

Road to IPhO

Фазы и фазовые переходы

При заданном давлении переход из одного агрегатного состояния вещества (фазы) в другое происходит всегда при строго определённой температуре, при этом сам переход называется фазовым. Например, лёд при атмосферном давлении плавиться при $0\text{ }^\circ\text{C}$, так что при подводе тепла температура смеси из льда и воды остается неизменной вплоть до того момента, пока весь лёд не превратится в воду.

Во всех предлагаемых ниже задачах считайте, что удельный объём жидкой фазы пренебрежимо мал по сравнению с удельным объёмом насыщенного пара, который можно считать идеальным газом. Теплоёмкость жидкой воды считайте независимой от температуры.

Справочные данные

- Газовая постоянная $R = 8.31\text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$
- Молярная масса воздуха $\mu_{\text{air}} = 29.0\text{ г}/\text{моль}$
- Ускорение свободного падения $g = 9.81\text{ м}/\text{с}^2$

Нормальные условия

- Давление $P_0 = 1\text{ атм} = 760\text{ мм рт. ст.} = 101325\text{ Па}$
- Температура $T_0 = 273.15\text{ К} = 0\text{ }^\circ\text{C}$

Свойства воды (H_2O)

- Молярная масса $\mu_w = 18.0\text{ г}/\text{моль}$
- Плотность воды $\rho_w = 1.00\text{ г}/\text{см}^3$
- Плотность льда $\rho_i = 0.920\text{ г}/\text{см}^3$
- Температура плавления льда при нормальном давлении $t_m = 0.00\text{ }^\circ\text{C}$
- Температура кипения воды при нормальном давлении $t_b = 100.0\text{ }^\circ\text{C}$
- Удельная теплоёмкость воды $c_w = 4.20\text{ Дж}/(\text{г} \cdot \text{К})$
- Удельная теплота плавления льда $q_i = 334\text{ Дж}/\text{г}$
- Удельная теплота парообразования воды (при $100\text{ }^\circ\text{C}$) $r_w = 2259\text{ Дж}/\text{г}$
- Показатель адиабаты Пуассона для водяных паров $\gamma = C_P/C_V = 4/3$

Часть А. Теплота фазового перехода (2 балла)

Если переход вещества из одной фазы в другую связан с выделением или поглощением некоторого количества теплоты, называемой теплотой перехода, то такой переход называется фазовым переходом первого рода. При этом теплота перехода q для единичной массы называется удельной теплотой фазового перехода (плавления, испарения, возгонки).

Поскольку фазовый переход происходит при постоянном давлении, то по первому началу термодинамики теплота q расходуется на изменение внутренней энергии u и на работу A против постоянного внешнего давления:

$$q = u_2 - u_1 + A,$$

где u_1, u_2 – удельные внутренние энергии соответственно первой и второй фаз соответственно.

При плавлении (кристаллизации) из-за малого различия плотностей жидкой и твёрдой фаз изменение объёма в результате фазового перехода невелико, поэтому работой A можно пренебречь по сравнению с изменением внутренней энергии.

A1 Рассчитайте, какая часть теплоты испарения воды при $t_b = 100\text{ }^\circ\text{C}$ расходуется на изменение внутренней энергии. Ответ выразите в %. **1.0**

A2 Вычислите удельную теплоту парообразования воды при комнатной температуре $t = 20.0\text{ }^\circ\text{C}$. **1.0**

В дальнейшем удельную теплоту испарения всех жидкостей считайте не зависящими от температуры.

Road to IPhO

Часть В. Формула Клапейрона–Клаузиуса (3.6 баллов)

При изменении давления температура фазового перехода первого рода меняется, то есть фазовый переход имеет место при строго определённой зависимости $P(T)$ между давлением P и температурой T вещества. Эта зависимость, изображённая на координатной TP -плоскости, называется фазовой $T - P$ диаграммой, а сама линия $T(P)$ – линией фазового равновесия. Формула Клапейрона–Клаузиуса даёт наклон линии фазового равновесия $P(T)$ в виде:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{q}{T(v_2 - v_1)},$$

где q – удельная теплота перехода из фазы 1 с удельным объёмом v_1 в фазу 2 с удельным объёмом v_2 .

