

12. Фазовые превращения

12.1 Фазовые превращения

В стеклянном стакане с водой находится включенный в сеть электрокипятильник. Мы измеряем температуру воды, рис. 12.1. Электрокипятильник поставляет в воду энтропию, температура воды начинает расти. Когда температура воды достигает $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, вода начинает кипеть и ее температура больше не растет, хотя электрокипятильник продолжает поставлять энтропию. Почему это происходит?

При кипячении жидкая вода превращается в газ, то есть в *водяной пар*, причем водяной пар имеет ту же температуру, что и жидкая вода во время кипения: $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Энтропия, которую мы теперь дополнительно поставляем, потребляется только для превращения воды в пар. Отсюда ясно, что водяной пар содержит больше энтропии, чем вода.

(Рис.12.1. После того как температура воды достигла $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, рост температуры прекращается, хотя электрокипятильник продолжает поставлять энтропию.)

После этого пар может быть разогрет до еще большей температуры. Для этого нужно пропустить пар через трубку и подогреть эту трубку снаружи, рис. 12.2.

(Рис. 12.2. Водяной пар, который сначала имел температуру $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, теперь снова нагревается.)

На рис. 12.3 дана зависимость температуры 1 кг воды от содержания энтропии в воде, но в более высоком диапазоне температур по сравнению с температурами, представленными на рис. 11.20 (е). Из этой кривой видно, что 1 кг водяного пара содержит примерно

на 6 000 Карно энтропии больше, чем 1 кг жидкой воды.

Содержание энтропии в 1 кг водяного пара на 6 000 Карно выше, чем в 1 кг жидкой воды.

(Рис. 12.3. Зависимость температуры от содержания энтропии для 1 кг воды при давлении $p = 1$ бар. (К; Карно; газообразная фаза; жидкая фаза; твердая фаза))

Из этой зависимости видно, что тоже самое происходит и при превращении воды из твердого состояния в жидкое. Содержание энтропии в жидкой воде примерно на 1 200 Карно больше, чем в твердом состоянии, то есть в виде льда. Для того чтобы 1 кг льда, находящегося при температуре $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, перевести в 1 кг воды, находящейся при той же температуре (то есть, чтобы расплавить 1 кг льда), необходимо передать льду 1 200 Карно энтропии, чтобы 1 кг воды превратить в 1 кг льда, необходимо отнять у воды 1 200 Карно энтропии.

Содержание энтропии в 1 кг жидкой воды на 1 200 Карно больше, чем в 1 кг льда.

Несколько слов о терминологии: говорят, что вещество может находиться в различных *фазах*. Например, вода имеет твердую, жидкую и газообразную фазы. Газообразную фазу называют также паром. Следовательно, под водяным паром понимается газообразная вода. О превращениях одной фазы состояния вещества в другую говорят так:

твердая \rightarrow жидкая: плавление;
жидкая \rightarrow твердая: отвердевание;
жидкая \rightarrow газообразная: газообразование;
газообразная \rightarrow жидкая: конденсация.

Не только вода, но и другие вещества могут находиться в различных фазовых

состояниях. Известно, что и металлы могут быть расплавлены. Кроме того, металлы могут находиться даже и в газообразном состоянии. Все вещества, которые в нормальном состоянии являются газами, могут быть сжижены и превращены в жидкое состояние и, кроме того, переведены в твердую фазу. В таблице 12.1 представлены температуры плавления и температуры кипения для некоторых веществ.

(Таблица 12.1. Температуры плавления и кипения некоторых веществ. (вещество; температура плавления; температура кипения; алюминий; медь; железо; вода; этанол; кислород; азот; водород))

Существуют не только «твердая», «жидкая» и «газообразная» фазы, но и множество других фазовых состояний. Некоторые вещества имеют обычно несколько твердых состояний (фаз), которые различаются по многим своим свойствам. Некоторые вещества имеют несколько жидких состояний со значительно различающимися свойствами.

Задания

1. На основе рис. 12.3 определи количество энтропии, содержащейся в 1 кг водяного пара при температуре 100°C и в 1 кг воды при температуре 100°C . На сколько энтропия водяного пара больше энтропии воды?

2. Сколько энтропии необходимо для того, чтобы превратить 10 л воды, находящейся при температуре 90°C , в пар, находящийся при температуре 100°C ?

3. Для плавления куска льда требуется 6000 Карно. Какова масса этого куска льда?

4. Четверть литра минеральной газированной воды охлаждается с помощью ледяных кубиков с 20°C до 0°C . Сколько льда расплавится в этом процессе? (Минеральная вода состоит в основном из обычной воды.)

5. С помощью пара кофеварки подогревается стакан молока (0,2 л) с 15°C до 60°C . Сколько грамм пара для этого процесса необходимо? (Молоко в основном состоит из воды.)

