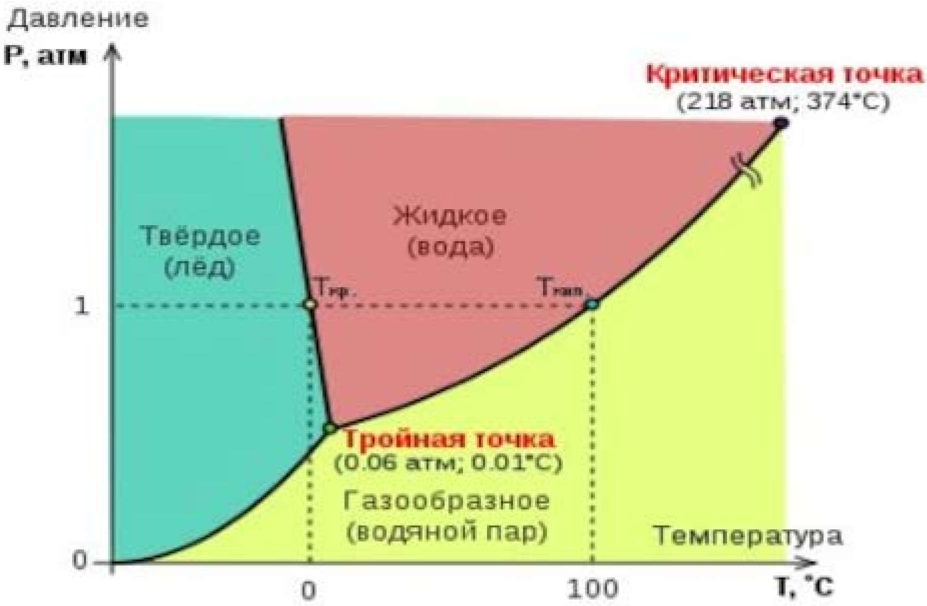
Поговорим про зависимость температуры кипения от давления!

У моего одногруппника сломался чайник (или, по-моему, в общаге вообще чайники под запретом). В общем, чайку ему не попить, а хочется. Чел пошёл в горы, где давление меньше и температура кипения поменьше – можно вскипятить чаёк и без чайника.
А какая же эта зависимость, температуры кипения от давления, чтобы рассчитать, на какую высоту взобраться ради заветного чая?

Можно поставить вопрос и более формально. Вспомним графики из курса молекулы в кривых p-θ:



Вопрос: какое же уравнения без этих кривых?

Есть формула Клазиуса:
$\frac{dp}{dT}=\frac{\Delta H}{T*\Delta V}$, или же $\frac{dp}{d\theta}=\frac{\Delta H}{\theta*\Delta V}$
Где ΔH – ***молярная*** энтальпия фазового перехода. Это те самые 2,3 Мдж/кг и 330 кДж/ кг, только в расчёте на моль, а не на 1 кг.
ΔV – разность молярных объёмов новой и старой фазы.
Она верна для любых переходов: жидкость-газ, жидкость-твёрдое тело, твёрдое тело-газ.

У этой формулы есть один важный частный случай. Если одно из состояний (начальное или конечное) – газ, формула упрощается. ΔV тогда будет, например, $V_{газа} - V_{жидк}$ (ну или $V_{твёрд}$), но понятно, что молярный объём газа значительно больше, чем жидкости или твёрдого вещества, так что мы можем считать $\Delta V \approx V_{газа}$. А считая газ идеальным, мы применим уравнение Менделеева-Клапейрона, где молярный объём равен RT/p.

Если к уравнению Клазиуса применить Менделеева-Клапейрона, то мы получим… уравнение Клазиуса-Клапейрона. Менделеева, как обычно, забыли (не любит мировое сообщество русских ☹). Вот:

$\frac{dp}{dT} = \frac{p * \Delta H}{RT^2}$, где ΔH - **мольная** энтальпия.

