

WYZNACZANIE WIELKOŚCI KAPPA $\kappa = \frac{c_p}{c_v}$

1. Podstawy fizyczne

Gazem doskonałym nazywamy wyidealizowaną substancję składającą się z bardzo dużej liczby nieoddziałujących ze sobą cząsteczek - punktów materialnych w objętości ograniczonej doskonale sztywnymi ściankami. Cząsteczki te znajdują się w ciągłym ruchu bezładnym zderzając się nieustannie ze sobą. Wszystkie kierunki tego ruchu są całkowicie równouprawnione.

Z kursu szkoły średniej znamy równanie zwane **równaniem Clapeyrona** wiążące makroskopowe wielkości fizyczne (parametry stanu) charakteryzujące stan gazu: ciśnienie p , objętość V i temperaturę w skali bezwzględnej T :

$$pV = nRT,$$

(1)

gdzie n jest liczbą moli rozważanego gazu doskonałego, a $R = 8,31 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ tzw. stałą gazową.

W obszarze ciśnień i temperatur odległych od ciśnienia i temperatury krytycznej (wyjaśnienie patrz instrukcja do ćw. 8) również gazy rzeczywiste z dostatecznie dużą dokładnością spełniają równanie (1).

Fundamentalną zależnością w dziedzinie nauki o cieple jest **pierwsza zasada termodynamiki**:

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta L,$$

(2)

która mówi, że zmiana energii wewnętrznej ΔU rozważanego układu termodynamicznego może nastąpić wskutek wymiany ciepła ΔQ z otoczeniem lub wskutek wykonania pracy ΔL przez układ lub nad układem. Dla gazu doskonałego energia wewnętrzna jest sumą energii kinetycznych wszystkich cząsteczek gazu. Można wykazać, że w mieszaninie gazów na każdą cząsteczkę, niezależnie od jej rodzaju przypada przeciętnie ta sama energia kinetyczna ruchu postępowego. Wprowadza się pojęcie liczby **stopni swobody** cząsteczki: jest to liczba niezależnych parametrów potrzebnych do jednoznacznego określenia położenia cząsteczki w przestrzeni. Jeśli gaz jest jednoatomowy, położenie każdej z cząsteczek można określić przez podanie trzech współrzędnych przestrzennych x , y i z jej środka masy - oznacza to, że cząsteczka jednoatomowa posiada trzy stopnie swobody. Dla cząsteczki dwuatomowej należy podać dodatkowo wartości dwóch kątów opisujących jej orientację w przestrzeni; razem pięć parametrów, pięć stopni swobody. Pierwszym trzem stopniom swobody odpowiada możliwość przemieszczania się cząsteczki w trzech kierunkach przestrzeni, dwóm pozostałym możliwość dokonywania obrotów dokoła dwóch osi wzajemnie prostopadłych i prostopadłych do odcinka łączącego atomy.

Jeśli gaz jest jednoatomowy, to ze względu na równouprawnienie wszystkich kierunków bezładnego ruchu cząsteczek można napisać:

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2},$$

(3)

gdzie $\overline{v_x^2}$, $\overline{v_y^2}$, $\overline{v_z^2}$ są to wartości średnie kwadratów składowych prędkości wzdłuż osi x , y i z .

Pierwiastek z sumy tych wartości nosi nazwę prędkości średniej kwadratowej v_{kw} . Zatem:

$$v_{kw}^2 = \bar{v}_x^2 + \bar{v}_y^2 + \bar{v}_z^2 = 3\bar{v}_x^2 \quad (4)$$

Teoria kinetyczno-molekularna ustala związek między wielkościami mikroskopowymi a makroskopowymi gazu. I tak średnia energia kinetyczna cząsteczek gazu związana jest z jego temperaturą zależnością:

$$E_K = \frac{mv_{kw}^2}{2} = \frac{3}{2}kT, \quad (5)$$

gdzie k jest stałą fizyczną zwaną stałą Boltzmanna ($k=R/N_A = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$, N_A jest liczbą cząsteczek gazu w 1 molu zwaną liczbą Avogadro równą $6 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$). Stąd wynika, że:

$$\frac{3m\bar{v}_x^2}{2} = \frac{3m\bar{v}_y^2}{2} = \frac{3m\bar{v}_z^2}{2} = \frac{3}{2}kT, \quad (6)$$

$$\frac{m\bar{v}_x^2}{2} = \frac{m\bar{v}_y^2}{2} = \frac{m\bar{v}_z^2}{2} = \frac{1}{2}kT. \quad (7)$$

