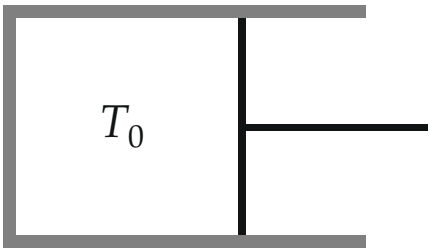
Адиабатическая анизотропия

Задача 4. [ВсОШ 2022/23, 11 класс, задача 4]



В горизонтальный цилиндрический сосуд герметично вставлен поршень, перемещающийся с помощью прикреплённой к нему рукоятки. В сосуде находится насыщенный пар воды при температуре $T_0 = 333$ К. Жидкой фазы воды в сосуде нет.

Водяной пар можно считать идеальным многоатомным газом. Удельная теплота парообразования воды при температуре T_0 равна $L = 2{,}36$ МДж/кг и в рамках задачи может считаться не зависящей от температуры. Универсальная газовая постоянная равна $R = 8{,}31$ Дж/(моль · К). Молярная масса воды равна $\mu = 18{,}0$ г/моль.

Считайте известным, что малые относительные изменения давления насыщенного пара и его абсолютной температуры вблизи значений $p_0(T_0)$ и T_0 соответственно связаны соотношением $\varepsilon_p = \Delta p/p_0 = \alpha\varepsilon_T = \alpha \cdot \Delta T/T_0$, где $\alpha = 15{,}3$.

1. Температуру в сосуде начинают медленно изменять. Объём сосуда изменяется таким образом, что всё вещество в сосуде всё время остаётся в газообразном состоянии, при этом водяной пар всё время является насыщенным. Чему равна молярная теплоёмкость водяного пара в данном процессе?

Рассмотрим адиабатически изолированный сосуд.

2. Найдите изменение температуры ΔT_1 в сосуде при медленном относительном уменьшении его объёма на величину $\beta = 5\%$.
3. Найдите изменение температуры ΔT_2 в сосуде при медленном относительном увеличении его объёма на величину $\beta = 5\%$.

▲ **Решение. Что происходит.** Насыщенный пар находится на границе: чуть охладим — часть его конденсируется, чуть нагреем — он становится ненасыщенным. Поэтому сжатие и расширение ведут себя поразному, и вся задача в том, чтобы для каждого направления проверить, остаётся ли вещество газом. Класс задачи: «насыщенный пар — предположение → проверка». Все изменения малы, поэтому будем работать с относительными изменениями $\varepsilon_x = dx/x$ (логарифмическим дифференциалом): уравнение $pV = \nu RT$ превращается в $\varepsilon_p + \varepsilon_V = \varepsilon_\nu + \varepsilon_T$, а связь для насыщенного пара задана условием: $\varepsilon_p = \alpha\varepsilon_T$.

Обозначения. ν — число молей пара. Пар многоатомный: $C_V = 3R$, $C_p = C_V + R = 4R$. Для газа без конденсации $\nu = \text{const}$, $\varepsilon_\nu = 0$.

Пункт 1. Теплоёмкость на кривой насыщения. Вещество остаётся газом, $\nu = \text{const}$. Запишем первое начало термодинамики для малого процесса: $\delta Q = dU + p\,dV$. Из уравнения Менделеева — Клапейрона $p\,dV = \nu R\,dT - V\,dp$, поэтому

$$\delta Q = \nu C_V\,dT + \nu R\,dT - V\,dp = \nu C_p\,dT - V\,dp.$$

Подставим $V\,dp = \dfrac{\nu RT}{p}\,dp = \nu R\,T\,\varepsilon_p = \nu R\,dT\,\dfrac{\varepsilon_p}{\varepsilon_T}$ и $\varepsilon_p/\varepsilon_T = \alpha$ для насыщенного пара:

$$C_{\text{нас}} = \frac{\delta Q}{\nu\,dT} = C_p - \alpha R = R(4-\alpha) \approx -93{,}9\ \frac{\text{Дж}}{\text{моль}\cdot\text{К}}.$$

Знак: теплоёмкость отрицательна — чтобы пар оставался насыщенным при нагревании, его давление должно расти в $\alpha = 15{,}3$ раза быстрее температуры, а для этого пар надо сильно сжимать; работа сжатия нагревает его больше, чем нужно, и излишек теплоты приходится отводить. Значение α согласуется с уравнением Клапейрона — Клаузиуса: $\mu L/(RT_0) \approx 15{,}35$.

