

A1 0.20 При какой температуре кипит вода в Швейцарии на пике Дюфур на высоте 4634 м, если давление там 430 мм.рт.ст. Нормальное давление 760 мм.рт.ст. В нормальных условиях вода кипит при 100°C.

Индекс 1 будем обозначать жидкость, индексом 2 – газ. Т.к. удельный объем газа много больше удельного объема жидкости, то

$$v_2 - v_1 \approx v_2 = \frac{RT}{p}.$$

Подставляя в уравнение Клапейрона-Клаузиуса и интегрируя его, получим

$$\Delta \ln P = -\frac{q}{R} \Delta \frac{1}{T}.$$

Здесь q – теплота в пересчете на 1 моль, т.е. $q = q_m \mu$, где $q_m \approx 2.3 \cdot 10^6$ Дж/кг – та же теплота в пересчете на 1 кг, μ – молярная масса воды. Выражая отсюда T_1 , получим

Ответ:

$$T_1 = 85^\circ\text{C}.$$

A2 0.10 Найдите давление Лапласа в случае цилиндрической поверхности — разница давлений по разные стороны от искривленной поверхности жидкости. Выразите ответ через σ , K , p_a (атмосферное давление) и физические константы.

Рассмотрим участок поверхности, который в цилиндрических координатах заключен между углами φ и $\varphi + d\varphi$, высоты h . На него действуют силы поверхностного натяжения $h\sigma$, угол между которыми $d\varphi$. Их равнодействующая будет равна $h\sigma d\varphi$ и направлена к оси цилиндра. Она должна быть уравновешена силой давления $P_{\text{л}} h R d\varphi = P_{\text{л}} h d\varphi / K$, откуда

Ответ:

$$P_{\text{л}} = \sigma K.$$

A3 0.10 Найдите давление Лапласа в случае сферической поверхности. Выразите ответ через σ , K , p_a (атмосферное давление) и физические константы.

Рассмотрим участок сферической поверхности, задающийся уравнением $\theta \leq d\theta$ (θ – угол с произвольной осью, например z). Проекция силы поверхностного натяжения на ось z будет равна

$$F_{\sigma} = -2\pi R \sigma d\theta \cdot d\theta = -2\pi R \sigma d\theta^2.$$

Она должна уравновешиваться силой давления:

$$F_p = P_{\text{л}} \cdot \pi (R d\theta)^2.$$

Отсюда находим

Ответ:

$$P_{\text{л}} = \frac{2\sigma}{R} = 2\sigma K.$$

A4 0.10 Рассмотрим пузырек в жидкости. Где давление больше: внутри (IN) пузырька или снаружи (OUT)?

Как ясно из предыдущих пунктов, давление больше внутри пузырька.

Ответ:

$$IN.$$

A5 0.20 Выразите h через σ , K , v_L , v_G , T , μ и физические константы (μ — молярная масса).

Обозначим давление прямо над поверхностью AB через P_1 . Тогда давление прямо над поверхностью CD будет меньше на давление столба газа высоты h :

$$P_2 \equiv P_{\text{above CD}} = P_1 - \frac{gh}{v_G}.$$

Аналогично можем выразить давление прямо под поверхностью CD :

$$P_{\text{under CD}} = P_1 - \frac{gh}{v_L}.$$

Разность этих давлений должна быть равна $P_{\text{under CD}} - P_{\text{above CD}} = 2\sigma K$, откуда находим h :

Ответ:

$$h = \frac{2\sigma K}{g} \frac{1}{1/v_L - 1/v_G}.$$

A6^{0.40} Пусть жидкость смачивает стенки сосуда. Выразите разницу давлений $p_2 - p_1$ через $\sigma, K, v_L, v_G, T, \mu$ и физические константы.

Используя ответ предыдущего пункта,

Ответ:

$$P_2 - P_1 = -\frac{gh}{v_G} = -2\sigma K \frac{v_L}{v_G - v_L}.$$

A7^{0.10} Каким будет ответ, если жидкость не будет смачивать стенок сосуда? Выразите ответ через $\sigma, K, v_L, v_G, T, \mu$ и физические константы.