Этот дифур можно решить. Разделим переменные p и T, получим

$\frac{dp}{p} = \frac{\Delta H}{R} * \frac{dT}{T^2}$, или $d\ln p = \frac{\Delta H}{R} * d(-\frac{1}{T})$

В реальности ΔH зависит от T. В учебном курсе физхима ФФ – как правило – нет ☺ Поэтому интегрируя, считая ΔH константой:

$\ln\frac{p_1}{p_0} = \frac{\Delta H}{R}(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_1})$. Напомню, что ΔH - **мольная** энтальпия.

Иногда его пишут (например, здесь http://www.chem.msu.su/rus/teaching/eremin1/2-6.html) в виде $\ln p = -\frac{\Delta H}{RT} + const$. Логарифм от размерной величины некрасивый, константа ещё болтается (она убьётся в процессе решения, но всё же), но зато так проще запомнить.

Это был вывод с физхима, где любят T и не любят θ. В 7-м семестре же наоборот, и формулы немного изменятся:

Ур-е Клазиуса-Клапейрона:

$\frac{dp}{d\theta} = \frac{p * \Delta H}{\theta^2}$, где ΔH – энтальпия **одной молекулы**

Оно же после интегрирования:

$\ln\frac{p_1}{p_0} = \Delta H\ (\frac{1}{\theta_0} - \frac{1}{\theta_1})$, где ΔH – энтальпия **одной молекулы**

Вот совсем тривиальная задача на эту тему с физхима:

Нормальная точка кипения этилового спирта равна 352 К, энтальпия испарения 43.5 кДж/моль. Чему равно давление насыщенного пара спирта (в мм рт. ст.) при температуре 290,8 К? (1 атм = 760 мм рт. ст.). Считайте, что энтальпия испарения не зависит от температуры. В ответе приведите только число.

Нам дана температура кипения. Запоминаем, что ***для любого вещества при температуре кипения давление насыщенных паров равно атмосферному.*** А у нас температура ниже, значит, и давление будет ниже. Насколько ниже? Пишем Клазиуса-Клапейрона:

$\ln p_{искомое} / p_{атм} = \Delta H_{исп}/R(1/352K - 1/290,8K)$= (давайте сразу подставим чиселки: $\Delta H_{исп}$=43500 Дж/моль, R=8,31 Дж/(моль*К)). Получится -3,13.

Тогда $p_{искомое}/p_{атм}=\exp(-3{,}13)$ => $p_{искомое}/p_{атм} = 0.04373$. От нас просят давление в мм. рт. ст., 1 атмосфера = 760 мм.рт.ст., поэтому в ответ пойдёт 33,2 мм.рт.ст.

Задача 43

С помощью уравнения Клайперона-Клаузиуса
а) оценить характер зависимости температуры кипения воды от высоты над уровнем моря, считая $\theta \ll \theta_{\text{кр.}}, v_{ж} \ll v_{г} \cong \frac{\theta}{p}$

Применим формулу Клапейрона-Клазиуса:

$ln\frac{p}{p_0} = \Delta H\left(\frac{1}{\theta_0} - \frac{1}{\theta}\right)$

Где p_0 и θ_0 логично взять на поверхности, т.е. 10^5 Па и 373 К * k. А мы её не знаем… зато мы знаем, что давление убывает по Больцману:

$\frac{p}{p_0} = \exp\left(-\frac{mgz}{\theta_{атм}}\right)$ ($\theta_{атм}$ = 300 К * k, не путать с θ_0!)

или же

$ln\frac{p}{p_0} = -\frac{mgz}{\theta_{атм}}$

Приравниваем:

$$\Delta H\left(\frac{1}{\theta_0} - \frac{1}{\theta(z)}\right) = -\frac{mgz}{\theta_{атм}}$$

$$\Delta H\left(\frac{1}{\theta(z)} - \frac{1}{\theta_0}\right) = \frac{mgz}{\theta_{атм}}$$

$$\frac{1}{\theta(z)} = \frac{1}{\theta_0} + \frac{mgz}{\theta_{атм}\Delta H}$$

$$\theta(z) = \frac{1}{\frac{mgz}{\theta_{атм}\Delta H} + \frac{1}{\theta_0}} = \frac{\theta_0}{\frac{\theta_0 mgz}{\theta_{атм}\Delta H} + 1}$$

Откуда брать ΔH? Наверняка вы помните из школы заветные 2,3 МДж/кг. Ну вот это она, только её надо пересчитать из расчёта на 1 кг на 1 молекулу.

