

Министерство образования и науки РФ
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Утверждаю
зав. кафедрой общей и
экспериментальной физики
_____ В. П. Демкин
« ____ » _____ 2015 г.

ИЗУЧЕНИЕ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА ИСПАРЕНИЕ - КОНДЕНСАЦИЯ

Методические указания
для выполнения лабораторной работы

Томск – 2015

РАССМОТРЕНО И УТВЕРЖДЕНО методической комиссией
физического факультета

Протокол № ____ от «__» _____ 2015 г.

Председатель комиссии



В. М. Вымятнин

Компьютерная лабораторная работа посвящена изучению фазовых переходов первого рода типа испарение – конденсация. В ходе выполнения работы студенты должны построить графики зависимости давления насыщенного пара и теплоты парообразования от температуры, а также построить кривую фазового равновесия жидкость – газ.

Методические указания рассчитаны на студентов физических, технических и химических специальностей.

Составитель: доц. А.М. Толстик

Томский государственный университет, 2015

ИЗУЧЕНИЕ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА ИСПАРЕНИЕ - КОНДЕНСАЦИЯ

Цель работы: изучение фазовых переходов испарение – конденсация; определение зависимости давления насыщенного пара и теплоты парообразования от температуры.

ВВЕДЕНИЕ

В 1869 году английский ученый Т. Эндрюс детально исследовал свойства углекислого газа при различных давлениях и температурах. Сжимая газ под поршнем, он обнаружил, что при уменьшении объема давление газа сначала увеличивалось, а затем, начиная с некоторого объема, оставалось постоянным, но при этом в цилиндре появлялась жидкость: сначала в виде отдельных капель, а затем при дальнейшем сжатии она постепенно заполняла весь объем. При этом жидкость и ее пар все время находились в состоянии термодинамического равновесия друг с другом, они имели одинаковые температуру и давление.

Однако это превращение происходило только при достаточно низких температурах. Начиная с некоторой критической температуры газ можно было в принципе сжать до любого давления, и он оставался всего лишь сильно сжатым газом, но не превращался в жидкость.

В 1873 г. голландский физик И. Ван-дер-Ваальс создал первую теорию фазовых переходов, в которой он качественно объяснил подобные превращения.

В данной работе моделируются классические опыты Эндрюса, то есть исследуется фазовый переход испарение-конденсация.

ОПЫТЫ ЭНДРЮСА

Если сжимать газ при постоянной температуре, то давление газа сначала будет увеличиваться, однако, начиная с некоторого значения V_2 , оно остается постоянным, но в сосуде появляется жидкость. По мере сжатия вещества количество газа (пара) будет уменьшаться, а количество жидкости увеличиваться. При некотором объеме V_1 все

вещество превратится в жидкость. Постоянное, не изменяющееся с объемом, давление p_n , при котором сосуществуют пар и жидкость, называют давлением насыщенного пара.

Если проделать опыт при более высокой температуре, то кривая зависимости давления от объема пойдет выше, в частности, увеличится давление насыщенного пара p_n . Кроме того, объем вещества в газообразном состоянии V_2 уменьшится (т. е. плотность насыщенного пара увеличится), а объем вещества в жидком состоянии V_1 увеличится (жидкость расширяется при нагревании). Таким образом, длина горизонтального участка изотермы с повышением температуры уменьшится.

Эндрюс обнаружил, что существует температура, называемая критической T_k , при которой горизонтальный участок изотермы стягивается в точку. При этом удельные объемы и плотности вещества в жидком и газообразном состояниях становятся одинаковыми. Таким образом, фактически исчезает всякое различие между жидкостью и газом. При этой температуре обращается в нуль теплота испарения и поверхностное натяжение на границе жидкости и пара. Критической температуре соответствуют также вполне определенные для данного вещества значения давления p_k и объема V_k , называемые критическими.

При температуре выше критической тепловое движение настолько сильно, что вещество может существовать только в газообразном состоянии при как угодно высоких давлениях и плотностях. Конечно, в принципе можно сжать газ до плотностей даже более высоких, чем у жидкостей, но при снятии нагрузки молекулы вещества мгновенно разлетаются, занимая весь предоставленный им объем, как и положено молекулам газа. Отсюда ясно, почему до работ Эндрюса исследователи не могли получить в жидком состоянии такие вещества, как азот, кислород, водород и некоторые другие, даже сжимая их до очень высоких давлений, – просто у этих веществ очень низкая критическая температура (150 К и ниже), и для сжижения их нужно сильно охлаждать.