Пункты 2 и 3. Предположение и проверка. Сначала предположим, что вещество остаётся газом, и найдём, что происходит с давлением; затем сравним его с давлением насыщенного пара при той же температуре (рис. 1, 2). Для газа без конденсации в адиабатическом (теплообмена нет) медленном процессе первое начало даёт $\nu C_V\,dT = -p\,dV$. Разде-

лим на $\nu RT = pV$:

$$\frac{C_V}{R}\,\varepsilon_T = -\varepsilon_V \quad \Rightarrow \quad \varepsilon_T = -\frac{\varepsilon_V}{3}, \qquad \varepsilon_p = \varepsilon_T - \varepsilon_V = 4\varepsilon_T. \qquad (1)$$

Сравним с насыщенным паром, у которого $\varepsilon_p = \alpha\varepsilon_T = 15{,}3\,\varepsilon_T$.

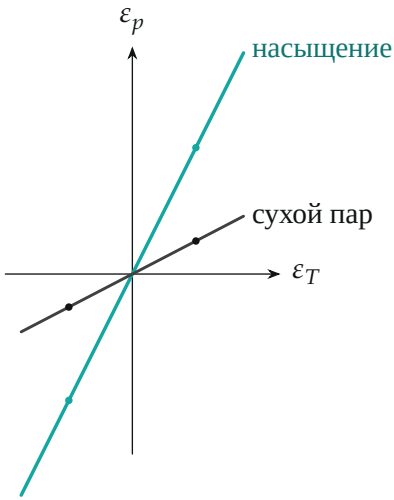


Рис. 1. Относительные изменения давления в плоскости $(\varepsilon_T, \varepsilon_p)$. Бирюзовая линия — давление насыщенного пара, наклон $\alpha = 15{,}3$; чёрная — давление газа без конденсации (1), наклон 4. Справа ($\varepsilon_T > 0$) газ лежит ниже линии насыщения: он ненасыщенный. Слева ($\varepsilon_T < 0$) газ лежал бы выше линии: давление превысило бы давление насыщенного пара — так быть не может, начинается конденсация

Пункт 2. Сжатие. Объём уменьшается: $\varepsilon_V = -\beta$. По (1) $\varepsilon_T = \beta/3 > 0$ — газ нагревается, а его давление растёт как $4\varepsilon_T < \alpha\varepsilon_T$: он меньше, чем давление насыщения при новой температуре. Значит, пар перестал быть насыщенным, жидкости нет, и предположение верно (рис. 2):

$$\Delta T_1 = T_0\,\varepsilon_T = \frac{\beta T_0}{3} = \frac{0{,}05 \cdot 333\ \text{K}}{3} \approx 5{,}6\ \text{K}.$$

Обратите внимание: пар сжали, а он стал «суше»: нагрев при сжатии повышает давление насыщения быстрее, чем давление самого газа.

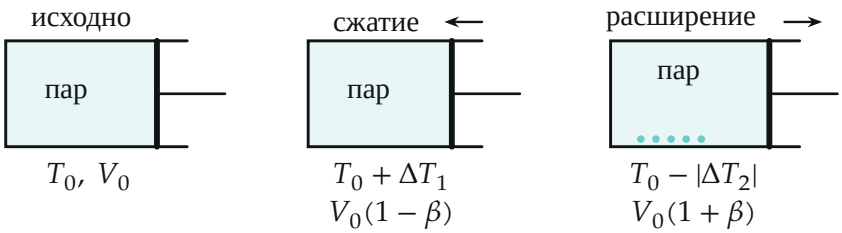


Рис. 2. Состояния под поршнем в масштабе: исходное (насыщенный пар); после сжатия на $\beta = 5\%$ (температура выше, пар ненасыщенный); после расширения на β (температура ниже, часть пара сконденсировалась)

