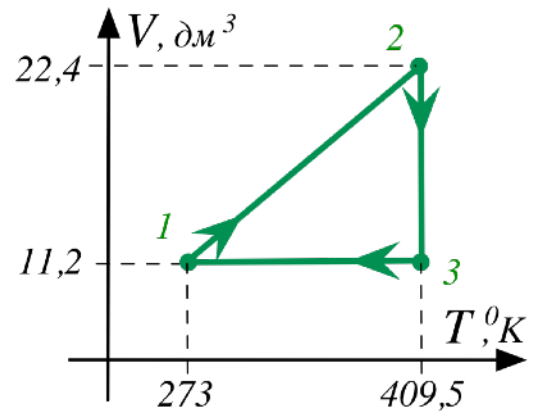
$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT, \text{ где } V_m - \text{объём одного моля газа, } a - \text{поправка,}$$

учитывающая силу притяжения между молекулами, b - поправка, равная суммарному объёму молекул. Ну это вам информация для общего развития.

С идеальным газом мы разобрались.

Решим пару хороших задач.

> **Задача.** На VT -диаграмме изображен замкнутый тепловой процесс, который совершает некоторая масса азота. Известно, что минимальное давление газа в этом процессе $p_{min} = 3 \cdot 10^5$ Па. Определить массу газа и его давление в точке 1. Значения T_1, T_2, V_1, V_2 указаны на рисунке.



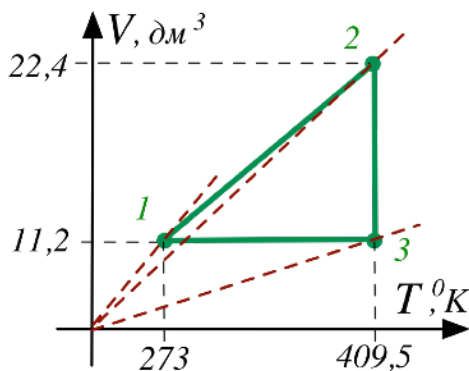
Решение: Коль сказано, что газ - азот, значит $\mu = 28 \cdot 10^{-3}$ кг/моль.

Скажу сразу: любой тепловой процесс описывается уравнением состояния идеального газа. Подразумевается, что весь тепловой процесс происходит с одним и тем же количеством газа (а если нет, то об этом должно явно говориться в задаче).

Что по виду тепловых процессов на графике можно о них сказать? Давайте разбираться.

- Переход из 1 в 2: ничего специального (это процесс ни изотермический, ни изобарический, ни изохорический), кроме формулы $\frac{p_1 \cdot V_1}{T_1} = \frac{p_2 \cdot V_2}{T_2}$, связывающей через уравнение состояния идеального газа 1 и 2;
- Переход из 2 в 3: это процесс изотермический ($t = const$), поэтому $p_2 \cdot V_2 = p_3 \cdot V_3$;
- Переход из 3 в 1: это процесс изохорический ($V = const$), поэтому $\frac{p_3}{T_3} = \frac{p_1}{T_1}$.

Теперь надо понять: в каком месте этого замкнутого теплового процесса давление становится минимальным. Взглянем на такой рисунок. На нашем графике в VT -координатах я пунктиром нарисовал три изобары, каждая из которых проходит через точку либо 1, либо 2, либо 3. Линии тепловых переходов не лежат на этих изобарах, а вот точки 1, 2 и 3 лежат - мы так построили. А помните, когда мы говорили об изобарических процессах, то сказали: *чем выше давление - тем меньше угол с осью T у соответствующей изобары и наоборот - чем ниже давление - тем больше угол с осью T у соответствующей изобары.*



Ага! Тогда, глядя на рисунок, можно сказать, что минимальное давление, которое достигается во всех наших тепловых процессах - это давление в точке 1 (потому как все линии наших тепловых процессов лежат под изобарой, проходящей через точку 1).

Бинго! Поэтому $p_1 = p_{min}$.

Можно подставлять циферки. Надо только не забыть перевести $дм^3$ в $м^3$: $1 дм^3 = 0,001 м^3$.

Сначала опишем точку 1 уравнением состояния идеального газа: $p_1 V_1 = \frac{m}{\mu} RT_1$. Здесь

неизвестна только искомая масса газа. Подставляем-получаем (напомню: $R = 8,31$ Дж/моль·К): $m = 0,0415$ кг. Ну а давление в точке 1 мы уже определили выше: $p_1 = p_{min} = 3 \cdot 10^5$ Па.

Остальные уравнения нам негодились.



Запомните этот способ (мы это обсуждали выше): точка минимального давления теплового процесса в координатах VT лежит на самой крутой изобаре, касающейся графика теплового процесса. И наоборот. Аналогичное правило можно легко сформулировать для изохор в координатах pT .

> **Ещё задача.** В баллоне находилось некоторое количество газа при атмосферном давлении $p_0 = 10^5$ Па. При открытом вентиле баллон был нагрет, после чего вентиль закрыли и газ остыл до начальной температуры $t_0 = 10^0\text{C}$. При этом давление в баллоне упало до $p = 0,7 \cdot 10^5$ Па. Каково максимальное изменение температуры баллона?

Решение: Ага, вот задачка с переменной массой газа. Нас интересует газ в баллоне и его поведение. Давайте выделим основные точки его состояния.

