

**10-11 классы, подготовка к теоретическому туру
олимпиады школьников «Робофест» по физике
Теоретический обзор к занятию 5 (30.01.2018).**

Тема: «ГАЗОВЫЕ ЗАКОНЫ, ТЕПЛООБМЕН И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ.»

Свойства веществ определяются их строением, то есть в основном законами движения и взаимодействия молекул, из которых они состоят. Молекулярные взаимодействия очень разнообразны, поэтому разнообразны и свойства веществ. Общее описание связи свойств веществ со свойствами молекул – интересная, но и очень сложная задача. Такие задачи современная физика в основном решает средствами математического моделирования с использованием суперкомпьютеров. На уровне «школьной» физики такая задача может быть решена только для **газообразных** состояний вещества.

Состояние газа обычно задают 4 параметрами: количественным (**масса m**), геометрическим (**объем V**), механическим (**давление p**) и тепловым (**абсолютная температура T**). Свойства газов хорошо описываются в рамках эмпирических (то есть установленных на базе экспериментов) **газовых законов**:

Закон Бойля-Мариотта: Для постоянной массы газа при постоянной температуре произведение давления газа на его объем остается неизменным:

$$m = const, T = const \Rightarrow p \cdot V = const$$

(процесс, проходящий при постоянной температуре, называют **изотермическим**).

Закон Гей-Люссака: Для постоянной массы газа при постоянном давлении объем газа пропорционален его абсолютной температуре:

$$m = const, p = const \Rightarrow \frac{V}{T} = const$$

(**изобарический (изобарный)** процесс).

Закон Шарля: Для постоянной массы газа при постоянном объеме давление газа пропорционально его абсолютной температуре:

$$m = const, V = const \Rightarrow \frac{p}{T} = const$$

(**изохорический (изохорный)** процесс).

Соединение этих результатов позволяет построить **объединенный газовый закон**: Для постоянной массы газа произведение давления на объем пропорционально его абсолютной температуре: $m = const \Rightarrow \frac{pV}{T} = const$. Эмпирические исследования позволили установить,

что с хорошей точностью константа в объединенном законе пропорциональна **количеству вещества** газа. Это понятие, напомним, было введено при исследовании расхода реагентов в химических реакциях. Количество вещества (ν) измеряют в *молях*, а массу одного моля данного вещества называют *молярной массой* (μ). Ясно, что $\nu = \frac{m}{\mu}$. Коэффициент

пропорциональности между константой в объединенном газовом законе и количеством вещества для любого газа имеет одно и то же значение $\frac{p \cdot V}{T \cdot \nu} = const \equiv R \approx 8.31 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$.

Его назвали **универсальной газовой постоянной**. Обобщение всех эмпирических закономерностей для газов приводит нас к **уравнению Менделеева-Клапейрона**:

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

Это уравнение – основной инструмент решения задач «на газовые законы»!

Интересно проследить, как эти закономерности связаны с молекулярным строением газов. Будем исходить из модели, основанной на **молекулярно-кинетической теории строения вещества**. Эта теория базируется на системе достаточно простых положений:

- I) Все вещества состоят из молекул.
- II) Между молекулами действуют силы притяжения и отталкивания.

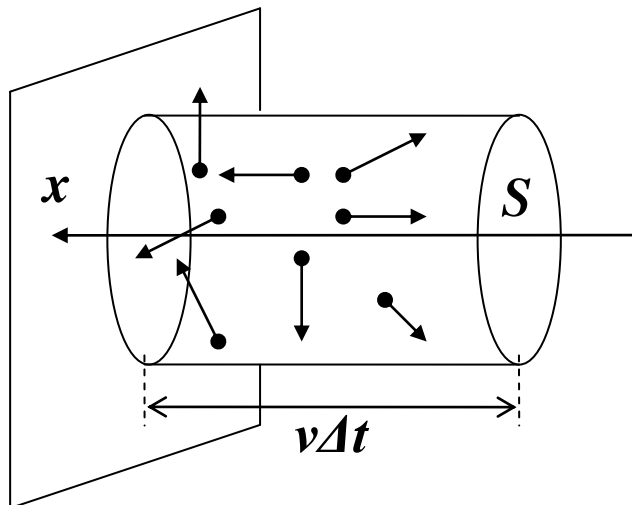
III) Молекулы находятся в состоянии непрерывного хаотического движения.