Widzimy zatem, że na każdy stopień swobody cząsteczki gazu jednoatomowego przypada średnio ta sama energia kinetyczna równa $\frac{1}{2}kT$. Podobnie jest, jeśli cząsteczka posiada większą liczbę stopni swobody. Ogólnie więc sformułować można tzw. **zasadę ekwipartycji energii** (czyli równego podziału energii): w stanie równowagi termodynamicznej na każdy stopień swobody cząsteczki przypada średnio taka sama energia kinetyczna równa $\frac{1}{2}kT$, niezależnie od tego ile stopni swobody mają cząsteczki danego gazu. Dla gazu, którego cząsteczki posiadają n stopni swobody, mamy zatem:

$$E_{kś} = \frac{nkT}{2}. \quad (8)$$

Z równania (2) wynika, że jeśli gaz podlega przemianie **izochorycznej** ($\Delta V = 0$) dostarczone ciepło w całości zostaje zużyte na jego wzrost energii wewnętrznej, czyli wzrost temperatury. Jeśli zaś przemiana zachodzi w ten sposób, że $\Delta Q = 0$ (układ nie wymienia ciepła z otoczeniem), to $\Delta U = \Delta L$. Wtedy gdy gaz wykonuje pracę jego energia wewnętrzna maleje, natomiast jeśli praca jest wykonywana nad gazem uzyskuje się przyrost energii wewnętrznej gazu i wzrost jego temperatury. Opisywana tu przemiana nosi nazwę przemiany **adiabaticznej**. Między wielkościami p , V i T zachodzą zależności (należy pamiętać, że zmieniają się te wszystkie trzy wielkości):

$$pV^\kappa = \text{const.}, \text{ (w innych zmiennych } TV^{\kappa-1} = \text{const. lub } T^\kappa V^{1-\kappa} = \text{const.}) \quad (9)$$

Wykładnik potęgowy $\kappa = \frac{c_p}{c_v}$ (kappa) jest wielkością fizyczną zależną od budowy cząsteczkowej rozważanego gazu. c_p jest ciepłem właściwym gazu mierzonym przy stałym ciśnieniu, c_v ciepłem właściwym gazu przy stałej objętości (ciepło właściwe jest to ilość ciepła jaką należy dostarczyć jednostce masy substancji, aby jej temperatura wzrosła o 1 K).

W praktyce z przemianą adiabaticzną mamy do czynienia wtedy, gdy zjawisko zachodzi na tyle szybko, że ciepło nie zdąży być odprowadzone na zewnątrz układu (lub do niego

doprowadzone). Z taką sytuacją mamy do czynienia na przykład w silnikach spalinowych (dlatego też sprawność silników spalinowych zależy między innymi od wartości κ).

Z pierwszej zasady termodynamiki wynika, że ciepło właściwe mierzone przy stałym ciśnieniu jest większe od ciepła właściwego mierzonego przy stałej objętości. Różnica ta wynika stąd, że jeśli dana masa gazu zajmuje niezmienną objętość, cała ilość dostarczonego ciepła powiększa jej energię wewnętrzną, jeśli natomiast gaz znajduje się pod stałym ciśnieniem, część ciepła zostaje zużyta na wykonanie pracy $\Delta L = p\Delta V$ związanej ze zmianą objętości gazu. Można wykazać, że dla jednego mola gazu doskonałego:

$$\begin{aligned} \mu c_p - \mu c_v &= R \\ \text{lub} \\ C_p - C_v &= R, \end{aligned} \tag{10}$$

gdzie C_p i C_v są odpowiednio ciepłami molowymi przy stałym ciśnieniu i objętości. Dla jednego mola gazu doskonałego o trzech stopniach swobody

$$C_v = \frac{\Delta Q}{\Delta T} = \frac{\Delta U}{\Delta T} = \frac{\Delta E_k}{\Delta T} = \frac{3}{2}R. \tag{11}$$

Dla gazu dwuatomowego $C_v = \frac{5}{2}R$. Na podstawie równań (10) i (11) można obliczyć wartość C_p

dla gazów jednoatomowych i dwuatomowych; wynoszą one odpowiednio $\frac{5}{2}R$ i $\frac{7}{2}R$.

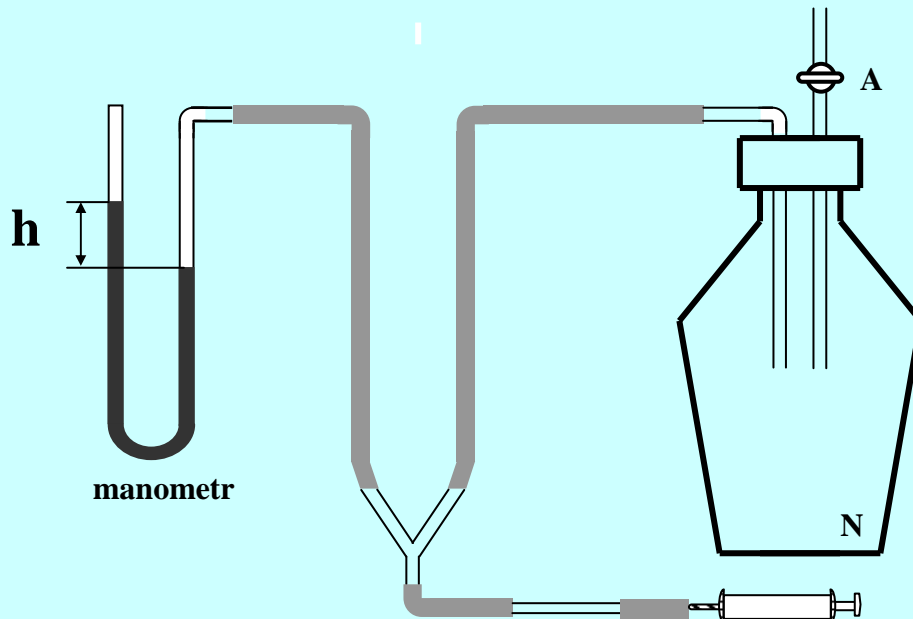
W ćwiczeniu będziemy wyznaczać wielkość $\kappa = \frac{c_p}{c_v}$ dla powietrza. Ponieważ w skład jego wchodzi głównie gazy dwuatomowe azot i tlen, to zgodnie z przytoczonymi rozważaniami można oczekiwać, że $C_v = \frac{5}{2}R$, a $C_p = \frac{7}{2}R$, czyli $\kappa = \frac{7}{5} = 1.4$.

