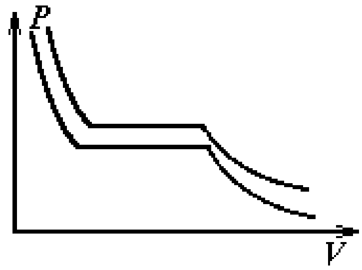
Задача 9. «Фазовые переходы»



На рисунке изображены две изотермы вещества, совершающего фазовый переход газ-жидкость, соответствующие двум очень близким температурам T и $T+\Delta T$. Рассмотрите цикл Карно между горизонтальными участками изотерм.

1. Покажите, что уравнение (которое называется уравнением Клапейрона-Клаузиуса), связывающее изменение давления насыщенных паров ΔP изменением температуры ΔT имеет вид

$$\frac{\Delta P}{\Delta T}=\frac{q}{T(V_1-V_2)};$$

где обозначено: λ – удельная теплота перехода, V_1 и V_2 – удельные объемы газовой и жидкой фаз, соответственно.

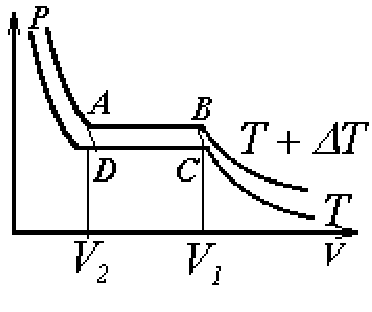
2. Считая изменения ΔP и ΔT бесконечно малыми, полагая q независящим от температуры, $V_2 << V_1$, считая пар идеальным газом, найдите зависимость давления насыщенных паров воды от температуры.

3. Представьте полученную зависимость в таких координатах, чтобы она была линейной. В таблице задана зависимость давления p насыщенных паров воды от температуры t. Используя все приведенные данные, найдите удельную теплоту парообразования воды.

$t, ^\circ C$	10	20	30	50	80	100
$p, Па$	1226	2333	4240	12330	47343	101325

4. Воспользуйтесь полученным в пункте 1 уравнением для описания фазового перехода жидкость - твердое тело. Найдите на сколько надо изменить давление, чтобы температура замерзания льда изменилась на один градус. Удельная теплота плавления льда равна $332\,\frac{кДж}{кг}$.

Решение.



1. «Замкнем» цикл двумя адиабатами AD и BC, проходящими через концы горизонтальных участков изотерм. Будем считать, что масса рабочего тела равна единице. Коэффициент полезного действия цикла Карно не зависит от рода рабочего тела и определяется формулой [1]

$$\eta=\frac{\Delta T}{T}, \qquad (1)$$

[1] *строго говоря, в знаменателе необходимо поставить температуру «нагревателя»* $T+\Delta T$, *но так как мы рассматриваем две очень близкие изотермы, то считаем, что* $\Delta T << T$.

с другой стороны, по определению, КПД равен отношению работы A, совершенной за цикл, к количеству полученной теплоты Q. В рассматриваемом цикле количество полученной теплоты на участке AB равно удельное теплоте парообразования q, а работа совершенная в цикле равна [2] $A = \Delta P(V_1 - V_2)$, поэтому

$$\eta = \frac{A}{Q} = \frac{\Delta P(V_1 - V_2)}{q}. \qquad (2)$$

Приравнивая два выражения для КПД, получаем требуемое уравнение Клапейрона-Клаузиуса

$$\frac{\Delta P}{\Delta T} = \frac{q}{T(V_1 - V_2)}. \qquad (3)$$

2. Переходя к бесконечно малым приращениям и пренебрегая объемом жидкости, получим уравнение

$$\frac{dP}{dT} = \frac{q}{TV_1}. \qquad (4)$$

Удельный объем газа выразим из уравнения состояния идеального газа $PV_1 = \frac{RT}{M}$, (где M – молярная масса газа, напоминаю, мы рассматриваем единицу массы газа) $V_1 = \frac{RT}{PM}$ и подставим в уравнение (4) -

$$\frac{dP}{dT} = \frac{qPM}{RT^2}. \qquad (5)$$

Чтобы решить это уравнение «разделим переменные»:
$\frac{dP}{P} = \frac{qM}{R} \cdot \frac{dT}{T^2}$ и проинтегрируем $\int_{P_0}^{P} \frac{dP}{P} = \frac{qM}{R} \cdot \int_{T_0}^{T} \frac{dT}{T^2}$. Здесь P_0 - значение давления насыщенных паров при некоторой температуре T_0. В результате интегрирования получим

$$\ln\frac{P}{P_0} = \frac{qM}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right) \qquad (6)$$

Теперь можно выразить явную зависимость давления насыщенных паров от температуры

$$P = P_0 \exp\left(\frac{qM}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)\right) = C \exp\left(-\frac{qM}{RT}\right) \qquad (7)$$

3. Как видно из уравнений (6), (7), исследуемая зависимость будет линейной, если ее представить в виде функции[3] $\ln P$ от $1/T$. Тогда $\ln P = b - a \cdot \frac{1}{T}$, где