Размеры молекул очень малы ($10^{-10} \div 10^{-8}$ м). Большинство нейтральных молекул на больших (заметно превосходящих их размеры) расстояниях притягиваются друг к другу с силами, быстро убывающими с расстоянием ($\propto 1/r^{4-7}$). На расстояниях меньше их собственных размеров молекулы испытывают сильное отталкивание. Типичная скорость движения молекул $10^2 \div 10^3$ м/с. Они непрерывно сталкиваются (даже в газах при нормальных условиях молекула за 1 с испытывает порядка 10^{11} столкновений), поэтому величина и направление скорости отдельной молекулы непрерывно меняются, хотя **в среднем** молекулы данного вещества в равновесном состоянии имеют примерно одинаковую скорость. Отметим два важных соображения. Во-первых, свойства молекулярных систем можно исследовать, опираясь на **статистические** закономерности. Дело в том, что ошибка, вносимая в описание системы при замене индивидуальных характеристик отдельных молекул на средние, уменьшается при увеличении числа молекул (относительная ошибка порядка $1/\sqrt{N}$). Число же молекул в реальных изучаемых системах, чрезвычайно велико (напомним, что один моль вещества содержит $N_A \approx 6,02 \cdot 10^{23}$ молекул). Во-вторых, именно со средними характеристиками молекул связаны макроскопические параметры состояния вещества. Например, именно интенсивность движения молекул определяет «нагретость» вещества. В самом деле, равенство температур двух тел мы фиксируем по наступлению теплового равновесия (по прекращению теплообмена). Такое состояние достигается, когда при столкновении молекул тел на границе их соприкосновения в среднем передача энергии отсутствует. По законам механики это произойдет только в том случае, если средние кинетические энергии молекул первого и второго тела равны. Таким образом, равенству температур всегда соответствует равенство средних кинетических энергий поступательного движения молекул, и поэтому любая величина, пропорциональная средней кинетической энергии молекул может считаться температурой, измеренной по некоторой шкале: $\theta \equiv \alpha \cdot \bar{E}_k$. Видно, что температура θ обращается в ноль при прекращении теплового движения молекул, а величина единицы измерения определяется выбором коэффициента α . Значит, можно подобрать α так, чтобы θ совпадало с абсолютной температурой. Например, для одноатомных газов: $\alpha = \frac{2}{3k} \Rightarrow \theta = T$, $\bar{E}_k = \frac{3}{2} kT$. Константу $k \approx 1,38 \cdot 10^{-23}$ называют *постоянной*

Больцмана. Этот результат связан с **теоремой Больцмана**, согласно которой в состоянии теплового равновесия на каждую степень свободы системы в среднем приходится энергия, равная $\frac{1}{2} kT$. Для одноатомных газов кинетическая энергия молекулы определяется только тремя степенями свободы поступательного движения, что и дает полученное выше соотношение.

Характерные отличия газообразных состояний веществ состоят в следующем: молекулы в газах находятся на очень большом расстоянии друг от друга, и «большую» часть времени они проводят в состоянии почти свободного движения, «очень редко» (с точки зрения молекулярных масштабов времени) сталкиваясь друг с другом. Поэтому потенциальная энергия их взаимодействия почти всегда (кроме «редких» моментов соударений) по модулю много меньше кинетической энергии их движения. Значит, энергию газа как системы молекул можно с хорошей точностью вычислять как сумму кинетических энергий молекул, то есть умножая количество молекул на среднюю кинетическую энергию молекулы. Конечно, молекулы при соударениях обмениваются энергией друг с другом и со стенками сосуда, в котором находится газ. Но в состоянии теплового равновесия в среднем этот обмен прекращается, и можно считать, что в равновесном состоянии все удары молекул – упругие. Такая модель носит название **модели идеального газа**. Используя эту модель, можно получить Если рассмотреть элемент площади поверхности, ограничивающей область, занятую идеальным газом и рассмотреть упругие столкновения молекул со стенкой, то легко понять, что сила нормального давления равна отношению суммарного изменения импульса всех испытавших соударение за малый интервал времени молекул к величине этого

интервала: $F_x = \frac{\sum \Delta p_x}{\Delta t} \approx \Delta p_x \cdot \frac{\Delta N}{\Delta t}$. Изменение импульса отдельной молекулы при нормальном упругом отражении равно $\Delta p_x = 2mv_x$. Так как молекулы газа двигаются одинаково во всех направлениях, то **в среднем** 1/6 из тех, что содержатся в объеме $Sv\Delta t$, двигаются по направлению к стенке (см. рисунок).