– **Состояние 0:** Баллон объёмом V закрыт. В нём $\left(\frac{m}{\mu_0}\right)$ молекул газа под давлением $p_0 = 10^5$ Па при температуре $t_0 = 10^0\text{C}$ ($T_0 = 283,15^0\text{K}$). Состояние 0 описывается уравнением состояния идеального газа: $p_0V = \left(\frac{m}{\mu_0}\right) RT_0$ [1].

– **Состояние 1:** Баллон нагрели до T_1 , вентиль ещё открыт (давление газа равно атмосферному), часть газа за счет его температурного расширения улетела из баллона. Состояние 1 описывается уравнением состояния идеального газа: $p_0V = \left(\frac{m}{\mu_1}\right) RT_1$ [2], где $\left(\frac{m}{\mu_1}\right)$ - оставшееся в баллоне количество молекул газа.

– **Состояние 2:** Баллон закрыли, после закрывания он остыл до T_0 и его давление стало $p = 0,7 \cdot 10^5$ Па. Состояние 2 описывается уравнением состояния идеального газа: $pV = \left(\frac{m}{\mu_1}\right) RT_0$ [3].

Надо найти $T_1 - T_0$. Из уравнений [2] и [3]: $\frac{p_0}{p} = \frac{T_1}{T_0}$, откуда $T_1 = 404,5^0\text{K}$, а

$$T_1 - T_0 = 121,35^0.$$



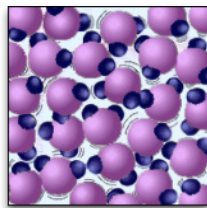
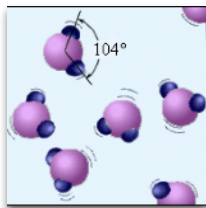
Идеальный газ - это модель, хорошо описывающая поведение реальных газов в определенном диапазоне температур-давлений. Она не учитывает межмолекулярного взаимодействия. А именно это взаимодействие определяет поведение реальных газов, жидкостей и твёрдых тел. Рассмотрим эти вопросы, пользуясь представлениями молекулярно-кинетической теории и учитывая межмолекулярные взаимодействия.

Любое вещество при определенных условиях может находиться в различных **агрегатных состояниях (фазах) – твердом, жидком и газообразном**. Переход из одного состояния в другое называется **фазовым переходом**. Привычная нам вода может быть жидкой, газообразной (водяной пар) и твёрдой (лёд). При нормальном атмосферном давлении (10^5 Па) состояние воды зависит только от температуры.

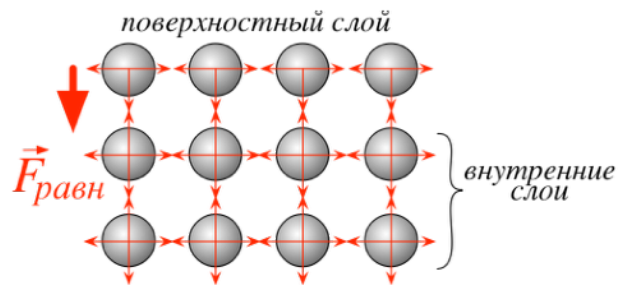
Важная мысль: твёрдое тело сохраняет объём и форму, жидкость сохраняет объём (жидкости очень плохо сжимаемы), а форму не сохраняет, газ не сохраняет ни объёма, ни формы.

➔ Силы поверхностного натяжения

Молекулы воды находятся друг к другу гораздо ближе и притягиваются друг к другу гораздо сильнее, чем в газе. У молекул поверхностного слоя возникает некомпенсированная равнодействующая сила, направленная внутрь жидкости - **сила поверхностного натяжения**.



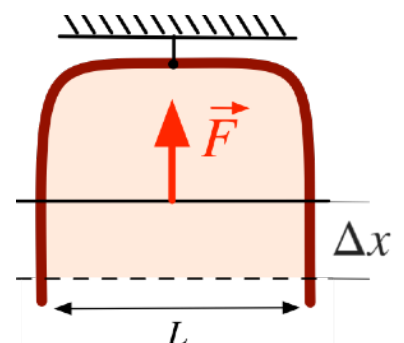
Молекулы H_2O в водяном паре и воде.



Молекулы поверхностного слоя упакованы более плотно, а поэтому они обладают дополнительным запасом потенциальной энергии по сравнению с внутренними молекулами. Чем больше площадь поверхности жидкости, тем больше в ней запаса потенциальной энергии. Значит, для увеличения площади поверхности жидкости (то есть для увеличения её потенциальной энергии) надо совершить положительную работу. Вот какие есть формулы для расчетов: $E_p = \sigma \cdot S$, где E_p - потенциальная энергия поверхности жидкости, σ - коэффициент поверхностного натяжения данной жидкости [Н/м] (табличная величина), S - площадь поверхности жидкости. $A = \sigma \cdot \Delta S$, где A - работа внешних сил по изменению площади поверхности на ΔS .

На границе жидкость-воздух сила поверхностного натяжения направлена внутрь жидкости.

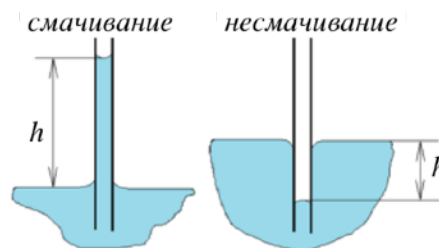
В мыльный раствор опустили рамку, одна сторона которой подвижна. Рамка затянута мыльной пленкой. При этом величина силы поверхностного натяжения будет равна $F_H = \sigma \cdot L$.



