Вещества X и Y

Задача 2. [ВсОШ 2018/19, заключительный этап, 11 класс, теоретический тур, задача 2] «Вещества X и Y». В двух одинаковых сосудах с поршнем при одинаковых давлении p_A и температуре T_A находятся одинаковые смеси равных масс m жидкой и твердой фаз вещества X. При этом плотность твердой фазы на 20% больше плотности жидкой фазы ρ_X. Не изменяя внешнего давления, к первому сосуду медленно подводят известное количество теплоты Q_1. В этом процессе масса твердой фазы уменьшается вдвое. Затем, обеспечив надежную теплоизоляцию сосуда, немного увеличивают внешнее давление. Обозначим это состояние «B».

Внешние воздействия на второй сосуд проводят в обратном порядке: сначала увеличивают давление, а затем, поддерживая его постоянным, подводят необходимое для перевода в то же состояние B количество теплоты Q_2.

1. Какое количество теплоты больше, Q_1 или Q_2?
2. Определите давление p_B в состоянии B.
3. Определите температуру T_B в состоянии B.

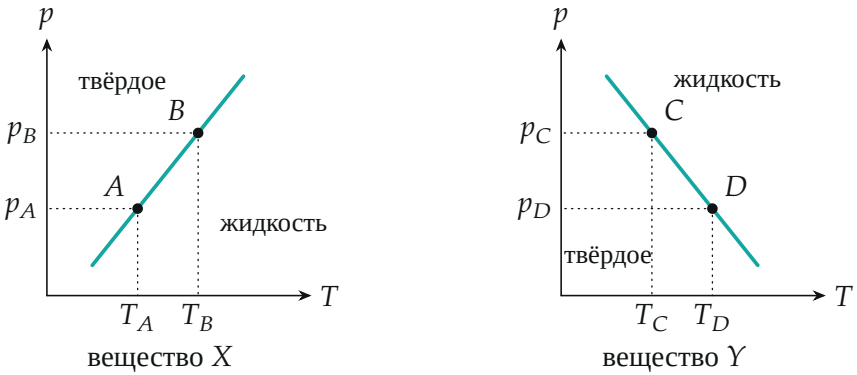
Этот же эксперимент с двумя сосудами был проведен со смесями равных масс m жидкой и твердой фаз другого вещества Y, у которого в начальном состоянии C плотность твердой фазы на 20% меньше плотности жидкой фазы ρ_Y. Оказалось, что для изобарического плавления половины твердой фазы Y при переходе из состояния (p_C, T_C) потребовалось подвести количество теплоты Q_3, а для перехода в конечное состояние D во втором сосуде — количество Q_4.

4. Какое количество теплоты больше, Q_3 или Q_4?
5. Определите давление p_D в состоянии D.
6. Определите температуру T_D в состоянии D.

▲ **Решение. Что происходит.** В сосуде смесь твёрдой и жидкой фаз — система в фазовом равновесии, и её температура определяется только давлением: $T = T_{\text{пл}}(p)$, точка на кривой плавления (рисунок ниже). Поэтому подвод теплоты при постоянном давлении — это плавление при *постоянной температуре*: изобара тут одновременно изотерма. А из-

менение давления в теплоизолированном сосуде (медленное, равновесное) — адиабата, и температура при ней меняется вместе с давлением. Главная идея: склеим процесс в первом сосуде с обращённым процессом во втором — получится цикл из двух изотерм и двух адиабат, то есть цикл Карно. Класс задачи: цикл Карно, энтропия при квазистатическом процессе между теми же состояниями.

Обозначения. A — общее начальное состояние (p_A, T_A). Первый сосуд: $A \to A_1$ (подведено Q_1 при p_A), затем $A_1 \to B$ (теплоизолированное повышение давления до p_B). Второй сосуд: $A \to A_2$ (повышение давления до p_B без теплообмена), затем $A_2 \to B$ (подведено Q_2 при p_B). Давление повышают «немного», $p_B > p_A$ и $p_B - p_A$ мало. Для вещества Y — те же обозначения с заменой $A, A_1, A_2, B \to C, \dots, D$ и $Q_1, Q_2 \to Q_3, Q_4$.

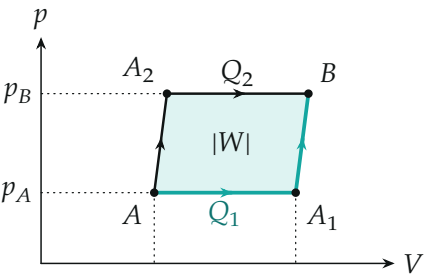


Смесь фаз лежит на кривой плавления: A и B — две точки на ней. У X температура плавления растёт с давлением, у Y — падает (так и получится ниже).