Молекулы в любом веществе взаимодействуют друг с другом: отталкиваются на малых расстояниях и притягиваются на больших. Ясно, что критические параметры зависят от взаимодействия молекул

друг с другом: например, критический объем тем больше, чем сильнее отталкиваются друг от друга молекулы на малых расстояниях. Критическая температура тем больше, чем сильнее молекулы притягиваются друг к другу на больших расстояниях: при сильном притяжении тепловое движение должно быть весьма интенсивным, чтобы разрушить стремление молекул объединиться и образовать жидкость.

ТЕОРИЯ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА

В 1873 г. голландский исследователь Ван-дер-Ваальс создал первую теорию фазовых переходов. Он провел учет межмолекулярного взаимодействия путем введения двух поправок в уравнение состояния идеального газа.

Уравнение состояния идеального газа (т. е. газа без взаимодействия молекул) – уравнение Клапейрона–Менделеева – имеет следующий вид (для одного моля):

$$pV = RT.$$

Согласно этому уравнению, газ можно неограниченно сжимать: лишь в предельном случае $V \rightarrow 0$ давление будет неограниченно возрастать. Но так как молекулы сильно отталкиваются на малых расстояниях, давление должно резко возрастать раньше. Ван-дер-Ваальс приближенно учел отталкивание молекул на малых расстояниях, введя поправку в уравнение на собственный объем молекул, которую обозначим через b . С учетом этой поправки уравнение запишется в виде:

$$p = \frac{RT}{V - b}.$$

Отсюда видно, что $V > b$, а при $V \rightarrow b$ давление p стремится к бесконечности.

Кроме того, Ван-дер-Ваальс учел притяжение молекул на больших расстояниях. Если рассмотреть давление газа на стенку сосуда, то притяжение молекул друг к другу ослабит силу ударов молекул о стенку, т. е. уменьшит давление. Поскольку давление газа пропорционально его плотности, а сила, действующая на каждую ударяющуюся о стенку молекулу со стороны всех прочих молекул, тоже пропорциональна плотности газа, то результирующее

уменьшение давления газа пропорционально квадрату его плотности, то есть:

$$p = \frac{RT}{V - b} - \alpha \left(\frac{N}{V} \right)^2,$$

где α – некоторый коэффициент пропорциональности, зависящий от интенсивности взаимодействия молекул в данном веществе. Если ввести новую константу взаимодействия $a = \alpha N^2$, то это уравнение запишется в виде:

$$p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}. \quad (1)$$

Эта формула носит название уравнения Ван-дер-Ваальса. Обычно оно записывается в следующем виде (для одного моля):

$$\left(p + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT. \quad (2)$$

Постоянные a и b зависят от газа, от сил взаимодействия между его молекулами. Уравнение (1), (2) является одним из возможных приближенных уравнений состояния неидеального газа и качественно описывает достаточно сжатые газы и даже жидкости, оно описывает также фазовый переход между жидким и газообразным состояниями.

Теоретический график зависимости $p(V)$ при постоянном значении температуры T изображен на рис. 1. Нижняя кривая имеет место при низких температурах T , а верхняя – при высоких.

Рассмотрим изотерму неидеального газа при низких температурах (нижняя кривая). Правый участок изотермы до точки В соответствует газу, левый (до точки А) – жидкости. На обоих этих участках наклон кривой отрицателен. Однако, на изотерме Ван-дер-Ваальса отсутствует имеющийся на опытной изотерме горизонтальный участок, соответствующий равновесию жидкости и газа (т. е. насыщенному пару). Оказывается, что если