1 кг воды = 10^3 г = $10^3/18$ моль = $10^3 \cdot 6 \cdot 10^{23}/18$

⇨ $2{,}3 \cdot 10^6$ Дж/кг -> $2{,}3 * 10^6 * \frac{18}{10^3} * \frac{1}{6*10^{23}} = 6{,}9 * 10^{-20}$ Дж

Теперь давайте перейдём к магнитикам. Конечный наш итог -

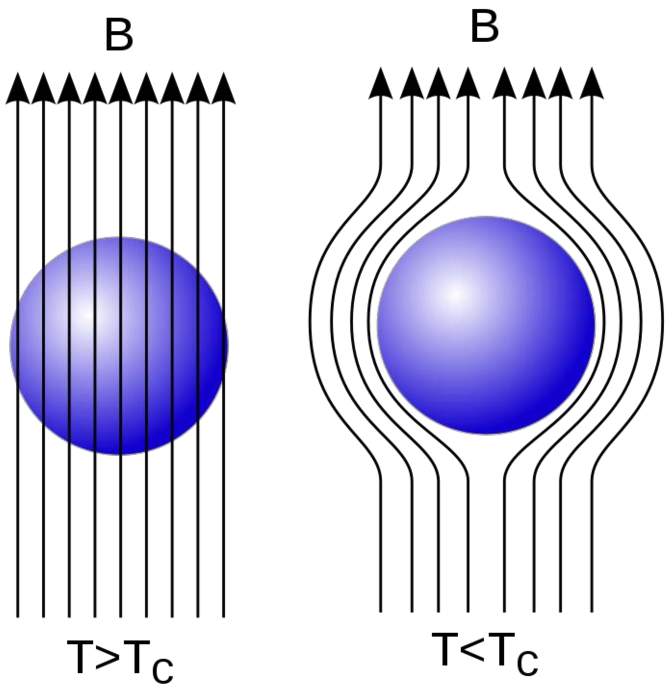
Задача 46

С учетом эффекта Мейсснера для сверхпроводника и заданной зависимости критического магнитного поля $H_{кр}$ от температуры

$$H_{кр}(\theta) = H_0\left[1-\left(\frac{\theta}{\theta_0}\right)^2\right] \quad \text{при} \quad \theta \lesssim \theta_0 \quad ; \quad H_{кр}(\theta) = 0 \quad \text{при} \theta > \theta_0,$$

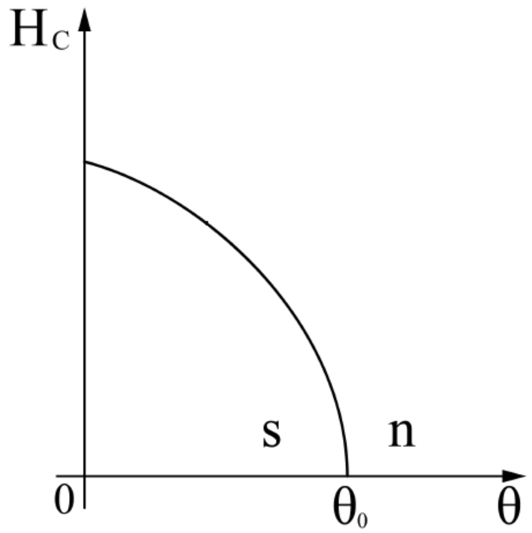
определить скрытую теплоту фазового перехода из нормального в сверхпроводящее состояние как функцию внешнего магнитного поля H и рассчитать скачок теплоемкости в точке фазового перехода в случае $H = 0$.