Поэтому число соударений за время Δt : $\Delta N = \frac{1}{6} n \cdot Sv\Delta t$. Таким образом,

$p = \frac{F_x}{S} = \frac{1}{3} nmv^2 = \frac{2}{3} n \bar{E}_{\text{посм}}$. Это - **основное уравнение МКТ**. Если объединить его с теоремой Больцмана, получим:

$$pV = \frac{2}{3} n \cdot \frac{3}{2} kT \cdot V = NkT = \frac{m}{\mu} N_A kT = \frac{m}{\mu} RT \Rightarrow k = \frac{R}{N_A}$$

Тем самым мы **вывели** уравнение Менделеева – Клапейрона в рамках модели идеального газа и установили связь между константой Больцмана и универсальной газовой постоянной. Из этого уравнения можно вывести и остальные эмпирические газовые законы:

Процессы, происходящие в газах, удобно изображать на *диаграммах состояния*. В общем случае газ описывается четырьмя параметрами: массой, объемом, давлением и температурой. Если в процессе один из параметров (обычно это масса газа) постоянен, то при описании каждого из состояний газа в ходе процесса его можно не указывать, а три оставшихся параметра связаны уравнением Менделеева-Клапейрона – задав любые два, из этого уравнения можно определить третий. Поэтому каждое состояние можно изображать точкой на двумерной диаграмме. Для $m = \text{const}$ обычно использую координаты (p, V) , (p, T) или (V, T) . Конечно, можно использовать и другие координаты.

Итак, решение задач «**на газовые законы**» может проводиться по следующей схеме:

Шаг 1: Записать уравнение Менделеева-Клапейрона для всех газов в «нужных» нам состояниях. Для смеси газов использовать закон Дальтона (давление смеси газов равно сумме их парциальных давлений).

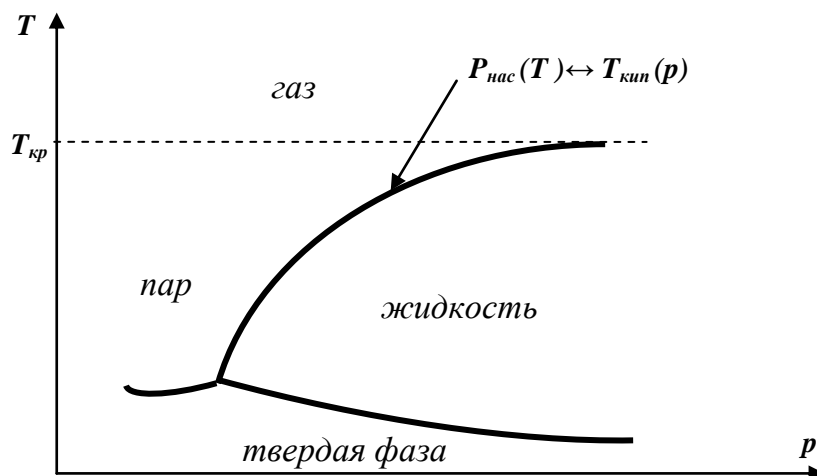
Шаг 2: Записать геометрические соотношения для параметров состояния (обычно – для объемов), следующие из условия.

Шаг 3: Записать через параметры состояния необходимые соотношения из механики (условия равновесия или законы движения тел, взаимодействующих с газом).

Шаг 4: Из записанных соотношений выразить искомую величину.