2. Opis ćwiczenia

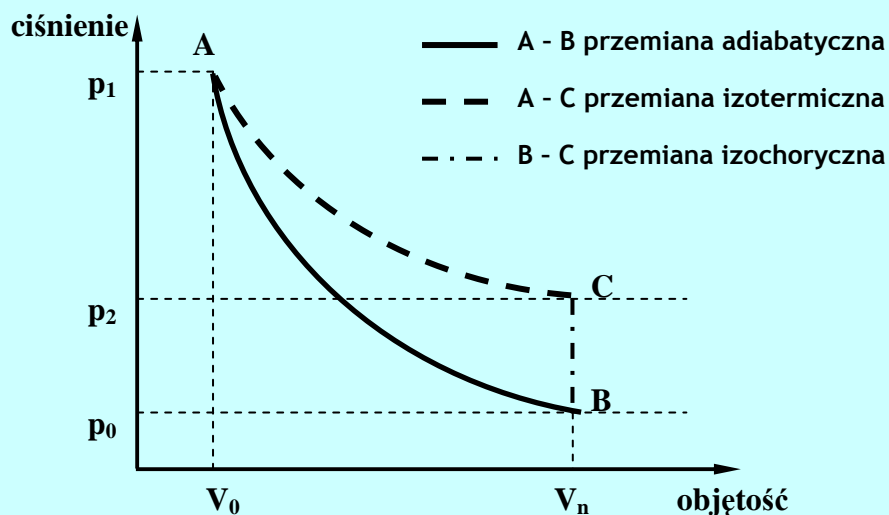
Układ pomiarowy składa się ze szklanego balonu zaopatrzonego w kran, połączonego z pompką i otwartym manometrem cieczowym. Pomiar polega na wytworzeniu w balonie za pomocą pompki ciśnienia początkowego, wyższego od atmosferycznego, zanotowaniu ciśnienia, następnie szybkim wypuszczeniu powietrza do atmosfery. Po zamknięciu kranu ciśnienie w balonie wzrasta do pewnej określonej wartości. Pomiar sprowadza się do zmierzenia wartości obu ciśnień.

Aby z uzyskanych wyników pomiarów obliczyć wartość κ , rozważmy najważniejsze przemiany jakim podlega w tym doświadczeniu gaz. Przy otwarciu kranu (A) następuje adiabatyczne rozprężenie do ciśnienia atmosferycznego p_0 masy gazu zawartej w naczyniu o objętości V_n z jednoczesnym obniżeniem jego temperatury. Rozważmy tę część gazu, która po rozprężeniu pozostała w naczyniu (przed otwarciem kranu zajmowała ona mniejszą objętość V' - punkt A na rys.2).

Na wykresie przemianę adiabatyczną tej ilości gazu obrazuje krzywa AB ($pV^\kappa = \text{const}$). Po zamknięciu kranu, gaz w stałej objętości ogrzewa się do temperatury otoczenia T (odcinek BC). Ponieważ w punktach A i C gaz ma tę samą temperaturę, więc stan określony przez punkt C mógłby zostać osiągnięty przez gaz również w procesie przemiany izotermicznej $pV = \text{const}$.



Rys.1 Schemat układu pomiarowego.



Rys.2. Zależność ciśnienia gazu od jego objętości uzyskiwana w przemianach termodynamicznych, jakie zachodzą w omawianym doświadczeniu.

Jeśli zmiany ciśnienia i objętości są w obu przemianach niewielkie w porównaniu z początkowym ciśnieniem i objętością (p_0 i V_0), to łatwo można wykazać, że:

$$\kappa = \frac{\Delta p_{ad}}{\Delta p_{iz}},$$

(12)

gdzie $\Delta p_{ad} = p_1 - p_0$, $\Delta p_{iz} = p_1 - p_2$.

Dla dociekliwych i znających podstawy rachunku różniczkowego: Wyprowadzenie wzoru (12) uzyskuje się przez zlogarytmowanie, a następnie zróżniczkowanie równań przemiany adiabatycznej i izotermicznej:

$$\begin{aligned} \ln p + \kappa \ln V &= \text{const}; & \ln p + \ln V &= \text{const}; \\ \frac{dp}{p} + \kappa \frac{dV}{V} &= 0; & \frac{dp}{p} + \frac{dV}{V} &= 0 \end{aligned}$$

Następnie należy przejść do przyrostów skończonych:

$$\frac{\Delta p_{ad}}{p} = -\kappa \frac{\Delta V_{ad}}{V} \qquad \frac{\Delta p_{iz}}{p} = -\frac{\Delta V_{iz}}{V}.$$

Z rysunku 2 widać, że $\Delta V_{iz} = \Delta V_{ad}$. Po podzieleniu powyższych równań stronami otrzymujemy zależność (12).