На границе **жидкость-твёрдое тело** сила поверхностного натяжения **направлена по касательной к поверхности жидкости**. В зависимости от величины взаимодействия между молекулами жидкости и твёрдого тела возникает **явление смачивания и несмачивания**.

Капиллярным явлением называется подъем или опускание жидкостей по узким трубкам (капиллярам). Величина h (как для случая смачивания, так и для несмачивания)

определяется так: $h = \frac{2\sigma}{\rho \cdot r \cdot g}$, где σ - коэффициент поверхностного натяжения; ρ - плотность жидкости; r - радиус капилляра.



Очевидно, что межмолекулярная сила поверхностного натяжения имеет **электромагнитную природу**. Сила поверхностного натяжения отвечает за таких явления, как: мыльные пузыри (тонкие плёнки), передвижение водомерки по поверхности воды, капиллярность.



Раньше силы поверхностного натяжения изучались в школе, теперь нет. Жаль.

→ Тепловое расширение

То, что газы при нагревании расширяются, а при охлаждении сжимаются, мы уже поняли. Но подобным же образом ведут себя жидкости и твёрдые тела. При нагревании в жидкости увеличивается энергия молекул, совершающих тепловое броуновское движение, а в твёрдых телах увеличивается энергия тепловых колебаний молекул в кристаллической решетке. Как следствие этого увеличения - увеличиваются расстояния между молекулами жидкости и твёрдого тела. А следовательно, увеличиваются линейные размеры твёрдых тел (объём тоже увеличивается) и объём жидкости. При охлаждении - всё наоборот.

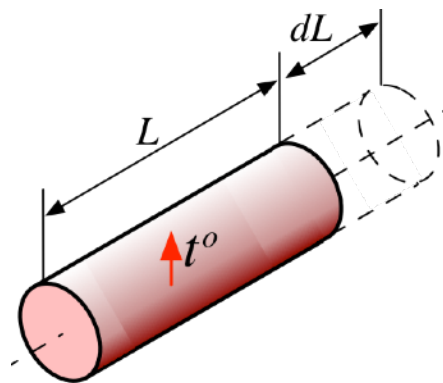
Изменение **линейных размеров** твёрдого тела (о линейных размерах жидкости говорить бессмысленно: жидкость форму не держит) описывается формулой:

$dL = L \cdot \alpha \cdot dt$, где - dL изменение линейного размера тела при нагревании/охлаждении на dt ; L - начальная длина;

α - коэффициент линейного теплового расширения (табличная величина).

Изменение **объёма** описывается формулой:

$dV = V \cdot \beta \cdot dt$, где dV - изменение объёма тела при нагревании/охлаждении на dt ; V - начальный объём; β - коэффициент объёмного теплового расширения (табличная величина).



Тепловое расширение тел учитывается при конструировании всех установок, приборов и машин, работающих в переменных температурных условиях.

В табличках приведены коэффициенты линейного и объёмного теплового расширения для некоторых тел.

материал	$\alpha \cdot 10^{-6} K^{-1}$
железо	12
алюминий	23
бетон	14
инвар	1,5

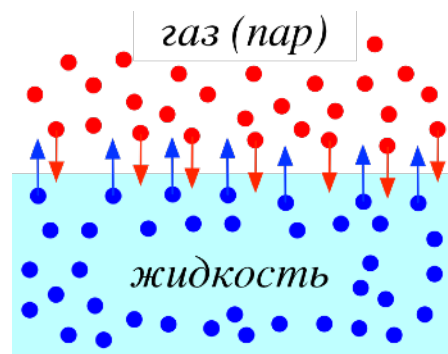
материал	$\beta \cdot 10^{-6} K^{-1}$
бензин	124
спирт	110
вода	180
керосин	100

Однако не все материалы, особенно это касается кристаллических твердых тел, расширяются равномерно по всем направлениям. И далеко не все материалы расширяются одинаково при разных температурах. Самый яркий пример последнего рода - вода. При охлаждении вода сначала сжимается, как и большинство веществ. Однако, начиная с $+4^{\circ}C$ и до точки заморзания $0^{\circ}C$ вода начинает расширяться при охлаждении и сжиматься при нагревании (с точки зрения приведенной выше формулы можно сказать, что в интервале температур от $0^{\circ}C$ до $+4^{\circ}C$ коэффициент теплового расширения воды α принимает отрицательное значение). Именно благодаря этому редкому эффекту земные моря и океаны не промерзают до дна даже в самые сильные морозы: вода холоднее $+4^{\circ}C$ становится менее плотной, чем более теплая, и всплывает к поверхности, вытесняя ко дну воду с температурой выше $+4^{\circ}C$.

То, что лед имеет удельную плотность ниже плотности воды, - еще одно (хотя и не связанное с предыдущим) аномальное свойство воды, которому мы обязаны существованием жизни на нашей планете. Если бы не этот эффект, лед шел бы ко дну рек, озер и океанов, и они, опять же, вымерзли бы до дна, убив всё живое.

➔ Испарение, конденсация, кипение

Испарение, конденсация и кипение - это тепловые процессы, происходящие на границе жидкости и газа. Пар - это вода в газообразном состоянии.



