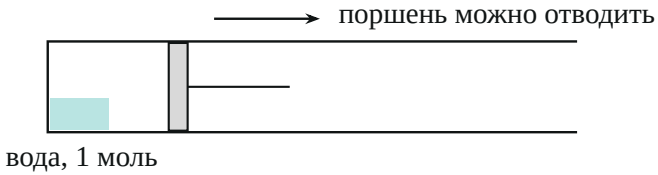
Два пути перехода воды в пар

Задача 2. [Курчатов 2015/16, 11 класс, задача 2] Один моль жидкой воды при температуре $t_1 = 0\,^\circ\text{C}$ находится в длинном горизонтальном цилиндре, закрытом поршнем. Эту воду можно перевести в пар при температуре $t_2 = 100\,^\circ\text{C}$ двумя путями. Первый путь: сначала этому количеству воды предоставляют при $0\,^\circ\text{C}$ такой объём, что вся вода переходит в пар, то есть проводят изотермическое расширение, а затем проводят изохорный процесс, при котором водяной пар нагревают до $100\,^\circ\text{C}$. Второй путь: сначала проводят изохорное нагревание воды до $100\,^\circ\text{C}$, а затем изотермически увеличивают объём до тех пор, пока вся вода не превратится в пар. Найдите количества теплоты, которые нужно подвести к воде в первом и во втором случае.

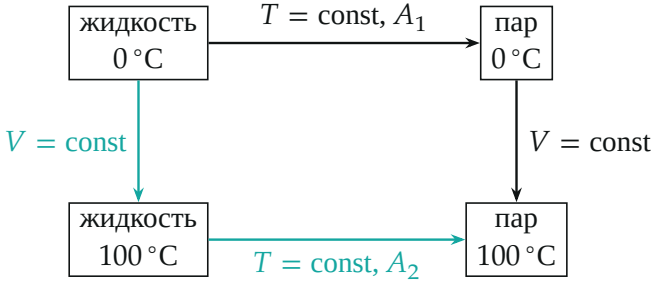
При решении задачи можно считать, что молярная теплота испарения воды при атмосферном давлении равна $L = 40{,}7$ кДж/моль и не зависит от температуры. Молярная теплоёмкость жидкой воды $C = 75{,}7$ Дж/(моль·К). Давление насыщенного пара воды при $0\,^\circ\text{C}$ равно $P_1 = 0{,}6$ кПа, универсальная газовая постоянная $R = 8{,}31$ Дж/(моль·К).



Поясняющий рисунок: вода в горизонтальном цилиндре под поршнем.

▲ **Решение. Что происходит.** Это задача на первое начало термодинамики и на то, что внутренняя энергия — функция состояния. Оба пути начинаются в одном состоянии (1 моль жидкой воды при $0\,^\circ\text{C}$) и кончаются паром при $100\,^\circ\text{C}$, поэтому изменение внутренней энергии у них одно и то же. Теплоты отличаются только работой. Работу совершает пар при изотермическом испарении (на изохорах работы нет), и она почти равна νRT: объём жидкости ничтожен по сравнению с объёмом пара. Второй путь целиком описан данными задачи (C и L), а первый получим из него, поправив работу.

Обозначения. $\nu = 1$ моль; $T_1 = 273$ К, $T_2 = 373$ К; Q_1, Q_2 — теплоты первого и второго путей; A_1, A_2 — работы пара в изотермах этих путей; ΔU — изменение внутренней энергии; P_2 — давление насыщенного пара при 100 °C, равное атмосферному.



Два пути из одного состояния в другое: первый — через верх (чёрный), второй — через низ (бирюзовый). Работа совершается только на горизонтальных участках.

1. Первое начало термодинамики для каждого пути. Теплота, подведённая к воде, идёт на изменение внутренней энергии и на работу против поршня:

$$Q_1 = \Delta U + A_1, \qquad Q_2 = \Delta U + A_2.$$

Внутренняя энергия — функция состояния. Начальное состояние общее. Конечные — 1 моль пара при 100 °C, у первого пути в большем объёме, но пар разреженный, близок к идеальному газу, и его внутренняя энергия от объёма не зависит. Значит, ΔU одинаково, и

$$Q_1 = Q_2 - A_2 + A_1.$$

2. Работа при изотермическом испарении. При постоянной температуре вода испаряется при постоянном давлении насыщенного пара P, поэтому работа равна $P\Delta V$. Объём жидкости (18 см^3) пренебрежимо мал по сравнению с объёмом пара, поэтому $\Delta V \approx V_\text{п}$, а по уравнению Менделеева — Клапейрона $PV_\text{п} = \nu RT$:

$$A = P\Delta V \approx \nu RT.$$

Изохорные участки работы не дают. Отсюда $A_1 = \nu RT_1$, $A_2 = \nu RT_2$ (рисунок 3: площади под изобарами).