Jeśli ciśnienie zmierzmy za pomocą manometru cieczowego, to zachodzi następujący związek między ciśnieniem w układzie p, a różnicą poziomów cieczy h w ramionach manometru (p_0 jest ciśnieniem atmosferycznym, a ρ gęstością cieczy w manometrze):

$$p - p_0 = \rho gh, \tag{13}$$

Tak więc $\Delta p_{ad} = p_1 - p_0 = \rho gh_1$, a $\Delta p_{iz} = p_1 - p_2 = \rho gh_1 + p_0 - \rho gh_2 - p_0 = \rho g(h_1 - h_2)$. Podstawiając te wartości do równania (12) otrzymujemy:

$$\kappa = \frac{h_1}{h_1 - h_2}. \tag{14}$$

3. Wykonanie ćwiczenia

W celu pomiaru wielkości κ wykonujemy następujące czynności:

1. Za pomocą pompki uzyskać niewielkie nadciśnienie powietrza w naczyniu (h_1).
2. Na krótko otworzyć kran (A), doprowadzając do wyrównania ciśnienia w balonie z ciśnieniem zewnętrznym.
3. Po zamknięciu kranu odczekać kilka minut do ustalenia się nowego ciśnienia w naczyniu (h_2).

W celu dokładniejszego obliczenia wartości κ dokonujemy 10 - 15 pomiarów dla różnych wartości ciśnień h_1 .

4. Opracowanie wyników

1. Wykonać wykres zależności $h_1 = f(h_1 - h_2)$, metodą najmniejszych kwadratów (w Originie) wyznaczyć współczynnik kierunkowy prostej i jego niepewność standardową. Czy test χ^2 pozwala potwierdzić liniową zależność wykreślonych zmiennych?
2. Obliczyć niepewność złożoną $u_c(\kappa)$ dla dowolnego punktu pomiarowego.
3. Obliczyć niepewność całkowitą składając obliczone niepewności typu A i typu B.
4. Porównać otrzymaną wartość κ z teoretyczną zawartą w instrukcji.
5. Podać przyczyny, dla których wartość κ otrzymana w wyniku pomiarów jest większa, (czy też mniejsza) od wartości teoretycznej, podanej w instrukcji dla gazu dwuatomowego.

5. Pytania kontrolne

1. Jak średnia energia cząsteczek gazu idealnego zależy od temperatury?
2. Omówić zasadę ekwipartycji energii.
3. Dlaczego ciepło właściwe przy stałym ciśnieniu różni się od ciepła właściwego przy stałej objętości?
4. Opisać metodę wykorzystywaną w ćwiczeniu do wyznaczenia wartości kappa.

WYZNACZANIE CIEPŁA PAROWANIA WODY NA PODSTAWIE ZALEŻNOŚCI TEMPERATURY WRZENIA OD CIŚNIENIA

1. Podstawy fizyczne

Parowaniem nazywamy przejście materii ze stanu ciekłego w stan gazowy. Z mikroskopowego punktu widzenia polega ono na odrywaniu się od powierzchni cieczy cząsteczek, które posiadają dostatecznie dużą energię kinetyczną umożliwiającą im wydostanie się poza obszar działania sił międzycząsteczkowych. Zjawisko to zachodzi w każdej temperaturze. **Wrzenie** jest procesem bardzo intensywnego parowania w całej objętości cieczy, przejawiającego się w wydobywaniu się z wnętrza cieczy pęcherzyków pary nasyconej.

Parą nasyconą nazywamy parę, która znajduje się w stanie równowagi termodynamicznej z macierzystą cieczą. Oznacza to, że w jednostce czasu wyparowuje średnio tyle cząsteczek cieczy, ile cząsteczek pary ulega skropleniu. Parametry stanu określonej masy pary nasyconej - m wiąże ze sobą z dobrym przybliżeniem **równanie Clapeyrona**:

$$pV = \frac{m}{\mu} RT, \quad (1)$$

z którego możemy wyznaczyć dowolną z występujących w nim wielkości (p - jest ciśnieniem pary nasyconej, V - jej objętością, T - temperaturą, zaś μ - jej masą cząsteczkową, iloraz $m/\mu=n$ jest liczbą moli opisywanej substancji, R - stałą gazową). Jednakże zmiana parametru p , V , lub T prowadzi do zmiany masy pary nasyconej i nowe wartości parametrów p_2 , V_2 , T_2 **nie są związane** z poprzednimi p_1 , V_1 , T_1 zależnością wynikającą z równania Clapeyrona, czyli $\frac{p_1 V_1}{T_1} \neq \frac{p_2 V_2}{T_2}$.

Od momentu rozpoczęcia wrzenia do chwili wyparowania ostatniej kropli (przy ustalonym ciśnieniu) temperatura cieczy pozostaje stała - ciepło dostarczone zostaje zużyte na zmianę stanu skupienia. Wrzenie zajść może wtedy, gdy ciśnienie pary nasyconej p_n w pęcherzyku zrównoważy wywierane na pęcherzyk ciśnienie:

$$p_n \geq p + \rho gh + \frac{2\sigma}{r}, \quad (2)$$

gdzie: p - jest ciśnieniem zewnętrznym działającym na powierzchnię cieczy, ρgh - ciśnieniem hydrostatycznym słupa cieczy znajdującego się nad pęcherzykiem, $\frac{2\sigma}{r}$ - dodatkowym ciśnieniem spowodowanym siłami napięcia powierzchniowego (σ - jest tu tzw. współczynnikiem napięcia powierzchniowego - wielkością zależną od rodzaju cieczy), r - promieniem pęcherzyka. Wynika stąd, że wzrost ciśnienia zewnętrznego prowadzić musi do wzrostu temperatury wrzenia. Temperatura cieczy musi wzrosnąć na tyle, by ciśnienie jej pary nasyconej pokonało zwiększone ciśnienie zewnętrzne.