---

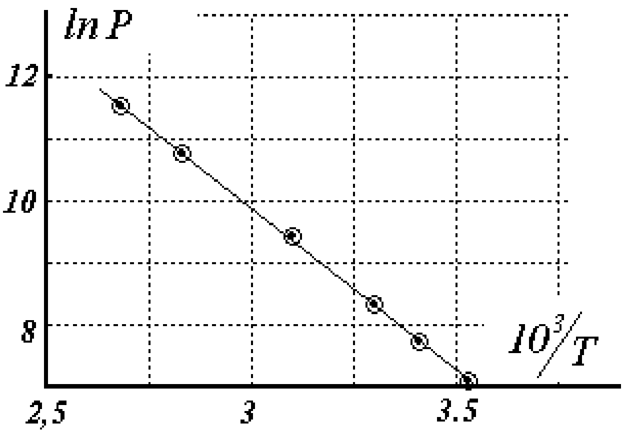
[2] *Мы опять пользуемся близостью изотерм.*

[3] Использование логарифма от размерной величины может вызвать обоснованное удивление, конечно, лучше использовать выражение $\ln\frac{p}{p_0}$, однако, используемое здесь выражение $\ln p$ отличается только постоянным слагаемым. Так как нас интересует наклон графика, то эта аддитивная добавка не оказывает влияния на дальнейшие расчеты.

$a = \dfrac{qM}{R}$, b- некоторая константа, зависящая от параметров задачи и их размерностей. Дополним заданную в условии таблицу необходимыми расчетными величинами

$t, ^\circ C$	10	20	30	50	80	100
$10^3 / T$	3,53	3,41	3,30	3,10	2,83	2,68
$p, Па$	1226	2333	4240	12330	47343	101325
$\ln P$	7,11	7,75	8,35	9,42	10,77	11,53

Нанесем полученные значения на график. Хорошо видно, что точки почти точно ложатся на прямую линию, следовательно, сделанные допущения вполне обоснованы.



Значение коэффициента a можно вычислить из графика, как отношение

$$\frac{\Delta(\ln P)}{\Delta(1/T)} \approx 5{,}2 \cdot 10^{-3}\, K,$$

однако предпочтительнее, да и точнее рассчитать его, используя метод наименьших квадратов[4]. Воспользуемся методикой расчета, описанной в Приложении 1.

	$x = \dfrac{10^3}{T}$	$y = \ln P$
	3,53	7,11
	3,41	7,75
	3,30	8,35
	3,10	9,42
	2,83	10,77
	2,68	11,53

$$\langle x \rangle = \frac{\sum x_k}{N} \approx 3{,}142; \qquad S_x^2 = \frac{\sum x_k^2}{N} - \langle x \rangle^2 \approx 9{,}331 \cdot 10^{-2};$$

$$\langle y \rangle = \frac{\sum y_k}{N} \approx 9{,}155; \qquad S_y^2 = \frac{\sum y_k^2}{N} - \langle y \rangle^2 \approx 2{,}521;$$

$$R_{xy} = \frac{\sum x_k y_k}{N} - \langle x \rangle \cdot \langle y \rangle \approx -0{,}4849;$$

$$a = \frac{R_{xy}}{S_x^2} \approx -5{,}197; \qquad \Delta a = 2\sqrt{\frac{1}{N-2}\left(\frac{S_y^2}{S_x^2} - a^2\right)} \approx 0{,}086.$$

[4] Подробнее о методе наименьших квадратов и его реализации на калькуляторе описано в Приложении 1.

Окончательный результат расчета параметра имеет вид (с учетом множителя 10^3)

$$a = (-5{,}20 \pm 0.09) \cdot 10^3\, K\,.$$

Теперь из формулы $a = \dfrac{qM}{R}$ можно вычислить значение удельной теплоты парообразования воды

$$q = \frac{aR}{M} = (2{,}40 \pm 0{,}04) \cdot 10^6\ \frac{Дж}{кг}\,.$$

Заметим, что удельная теплота парообразования слегка зависит от температуры, поэтому найденное значение следует рассматривать как среднее в заданном диапазоне температур.

4. Для описания фазового перехода твердое тело-жидкость (плавления) можно воспользоваться следующими приближениями:

– считать удельную теплоту перехода независящей от температуры;

– считать удельные объемы твердой и жидкой фаз постоянными, не зависящими от давления и температуры.

В рамках этих приближений уравнение перехода имеет вид

$$\frac{dP}{dT} = \frac{q}{T(1/\rho_1 - 1/\rho_2)}, \tag{8}$$

где ρ_1, ρ_2 – плотности воды и льда, соответственно. Так как изменение температуры мало, то можно записать

$$\Delta P = \frac{q}{(1/\rho_1 - 1/\rho_2)} \cdot \frac{\Delta T}{T} \approx 11 \cdot 10^6\, Па\,.$$

При расчетах мы воспользовались табличными данными для плотностей воды и льда, а также положили $\Delta T = -1K,\quad T = 273K$. Обратите внимание на величину давления - более ста атмосфер!

Заметим, что для большинства веществ с увеличением давления температура плавления повышается. Однако, для некоторых веществ, которые при плавлении уменьшают свой объем (лед, висмут, галлий), увеличение давления приводит к понижению температуры плавления.

Точное решение уравнения (8) можно получить методом разделения переменных

$$dP = \frac{q}{(1/\rho_1 - 1/\rho_2)} \cdot \frac{dT}{T};$$

$$\int dP = \frac{q}{(1/\rho_1 - 1/\rho_2)} \int \frac{dT}{T};$$

$$P = P_0 + \frac{q}{(1/\rho_1 - 1/\rho_2)} \cdot ln\frac{T}{T_0}$$

Обратите внимание, как слабо изменяется температура плавления при изменении давления, особенно если сравнить с изменением температуры кипения при изменении давления.