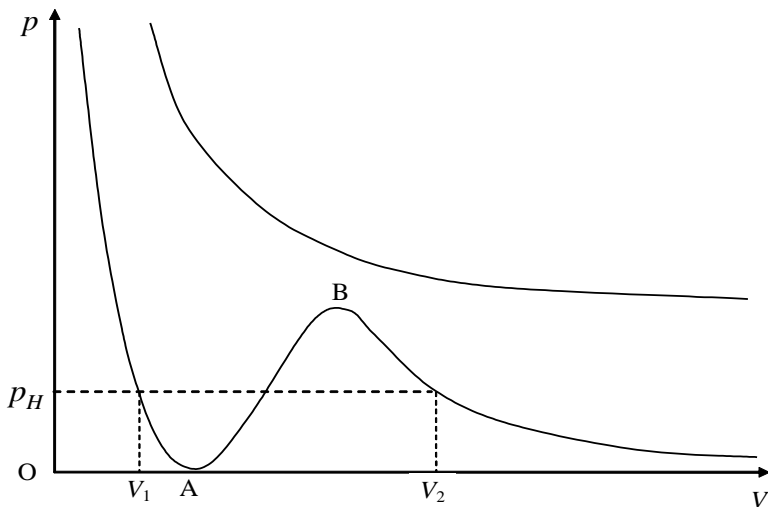


Рис. 1

провести вместо S-образного участка горизонтальную линию, такую, что площади выше и ниже этой линии между ней и кривой Ван-дер-Ваальса равны, то именно эта линия соответствует фазовому переходу газ–жидкость, то есть ордината этой линии равна давлению насыщенного пара. В этом случае изотерма Ван-дер-Ваальса качественно соответствует опытной изотерме Эндрюса.

С увеличением температуры экстремумы кривой Ван-дер-Ваальса сближаются и при некоторой температуре (критической T_c) максимум и минимум стянются в одну точку. В этой точке наклон кривой равен нулю, кроме того, эта точка будет точкой перегиба. При еще более высоких температурах экстремумов у изотермы вообще не станет: функция $p(V)$ монотонно убывает.

Для определения критических параметров нужно приравнять к нулю первую производную $(dp/dV)_T = 0$ (условие экстремума функции) и вторую производную $(d^2p/dV^2)_T = 0$ (условие точки перегиба), третьим уравнением является само уравнение Ван-дер-Ваальса (1) или (2). Если разрешить эту систему трех уравнений относительно трех переменных: давления, объема и температуры, то

получим критические значения этих величин в приближении Ван-дер-Ваальса. Они имеют следующий вид:

$$V_k = 3b; p_k = \frac{a}{27b^2}; T_k = \frac{8a}{27Rb}. \quad (3)$$

Если ввести безразмерные переменные $\omega = V/V_k$, $\pi = p/p_k$, $\tau = T/T_k$, то уравнение Ван-дер-Ваальса (2) в этих переменных преобразуется к следующему виду:

$$\left(\pi + \frac{3}{\omega^2}\right)(3\omega - 1) = 8\tau. \quad (4)$$

В таком виде его называют приведенным уравнением Ван-дер-Ваальса. Приведенное уравнение не зависит от констант a и b , т. е. оно имеет одинаковый вид для всех газов. Поэтому зависимость приведенных давления от объема $\pi(\omega)$ при постоянной температуре τ изобразится единой кривой для всех газов. Это утверждение носит название закона соответственных состояний. Опыт показывает, что этот закон довольно точно выполняется, область его применимости гораздо шире, чем у самого уравнения Ван-дер-Ваальса.

УРАВНЕНИЕ КЛАПЕЙРОНА–КЛАУЗИУСА

Для превращения жидкости в пар при постоянной температуре необходимо сообщить жидкости дополнительное количество теплоты q , а при обратном процессе конденсации пара эта теплота поглощается. Эта дополнительная теплота называется скрытой теплотой парообразования, в процессе испарения она расходуется на преодоление сил межмолекулярного притяжения в жидкости.

Давление насыщенного пара зависит от температуры. Действительно, при повышении температуры увеличивается число испаряющихся молекул, то есть, чтобы пар остался равновесным, должно увеличиться и число влетающих из пара в жидкость молекул, а для этого должны увеличиться плотность и давление пара.

Для получения зависимости давления насыщенного пара от температуры рассмотрим замкнутый процесс – цикл (рис. 2).

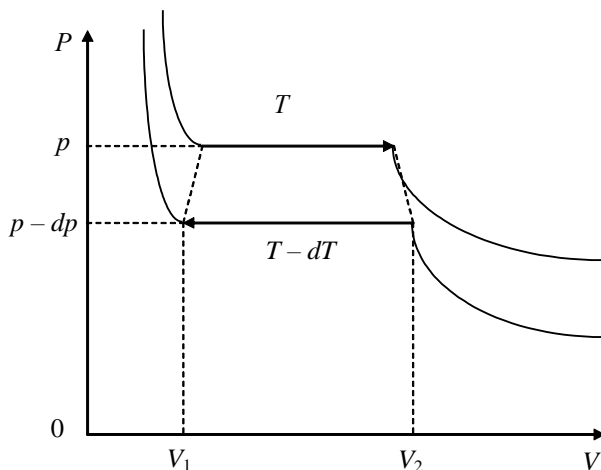


Рис. 2

Пусть при какой-то температуре T жидкость полностью превращается в пар, оставаясь все время в равновесии с ним. Затем полученный пар охлаждается адиабатически до температуры $T - dT$, после чего пар снова превращается в жидкость при этой температуре, причем пар опять находится в состоянии насыщения. Полученную жидкость нагревают адиабатически до начальной температуры T .