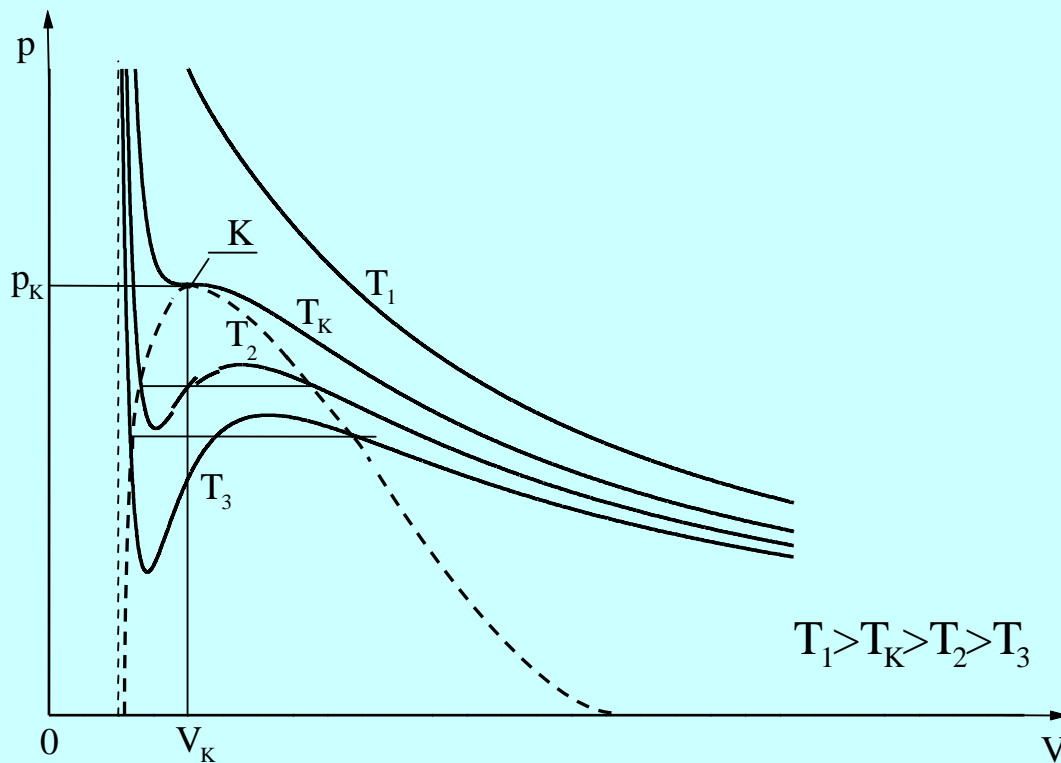
Jak wiadomo, w odróżnieniu od gazu doskonałego podlegającego równaniu Clapeyrona, zachowanie się **gazu rzeczywistego** opisuje **równanie van der Waalsa**:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = nRT \quad (3)$$

uwzględniające oddziaływanie między cząsteczkami gazu i skończone rozmiary samych cząstek (a i b - są stałymi wyznaczonymi doświadczalnie). Równanie to można przepisać w postaci:

$$V^3 - \left(b + \frac{nRT}{p}\right)V^2 + \frac{a}{p}V - \frac{ab}{p} = 0.$$

Dla ustalonych wartości T i p jest to równanie trzeciego stopnia względem V . Posiada zatem jeden lub trzy pierwiastki rzeczywiste, czyli dla danej wartości ciśnienia (w określonej temperaturze) gaz może zajmować jedną, lub trzy objętości. Teoretyczne wykresy tego równania dla różnych temperatur przedstawia rysunek 1.

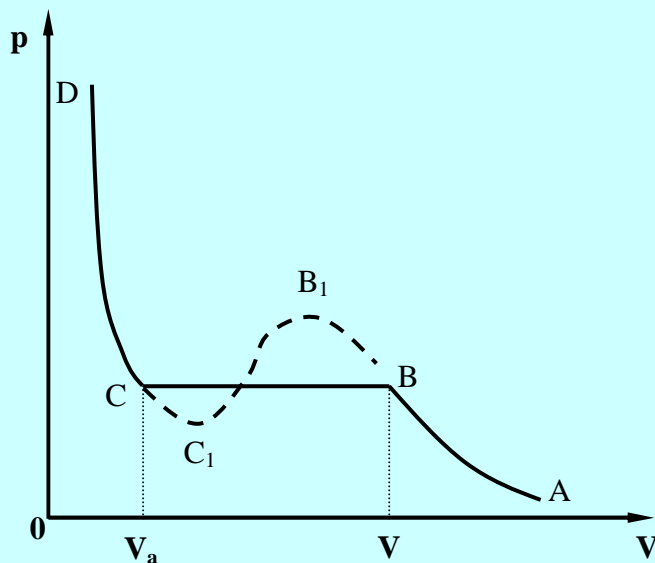


Rys.1 Izotermy gazu van der Waalsa dla różnych temperatur. K - punkt krytyczny, T_K - temperatura krytyczna, V_K - objętość krytyczna, p_K - ciśnienie krytyczne.