12.2 Кипение и испарение

При 100°C вода закипает, но переход воды в газообразное состояние происходит и при более низкой температуре. Однако этот процесс идет медленнее, чем при температуре 100°C . Процесс парообразования называется «испарением». Существует и еще одно название этого процесса: Переход жидкий \rightarrow газообразный называется «парообразованием». Если парообразование происходит при температуре кипения, то есть быстро, то говорят также о «кипении». Если этот процесс происходит при температуре, которая меньше температуры кипения, то есть медленно, то говорят, что вода испаряется.

Почему же процесс испарения происходит медленно, а процесс кипения происходит быстро? В чем различие этих двух процессов? Рассмотрим поверхность воды при различных температурах, рис. 12.4.

(Рис. 12.4. Когда вода кипит, водяной пар вытесняет весь воздух с поверхности воды. (много воздуха, мало водяного пара; отсутствие воздуха, наличие только водяного пара))

При 20°C непосредственно у поверхности воды находится воздух с незначительным количеством водяного пара. Для того чтобы процесс

парообразования мог начаться, необходимо, чтобы водяной пар уходил вверх, где воздух содержит меньше водяного пара. Процесс, при котором один газ «проникает» в другой газ, называется *диффузией*. Второй газ оказывает при этом сопротивление движению первого газа. В нашем случае это означает, что водяной пар только с трудом отходит от поверхности воды.

При более высокой температуре образуется больше водяного пара над поверхностью воды. Теперь диффузия возрастает, так как водяной пар быстрее уходит от поверхности воды. При этом жидкая вода быстрее переходит в водяной пар: испарение происходит быстрее.

Наконец, при температуре $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ над поверхностью воды находится только чистый водяной пар. Чтобы водяной пар уходил от поверхности воды, ему не требуется больше проникать через воздух. Теперь водяной пар не должен диффундировать, а может свободно вытекать также, как вода в водопроводе или как воздух, когда дует ветер. Теперь водяной пар может уходить настолько быстро, насколько он для своего образования может обеспечиваться жидкой водой, а жидкая вода обеспечивается подогревом настолько быстро, насколько быстро она для парообразования получает необходимую энтропию.

Теперь понятно одно интересное явление: Если давление окружающего воздуха меньше 1 бар (нормальное давление), то вода закипает при температуре, которая меньше $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Низкое давление воздуха приводит к более раннему образованию пара на поверхности жидкой воды, то есть воздух перестает оказывать сопротивление для проникновения водяного пара при более низкой температуре.

Это явление можно наблюдать, например, в горах: На высокой горе, где давление воздуха ниже, чем у поверхности земли, температура кипения воды также ниже $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. На высоте 5400 м над уровнем моря давление воздуха составляет примерно 0,5 бар. На этой высоте температура кипения воды составляет $83\text{ }^{\circ}\text{C}$.

12.3 Фазовые превращения в природе и технике

В процессе фазового превращения вещество при постоянной температуре получает энтропию или отдает ее в зависимости от направления, в котором реализуется фазовое превращение. Такие процессы используются во многих технических применениях и они объясняют некоторые интересные природные явления.

Охлаждение при испарении

При выходе из плавательного бассейна особенно, когда дует ветер, человек чувствует холод. Вода с его кожи испаряется. Для испарения воды необходима энтропия, которая отбирается от человеческого тела. При этом испарение происходит особенно быстро, если готовая испариться вода уносится ветром.

Горячий пар опаснее горячей воды

Плохо, если палец попадет в воду, находящуюся при температуре $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Значительно хуже, если палец соприкоснется с паром, находящимся при такой температуре. В обоих случаях энтропия будет передаваться в палец, что может привести к ожогу. Однако, в случае пара эта опасность значительно выше, так как пар конденсируется на пальце и отдает при этом в палец дополнительное количество энтропии.

Охлаждающие смеси

Соленая вода имеет более низкую температуру плавления, чем обычная чистая вода. Положим в стакан кусочки льда (или снег). Измерим температуру в стакане и получим, как и ожидалось 0°C . Добавим теперь какое-то количество пищевой соли и перемешаем. Температура при этом понизится до отметки ниже, чем -10°C .

Из-за добавления пищевой соли температура плавления понизилась. Часть льда плавится. Понятно, что для этого процесса необходима энтропия. Так как мы никакой дополнительной энтропии извне не доставляем, смесь, состоящая из льда и воды охлаждается. При этом льда плавится больше и температура понижается дальше до тех пор, пока температура не достигнет величины нового значения температуры плавления. После этого процесс придет в равновесие и температура больше не будет изменяться.

