

Фазовые превращения.

Уравнение Клапейрона-Клаузиуса. Кипение.

Задачи: 11.29 11.16 11.34 12.51

ЗАДАНИЕ: 11.36 11.74 11.78 12.48

1) Фазовые переходы 1 рода.

Существуют следующие ФП 1 рода:

- 1) жидкость - пар: испарение-конденсация;
- 2) жидкость - твердое тело: плавление-кристаллизация;
- 3) твердое тело - пар: сублимация-десублимация.

В ФП 1 рода меняются параметры пропорциональные числу частиц: экстенсивные параметры.

- удельный объем;
- внутренняя энергия;
- концентрация компонент;

Фазовые превращения первого рода – это превращения, которые сопровождаются **поглощением или выделением теплоты**.

2) Фазовые переходы второго рода – это фазовые превращения, происходящие без поглощения или выделения скрытой теплоты перехода и без изменения удельного объема.

К фазовым переходам второго рода относятся:

- 1) явление сверхтекучести, а именно переход гелия I в гелий II;
- 2) переход металлов в сверхпроводящее состояние;
- 3) переход вещества при определенной температуре из ферромагнитного состояния в парамагнитное.

Фазовые переходы второго рода происходят сразу во всем объеме, поэтому нельзя говорить о равновесии двух разных фаз. ФП 2 рода опи-

ссылаются квантовой механикой и предполагают качественные изменения структурных характеристик вещества.

Характерные особенности ФП 1 рода:

1. Скачкообразность. Например, при достижении температуры, равной 0°C , лед внезапно начинает превращаться в воду.

2. Переход из одной фазы в другую при заданном давлении происходит при определенной температуре. При изменении давления меняется и температура фазового перехода по закону Клапейрона-Клаузиуса.

3. Переход вещества из одной фазы в другую всегда связан с поглощением или выделением некоторого количества тепла, называемого скрытой теплотой, или теплотой фазового перехода.

4. При фазовых переходах происходит изменение удельного объема фаз.

Равновесие фаз. Для равновесия необходимо:

1) чтобы все фазы системы имели одну и ту же температуру: $T_1 = T_2 = T$;

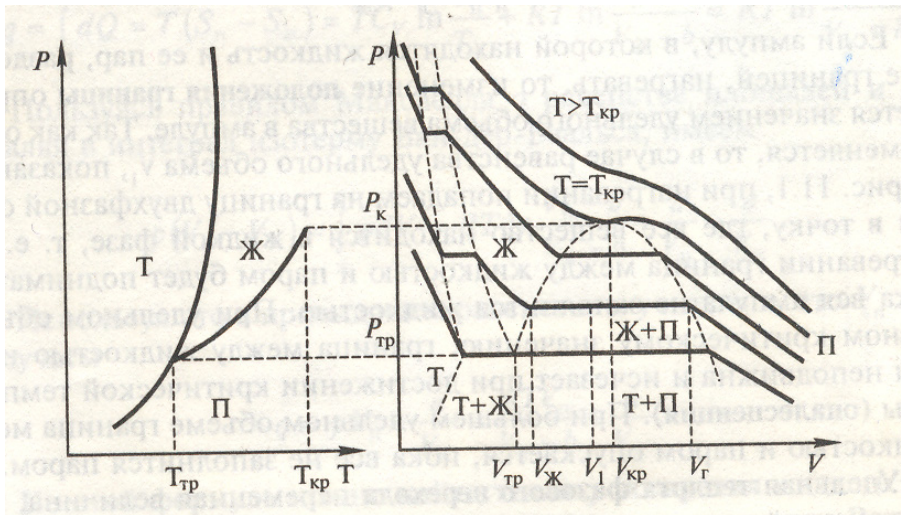
2) чтобы давление по разные стороны границы раздела соприкасающихся фаз было одинаково: $P_1 = P_2 = P$;

При данной температуре ФП 1 рода существует единственное значение давления $P = P_{\text{нас}}$. Это давление равно давлению насыщенных паров $P_{\text{нас}}$ жидкости и соответствует линии конденсации на изотерме реального газа.

На рисунке приведены фазовые кривые в переменных P, T и P, V , и рассмотрена связь между ними.

Плоскость $P-T$ с тремя кривыми равновесия называется **диаграммой состояния**.

Точка O – тройная точка, в ней все три фазы (жидкая, твердая и

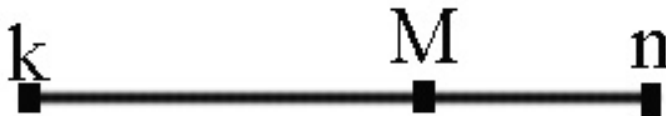


газообразная) находятся в равновесии. При температуре ниже тройной точки жидкости нет, она затвердевает.

Состояние системы в точке К называется критическим. При критической температуре T_k участок изотермы с фазовым переходом превращается в точку. В этой точке исчезает разница между жидкостью и газом. Жидкость и газ имеют одинаковые физические свойства. При температуре выше критической T_k газ не может быть превращен в жидкость ни при каком давлении.

Давление вдоль линии фазового перехода называется **упругость насыщенного пара**. Величина постоянная на всем протяжении фазового перехода. Когда вся жидкость перейдет в твердое состояние, то над твердым телом будет попрежнему насыщенный пар. Если дальше отнимать тепло у этой системы, давление насыщенного пара будет падать.

