Сжатие насыщенного

Задача 10. [МОШ 2023/24, заключительный этап, 11 класс, задача 10] В теплопроводящем цилиндре под поршнем при температуре окружающей среды T_0 находится один моль насыщенного пара воды. Жидкой воды в сосуде нет. Универсальная газовая постоянная и молярная масса воды равны $R = 8{,}3$ Дж/(моль·К) и $\mu = 18$ г/моль. Плотность жидкой воды равна 1 г/см^3.

А. (2 балла) Пусть объём под поршнем очень медленно уменьшается на 10% при постоянной температуре T_0. Пренебрегая объёмом образующейся жидкой воды, определите работу внешних сил, действующих на поршень $A_{\text{ext}}^{(T)}$, а также изменение внутренней энергии содержимого сосуда $\Delta U^{(T)}$. Удельная теплота парообразования воды равна L. В этой части задачи предполагается ответ в общем виде.

Зависимость давления насыщенного пара от температуры в некотором диапазоне температур даётся в таблицах, представленных ниже. Значения, указанные в этих таблицах, можно считать известными во всех следующих частях задачи.

t, °C	23	24	25	26	27	28	29	30
p, кПа	2,81	2,99	3,17	3,36	3,57	3,78	4,01	4,25

t, °C	31	32	33	34	35	36	37	38
p, кПа	4,50	4,76	5,03	5,32	5,63	5,95	6,28	6,63

Б. (2 балла) Определите значение удельной теплоты парообразования L при температуре 27 °C.

В. (3 балла) Пусть состояние моля насыщенного пара воды, взятого при температуре 27 °C, изменяется таким образом, что пар всё время остаётся насыщенным, при этом его объём уменьшается на 10%. Определите работу внешних сил, действующих на поршень $A_{\text{ext}}^{(\text{нас})}$, а также изменение внутренней энергии содержимого сосуда $\Delta U^{(\text{нас})}$ в этом случае.

Г. (4 балла) Представим, что объём моля насыщенного пара, взятого при температуре 27 °C, уменьшается на 10% адиабатически. Най-

дите работу внешних сил, действующих на поршень $A_{\text{ext}}^{(Q)}$, а также изменение внутренней энергии содержимого сосуда $\Delta U^{(Q)}$ для этого случая.

Указание. На линии насыщения справедливо уравнение Клапейрона–Клаузиуса

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T\left(\frac{1}{\rho_{\text{г}}} - \frac{1}{\rho_{\text{ж}}}\right)},$$

где dp и dT — изменения давления и температуры на линии насыщения, L — удельная теплота парообразования, $\rho_{\text{г}}$ и $\rho_{\text{ж}}$ — плотность газовой фазы и плотность жидкой фазы вблизи линии насыщения при температуре T.

▲ **Решение. Что происходит.** Давление насыщенного пара зависит только от температуры: при сжатии при постоянной T давление не растёт, а пар конденсируется (А). Если пар остаётся насыщенным при меняющейся T, он ведёт себя как газ с отрицательной теплоёмкостью (В). При адиабатическом сжатии давление ненасыщенного пара растёт медленнее $p_{\text{н}}(T)$, пар перестаёт быть насыщенным и конденсации нет (Г). Общий закон — первое начало термодинамики $\Delta U = Q + A_{\text{ext}}$ для содержимого сосуда.

Обозначения. $\nu = 1$ моль; T_0 — температура окружающей среды ($27\,^\circ\text{C} \approx 300$ K в пунктах Б–Г); V — начальный объём пара, $p_{\text{н}}$ — его давление; A_{ext} — работа внешних сил над содержимым (положительна при сжатии); L — удельная теплота парообразования (на килограмм); пар — идеальный газ, трёхатомная молекула: $c_V = 3R$, $c_P = 4R$, $\gamma = 4/3$.