Z rysunku tego widać, że izotermy wykreślone dla różnych temperatur w sposób istotny różnią się od siebie. Krzywe uzyskane w temperaturach niższych od T_K przecinają prostą $p=\text{const}$. (czyli izobarę) w trzech punktach. Dla temperatur wyższych od T_K uzyskujemy tylko jeden punkt przecięcia izotermy z izobarą. Im temperatura jest wyższa, tym izoterma jest bardziej zbliżona do izotermy gazu doskonałego. Izotermę oddzielającą wszystkie izotermy monotoniczne od „zafalowanych” nazywamy izotermą krytyczną, zaś odpowiadającą jej temperaturę T_K temperaturą krytyczną. Krzywa kropkowana na rys.1 oddziela obszar pod krzywą, w którym substancja może istnieć w dwóch fazach, od obszaru stanów jednorodnych. Punkt K na wykresie - zwany krytycznym, określa tzw. stan krytyczny substancji, ściśle określony przez odpowiadające mu ciśnienie - p_K , temperaturę - T_K i objętość - V_K . W punkcie tym zanika różnica między cieczą, gazem i parą nasyconą. **Substancję istniejącą powyżej temperatury krytycznej, umownie nazywamy gazem.**

Krzywe doświadczalne wyglądają nieco inaczej. W temperaturach wysokich ($T > T_K$) zbliżone są do krzywych teoretycznych. W temperaturach niższych od T_K pojawia się na nich odcinek poziomy, oznaczający, że ciśnienie pozostaje stałe mimo zmiany objętości. Jakim procesom fizycznym odpowiadają różne części tych izoterm?

Podczas izotermicznego sprężania na odcinku AB (rys.2) gaz (para nienasycona) zachowuje się podobnie do gazu doskonałego - zmniejszanie objętości wywołuje wzrost ciśnienia. Dalsze sprężanie prowadzi do pojawienia się w naczyniu pary nasyconej oraz cieczy - następuje zjawisko skraplania. Ciśnienie w tym procesie pozostaje stałe. Skraplanie zachodzi na całym odcinku BC i w punkcie C mamy już do czynienia tylko z cieczą. Odcinek BC odpowiada równowadze między cieczą i jej parą nasyconą. Dalsze ściskanie powoduje gwałtowny wzrost ciśnienia w cieczy przy niewielkich zmianach jej objętości (mała ściśliwość cieczy).



Rys. 2 Izoterma gazu rzeczywistego (linią ciągłą oznaczono izotermę doświadczalną, natomiast linią przerywaną izotermę teoretyczną).

Odcinki AB i CD izotermy teoretycznej odpowiadają stanom, które zawsze mogą być urzeczywistnione doświadczalnie. Odcinek BB_1 tej izotermy odpowiada stanowi materii, który nazywamy **parą przesyconą** (para o ciśnieniu wyższym od ciśnienia pary nasyconej w danej temperaturze). Może się on pojawić jedynie wtedy, gdy w objętości zajmowanej przez parę nie istnieją tzw. centra kondensacji (jony, pyłki itp.), istnienie których powoduje natychmiastowe skraplanie się na nich pary nasyconej, co odpowiada odcinkowi poziomemu BC.

Podobnie, w warunkach utrudniających proces wrzenia (brak na ściankach naczynia i wewnątrz cieczy pęcherzyków gazu, do których mogłoby następować parowanie „wewnętrzne”) można uzyskać ciecz pod ciśnieniem niższym od ciśnienia pary nasyconej w danej temperaturze (odcinek CC_1). Stany substancji odpowiadające odcinkowi C_1B_1 nie mogą być w sposób trwały zrealizowane w przyrodzie.

Zgodnie z tym, co zostało powiedziane na wstępie, wyparowanie cząsteczki cieczy wiąże się z wykonaniem pracy przeciwko siłom spójności. Odparowanie określonej masy cieczy wymaga dostarczenia jej pewnej energii, którą najczęściej przekazujemy w postaci ciepła. Ilość ciepła potrzebną do odparowania jednostki masy cieczy bez zmiany temperatury, nazywamy **ciepłem parowania** L_p i mierzymy w J/kg, natomiast ilość ciepła potrzebną do odparowania 1 mola nazywamy **molowym ciepłem parowania** (mierzonym w J/mol).

Ciepło parowania jest funkcją temperatury. Dla wody, ze wzrostem temperatury od 20 °C do 100 °C, maleje ono o około 10%. Ponieważ jest to zmiana mieszcząca się w granicach błędu stosowanej metody pomiarowej, zakładając będziemy stałość ciepła parowania w tym przedziale temperatury. Ciepło parowania możemy dość łatwo wyznaczyć doświadczalnie. W tym celu będziemy musieli skorzystać ze **wzoru Clausiusa - Clapeyrona**. Wzór ten wyprowadzimy rozważając elementarny **cykl Carnota**.