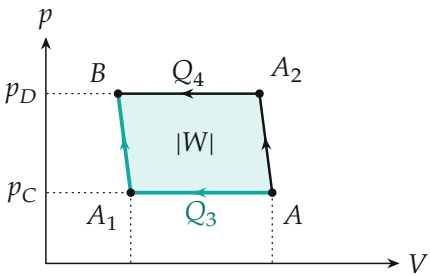
1. Цикл Карно. Обратим второй процесс: $B \to A_2$ (теплота Q_2 отдаётся при T_B) и адиабатически $A_2 \to A$. Вместе с первым получается цикл

$$A \to A_1 \to B \to A_2 \to A :$$

изотерма $A \to A_1$ при T_A (получено Q_1), адиабата $A_1 \to B$, изотерма $B \to A_2$ при T_B (отдано Q_2), адиабата $A_2 \to A$. Оба сосуда доведены до одного и того же состояния B, поэтому цикл замкнут.

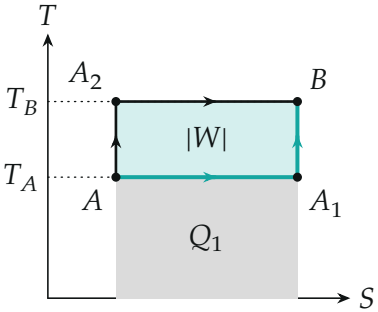


вещество X

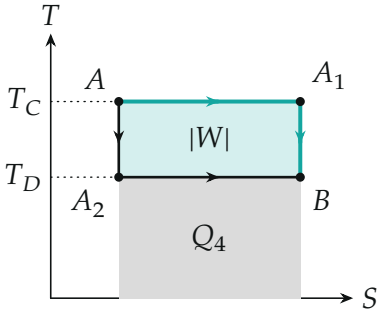


вещество Y

Два пути из A в B в осях p–V: бирюзовый — первый сосуд, чёрный — второй. Объёмы на адиабатах изменены условно, их изменение мало.



вещество X



вещество Y

Те же пути в осях T–S: прямоугольник (две изотермы и две адиабаты). Серая площадь — меньшая из теплот, сумма серой и бирюзовой — большая.

2. Температура T_B (пункт 3). На адиабатах равновесного процесса энтропия не меняется, на изотерме $dS = \delta Q/T$. Идя из A в B первым путём, получаем $S_B - S_A = Q_1/T_A$; вторым путём $S_B - S_A = Q_2/T_B$. Энтропия — функция состояния, поэтому

$$\frac{Q_1}{T_A} = \frac{Q_2}{T_B} \quad \Longrightarrow \quad T_B = T_A\,\frac{Q_2}{Q_1}.$$

То же даёт КПД цикла Карно $\eta = \dfrac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \dfrac{T_A - T_B}{T_A}$.

3. Работа цикла и давление p_B (пункты 1 и 2). Работа за цикл — площадь на диаграмме p–V. На изобаре $A \to A_1$ при давлении p_A объём растёт на ΔV (плавится половина твёрдой фазы), совершается работа $p_A \Delta V$. На изобаре $B \to A_2$ при давлении p_B объём уменьшается на ту же величину ΔV (с точностью до малых поправок), работа $-p_B \Delta V$. На адиабатах объём меняется на величины порядка $p_B - p_A$, и их вклад имеет второй порядок малости. Итого

$$W = -(p_B - p_A)\,\Delta V.$$

По первому закону термодинамики для цикла ($\Delta U = 0$): $W = Q_1 - Q_2$ — получено Q_1, отдано Q_2. Значит,

$$Q_1 - Q_2 = -(p_B - p_A)\,\Delta V.$$

Найдём ΔV — изменение объёма при плавлении половины твёрдой фазы. Плотность твёрдой фазы $1{,}2\rho_X$. Измеряя объёмы в единицах m/ρ_X: сначала жидкая фаза 1 и твёрдая $\dfrac{1}{1{,}2} = \dfrac{5}{6}$, всего $\dfrac{11}{6}$; после плавления половины твёрдой фазы жидкая $\dfrac{3}{2}$, твёрдая $\dfrac{5}{12}$, всего $\dfrac{23}{12}$ (рисунок ниже). Тогда

$$\Delta V = \frac{m}{12\rho_X} > 0.$$

Объём при плавлении у X растёт, $p_B > p_A$, поэтому $Q_1 - Q_2 < 0$:

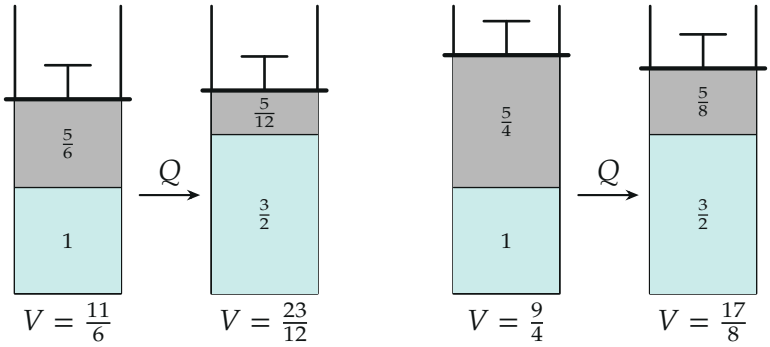
$$Q_2 > Q_1 \quad \text{(пункт 1)},$$

$$p_B = p_A + \frac{Q_2 - Q_1}{\Delta V} = p_A + \frac{12\rho_X (Q_2 - Q_1)}{m} \quad \text{(пункт 2)}.$$

Из $T_B = T_A Q_2/Q_1$ и $Q_2 > Q_1$ следует $T_B > T_A$: температура плавления X растёт с давлением. Второй сосуд получает больше теплоты, потому что плавление идёт при более высокой температуре, а изменение энтропии при плавлении то же.

Обратите внимание: формула $W = -(p_B - p_A)\Delta V$ верна, потому что давление повышают немного — так сказано в условии. Для конечного

перепада давления адиабаты внесли бы поправку.



Объёмы фаз в единицах m/ρ до и после плавления половины твёрдой фазы (серое — твёрдая, бирюзовое — жидкая), V — полный объём.

4. Вещество Y (пункты 4–6). Рассуждения те же, меняется только знак ΔV. Плотность твёрдой фазы $0{,}8\rho_Y$, в единицах m/ρ_Y: сначала жидкая 1 и твёрдая $\dfrac{1}{0{,}8} = \dfrac{5}{4}$, всего $\dfrac{9}{4}$; после плавления жидкая $\dfrac{3}{2}$, твёрдая $\dfrac{5}{8}$, всего $\dfrac{17}{8}$. Объём при плавлении Y уменьшается:

$$\Delta V_Y = -\frac{m}{8\rho_Y} < 0.$$

Цикл тот же, поэтому $Q_3 - Q_4 = -(p_D - p_C)\,\Delta V_Y > 0$, то есть $Q_3 > Q_4$ (пункт 4). Далее

$$p_D = p_C + \frac{Q_3 - Q_4}{|\Delta V_Y|} = p_C + \frac{8\rho_Y(Q_3 - Q_4)}{m}, \qquad T_D = T_C\,\frac{Q_4}{Q_3} < T_C.$$

Температура плавления Y с ростом давления падает.

Проверка. Второй способ — уравнение Клапейрона — Клаузиуса $\dfrac{dT}{dp} = \dfrac{T\,\Delta V}{Q}$, где ΔV и Q относятся к одной порции плавящегося вещества. Для X $T_B - T_A = \dfrac{T_A \Delta V\,(p_B - p_A)}{Q_1}$, а из п. 2 (энтропия) $T_B - T_A =$

$T_A\dfrac{Q_2-Q_1}{Q_1}$. Приравнивая, снова получаем $p_B - p_A = \dfrac{Q_2-Q_1}{\Delta V}$. Размерность: $[Q/\Delta V] = \text{Дж/м}^3 = \text{Па}$, и $[\rho Q/m] = (\text{кг/м}^3)\cdot\text{Дж/кг} = \text{Па}$. Предел $Q_2 \to Q_1$: $p_B \to p_A$, $T_B \to T_A$ — давление не менялось.

Смысл: разность $Q_2 - Q_1 = (p_B - p_A)\Delta V$ — работа внешних сил за цикл: сжатие при давлении p_B требует больше работы, чем даёт расширение при p_A, и эта разность уходит в теплоту. У Y, которое при плавлении сжимается, всё наоборот.

Ответ. 1) $Q_2 > Q_1$; 2) $p_B = p_A + \dfrac{12\rho_X(Q_2-Q_1)}{m}$; 3) $T_B = T_A\dfrac{Q_2}{Q_1}$; 4) $Q_3 > Q_4$; 5) $p_D = p_C + \dfrac{8\rho_Y(Q_3-Q_4)}{m}$; 6) $T_D = T_C\dfrac{Q_4}{Q_3}$.