Таким образом, наш замкнутый процесс представляет из себя равновесный цикл Карно, состоящий из двух изотерм при температурах T и $T - dT$ и двух адиабат. Коэффициент полезного действия цикла Карно равен

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1},$$

где в этой формуле T_1 – температура нагревателя, а T_2 – температура холодильника. В нашем случае – это T и $(T - dT)$. Таким образом, к. п. д. цикла $\eta = dT/T$.

С другой стороны, к. п. д. любого цикла равен отношению работы, совершенной рабочим телом за цикл, к полученному количеству теплоты. Работа за цикл равна площади внутри кривой,

изображающей его в переменных давление – объем. Таким образом, работа равна $dp(V_2 - V_1)$, где dp – изменение давления насыщенного пара при изменении температуры на величину dT , а V_1 и V_2 – соответственно объем данного количества вещества в жидком и газообразном состоянии. За цикл вещество получило количество теплоты q_{12} , равное скрытой теплоте испарения данного количества вещества. Таким образом, к. п. д. цикла

$$\eta = \frac{dp(V_2 - V_1)}{q_{12}}.$$

Приравнивая эти выражения для к. п. д., получаем:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q_{12}}{T(V_2 - V_1)}.$$

Эта формула носит название уравнения Клапейрона–Клаузиуса. Оно связывает изменения температуры и давления при переходе из первого состояния (жидкость) во второе состояние (газ). При этом скрытая теплота перехода q_{12} положительна. Отметим, что если переход происходит из газа (сост. 1) в жидкость (сост.2), то скрытая теплота q_{12} отрицательна.

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ПЕРВОГО РОДА

Существуют фазовые переходы, похожие по своим свойствам на превращение газ–жидкость. К таким переходам относятся все переходы между агрегатными состояниями, например, плавление или возгонка, и некоторые другие. Эти переходы – переходы первого рода – обладают следующими общими свойствами:

1. Фазы, между которыми происходит фазовый переход, могут находиться в состоянии равновесия друг с другом.

2. Состояния, между которыми осуществляется фазовый переход, сильно отличаются по своим свойствам: в этих состояниях у вещества сильно различается плотность, мера хаотичности (энтропия) и другие свойства.

3. При переходах первого рода наблюдается скачок плотности (или объема) и энтропии.

4. Такие переходы начинаются с образования зародышей новой фазы внутри старой. Затем эти зародыши растут до тех пор, пока все вещество перейдет в новое состояние.

5. Если процесс роста зародышей подавлен, то вещество может долго находиться в метастабильном состоянии, нехарактерном для новых внешних условий. Например, хорошо очищенную и многократно прокипяченную воду в хорошем сосуде можно нагреть до температуры 105 градусов, и она не закипит.

6. Для всех таких переходов существует скрытая теплота, связанная с сильным различием свойств состояний. Она равна $q_{12} = T(s_2 - s_1)$, где T – температура фазового перехода, s_1 и s_2 – энтропия данного количества вещества соответственно в начальном и конечном состоянии. Отсюда видно, что скрытая теплота положительна, если переход осуществляется из более упорядоченного (с меньшей энтропией) в более хаотичное состояние и наоборот. Например, скрытая теплота плавления положительна, а теплота кристаллизации из пара отрицательна.

7. Для всех переходов первого рода справедливо уравнение Клапейрона-Клаузиуса.

Отметим, что существуют также фазовые переходы второго рода, все свойства которых противоположны изложенным выше свойствам переходов первого рода.

Самый известный переход 2-го рода – переход ферромагнетика из магнитного в немагнитное состояние.

ОПИСАНИЕ УСТАНОВКИ

Виртуальная установка представляет собой цилиндр с поршнем, в котором находится газ (см. рис. 3). Объем этого газа изменяют при помощи поршня при постоянной температуре, измеряя при этом также давление газа. Как только в цилиндре появится жидкая фаза, следует измерить объем газа непосредственно в момент ее появления и давление насыщенного пара, которое остается постоянным при дальнейшем сжатии теперь уже двухфазной системы. Как только весь газ превратится в жидкость, то сразу нужно измерить ее объем.