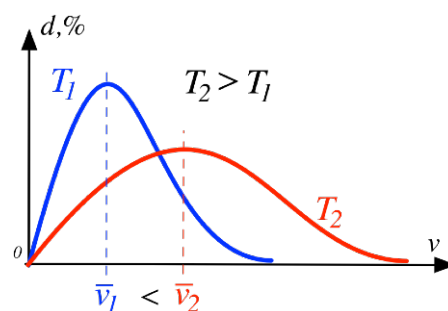
- **Испарением** называется **фазовый переход** из жидкого состояния в газообразное. С точки зрения молекулярно-кинетической теории, испарение - это процесс, при



Испарение с поверхности открытого водоема

котором с поверхности жидкости вылетают наиболее быстрые молекулы, кинетическая энергия которых позволяет преодолеть потенциальную энергию удержания поверхностного слоя жидкости. Это приводит к уменьшению средней кинетической энергии оставшихся молекул, т. е. к охлаждению жидкости (если нет подвода энергии от окружающих тел). **То есть при испарении жидкость охлаждается.**

Помните, мы говорили о распределении молекул по скоростям в идеальном газе. В жидкости есть подобное распределение и при нагревании жидкости всё большая доля молекул имеет высокие скорости. Поэтому при повышении температуры жидкости испарение происходит интенсивнее. Испарение происходит всегда - при любой температуре, пока жидкость не превратится в твёрдое тело.



- **Конденсация** - это процесс, обратный процессу испарения - это переход вещества из газообразного состояния в жидкое. При конденсации молекулы пара возвращаются в жидкость.

Вот практический пример конденсации. Все мы знаем как важен в медицине кислород (O_2). Активно используется он в металлургии, химическом производстве и пр. Производство кислорода освоили в 20-х годах прошлого века и основывалось оно на выделении из воздуха (в котором его около 20%) чистого кислорода химическими и механическими методами. Кислород получался газообразным и его помещали в сосуды под давлением.

Но вопрос о том, как кислород компактно хранить и транспортировать, стоял очень остро. Очевидно, что основная идея - это сжижать кислород (конденсировать). Долго пытались увеличивать давление, охлаждать - а кислород всё не сжижался. И только в конце 19-го века поняли, что **если не охладить кислород ниже $-183^{\circ}C$ ($90^{\circ}K$), то никаким увеличением давления в жидкое состояние его не перевести**. А как это поняли, то и начали потихоньку сжижать кислород.

Ну мы то с вами, вооруженные знанием молекулярно-кинетической теории, понимаем, что у кислорода при температурах выше $-183^{\circ}C$ (называемой **критической температурой** кислорода или **точкой кипения**) энергия теплового движения молекул столь высока, что она ни при каком давлении не позволяет этим молекулам соединиться под действием молекулярных сил притяжения (**сконденсироваться**), перейдя в жидкое состояние.



Поэтому компании-производители кислорода полученный газообразный кислород охлаждают до $-192^{\circ}C$ и сжимают до давления в 50 атмосфер ($5 \cdot 10^6$ Па). Кислород при этом сжижается, превращаясь в голубоватую жидкость. И что

Жидкий кислород



самое замечательное: кислород при этом **сжимается по объёму в 860 раз!** Эту жидкость разливают по стальным баллонам, представляющих собой термосы с двойной стенкой и теплоизоляцией. Эти баллоны и отвозятся в больницы и на производства. В них сжиженный кислород может храниться несколько суток.

- **Кипение** - это интенсивный переход жидкости в пар, происходящий с образованием пузырьков пара по всему объёму жидкости при определенной температуре.

В отличие от испарения, которое происходит при любой температуре жидкости, кипение возможно лишь при определенной (при данном давлении) температуре - **температуре кипения**.

При нагревании воды в открытом стеклянном сосуде можно увидеть, что по мере увеличения температуры стенки и дно сосуда покрываются мелкими пузырьками. Они образуются в результате расширения мельчайших пузырьков воздуха, которые существуют в углублениях и микротрещинах не полностью смачиваемых стенок сосуда.

Пары жидкости, которые находятся внутри пузырьков, являются насыщенными (см. далее). С ростом температуры давление насыщенных паров возрастает, и пузырьки увеличиваются в размерах. С увеличением объема пузырьков растет и действующая на них выталкивающая (архимедова) сила. Под действием этой силы наиболее крупные пузырьки отрываются от стенок сосуда и поднимаются вверх. Если верхние слои воды еще не успели нагреться до 100°C , то в такой воде часть водяного пара внутри пузырьков конденсируется и уходит в воду; пузырьки при этом сокращаются в размерах, и сила тяжести заставляет их снова опускаться вниз. Здесь они опять увеличиваются и вновь начинают всплывать вверх. Попеременное увеличение и уменьшение пузырьков внутри воды сопровождается возникновением в ней характерных звуковых волн: закипающая вода шумит. Когда вся вода прогреется до 100°C , поднявшиеся вверх пузырьки уже не сокращаются в размерах, а лопаются на поверхности воды, выбрасывая пар наружу. Возникает характерное бульканье - вода кипит.



Кипение начинается после того, как давление насыщенного пара внутри пузырьков сравнивается с давлением в окружающей жидкости. Во время кипения температура жидкости и пара над ней не меняется. Она сохраняется неизменной до тех пор, пока вся жидкость не выкипит. Это происходит потому, что вся подводимая к жидкости энергия уходит на превращение ее в пар. Температура, при которой кипит жидкость, называется **температурой кипения**.

Температура кипения зависит от давления, оказываемого на свободную поверхность жидкости. Всем известно, что вода кипит при температуре 100°C . Но это справедливо лишь при нормальном атмосферном давлении (10^5 Па). При увеличении давления температура кипения воды возрастает. И наоборот. Например, в горных районах (где атмосферное давление ниже) вода кипит при температуре 90°C .