г Содержание фаз в двухкомпонентной системе задается **правилом рычага**:



$\frac{Faza\ k}{Faza\ n} = \frac{Mn}{Mk}$; $Mk + Mn = kn$; тогда содержания компонент:

$$Faza\ k = \frac{Mn}{kn} \cdot 100\%$$

$$Faza\ n = \frac{Mk}{kn} \cdot 100\%,$$

где Mn , Mk и kn — длины соответствующих отрезков.

Закон изменения давления с температурой в равновесной двухфазной системе устанавливает уравнение Клапейрона – Клаузиуса.

2) Уравнение Клапейрона-Клаузиуса. Кипение.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{q}{T\Delta v},$$

где p — давление, T — температура, q — удельная теплота фазового перехода, $\Delta v \simeq v_{par}$ — изменение удельного объема тела при фазовом переходе.

Смысл производной $\frac{dP}{dT}$: При изменении температуры фазового перехода (ΔT) давление ФП также меняется на величину $\Delta P = \frac{q}{T\Delta v}\Delta T$.

=====

Задача 11.29

11.29. Насыщенный водяной пар при температуре $t = 100^\circ\text{C}$ адиабатически расширяется, при этом его температура падает на $\Delta T = 1$ К. Считая, что равновесие между жидкой и газообразной фазами успевает установиться, определить, какая часть водяного пара при этом конденсируется. Пар считать идеальным газом.

$q\Delta m = cm\Delta T$, где c -уд. теплоемкость пара, q - уд. теплота испарения;

$$\frac{\Delta m}{m} = \frac{c\Delta T}{q}; \text{ с-?}$$

$$c = \frac{\delta Q}{dT} = \frac{TdS}{dT};$$

$$dH = Tds + VdP; \Rightarrow TdS = dH - Vdp;$$

$$c = \frac{dh}{dT} - v\frac{dP}{dT} = c_p - v\frac{dP}{dT}; \text{ т.к. } h=h(T);$$

$$v\frac{dP}{dT} = v_{par}\frac{q}{Tv_{par}} = \frac{q}{T} \text{ из ур. К-К};$$

$$c = c_p - \frac{q}{T};$$

$$\frac{\Delta m}{m} = (c_p - \frac{q}{T})\frac{\Delta T}{q} = \left(\frac{c_p T}{q} - 1\right) \frac{\Delta T}{T};$$

$$\frac{\Delta m}{m} = \left(\frac{c_p T}{q} - 1\right) \frac{\Delta T}{T} = 0.18\%$$

Задача 11.16

11.16. В закрытом сосуде с объемом $V_0 = 5$ л находится 1 кг воды при температуре $t = 100^\circ\text{C}$. Пространство над водой занято насыщенным водяным паром (воздух выкачан). Найти увеличение массы насыщенного пара Δm при повышении температуры системы на $\Delta T = 1$ К. Удельная теплота парообразования $\lambda = 539$ кал/г.

У к а з а н и е. Пар считать идеальным газом. Удельным объемом воды пренебречь по сравнению с удельным объемом пара.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{q}{Tv} = \mu q \frac{p}{RT^2};$$

$$p = \frac{m}{V\mu} RT = \frac{\rho}{\mu} RT; \quad dp = \frac{RT}{\mu} d\rho + \frac{R\rho}{\mu} dT;$$

$$\rho = \frac{p\mu}{RT}; \quad d\rho = \frac{\mu}{RT} dp - \frac{p\mu}{RT^2} dT;$$

$$\frac{d\rho}{\rho} = \frac{dp}{p} - \frac{dT}{T} = \left(\frac{q\mu}{RT} - 1 \right) \frac{dT}{T};$$

$$\frac{d\rho}{\rho} = \frac{dm}{m};$$

$$\Delta m = m \left(\frac{q\mu}{RT} - 1 \right) \frac{\Delta T}{T};$$

$$\Delta m = \frac{PV\mu}{RT^2} \left(\frac{q\mu}{RT} - 1 \right) \Delta T = 0.075 \text{ г};$$

Задача 11.34

11.34. Кусок льда помещен в адиабатическую оболочку при температуре 0°C и атмосферном давлении. Как изменится температура льда, если его адиабатически сжать до давления $P = 100$ атм? Какая доля льда $\Delta m/m$ при этом расплавится? Удельные объемы воды $v_{\text{в}} = 1 \text{ см}^3/\text{г}$, льда $v_{\text{л}} = 1,09 \text{ см}^3/\text{г}$. Теплоемкости воды и льда связаны соотношением $c_{\text{л}} \approx 0,6 c_{\text{в}}$.

Из Ур. К-К

$$\Delta T = \Delta p T \frac{v_{\text{вод}} - v_{\text{лед}}}{q} \simeq \frac{PT}{q} (v_{\text{вод}} - v_{\text{лед}}) = -0.72 K$$

$$q \Delta m = m c \Delta T; \Rightarrow \frac{\Delta m}{m} = \frac{c_{\text{лед}} \Delta T}{q};$$

Задача 12.51

12.51. Вода без примесей нагревается до температуры $t = 101^\circ\text{C}$ при внешнем давлении $P_0 = 1$ атм. Оценить минимальный размер песчинки, которая при попадании в воду вызовет вскипание воды. Коэффициент поверхностного натяжения воды $\sigma = 58,8$ эрг/см², удельная теплота парообразования $\lambda = 2,26 \cdot 10^6$ Дж/кг, удельный объем водяного пара $v_n = 1,7$ м³/кг при $t = 100^\circ\text{C}$.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{q}{TV}$$

$$\Delta P = \frac{q}{TV} \Delta T; \Rightarrow \frac{2\sigma}{r} = \frac{q}{TV} \Delta T;$$

$$r = \frac{2\sigma TV}{q \Delta T} = 0.03 \text{ мм};$$