Устройства хранения энтропии

Энтропию можно хранить посредством нагревания какого-либо предмета. При отборе энтропии обратно этот предмет снова охладится. Такой способ используется в так называемой печи ночного хранения тепла, рис. 12.5. Такая печь в основном состоит из керамических элементов. В течение ночи, то есть когда энергия дешевле, керамические элементы загружаются энтропией. Они нагреваются до температуры свыше 600°C . Днем энтропия отбирается обратно посредством обдувания керамических элементов с помощью воздуха.

(Рис. 12.5. Печь ночного хранения. (тепловая изоляция; каналы для воздушных потоков; тепловые железные стержни; керамические плитки; вентилятор))

Было бы очень хорошо, если энтропию, имеющуюся в нашем распоряжении летом, можно было запастись, а зимой накопленную энтропию использовать для обогрева. Описанная выше методика хранения энтропии с помощью печей ночного хранения тепла не годится, так как в керамических плитках можно запастись не очень много энтропии.

Перспективная методика использует фазовые превращения. Выбирается определенное вещество для фазового превращения твердое \rightarrow жидкое с подходящей температурой. Было бы желательно примерно 50°C . (Это не должно быть фазовым превращением жидкость \rightarrow газ, так как газ занимает слишком много места.) Затем, летом плавят большое количество выбранного вещества с помощью солнечной энтропии (и солнечной энергии). Зимой отбирают накопленную энтропию обратно и подогревают с ее помощью, например, дом.

Если цены на энергию в будущем сильно возрастут, этот способ использования солнечной энергии мог бы стать конкурентно способным.

Охлаждение напитков с помощью льда

Для того чтобы охладить кока-колу, ее можно поставить в холодильник. Тепловой насос холодильника выкачивает энтропию из кока-колы наружу. Однако, часто желательно охладить кока-колу в то время, когда она стоит на столе или, чтобы она на столе оставалась холодной. Для этого в кока-колу бросают несколько кубиков льда. Возникает простой вопрос. Почему бы не налить просто немного холодной воды в стакан с кока-колой? Результат этого действия был бы намного хуже, так как лед в стакане с кока-колой плавится, а вода нет. Для плавления, как известно, требуется

энтропия, которая в данном случае отнимается у кока-колы. Плавление льда длится так долго, пока кока-кола не достигнет температуры $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ (предполагается, что льда для этого достаточно).

Жидкий азот

Если необходимо получить очень низкую температуру при отсутствии соответствующей холодильной установки, то можно использовать жидкий азот, который стоит довольно дешево.

Температура кипения азота равна 77 K ($-196\text{ }^{\circ}\text{C}$). Однако, как может существовать жидкий азот при температуре окружающей среды, которая намного выше этого значения? Для этого азот помещают в сосуд, который имеет хорошую тепловую изоляцию. Из-за небольшого количества энтропии, которая проникает сквозь изоляцию, происходит постоянное очень медленное кипение азота. Температура остающегося жидким азота будет всегда находиться на уровне 77 K , так же, как и кипящая вода остается при температуре $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Таким образом можно достаточно долго сохранять азот в жидком состоянии.

Перенос энтропии с помощью фазовых превращений

Раньше мы видели, что перенос энтропии посредством конвекции значительно более действенен, чем ее передача по тепловым магистралям. Существует только один способ переноса энтропии, который лучше, чем обычная конвекция, рис.12.6. Вещество, которое находится в трубе слева, будет от источника энтропии испаряться. При этом вещество принимает большое количество энтропии. Затем, вещество течет по

верхней части магистрали направо. В правой части трубы, то есть в змеевике, происходит конденсация вещества, при этом получившее энтропию вещество отдает ее обратно. По этому принципу раньше функционировало центральное отопление, которое называлось паровым отоплением. Это отопление имело некоторые недостатки: оно было сложным для управления и из-за конденсации пара в батареях возникали неприятные шумы.

(Рис.12.6. Слева вещество испаряется. При этом вещество принимает значительное количество энтропии. Справа вещество при конденсации вновь отдает эту энтропию. (энтропия; газообразное вещество; энтропия; жидкое вещество; насос))

В настоящее время этот способ применяется прежде всего в тепловых насосах, например в холодильнике. В змеевике трубы, который находится внутри холодильника, испаряется охлаждающая жидкость. При этом она потребляет энтропию. В змеевике трубы, который находится вне холодильника, охлаждающая жидкость конденсируется и отдает при этом энтропию. Для того чтобы эта жидкость конденсировалась в теплом месте и испарялась в холодном, необходимо, чтобы давление в теплом месте было выше давления в холодном, что обеспечивается компрессором.)

В природе также используется этот способ переноса энтропии. В атмосфере постоянно протекают процессы испарения и конденсации. Если вода в одном месте испаряется, она становится холоднее. Водяной пар с потоками воздуха переносится в другое место, где водяной пар конденсируется. Там тогда становится теплее.