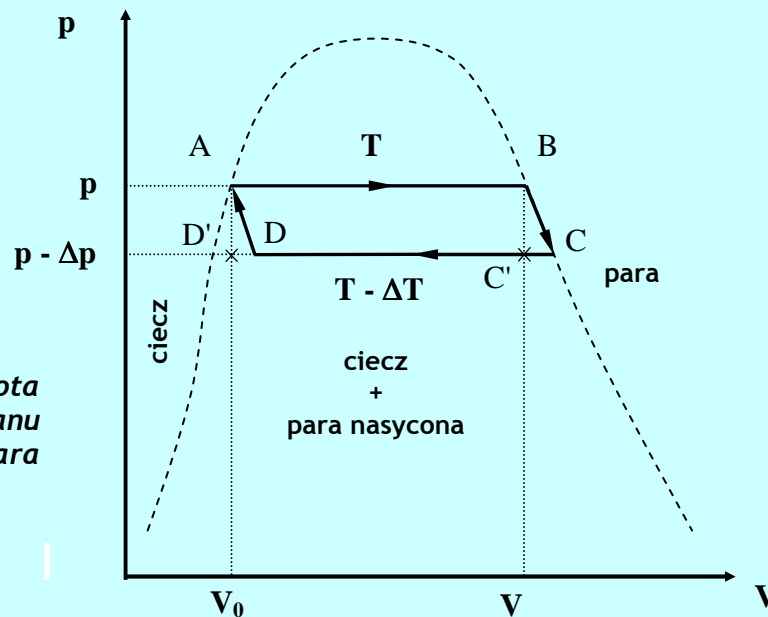
Cyklem (procesem kołowym) nazywamy proces, w którym w wyniku szeregu przemian układ powraca do swojego stanu początkowego. **Cykl Carnota składa się z dwóch izoterm** (odcinki AB i CD na rys.3), oraz **dwóch adiabat** (odcinki AD i BC).

Załóżmy, że pewna masa cieczy znajdująca się w temperaturze T i pod ciśnieniem p , będącym ciśnieniem jej pary nasyconej zajmuje objętość V_0 (punkt A na rys.3). Dostarczając cieczy ciepło przeprowadzamy ją w parę o tym samym ciśnieniu p i temperaturze T , oraz znacznie większej objętości - V (punkt B). Zwróćmy uwagę, że w tym przypadku przemiana izotermiczna jest również przemianą izobaryczną, ponieważ ciśnienie pary nasyconej nie zależy od objętości, a tylko od temperatury. Ciepło Q dostarczone w trakcie tej przemiany możemy wyrazić w postaci $Q = nL$, gdzie L - jest molowym ciepłem parowania, a n - ilością moli odparowanej cieczy. Następnie na odcinku BC parę rozprężamy adiabatycznie, a jej ciśnienie i temperatura w punkcie C zmniejszą się odpowiednio o Δp i ΔT . Potem znowu parę sprężamy izotermicznie do punktu D i adiabatycznie do punktu A. **Sprawność cyklu - η** definiujemy jako stosunek uzyskanej pracy ΔW do dostarczonego ciepła Q :

$$\eta = \frac{\Delta W}{Q},$$

(4a)

Rys.3
Elementarny cykl Carnota dla zmiany stanu skupienia ciecz - para nasycona.



przy czym dla cyklu Carnota zachodzi równość:

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{\Delta W}{Q}.$$

(4b)

Praca uzyskana w cyklu Carnota przedstawionym na rys.3 będzie równa polu figury ABCD. Pole to możemy przybliżyć polem prostokąta ABC'D'. Wtedy po uwzględnieniu zależności $Q = nL$, dostajemy:

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{\Delta p(V - V_0)}{nL}.$$

(5)

Przechodząc do granicy $\Delta T \rightarrow dT$ i $\Delta p \rightarrow dp$, po przekształceniu otrzymujemy:

$$nL = T(V - V_0) \frac{dp}{dT}.$$

(6)

Wzór ten nosi nazwę wzoru **Clausiusa - Clapeyrona** i stosuje się do wszystkich zmian stanu. W naszym przypadku $V \gg V_0$ (objętość ustalonej masy cieczy jest znacznie mniejsza od objętości tej samej masy pary danej substancji). W związku z tym przy obliczeniach możemy zaniedbać V_0 w porównaniu z V :

$$nL = T \cdot V \frac{dp}{dT}.$$

(7)

Zależność (7) potwierdza daną wcześniej informację, że temperatura wrzenia rośnie ze wzrostem ciśnienia, gdyż jeśli przyjmiemy, że T i $T - \Delta T$ są temperaturami przemiany pod danym ciśnieniem (w naszym przypadku są to temperatury wrzenia) wielkość zaś nL jest zawsze dodatnia, to wartość $\frac{dp}{dT} > 0$, a co za tym idzie i $\frac{dT}{dp} > 0$, czyli funkcja $T(p)$ jest funkcją rosnącą. Zakładając, że dla pary nasyconej można z dobrym przybliżeniem stosować równanie Clapeyrona: $pV = nRT$, eliminujemy V z równania (7):

$$\frac{dp}{p} = \frac{LdT}{RT^2} \quad (8)$$

Całkowanie tego równania w granicach $p_0 - p$ i $T_0 - T$ (p_0 - jest tu ciśnieniem normalnym, $p_0 = 1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, T_0 - temperaturą wrzenia pod tym ciśnieniem ($T_0 = 100^\circ\text{C} = 373 \text{ K}$)) prowadzi do wyniku:

$$\ln p - \ln p_0 = \frac{L}{R} \left(-\frac{1}{T} + \frac{1}{T_0} \right) \quad (9a)$$