Что такое эффект Мейснера? Это эффект, когда в сверхпроводник не проникает поле:

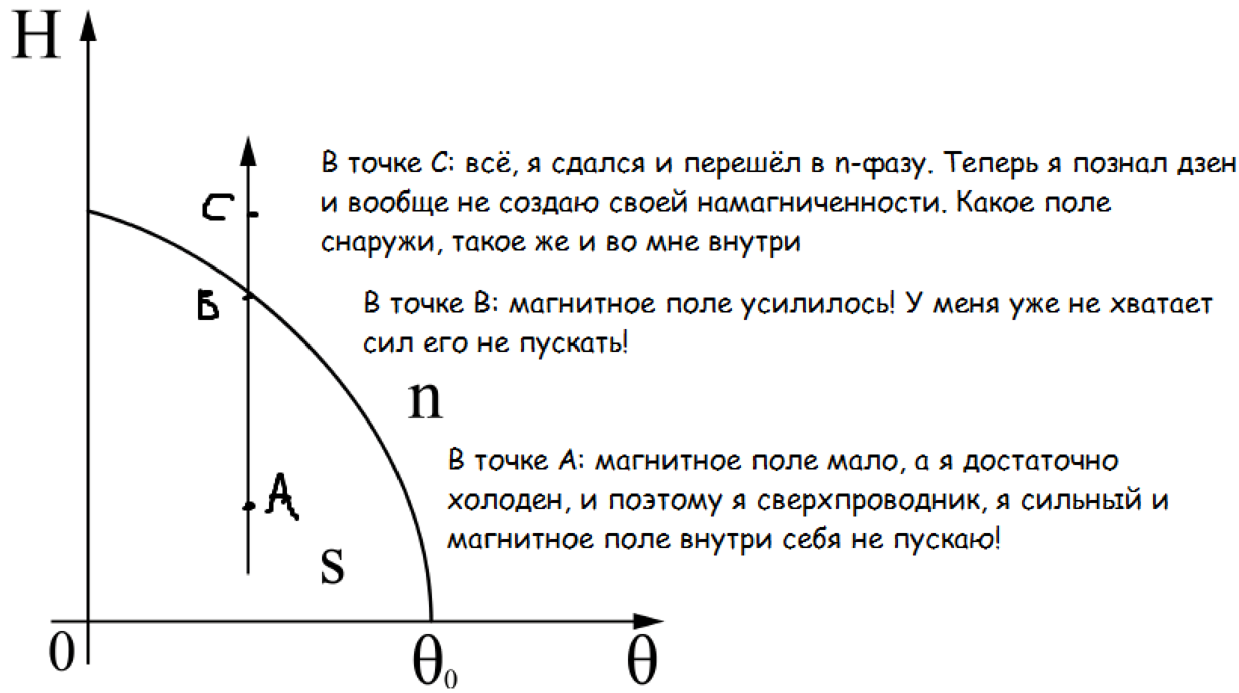


Т.е. мы суём сверхпроводник в поле **H**, а он создаёт намагниченность 4π**M**=-**H**, и суммарное магнитное поле **B**= **H**+4π**M**=0.

Но такое верно только для сверхпроводников (т.е. для малых температур). При более высоких температур мы считаем, что наше тело вообще никак не реагирует не магнитное поле (см. Грибова, например), т.е. M=0. Тогда B=H. Такое состояние называют n-фазой (от «neutral» - нейтральной, т.е. не реагирующей на магнитное поле). А сверхпроводящее, соответственно, s-фазой (sверхпроводник).



При $\theta > \theta_0$ сверхпроводимости нет, у нас одна n-фаза. При $\theta < \theta_0$ у нас может быть s-фаза, если магнитное поле достаточно мало:



И вот уравнение этой кривой – границы фаз нам дано в условии:

$$H_{\text{кр}}(\theta) = H_0 \left[1 - \left(\frac{\theta}{\theta_0}\right)^2\right] \quad \text{при} \quad \theta \lesssim \theta_0 \quad ; \quad H_{\text{кр}}(\theta) = 0 \quad \text{при} \theta > \theta_0.$$

Найти скрытую теплоту достаточно просто: это разность плотностей энергии по стороны границы фаз. Точнее, магнитных её составляющих, потому что именно ими только фазы и отличаются.
В n-фазе тело намагниченность не создаёт, поэтому там 0. В s-фазе создаёт равную H, откуда плотность магнитного поля $w_s = \frac{H^2}{8\pi}$.