Пункт А. Температура и давление остаются прежними ($p = p_{\text{н}}(T_0)$), объём пара уменьшается на $0{,}1V$, значит, сконденсировалась десятая часть вещества: $0{,}1\nu$ моль, масса $0{,}1\nu\mu$.

Работа внешних сил над содержимым при постоянном давлении, с уравнением Менделеева — Клапейрона $p_{\text{н}}V = \nu RT_0$ для начального состояния:

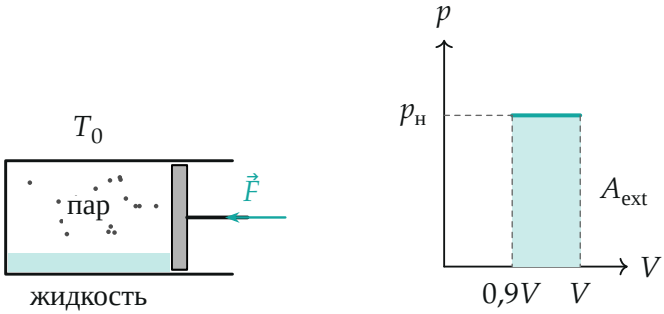
$$A_{\text{ext}}^{(T)} = p_{\text{н}} \cdot 0{,}1V = 0{,}1\,\nu RT_0.$$

Теплота при конденсации отдаётся окружающей среде: $Q = -0{,}1\,\nu\mu L$. Первое начало для содержимого сосуда (пар + образовавшаяся вода),

объёмом воды пренебрегаем:

$$\Delta U^{(T)} = Q + A_{\text{ext}}^{(T)} = -0{,}1\,\nu\mu L + 0{,}1\,\nu RT_0 = -0{,}1\,\nu\,(\mu L - RT_0).$$

Знак: внутренняя энергия уменьшилась — конденсирующийся пар отдаёт среде теплоту μL на каждый моль, а работа поршня возвращает лишь $RT_0 \ll \mu L$.



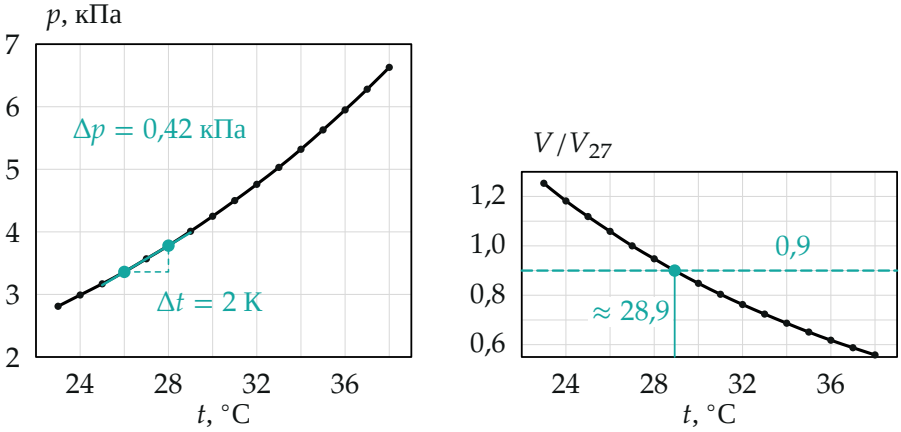
А: сжатие при постоянной T_0. Слева — установка, справа — процесс на диаграмме p–V: давление постоянно, закрашена работа внешних сил.

Пункт Б. Уравнение Клапейрона — Клаузиуса заменим конечными разностями, а плотность пара — по Менделееву — Клапейрону: $1/\rho_{\text{г}} = RT/(p\mu)$. Тогда

$$L = \frac{\Delta p}{\Delta T}\left(\frac{RT^2}{p\mu} - \frac{T}{\rho_{\text{ж}}}\right).$$