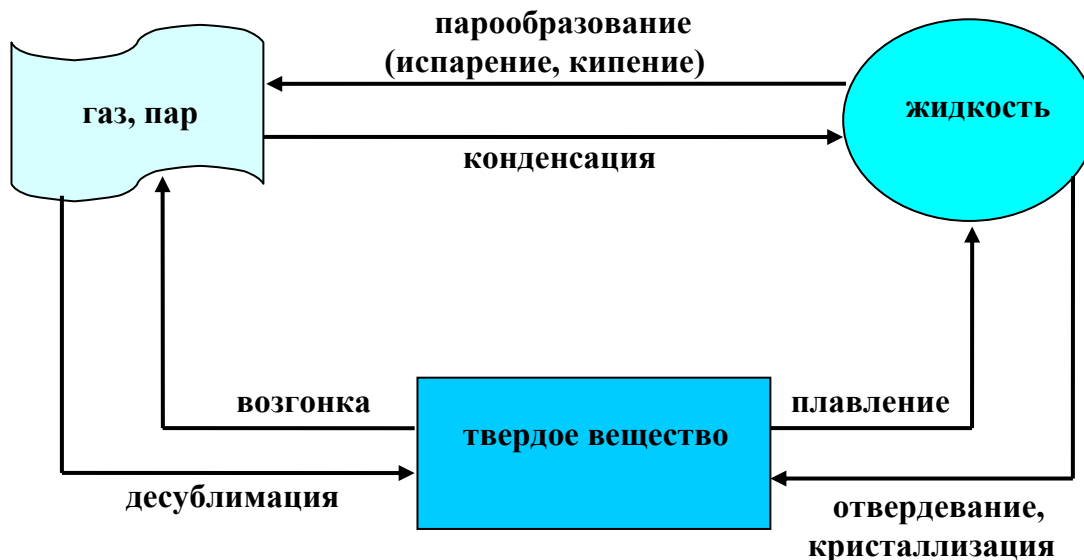
Обычно для каждого конкретного вещества задание параметров состояния однозначно определяет и его агрегатное состояние. Например, вода при температуре $+10^0C$ и давлении $10^5 Pa$ должна (в устойчивом равновесном состоянии) быть жидкой, а при температуре 150^0C и том же давлении – газообразной. Исключение составляют состояния *фазового равновесия*, в которых возможно сосуществование двух или даже более фаз (агрегатных

состояний). Эти состояния отвечают совершенно определенным комбинациям значений параметров состояния, поэтому по одному из них определяются остальные. В качестве примера снова обратим внимание на воду, для которой при нормальном атмосферном давлении 10^5 Па равновесное сосуществование жидкой и газообразной фаз возможно только при температуре 100°C . Точки фазового равновесия и области, отвечающие одной определенной фазе, можно изобразить на *фазовой диаграмме* вещества. Изобразим типичную такую диаграмму в координатах $p - T$:



Кривая, проходящая через точки равновесия жидкой и газообразной фазы, является графиком зависимости *температуры кипения* жидкости от давления. На этой диаграмме можно выделить так называемую критическую температуру, выше которой кривая равновесия этих фаз не поднимается. Это означает, что при температурах выше критической вещество нельзя перевести в жидкую фазу изотермическим сжатием – при любом давлении свойства вещества будут качественно отличаться от свойств жидкостей. Будем называть далее *газом* газообразное состояние вещества при температуре выше критической, а *паром* – газообразное состояние вещества при температуре ниже критической. Пар, находящийся в равновесии с жидкой фазой того же вещества, называют *насыщенным*. Значения параметров состояния для насыщенного пара определяются условием фазового равновесия, поэтому при заданной температуре давление насыщенного пара данного вещества имеет строго определенное значение. Графиком зависимости $p_{\text{нас}}(T)$ является все та же кривая равновесия жидкой и газообразной фазы на фазовой диаграмме.

При нарушении равновесия фаз в физических системах происходят *фазовые переходы*. Так называют процессы, в которых вещества изменяют свои **агрегатные состояния**. В школьном курсе подробно рассматриваются три агрегатных состояния вещества (газообразное, жидкое и твердое), поэтому можно рассматривать фазовые переходы, перечисленные на рисунке:



Энергетика каждого фазового перехода характеризуется **удельной теплотой перехода** – количеством теплоты, отдаваемой (поглощаемой) единицей массы данного вещества, совершающего этот фазовый переход при неизменной температуре. Удельные теплоты противоположных процессов равны (например, удельная теплота плавления равна удельной теплоте кристаллизации и т.д.).