Подводя итоги всего того, что мы сказали об испарении, кипении и конденсации:

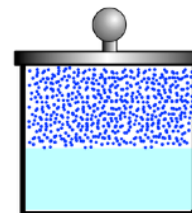
Испарение и кипение - это процессы **парообразования** - фазовые переходы "жидкость → газ".



- **Испарение** - это парообразование с поверхности жидкости.
- Испарение происходит при любой температуре.
- При испарении жидкость охлаждается.
- При повышении температуры жидкости испарение происходит интенсивнее.
- **Кипение** - это парообразование во всем объеме жидкости.
- Кипение происходит при температуре кипения.
- Во время кипения температура жидкости и пара над ней не меняется. Она сохраняется неизменной до тех пор, пока вся жидкость не выкипит. Вся подводимая к жидкости энергия уходит на превращение ее в пар.
- Температура кипения зависит от давления у поверхности жидкости.
- **Конденсация** - это фазовый переход "газ → жидкость".
- Конденсация происходит при температуре кипения.
- При конденсации температура оставшегося газа (пара) уменьшается.

→ **Насыщенные и ненасыщенные пары**

Если банку с водой плотно закрыть, уровень воды в ней остается неизменным в течение многих месяцев. Означает ли это, что в закрытом сосуде жидкость не испаряется? Нет, конечно: в ней всегда есть достаточно быстрые молекулы, которые постоянно вылетают из жидкости. Однако одновременно с испарением идет конденсация: молекулы из пара влетают обратно в жидкость. Если уровень жидкости со временем не изменяется, это означает, что процессы испарения и конденсации идут с одинаковой интенсивностью.



При равенстве скоростей испарения и конденсации говорят, что жидкость и пар находятся в **динамическом равновесии**. Пар, находящийся в динамическом равновесии со своей жидкостью, называют **насыщенным**.

Если банку открыть, то пар начнет выходить наружу. Концентрация пара в банке уменьшится, и молекулы пара будут реже сталкиваться с поверхностью жидкости и влетать в нее. Поэтому интенсивность конденсации уменьшится.

А интенсивность испарения остается прежней. Поэтому уровень жидкости в сосуде начнет понижаться. Если процесс испарения идет быстрее, чем процесс конденсации, говорят, что над жидкостью находится **ненасыщенный** пар.

В воздухе всегда есть водяной пар, но обычно он является ненасыщенным, поэтому испарение преобладает над конденсацией. Поэтому лужи и высыхают.

Зависимость давления насыщенного пара от температуры

Главное свойство насыщенного пара состоит в том, что давление насыщенного пара не зависит от объема, а зависит только от температуры. Это свойство не так легко понять, потому что оно кажется противоречащим уравнению состояния идеального газа

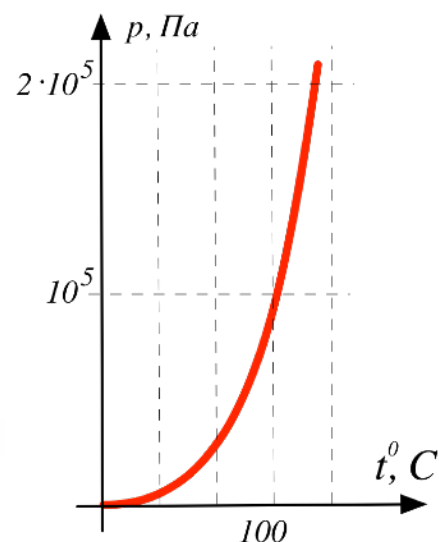
$$pV = \frac{m}{\mu}RT,$$

из которого следует, что для данной массы газа при постоянной температуре давление обратно пропорционально объему. Может быть, для насыщенного пара это уравнение неприменимо? Применимо!

Уравнение состояния идеального газа хорошо описывает пар - как насыщенный, так и ненасыщенный!

Но стоящая в правой части уравнения *масса насыщенного пара при изотермическом расширении или сжатии изменяется* - причем так, что давление насыщенного пара остается неизменным.

Почему? При увеличении объема пара его концентрация вначале уменьшается. Как только пар становится ненасыщенным, испарение находящейся в этом же сосуде жидкости начинает опережать конденсацию. В результате *масса пара быстро возрастает*, пока он снова не станет насыщенным. Давление пара при этом снова станет прежним. Главная причина увеличения давления насыщенного пара с ростом температуры - увеличение массы пара.



Зависимость давления насыщенного водяного пара от температуры

> Давайте решим задачу: В сосуде объемом 1 литр при температуре $t = 100^{\circ}\text{C}$ находятся в равновесии вода, водяной пар и азот. Объем жидкой воды много меньше объема сосуда. Давление в сосуде составляет 300 кПа, атмосферное давление 100 кПа. Найти общее количество вещества в газообразном состоянии. Каково парциальное давление азота в системе? Какова масса водяного пара? Какова масса азота?

Решение: Запишем уравнение состояния идеального газа для смеси водяной пар + азот: $pV = \nu RT$, (ν - количество молей) откуда найдем количество вещества в газообразном состоянии $\nu = \frac{pV}{RT}$. $R = 8,31 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$, $V = 10^{-3} \text{ м}^3$, $p = 3 \cdot 10^5 \text{ Па}$, $T = 373^{\circ}\text{К}$, откуда $\nu = 0,097$ молей.