Пункт 3. Расширение. Теперь $\varepsilon_V = +\beta$. Если бы конденсации не было, по (1) $\varepsilon_T = -\beta/3 < 0$, а давление упало бы на $4|\varepsilon_T|$ — меньше, чем падает давление насыщения $\alpha|\varepsilon_T|$. Значит, газ оказался бы выше линии насыщения (рис. 1, слева), что невозможно: пар остаётся насыщенным и частично конденсируется, а $\varepsilon_p = \alpha\varepsilon_T$ с неизвестным ε_T.

Число молей пара теперь меняется: $\varepsilon_\nu \neq 0$. Из уравнения Менделеева — Клапейрона с $\varepsilon_p = \alpha\varepsilon_T$:

$$\varepsilon_\nu = (\alpha - 1)\varepsilon_T + \varepsilon_V. \qquad (2)$$

Второе уравнение — тепловой баланс. Сосуд изолирован, поэтому теплота конденсации $L\mu\,|d\nu|$ идёт на то, чтобы оставшийся пар двигался по кривой насыщения; для него теплоёмкость равна $C_{\text{нас}}$ из пункта 1, и

$$\nu C_{\text{нас}}\,dT = -\mu L\,d\nu \quad \Rightarrow \quad \varepsilon_\nu = -\frac{C_{\text{нас}}T_0}{\mu L}\,\varepsilon_T = \frac{(\alpha-4)RT_0}{\mu L}\,\varepsilon_T. \qquad (3)$$

Обратите внимание: формулой $\delta Q = \nu C_V\,dT + p\,dV$ здесь пользоваться нельзя: dV — изменение объёма сосуда, а не объёма, занятого оставшимся паром.

Проверим (3) вторым способом — энергией всей системы «пар + капли» (теплообмена нет, работа — только на поршне). Внутренняя энергия моля пара $3RT$, а моля жидкости на $\mu L - RT$ меньше (теплота парообразования при постоянном давлении содержит работу RT), и теплоёмкостью малого количества жидкости пренебрегаем. Тогда $dU = 3R\nu\,dT + (\mu L - RT)\,d\nu = -p\,dV$. Делим на νRT и подставляем $\varepsilon_V = \varepsilon_\nu - (\alpha-1)\varepsilon_T$

из (2): $3\varepsilon_T + \dfrac{\mu L - RT}{RT}\varepsilon_\nu = -\varepsilon_\nu + (\alpha - 1)\varepsilon_T$, то есть $\dfrac{\mu L}{RT}\varepsilon_\nu = (\alpha - 4)\varepsilon_T$ — то же, что (3).

Подставим (3) в (2): $\varepsilon_V = -\varepsilon_T\left[\alpha - 1 + \dfrac{(4-\alpha)RT_0}{\mu L}\right]$. С $\dfrac{RT_0}{\mu L} = \dfrac{8{,}31 \cdot 333}{0{,}018 \cdot 2{,}36 \cdot 10^6} \approx 0{,}0651$ скобка равна $14{,}3 - 0{,}74 \approx 13{,}6$, и

$$\Delta T_2 = T_0\varepsilon_T = -\frac{\beta T_0}{\alpha - 1 + \dfrac{(4-\alpha)RT_0}{\mu L}} \approx -\frac{0{,}05 \cdot 333}{13{,}6} \approx -1{,}2\ \text{K}.$$

Охлаждение при расширении получилось в $\approx 4{,}5$ раза слабее нагрева при сжатии — отсюда «анизотропия» в названии задачи (рис. 3).

