

Семинар 5

Фазовые превращения. Уравнение Клайперона-Клаузиуса.

13. Молярная теплота парообразования воды в точке кипения при $t = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ равна $L = 40,7\text{ кДж/моль}$. Считая водяной пар идеальным газом, найти разность молярных внутренних энергий жидкой воды и водяного пара при данной температуре.

Ответ: $37,6\text{ кДж/моль}$.

Решение.

$$p = \text{const} \Rightarrow L = \Delta H \text{ (энтальпия)}$$

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V = \Delta U + RT$$

$$\begin{aligned} \Delta U &= L - RT = 40700 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} - 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}\cdot\text{К}} \cdot 373\text{ К} = \\ &= 37600 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \approx 37,6 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \end{aligned}$$

14. Определить температуру кипения воды на вершине Эвереста, где атмосферное давление составляет 250 мм рт. ст. Теплоту парообразования воды считать не зависящей от температуры и равной $L = 2,28$ кДж/г.

Ответ: ~~3,9~~ Дж.

Решение.

Уравнение Клайперона - Клаузиуса:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(V_2 - V_1)}$$

$$V_r \gg V_{\text{ж}}, \quad pV_r = RT$$

$$\Rightarrow \frac{dp}{dT} = \frac{Lp}{RT^2} \Rightarrow \frac{d(\ln p)}{dT} = \frac{L}{RT^2}$$

$$L = \text{const} \Rightarrow \ln \frac{p}{p_0} = \frac{L}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)$$

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_0} - \frac{R}{L} \ln \frac{p}{p_0} \Rightarrow T = 344 \text{ K} = 71^\circ \text{C}.$$

15. Оценить относительный перепад давления $\Delta p / p$ паров воды на высоте подъёма воды в полностью смачиваемом капилляре диаметром $d = 1$ мкм. Поверхностное натяжение $\sigma = 73 \cdot 10^{-3}$ Н/м, температура $t = 20$ °С.

Ответ: $\Delta p / p = 2 \cdot 10^{-3}$.

Решение.

Дополнительное давление в капилляре:

$$\Delta p' = \sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) = \frac{2\sigma}{r} = \frac{4\sigma}{d}$$

Высота подъёма жидкости:

$$H = \frac{\Delta p'}{\rho g} = \frac{4\sigma}{\rho g d}$$

Изменение давления паров с высотой ($T = \text{const}$):

$$p = p_0 \exp\left(-\frac{\mu g H}{RT}\right)$$

$$\frac{\Delta p}{H} \approx \frac{dp}{dH} \quad \frac{\Delta p}{p} = \frac{p_0 - p}{p_0} = 1 - \frac{p}{p_0} = 1 - \exp\left(-\frac{\mu g H}{RT}\right) \approx$$

$$\approx \frac{\mu g H}{RT} = \frac{\mu g}{RT} \cdot \frac{4\sigma}{\rho g d} = \frac{4\mu\sigma}{\rho d RT} \approx 2 \cdot 10^{-3}.$$

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

Решение.

При охлаждении: $\lambda \Delta m = c m \Delta T$

Энтальпия: $H = U + pV$

$$\delta Q = dU + p dv = dH - v dp$$

$$c = \frac{\delta Q}{dT} = \frac{dH}{dT} - v \frac{dp}{dT} = c_p - v \frac{1}{T(v_g - v_m)} \approx c_p - \frac{1}{T}$$

$$\frac{\Delta m}{m} = c \frac{\Delta T}{\lambda} = \left(c_p - \frac{1}{T}\right) \frac{\Delta T}{\lambda} = \left(\frac{c_p T}{\lambda} - 1\right) \frac{\Delta T}{T} \approx 0,17\%$$

11.16. В закрытом сосуде с объемом $V_0 = 5$ л находится 1 кг воды при температуре $t = 100$ °С. 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. Указание. Пар считать идеальным газом. Удельным объемом воды пренебречь по сравнению с удельным объемом пара.

Решение.

Изменение давления насыщ. паров воды:

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} \approx \frac{dp}{dT} = \frac{\lambda p}{RT^2} \Rightarrow \Delta p = \frac{p_0 \lambda}{RT_0^2} \Delta T$$

$$p_0 V_0 = \frac{m_0}{\mu} RT_0, \quad pV = \frac{m}{\mu} RT \approx \frac{m}{\mu} RT_0$$

$$\Rightarrow \Delta p \cdot V = \frac{\Delta m}{\mu} RT_0$$

$$\Delta m = \frac{\mu V}{RT_0} \Delta p = \frac{\mu V}{RT_0} \cdot \frac{p_0 \lambda}{RT_0^2} \Delta T =$$

$$= \frac{\mu V p_0 \lambda \Delta T}{R^2 T_0^3} \approx 5,7 \text{ г.}$$

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 $v_v = 1 \text{ см}^3/\text{г}$, льда $v_l = 1,09 \text{ см}^3/\text{г}$. Теплоемкости воды и льда связаны соотношением $c_l \approx 0,6c_v$.

Решение.

Уравнение Клайперона - Клаузиуса:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{T(V_l - V_v)} = \frac{\lambda}{T\left(\frac{1}{\rho_l} - \frac{1}{\rho_v}\right)}$$

$$\Rightarrow \Delta p = \frac{\lambda}{\frac{1}{\rho_l} - \frac{1}{\rho_v}} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$T_2 = T_1 \exp\left(\frac{\Delta p}{\lambda} \left(\frac{1}{\rho_l} - \frac{1}{\rho_v}\right)\right) \Rightarrow \Delta T = 0,72 \text{ K}$$

$$c_l m_l \Delta T = \lambda \Delta m_l \Rightarrow \frac{\Delta m_l}{m_l} = \frac{c_l \Delta T}{\lambda} \approx 5 \cdot 10^{-3}$$

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 $t = 100^\circ\text{C}$.

Решение.

Уравнение Клайперона - Клаузиуса:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{1}{T(v_n - v_m)} \approx \frac{1}{T v_n} \quad (p_n \ll p_m)$$

$$\frac{dp}{dT} \approx \frac{\Delta p}{\Delta T}, \quad \text{где } \Delta T = T - T_0, \quad \Delta p = \frac{2\sigma}{r}$$

$$\Rightarrow \frac{2\sigma}{r \Delta T} \approx \frac{1}{T v_n} \Rightarrow r = \frac{2\sigma v_n T}{\lambda (T - T_0)} \approx 0,03 \text{ мм}$$