Для описания состояния паров часто используют характеристики, называемые *абсолютной* и *относительной влажностью*. Абсолютная влажность характеризует содержание газообразной формы вещества в единице объема и равна плотности пара данного вещества

$$D \equiv \rho_{\text{пара}} = \frac{m_{\text{пара}}}{V},$$

Относительная влажность характеризует степень насыщенности паров данного вещества и равна отношению давления пара к давлению насыщенного пара этого вещества при данной температуре:

$$r \equiv \frac{p_{\text{пара}}}{p_{\text{нас}}(T)}.$$

Относительную влажность часто выражают в процентах. Отметим сразу, что эти понятия могут относиться не только к парам воды, но и к парам любого вещества. Довольно часто на практике и в задачах возникает необходимость анализа состояний систем, представляющих из себя смесь газа (вещества, для которого рассматриваемые температуры выше критической), пара и (возможно) жидкости. Наиболее типичным примером подобной системы является *влажный воздух* – смесь сухого воздуха и водяного пара при «бытовых» температурах. Такие температуры оказываются выше критической для основных компонент сухого воздуха (азота и кислорода), и поэтому они во всех процессах сохраняют газообразное состояние. Для воды эти температуры ниже критической, и поэтому при сжатии или охлаждении может начаться *конденсация* пара, а при расширении и нагревании – *испарение* жидкости. Для газов во всех состояниях можно использовать уравнение состояния идеального газа – уравнение Менделеева-Клапейрона, в то время как для паров это можно делать только до достижения насыщения. Параметры состояния насыщенного пара определяются из условия фазового равновесия. В частности, при изотермическом сжатии насыщенного пара его давление не растет, а остается постоянным. При этом масса газа уменьшается благодаря конденсации – вплоть до того момента, когда весь пар сконденсируется. Отметим, что задание относительной влажности пара при известной температуре фактически означает задания давления этого пара. Например, водяной пар с относительной влажностью 60% при температуре 100°C создает давление $p = r \cdot p_{\text{нас}}(T) \approx 6 \cdot 10^4 \text{ Па}$.

Задания по этому разделу довольно четко разделяются на два типа: задачи **на составление уравнения теплового баланса** и задачи **«о влажном воздухе»**.

Первый тип – это задачи об анализе теплообмена в ходе процессов нагревания (остывания) веществ, фазовых переходов и химических реакций. Общая схема решения таких задач очень жестко фиксирована:

Шаг 0: Определить характер описанных в условии процессов, определить, какие из них идут с выделением, а какие – с поглощением тепла (см. таблицу ниже).

Шаг 1: Записать для всех этих процессов выражение для количества выделенного (поглощенного) тепла. Определить (если это возможно) конечное состояние системы, если невозможно – выбрать «разумное» предположение о характере этого состояния

Шаг 2: Записать уравнение теплового баланса: в замкнутой системе сумма выделившихся количеств тепла равна сумме поглощенных.

Шаг 3: Из этого уравнения выразить искомую величину, проверить (если нужно) справедливость предположения о конечном состоянии.

Процессы с различным направлением теплообмена:

ВЫДЕЛЕНИЕ ТЕПЛА	ПОГЛОЩЕНИЕ ТЕПЛА
остывание вещества от t_H до t_K : $Q = cm(t_H - t_K)$	нагревание вещества от t_H до t_K : $Q = cm(t_K - t_H)$
фазовый переход массы m вещества: $Q = \lambda m$ для конденсации, отвердевания.	фазовый переход массы m вещества: $Q = \lambda m$ для парообразования, плавления.
Экзотермическая реакция с расходом реагента m : $Q = qm$	Эндотермическая реакция с расходом реагента m : $Q = qm$

Задачи, посвященные изучению смесей пара, газа и жидкости, решаются как обычные задачи, посвященные газовым законам, термодинамике или тепловому балансу, но с использованием понимания особенностей поведения паров до и после достижения насыщения. К системе уравнений при этом обычно добавляются соотношения, следующие из определений абсолютной или (и) относительной влажностей.