Велик соблазн сказать, что эта скрытая теплота и есть. В баню! Отставить здравый смысл, для подсчёта скрытой теплоты применим формулу с лекций:

$$Q_{\text{скрытая}} = \theta \Delta S = \theta(S_2 - S_1) = \theta\left(\left(\frac{\partial G}{\partial \theta}\right)_{H,\text{стало}} - \left(\frac{\partial G}{\partial \theta}\right)_{H,\text{было}}\right)$$

В n-фазе G константа, а в s-фазе нет. Считаем производную:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \theta}\right)_{H,\text{в } s-\text{фазе}} = \frac{1}{8\pi}\left(\frac{\partial H^2}{\partial \theta}\right)_{H,\text{в } s-\text{фазе}}$$

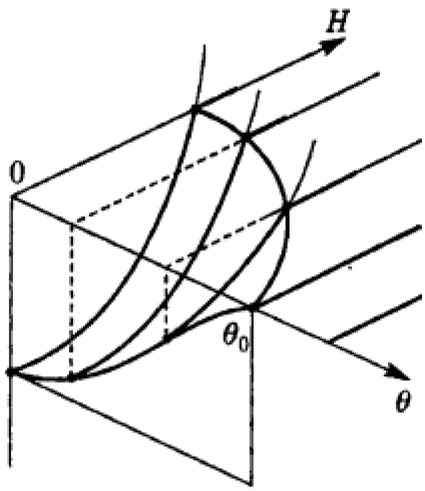
И так как это всё происходит на критической линии, подставляем $H_{\text{кр}}(\theta) = H_0\left[1 - \left(\frac{\theta}{\theta_0}\right)^2\right]$:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \theta}\right)_{H,\text{в } s-\text{фазе}} = \frac{H_0^2}{8\pi}\left(\frac{\partial\left(1 - \frac{\theta}{\theta_0}\right)^2}{\partial \theta}\right)_{H,\text{в } s-\text{фазе}} = \frac{H_0^2}{8\pi\theta_0}\left(\frac{\partial\left(1 - \frac{\theta}{\theta_0}\right)^2}{\partial \theta/\theta_0}\right)$$

$$= \frac{H_0^2}{8\pi\theta_0}\left(\frac{\partial(1-x)^2}{\partial x}\right) = \frac{2H_0^2(1-x)}{8\pi\theta_0} = \frac{H_0^2\left(1 - \frac{\theta}{\theta_0}\right)}{4\pi\theta_0}$$

$$Q_{\text{скрытая}} = \theta\left(\frac{\partial G}{\partial \theta}\right)_{H,\text{в } s-\text{фазе}} = \frac{H_0^2}{4\pi} * \frac{\left(1 - \frac{\theta}{\theta_0}\right)\theta}{\theta_0}$$

Комментарий: заметьте, что на каком-то этапе у нас резко вдруг объёмная плотность энергии w поменялась на объёмную плотность Гиббса G. Я скажу вам больше: эта G ещё вдобавок и непрерывна на границе:



в s-фазе она и будет $H^2/8\pi$, а чтобы была непрерывна на границе, нам придётся добавлять подгонометрическое слагаемое:

$$-\frac{H_{\text{кр}}^2(\theta)}{8\pi} + \frac{H^2}{8\pi}$$

И именно поэтому нам удобно работать именно с G, потому что она зависит только от интенсивных величин H и θ и будет непрерывна на границе. (Остальные потенциалы будут содержать M и S, которые меняются скачком, и также будут разрывны).
Всё это не нужно для решения задач, но нужно для анализа решения задачи, если будете их у кого-нибудь смотреть.