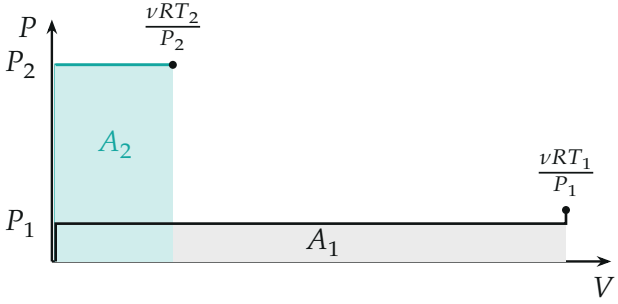


Схема на PV-диаграмме (масштаб условный: в действительности $P_2/P_1 \approx 170$, а объёмы пара 3,8 м^3 и 0,031 м^3). Работа — площадь под изобарой испарения: $P_1V = \nu RT_1$, $P_2V = \nu RT_2$.

3. Теплота второго пути. Изохорное нагревание жидкости на $\Delta t = t_2 - t_1 = 100$ К требует $\nu C\Delta t$ (жидкость практически не расширяется, теплоёмкость жидкой воды задана). Испарение при 100 °C идёт при атмосферном давлении — для него и дана теплота испарения L; она уже включает и рост внутренней энергии, и работу пара νRT_2:

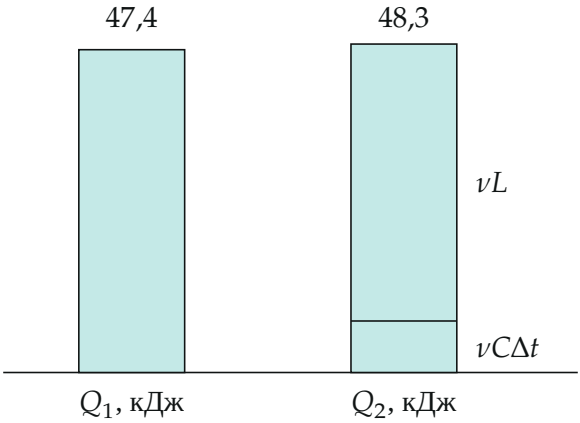
$$Q_2 = \nu C\,(t_2 - t_1) + \nu L,$$

$$Q_2 = (75{,}7 \cdot 100 + 40\,700)\ \text{Дж} = 48\,270\ \text{Дж} \approx 48{,}3\ \text{кДж}.$$

4. Теплота первого пути.

$$Q_1 = Q_2 - \nu RT_2 + \nu RT_1 = Q_2 - \nu R\,(T_2 - T_1),$$

$$Q_1 = 48\,270\ \text{Дж} - 8{,}31 \cdot 100\ \text{Дж} = 47\,439\ \text{Дж} \approx 47{,}4\ \text{кДж}.$$



Теплоты путей по вычисленным значениям: столбики отличаются на $\nu R\Delta T = 0{,}83$ кДж (высоты — в масштабе; у Q_2 показан состав: нагрев жидкости и испарение).

Обратите внимание. Вычислить Q_1 «в лоб» как L при 0 °C плюс нагревание пара нельзя: теплоёмкость пара не дана, а L относится к испарению при атмосферном давлении. Путь через функцию состояния обходит обе неизвестные.

Ответ:

$$Q_2 = \nu(C(t_2 - t_1) + L) \approx 48{,}3 \text{ кДж},$$

$$Q_1 = Q_2 - \nu R(t_2 - t_1) \approx 47{,}4 \text{ кДж}.$$

Проверка. Размерность: Дж/(моль·К)·моль·К = Дж. Знак: $Q_1 < Q_2$, потому что испарение при низкой температуре идёт при меньшей работе пара: $\nu RT_1 < \nu RT_2$. Оценка допущения: объём пара при 0 °C $V = \nu RT_1/P_1 = 8{,}31 \cdot 273/600 \approx 3{,}8$ м^3 — в $2 \cdot 10^5$ раз больше объёма жидкости; при изохорном нагреве до 100 °C давление пара вырастает до 0,82 кПа — много меньше давления насыщения, пар не конденсируется. python: $Q_2 = 48\,270$ Дж, $Q_1 = 47\,439$ Дж.

Ответ. $Q_1 = \nu(C(t_2 - t_1) + L - R(t_2 - t_1)) \approx 47{,}4$ кДж; $Q_2 = \nu(C(t_2 - t_1) + L) \approx 48{,}3$ кДж.