В1 Считая известным давление насыщенного пара воды при температуре $t_b = 100^\circ\text{C}$, получите явную зависимость давления насыщенных паров воды от температуры $P(T)$. **0.4**

В2 Вычислите температуру кипения воды на самой высокой вершине Казахстана – пике Хан-Тенгри. Высота пика Хан-Тенгри над уровнем моря $h \approx 7000$ м. Температуру воздуха на высоте считать постоянной и равной $t_0 = 0^\circ\text{C}$. **1.0**

В3 При каком давлении (в атмосферах) лёд будет плавиться при температуре $t = -1.00^\circ\text{C}$? **0.6**

В4 Известно, что кристаллики льда начинают разрушаться, если вдоль какого-либо направления кристалла приложить силу, создающую давление $P > P_{\text{cr}} \approx 1000$ атм. Поэтому снег в морозную погоду хрустит при ходьбе. Оцените максимальную температуру воздуха t_{max} , при которой снег всё ещё хрустит при ходьбе. **0.6**

В5 В сосуде находится один моль насыщенного пара при температуре $t_b = 100^\circ\text{C}$. Пар нагревается и одновременно меняется его объём так, что он всё время остаётся насыщенным. Найдите молярную теплоёмкость пара в таком процессе. **1.0**

Часть С. Пограничное кипение (4.4 балла)

Пограничное кипение – это кипение на границе раздела двух несмешивающихся жидкостей. Температура пограничного кипения может существенно отличаться от температур объёмного кипения каждой из жидкостей.

Тетрахлорметан или четырёххлористый водород представляет собой тяжёлую (плотность $\rho = 1.60$ г/см³) прозрачную жидкость с молярной массой $\mu = 153.8$ г/моль. При нормальном атмосферном давлении тетрахлорметан кипит при температуре $t = 76.65^\circ\text{C}$, при этом он практически не растворяется в воде. Сосуд объёмом $V = 100$ мл наполовину наполняют тетрахлорметаном, а поверх заливают такое же (по объёму) количество воды. При этом образуется четкая граница вода–тетрахлорметан. При равномерном нагревании сосуда на водяной бане кипение на границе раздела жидкостей начинается при температуре $t^* = 66.0^\circ\text{C}$, что значительно ниже температуры объёмного кипения каждой из компонент в отдельности.

С1 Рассчитайте по этим данным удельную теплоту r испарения тетрахлорметана, если известно, что давление насыщенных паров воды при температуре пограничного кипения $P_w(t^*) = 196$ мм. рт. ст. **1.2**

С2 Найдите массу остающейся в сосуде жидкости к моменту полного выкипания другой жидкости при таком пограничном кипении. **1.0**

Рассмотрим ещё одну пару несмешивающихся жидкостей, воду и фторкетон. Жидкость фторкетон, иногда называемая «сухой водой», используется при тушении пожаров в библиотеках, музеях, офисах, поскольку не смачивает бумагу. Это тяжёлая (плотность $\rho = 1.72$ г/см³) прозрачная жидкость с молярной массой $\mu = 316$ г/моль, которая в воде практически не растворяется. Температура кипения фторкетона при атмосферном давлении $t_f = 49.2^\circ\text{C}$, удельная теплота парообразования $r = 95.0$ Дж/г. Если поверх фторкетона в сосуд налить воду, то также образуется чёткая граница вода–фторкетон.

С3 Оцените температуру t_x закипания жидкостей на границе вода–фторкетон, если известно давление насыщенных паров воды при температуре объёмного кипения фторкетона $P_w(t_f) = 89.0$ мм. рт. ст. **2.2**