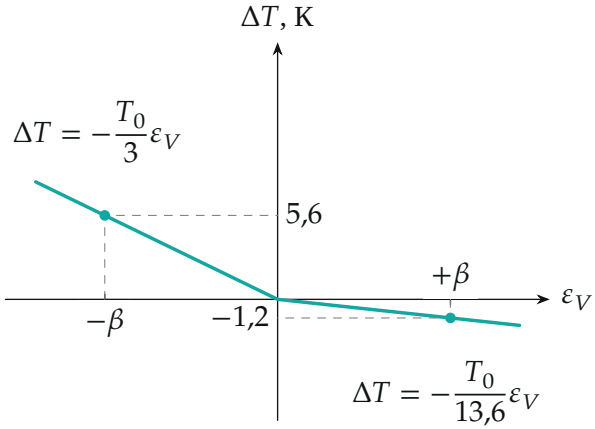


Рис. 3. Изменение температуры в зависимости от относительного изменения объёма: при сжатии ($\varepsilon_V < 0$) наклон $T_0/3$, при расширении ($\varepsilon_V > 0$) — $T_0/13{,}6$ (излом в начальной точке). Отмечены $\varepsilon_V = \mp\beta$

Та же картина в абсолютных величинах — на рис. 4: насыщенный пар живёт только на кривой $p_{\text{нас}}(T)$; под ней — область ненасыщенного пара, над ней чистый газ существовать не может. За время расширения конденсируется доля $|\varepsilon_\nu| = \dfrac{(\alpha - 4)RT_0}{\mu L}|\varepsilon_T| \approx 0{,}74 \cdot 0{,}0037 \approx 0{,}27\,\%$ пара — совсем немного, но этого хватает, чтобы в 4,5 раза ослабить охла-

ждение: без конденсации было бы $-5{,}6$ К (точка $2'$), а вышло $-1{,}2$ К (точка 2).

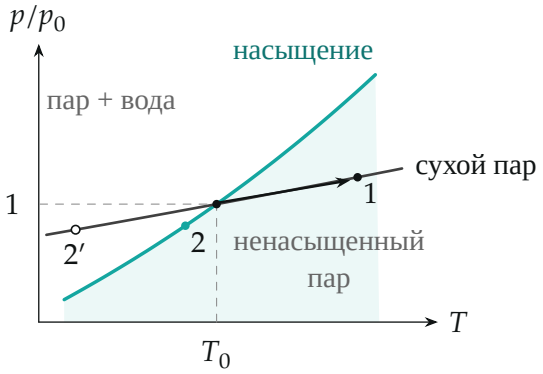


Рис. 4. Те же процессы в плоскости $(T,\ p/p_0)$, кривые построены по $p/p_0 = (T/T_0)^{15{,}3}$ (насыщение, бирюзовая) и $(T/T_0)^4$ (адиабата сухого пара, чёрная). Сжатие: точка 1 при $T_0 + 5{,}6$ К лежит ниже кривой насыщения — пар ненасыщенный. Расширение без конденсации привело бы в точку $2'$ выше кривой, где пар существовать не может; на деле состояние идёт по кривой насыщения в точку 2 при $T_0 - 1{,}2$ К

Проверка. Размерность: $C_{\text{нас}}$ — в Дж/(моль·К), как R; в ΔT_2 знаменатель безразмерный. Предел: при $\alpha \to \infty$ (огромная теплота парообразования) $\Delta T_2 \to -\beta T_0/\alpha \to 0$: даже небольшая конденсация выделяет столько теплоты, что температура почти не падает. Для сжатия точный расчёт по адиабате $T\,V^{1/3} = \text{const}$ даёт 5,7 К при $\beta = 5\,\%$, линейное приближение 5,6 К — расхождение того же порядка, что и погрешность линейных соотношений в условии.

Ответ. 1) $C_{\text{нас}} = R(4-\alpha) \approx -93{,}9$ Дж/(моль·К); 2) $\Delta T_1 = \beta T_0/3 \approx 5{,}6$ К; 3) $\Delta T_2 = -T_0\beta \Big/ \Big[\alpha - 1 + \dfrac{(4-\alpha)RT_0}{\mu L}\Big] \approx -1{,}2$ К.