По закону Дальтона давление в сосуде равно сумме парциальных давлений водяного пара и азота: $p = p_{\text{П}} + p_{\text{N}_2}$, откуда парциальное давление азота $p_{\text{N}_2} = p - p_{\text{П}}$.

При $t = 100^{\circ}\text{C}$ давление насыщенного пара равно атмосферному $p_{\text{П}} = 100 \text{ кПа}$ (из графика), поэтому $p_{\text{N}_2} = 300 - 100 = 200 \text{ кПа}$.

Запишем уравнение состояния идеального газа для водяного пара: $p_{\text{П}}V = \frac{m_{\text{П}}}{\mu_{\text{П}}} RT$.

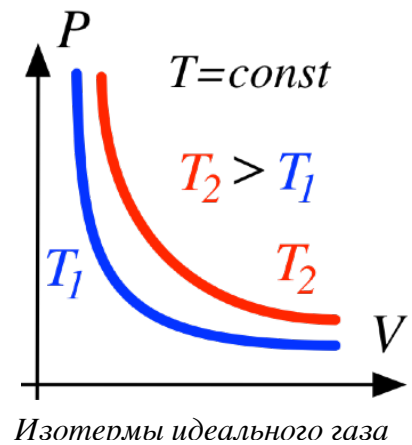
Молярная масса водяного пара (H_2O) $\mu_{\text{П}} = (2 \cdot 1 + 16) \cdot 10^{-3} = 18 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}$. Откуда $m_{\text{П}} = 0,00058 \text{ кг}$.

Аналогично $p_{\text{N}_2}V = \frac{m_{\text{N}_2}}{\mu_{\text{N}_2}} RT$. Молярная масса азота (N_2) $\mu_{\text{N}_2} = 2 \cdot 14 \cdot 10^{-3} = 28 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}$. Откуда $m_{\text{N}_2} = 0,0018 \text{ кг}$.

→ Изотермы реального газа

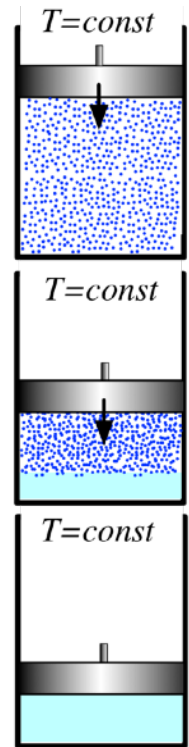
Напомню как выглядят изотермы идеального газа. Как мы уже не раз говорили: идеальный газ - это модель, не учитывающая межмолекулярного взаимодействия. Поэтому в модели идеального газа нет места понятиям испарения, конденсации или кипения - идеальный газ может быть только газом и превращаться в жидкое и твердое состояние он не может.

А вот модель Ван-дер-Ваальса (о ней мы вскользь упомянули выше), учитывающая межмолекулярное взаимодействие, дает более точную картину поведения реальных газов.

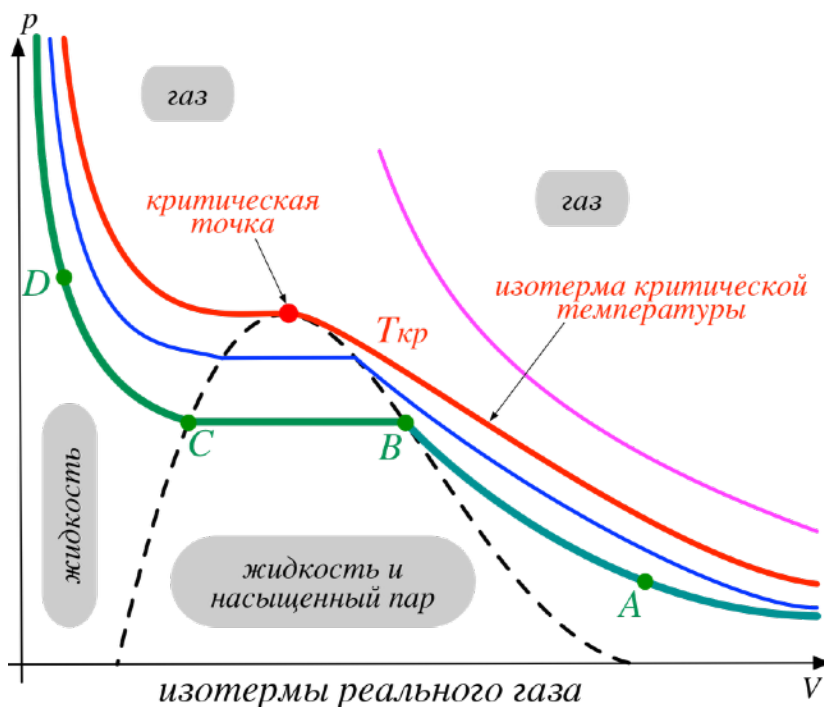


Давайте рассмотрим изотермы реального газа на примере водяного пара (для других газов картина выглядит аналогично).

У нас есть закрытый объем с поршнем (пусть для определенности его начальное значение будет 1 м^3). В нём - 100 грамм водяного пара. Поддерживаем постоянную температуру системы (пусть это будет $t = 80^\circ\text{C}$). Начинаем потихоньку двигать поршень вниз (уменьшать объем). Давление пара растёт как ему и положено - пар ведет себя как вполне "приличный" идеальный газ (область точки *A* на зелёной изотерме). Уменьшение объема ведёт к увеличению плотности (насыщенности) пара.