Второе слагаемое: $T/\rho_{\text{ж}} = 300\ \text{К}/1000\ \text{кг/м}^3 = 0{,}3$ против $RT^2/(p\mu) \approx 1{,}2 \cdot 10^4$ — на 4–5 порядков меньше, им пренебрегаем (объём жидкости мал по сравнению с объёмом пара). Производную в точке 27 °C берём центральной разностью по таблице: $\dfrac{\Delta p}{\Delta T} = \dfrac{3{,}78 - 3{,}36}{2}\ \dfrac{\text{кПа}}{\text{К}} = 210\ \dfrac{\text{Па}}{\text{К}}$ (рис. 2, наклон секущей):

$$L = 210 \cdot \frac{8{,}3 \cdot 300^2}{3570 \cdot 0{,}018} \approx 2{,}44 \cdot 10^6\ \text{Дж/кг}.$$



Слева — $p_н(t)$ по таблице, наклон секущей через 26 и 28 °C даёт dp/dT. Справа — объём одного моля насыщенного пара $V \propto T/p_н$ в долях значения при 27 °C: на 10% меньше при $t \approx 28{,}9$ °C.

Пункт В. Пар остаётся насыщенным, жидкости не накапливается — масса пара ν постоянна, и при сжатии температура меняется так, что $V = \nu RT/p_н(T)$.

Какая температура. Берём $V \propto T/p_н$ по таблице: при 27, 28, 29 °C отношение V/V_{27} равно 1, 0,948, 0,896 (рис. 2, справа). Уменьшение на 10% достигается при $\Delta T \approx 1{,}93$ K ($t \approx 28{,}9$ °C, линейная интерполяция между 28 и 29 °C).

Теплоёмкость насыщенного пара. Первое начало для малого шага при подводе теплоты δQ: $\delta Q = \nu c_V\, dT + p\, dV$. Из $pV = \nu RT$ имеем $p\, dV = \nu R\, dT - V\, dp$, откуда

$$\delta Q = \nu(c_V + R)\, dT - V\, dp.$$

По Клапейрону — Клаузиусу с пренебрежением объёмом жидкости: $dp/dT = L\mu p/(RT^2)$, и $V\, dp = \dfrac{\nu RT}{p} \cdot \dfrac{L\mu p}{RT^2}\, dT = \dfrac{\nu L\mu}{T}\, dT$. Молярная теплоёмкость насыщенного пара

$$c = \frac{\delta Q}{\nu\, dT} = c_P - \frac{L\mu}{T} = 4{\cdot}8{,}3 - \frac{2{,}44 \cdot 10^6 \cdot 0{,}018}{300} \approx 33 - 146 \approx -113\ \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{K}}.$$

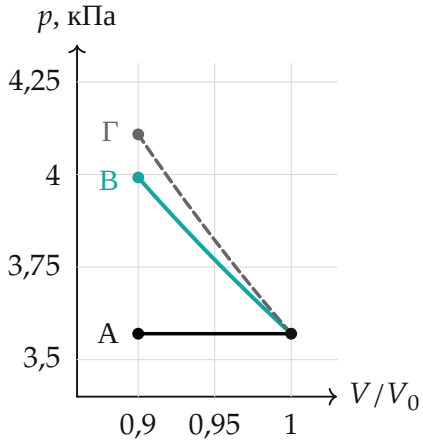
Теплоёмкость отрицательна: давление насыщения растёт с температурой так быстро, что пар остаётся насыщенным, только если его при нагревании сжимать и отводить теплоту.

Результаты. Теплота, подведённая газу: $Q = \nu c\,\Delta T \approx -113 \cdot 1{,}93 \approx -218$ Дж. Изменение внутренней энергии идеального газа: $\Delta U^{(\text{нас})} = \nu c_V \Delta T = 3R\Delta T \approx 3 \cdot 8{,}3 \cdot 1{,}93 \approx 48$ Дж. Первое начало:

$$A_{\text{ext}}^{(\text{нас})} = \Delta U - Q \approx 48 + 218 \approx 2{,}65 \cdot 10^2 \text{ Дж}.$$

Обратите внимание: теплота $Q < 0$ и температура растёт одновременно: работа поршня больше отданной теплоты.