Рис. 3

ХОД РАБОТЫ

1. Выбрать вещество.

Для выбора вещества на окне с его названием нужно нажать левую кнопку мыши. Появится список возможных вариантов. Из этого списка нужно выбрать необходимое для опыта вещество, при этом его параметры взаимодействия и критическая температура отобразятся в окне "Начальные условия". Выбрав рабочее вещество, нажать кнопку "Условия заданы".

2. При температуре, равной 0,8 критической ($T = 0,8 T_c$), измерить объемы V_1 и V_2 .

Убедиться, что температура равна 0,8 критической. Меняя объем газа в цилиндре, заметить при каком объеме V_2 появляется жидкость, и при каком объеме V_1 весь пар превратится в жидкость. Объем газа в цилиндре меняется с помощью "ползунка" или передвижением поршня вверх или вниз при нажатой левой кнопке мыши.

3. Измерить давление насыщенного пара при данной температуре.

Сначала при уменьшении объема газа, его давление растет. Затем, как только в цилиндре появляется жидкость, давление некоторое время не изменяется. При этом давлении (давлении насыщенного пара) жидкость и газ (пар) находятся в состоянии термодинамического равновесия. Когда весь пар перейдет в жидкость, дальнейшее уменьшение объема вызывает резкий рост давления.

4. Опыт проделать для 6–8 различных значений температуры.

Температуру можно задать путем введения соответствующего числа в предназначенное для этого окно. Опыт следует проделать для значений температуры в пределах от 0,8 до 0,99 критической и при температуре, несколько большей критической. Температуру, давление насыщенного пара и оба значения объемов записать в таблицу, вид которой следует продумать.

5. Построить область двухфазного равновесия в переменных давление–объем.

По оси ординат графика отложить приведенную температуру (T/T_k), а по оси абсцисс значения объемов V_1 и V_2 , соответствующие данной температуре.

6. Построить график зависимости давления насыщенного пара от температуры.

По полученному графику оценить наклон кривой при трех значениях температуры, строя в этих точках касательные к графику и находя тангенс угла наклона каждой касательной.

7. Из уравнения Клапейрона–Клаузиуса оценить зависимость давления насыщенного пара от температуры.

Оценить скрытую теплоту перехода при трех выбранных ранее температурах. Считать, что производная dp/dT равна тангенсу угла наклона касательной. Сделать вывод из полученных результатов.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Что такое насыщенный пар?
2. Что имеет более высокую температуру: жидкость или ее насыщенный пар?

3. Что такое критическая точка?
4. Можно ли превратить газ в жидкость при температуре выше критической?
5. В чем смысл поправок Ван-дер-Ваальса в уравнении состояния?
6. Как критическая температура зависит от сил притяжения между молекулами?
7. Что такое пересыщенный пар? Перегретая жидкость?
8. Как выглядит изотерма Ван-дер-Ваальса и экспериментальная изотерма при высоких температурах? При низких температурах?
9. В чем заключается закон соответственных состояний?
10. Что описывает уравнение Клапейрона-Клаузиуса?
11. Каков знак скрытой теплоты при испарении? При конденсации?
12. Что такое V_1 и V_2 в уравнении Клапейрона-Клаузиуса?
13. Особенности фазовых переходов первого рода?
14. Существуют ли метастабильные состояния при переходах второго рода?
15. Как по виду зависимости давления насыщенного пара от температуры определить скрытую теплоту парообразования?
16. Как должна зависеть теплота парообразования от температуры? Чему она равна в критической точке?

ЛИТЕРАТУРА

1. Матвеев А.Н. Молекулярная физика. М.: Бином. Лаборатория знаний - 2010. - 368 с.
2. Савельев И.В. Курс общей физики. Т. I. Механика. Молекулярная физика. С-Пб., М, Краснодар: Лань. - 2006. - 432 с.
3. А.М. Толстик. Виртуальная физическая лаборатория. Томск: изд. Томского университета. – 2006. – 286 с.

Издание подготовлено в авторской редакции

Отпечатано на участке цифровой печати
Издательского Дома Томского государственного университета

Заказ № 1310 от «30» сентября 2015 г. Тираж 100 экз.