Уменьшая объем дальше, добрались до точки *B* на изотерме. К этому моменту пар стал **насыщенным** и началась его частичная конденсация (образование жидкой воды). А вот если дальше мы будем уменьшать объем, то увеличения давления не будет (отрезок *BC* изотермы)! Как так? А вот так: давление пара под поршнем в точке *B* изотермы достигло своего максимально возможного значения - **давления насыщенного пара** (при данной температуре). **Давление пара больше быть не может**. Этот насыщенный пар и образующаяся (сконденсированная) вода будут находиться в состоянии **динамического равновесия**: число молекул, вылетающих из жидкости, равно числу молекул, возвращающихся в жидкость из пара, т. е. скорости процессов испарения и конденсации одинаковы.



Поэтому участок *DC* изотермы горизонтальный: объем уменьшается, а давление пара остается постоянным (равным давлению насыщенного пара при данной температуре).

Уменьшая объем дальше, добрались до точки *C* на изотерме. К этому моменту весь пар превратится в жидкость и давление начнет круто расти при уменьшении объема, что иллюстрирует плохую сжимаемость жидкостей.

Такой опыт можно провести и при бОльшей температуре. Изотерма (синенькая) пойдёт выше и горизонтальная "полочка" динамического равновесия будет уже.

Но существует такой порог температуры, выше которого ни при каких давлениях водяной пар не сможет перейти в жидкое состояние. Этот порог называется **критической температурой $T_{кр}$** . Для воды он равен $T_{кр} = 647^{\circ}\text{K}$ (374°C). И это понятно - при такой температуре энергия теплового движения молекул столь высока, что она ни при каком давлении не позволяет этим молекулам соединиться под действием молекулярных сил притяжения (**сконденсироваться**), перейдя в жидкое состояние.

Все реальные газы (кислород, азот, водород и т. д.) способны превращаться в жидкость при температурах ниже **критической**. Например, для азота она 126°K , для кислорода 90°K . При комнатной температуре вода может находиться и в жидком, и в газообразном состояниях, а азот и кислород существуют только в виде газов.

→ Влажность воздуха

Водяной пар в воздухе, несмотря на огромные поверхности океанов, морей, озёр и рек, далеко не всегда является насыщенным. Перемещение воздушных масс приводит к тому, что в одних местах нашей планеты в данный момент испарение воды преобладает над конденсацией, а в других, наоборот, преобладает конденсация. Но в воздухе практически всегда имеется некоторое количество водяного пара. Содержание водяного пара в воздухе, т. е. его влажность, можно характеризовать несколькими величинами.

Абсолютная влажность воздуха - это плотность водяного пара в воздухе и выражается в единицах плотности ($\text{кг}/\text{м}^3$ или $\text{г}/\text{м}^3$). Считается абсолютная влажность (как и всякая плотность) так: $\rho_{\text{п}} = \frac{m_{\text{п}}}{V_{\text{п}}}$ (масса пара делить на объём, им занимаемый).

Другим показателем влажности является **давление водяного пара** в воздухе и выражается в единицах давления. Как связана абсолютная влажность воздуха (плотность водяного пара в воздухе) и давление водяного пара? Очень просто - через уравнение состояния идеального газа: $p_{\text{п}} = \frac{\rho_{\text{п}}}{\mu_{\text{п}}} RT$ (напомню: $\mu_{\text{п}} = 18 \cdot 10^{-3}$ кг/моль).

Так как воздух представляет собой смесь газов, то полное атмосферное давление (измеряемое барометрами) определяется суммой парциальных давлений всех компонент сухого воздуха (кислорода, азота, углекислого газа и т. д.) и водяного пара (**закон Дальтона**). То есть **давление водяного пара в воздухе является парциальным давлением** в полном атмосферном давлении.



$$P_{\text{атм}} = P_{\text{O}_2} + P_{\text{H}_2} + P_{\text{N}_2} + P_{\text{CO}_2} + P_{\text{п}}$$

парциальные давления

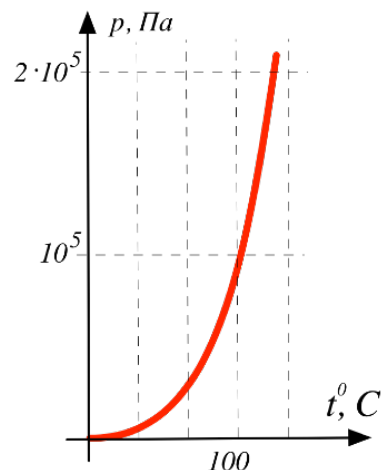
Ну хорошо, мы вот взяли и посчитали абсолютную влажность воздуха и парциальное давление водяного пара в воздухе. Это много или мало? С чем сравнить? А сравнить надо с плотностью и давлением **насыщенного** водяного пара при данной температуре. **Ведь при данной температуре ни плотность, ни давление водяного пара не могут быть больше плотности и давления насыщенного водяного пара.** (А если плотность и давление водяного пара "попытаются" стать больше, то ничего у них не получится - начнётся конденсация.)

Поэтому важной характеристикой влажности воздуха является **относительная влажность воздуха** - отношение **парциального давления водяного пара**, содержащегося в воздухе при данной температуре, к **давлению насыщенного пара** (табличная величина) при той же температуре, выраженное в процентах: $\varphi = \frac{P}{P_{\text{НП}}} \cdot 100\%$ Относительная влажность воздуха обычно меньше 100%.