Второй способ. Работа как площадь под кривой в координатах p–V: $A_{\text{ext}} = -\int p\,dV$ вдоль насыщенного пути (точки по таблице: $V = RT/p_{\text{н}}$) даёт $\approx 2{,}64 \cdot 10^2$ Дж — те же ≈ 265 Дж. В авторском решении ΔT округлено до 2 К, отсюда их 50 Дж и 278 Дж; по таблице точнее $\Delta T \approx 1{,}93$ К, и оба наших числа укладываются в допуск критериев (50 ± 5 и 278 ± 12 Дж).



Три способа сжать на 10% (точки — конец процесса): А — давление не меняется, В — насыщенный пар (давление растёт по $p_{\text{н}}(T)$), Г — адиабата ненасыщенного пара.

Пункт Г. Адиабатически, без теплообмена: $Q = 0$, значит $A_{\text{ext}}^{(Q)} = \Delta U^{(Q)}$. Сначала выясним, остаётся ли пар насыщенным. Относи-

тельный рост давления с температурой: у адиабаты идеального газа $d\ln p/dT = \gamma/((\gamma-1)T) = 4/T \approx 0{,}013\ \text{К}^{-1}$, у давления насыщенного пара $d\ln p_\text{н}/dT = L\mu/(RT^2) \approx 0{,}059\ \text{К}^{-1}$, в 4–5 раз быстрее. В начале $p = p_\text{н}$, затем $p_\text{н}$ растёт быстрее p — пар становится ненасыщенным, конденсации нет, и пар — идеальный газ. Уравнение адиабаты $TV^{\gamma-1} = \text{const}$, $\gamma - 1 = \frac{1}{3}$:

$$T_1 = T_0\,(0{,}9)^{-1/3} \approx 310{,}7\ \text{К}, \qquad \Delta T = T_1 - T_0 \approx 10{,}7\ \text{К}.$$

Проверка ненасыщенности в конце: $p_1 = p_0(1/0{,}9)^{4/3} \approx 4{,}11$ кПа, а $p_\text{н}(37{,}7\,^\circ\text{C}) \approx 6{,}5$ кПа $> p_1$ — действительно ненасыщенный. Тогда

$$\Delta U^{(Q)} = \nu \cdot 3R\,\Delta T \approx 3 \cdot 8{,}3 \cdot 10{,}7 \approx 2{,}67 \cdot 10^2\ \text{Дж},$$

$$A_\text{ext}^{(Q)} = \Delta U^{(Q)} \approx 267\ \text{Дж}.$$

Проверка. Размерность: μL — Дж/моль, как RT; c — Дж/(моль·К). Пределы: при $L \to 0$ из $c = c_P - L\mu/T$ получается c_P (изобарный газ без фазового перехода). Второй способ для Г: $A = \dfrac{p_1V_1 - p_0V_0}{\gamma - 1} = 3\nu R\Delta T$ — то же. Смысл: при T_0 (А) пар отдаёт теплоту конденсации (при L из пункта Б около $4{,}4 \cdot 10^3$ Дж, температура не растёт); насыщенный пар (В) отдаёт всего ≈ 220 Дж и нагревается на 1,93 К; адиабатный пар (Г) теплоты не отдаёт и нагревается сильнее всего — на 10,7 К.

Ответ. А. $A_\text{ext}^{(T)} = 0{,}1\nu RT_0$, $\Delta U^{(T)} = -0{,}1\nu(\mu L - RT_0)$; Б. $L \approx 2{,}44 \cdot 10^6$ Дж/кг; В. $\Delta U^{(\text{нас})} \approx 48$ Дж, $A_\text{ext}^{(\text{нас})} \approx 2{,}65 \cdot 10^2$ Дж; Г. $A_\text{ext}^{(Q)} = \Delta U^{(Q)} \approx 267$ Дж (пар остаётся ненасыщенным).