В случае несмачивания поверхность CD будет ниже AB на $|h|$, в смысле достаточно поменять знак ответа (либо считать, что K меняет знак):

Ответ:

$$P_2 - P_1 = +2\sigma K \frac{v_L}{v_G - v_L}.$$

A8^{0.40} При большой кривизне ($\sigma K \gg |P_2 - P_1|$) $\sigma K \gg |p_2 - p_1|$ поверхности уже нельзя считать плотность пара постоянной. Какой будет разность давлений $p_2 - p_1$ в этом случае? Выразите ответ через $\sigma, K, v_L, v_G, T, \mu$ и физические константы.

В случае переменной плотности пара давления P_2 и P_1 связаны как

$$P_2 = P_1 \exp\left(-\frac{\mu gh}{RT}\right).$$

Рассмотрение разницы давлений по-прежнему дает

$$2\sigma K + P_1 - P_2 = \frac{gh}{v_L}.$$

Пренебрегая разностью давлений $P_1 - P_2$ по сравнению с σK , находим отсюда h и искомую разность:

Ответ:

$$P_2 - P_1 = -\frac{RT}{\mu v_G} \left[1 - \exp\left(-\frac{2\mu\sigma K v_L}{RT}\right)\right].$$

B1^{0.50} Выразите осмотическое давление p_{os} для слабого раствора (раствора с малой концентрацией растворенного вещества). Выразите ответ через p_a, n, n_s, T и физические константы.

Ответ:

$$P_{os} = n_s k T.$$

B2^{0.50} Выразите разницу $p - p_0$ через v_L, v_G, p_{os} и физические константы.

Гидростатическое давление дополнительного столба жидкости должно быть равно осмотическому давлению:

$$\frac{gh}{v_L} = P_{os}.$$

Тогда искомая разность

Ответ:

$$P - P_0 = -\frac{gh}{v_G} = -\frac{v_L}{v_G}P_{os}.$$

В3^{0.30} Выразите разницу $p - p_0$ через p_0, n, n_s и физические константы.

Подставим выражение для осмотического давления:

$$P - P_0 = -\frac{v_L}{v_G}n_skT.$$

Замечаем, что $\frac{kT}{v_G} = P_0$ - давление газа, если v_G относить к одной молекуле. Но тогда v_L можно переписать как $1/n$:

Ответ:

$$P - P_0 = -P_0\frac{n_s}{n}.$$

С1^{2.00} Считая разницу между p и p_0 малой, найдите изменение температуры кипения жидкости при растворении в ней какого-либо вещества. Выразите ответ через μ, T, q_{12}, n_s, n и физические константы.

Рассмотрим пузырек газа внутри жидкости. Как мы видели в пунктах В2 и В3, давление пара над раствором будет меньше на P_0n_s/n . Тогда, чтобы парам в растворе достичь того же давления, что в чистой жидкости, температура раствора должна быть больше на $\Delta T = \frac{dT}{dP}P_0n_s/n$, где производная находится из уравнения Клаузиуса:

Ответ:

$$\Delta T = \frac{n_s}{n}\frac{RT^2}{\mu|q_{12}|}.$$

С2^{0.30} Каков знак изменения температуры кипения жидкости при растворении в ней чего-либо?

Т.к. $dP_{\text{нас}}/dT > 0$, то

Ответ:

$$\Delta T > 0.$$

С3^{1.50} Выразите q_{23} через q_{13} и q_{21} в тройной точке.

Теплоту перехода q_{21} можно выразить как разницу внутренней энергии между фазами + работу:

$$q_{21} = U_1 - U_2 + p(V_1 - V_2).$$

Аналогичное выражение можем записать для q_{13} и q_{23} :

$$q_{13} = U_3 - U_1 + p(V_3 - V_1),$$

$$q_{23} = U_3 - U_2 + p(V_3 - V_2).$$

Видно, что

Ответ:

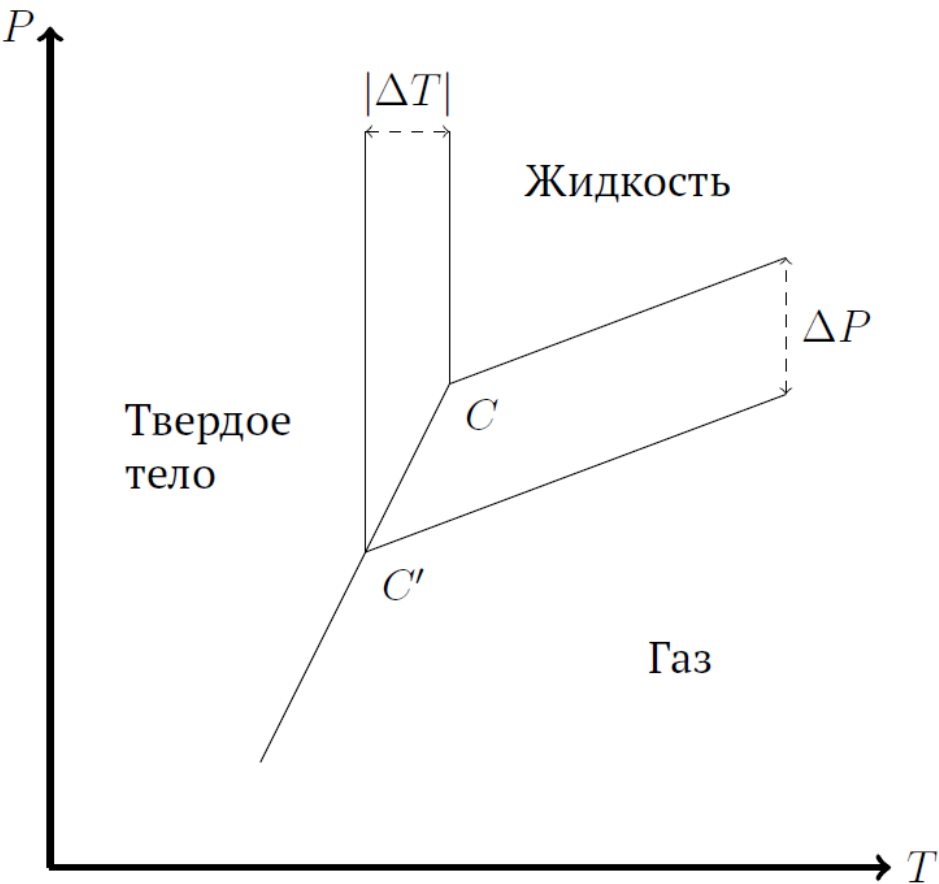
$$q_{23} = q_{21} + q_{13}.$$

C4 ^{1.00} В координатах (p, T) изобразите качественно кривые равновесия между всеми тремя фазами вблизи тройной точки. Считайте, что $v_G \gg v_L$ и $v_G \gg v_s$ (удельный объем твердого вещества).

Ответ:



C5 ^{2.00} Найдите изменение температуры замерзания жидкости при растворении в ней какого-либо вещества. Выразите ответ через μ , T , q_{13} , n_s , n и физические константы.



Пусть C – тройная точка до растворения, C' – после (см. рис.). Аналогично рассуждениям пункта C1, прямая жидкость-газ опускается на

$$\Delta P = P_0 \frac{n_s}{n}.$$

Из рисунка ясно, что

$$|\Delta T| \left(\left(\frac{dP}{dT} \right)_{\text{пар-т\ddot{t}}} - \left(\frac{dP}{dT} \right)_{\text{пар-жидкость}} \right) = |\Delta P|.$$

Учитывая, что объем газа много больше как объема жидкости, так и объема твердого тела, выражение в скобках можно упростить, используя уравнение Клаузиуса, и получить

Ответ:

$$|\Delta T| = \frac{n_s}{n} \frac{RT^2}{\mu q_{13}}.$$

C6^{0.30}

Каков знак изменения температуры замерзания жидкости при растворении в ней чего-либо?

Как видно из рисунка, C' лежит левее C , т.е. $\Delta T < 0$.

Ответ:

$$\Delta T < 0.$$