От влажности воздуха зависит интенсивность испарения влаги с поверхности кожи человека. А испарение влаги имеет большое значение для поддержания температуры тела постоянной. Поэтому когда мы выходим на улицу и говорим "Ой, что-то сегодня влажно!", мы своими "внутренними приборами" чувствуем как интенсивно испаряется влага с поверхности нашей кожи. Наиболее комфортной для человека является относительная влажность воздуха в 40 - 60%. Влажность учитывают и на производстве, и в библиотеках (она влияет на бумажные книги), и в музеях.



А вот вам ещё знакомая картина: после тёплого летнего дня наступает прохладный вечер. На траве выпадает роса. Ой, отчего это происходит? А вот отчего. Тёплым днём в воздухе было растворено определенное количество водяного пара. Пусть относительная влажность составляла 60%. Но вот наступает вечер и температура понижается. Растворенный в воздухе водяной пар никуда не делся. Но с понижением температуры уменьшается и **максимально возможное давление (плотность) водяного пара** - давление (плотность) **насыщенного пара** (см. график). И если теплым днём давление водяного пара составляло 60% от давления насыщенного, то вечером по мере уменьшения температуры (и, следовательно, уменьшения давления насыщенного пара) этот процент будет увеличиваться. И если он достигнет 100%, то начнется конденсация - выпадение росы.



Зависимость давления насыщенного водяного пара от температуры

Температура, при которой водяной пар становится насыщенным, называется **точкой росы**.

Приборы для измерения влажности называются **гигрометрами** и **психрометрами**.



$t, ^\circ\text{C}$	$p, \text{кПа}$	$\rho, \text{г/м}^3$	$t, ^\circ\text{C}$	$p, \text{кПа}$	$\rho, \text{г/м}^3$
0	0,61	4,8	50	12,3	83,0
10	1,23	9,4	60	19,9	130
20	2,33	17,3	80	47,3	293
30	4,27	30,3	100	101	589

Давление и плотность насыщенного водяного пара при разных температурах

> **Давайте решим задачу:** В комнате объёмом 40 м³ температура воздуха 20°C, его относительная влажность $\varphi_1 = 20\%$. Сколько надо испарить воды, чтобы относительная влажность φ_2 достигла 50%? Известно, что при 20°C давление насыщенного пара $p_{НП} = 2330$ Па.

Решение: Переведем проценты в цифры: $\varphi_1 = 0,2$ и $\varphi_2 = 0,5$.

Относительная влажность: $\varphi_1 = \frac{p_{П1}}{p_{НП}}$, $\varphi_2 = \frac{p_{П2}}{p_{НП}}$.

Давление пара при относительной влажности φ_1 и φ_2 : $p_{П1} = \varphi_1 \cdot p_{НП}$ и $p_{П2} = \varphi_2 \cdot p_{НП}$

Плотность через давление: $\rho_{П} = \frac{\mu_{П} \cdot p_{П}}{RT}$ (см. выше), откуда $\rho_1 = \frac{\mu_{П} \cdot p_{П1}}{RT}$ и $\rho_2 = \frac{\mu_{П} \cdot p_{П2}}{RT}$

Масса воды в комнате при влажности φ_1 и φ_2 : $m_1 = \rho_1 \cdot V = \frac{\mu_{П} \cdot p_{П1}}{RT} \cdot V$ и

$m_2 = \rho_2 \cdot V = \frac{\mu_{П} \cdot p_{П2}}{RT} \cdot V$

Масса воды, которую надо испарить: $m = m_2 - m_1 = \frac{\mu_{П} \cdot V \cdot p_{НП}}{RT} \cdot (\varphi_2 - \varphi_1)$.

Напомним: $\mu_{П} = 18 \cdot 10^{-3}$ кг/моль. Подставляем-получаем: $m = 0,208$ кг.

> **Ещё задача:** Относительная влажность воздуха в помещении 60%, температура 18°C. До какой температуры надо охладить металлический предмет, чтобы его поверхность запотела?

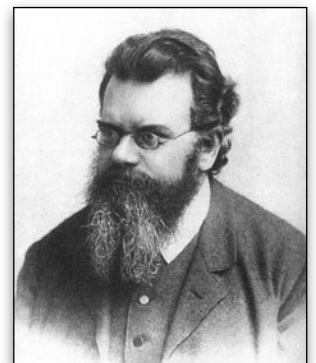
Решение: Переведем проценты в цифры: $\varphi = 0,6$. Относительная влажность: $\varphi = \frac{p_{П}}{p_{НП}}$.

Для конденсации пара необходимо, чтобы он стал насыщенным, т. е. его температура достигла точки росы (температура воздуха рядом с предметом будет равна температуре предмета). Давление пара при 18°C должно стать равным давлению насыщенного пара при искомой температуре: $p_{П} = \varphi \cdot p_{НП} = 1,23 \cdot 10^4$ Па.

По таблице определяем, что пар становится насыщенным с давлением $p_{НП} = 1,23 \cdot 10^4$ Па при температуре 10°C. Значит надо охладить металлический предмет до 10°C.

=====

Основателем МКТ является австрийский физик Людвиг Больцман. Он первым применил статистические методы математики к молекулярному описанию поведения газов и вывел основные уравнения МКТ. Это позволило объединить ранее открытые опытным путём законы в единую теорию.



Людвиг Больцман
(1844-1906)