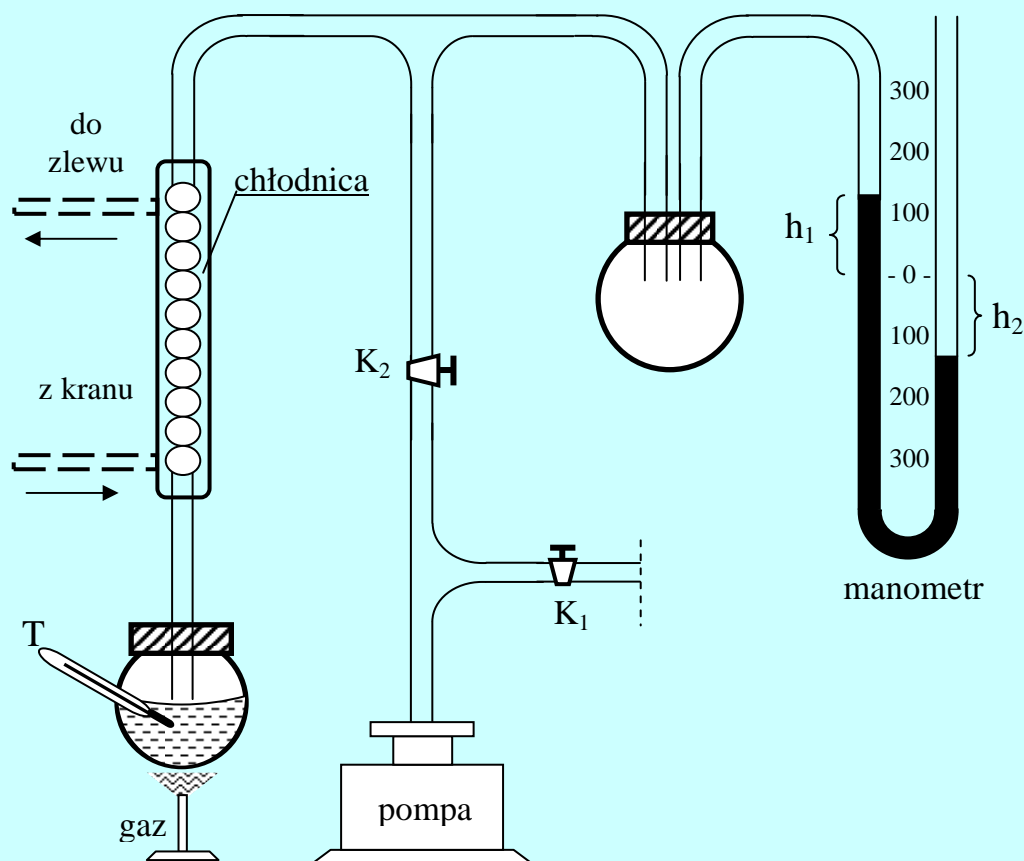
Przekształcając równanie (9a) otrzymujemy:

$$\ln p = \left(\ln p_0 + \frac{L}{RT_0} \right) - \frac{L}{RT} \quad (9b)$$

Otrzymałmy zależność liniową między logarytmem ciśnienia i odwrotnością temperatury. Pozwoli nam ona wyznaczyć molowe ciepło parowania L , a stąd ciepło parowania $L_p = \frac{L}{\mu}$ (μ - jest tu masą molową wody).

2. Opis układu pomiarowego

Schemat układu pomiarowego przedstawiony jest na rysunku 4.



Rys.4 Schemat układu pomiarowego.

Kolba zawierająca wodę podłączona jest do instalacji podciśnieniowej. Bezpośrednio nad kolbą umieszczona jest chłodnica wodna, przez którą przepływa zimna woda z kranu. Duża bańka szklana służy do stabilizacji ciśnienia w układzie. Manometr rtęciowy w kształcie litery U pozwala mierzyć różnicę ciśnień między ciśnieniem atmosferycznym a wnętrzem układu. Aktualna wartość ciśnienia atmosferycznego p_a powinna być określona na podstawie informacji dostępnych w internecie. Ciśnienie w układzie jest równe:

$$p = p_a - (h_1 + h_2) \rho g ,$$

(10)

gdzie: p_a - ciśnienie atmosferyczne, h_1, h_2 - odchylenia poziomów rtęci od położenia równowagi.

Do odpompowania powietrza z układu służy rotacyjna pompa próżniowa. Kran K_2 odcina układ od pompy i od atmosfery, a kran K_1 pozwala doprowadzić powietrze do pompy po jej wyłączeniu. Woda w kolbie podgrzewana jest płomieniem palnika gazowego, a jej temperatura mierzona termometrem elektronicznym. Umieszczone na dnie kolby ziarna żwiru o ostrych krawędziach, ułatwiają tworzenie się pęcherzyków pary i zapobiegają przegrzaniu wody.

3. Wykonanie ćwiczenia

1. Za pomocą pompy rotacyjnej maksymalnie obniżamy ciśnienie w kolbie. Rozpoczynamy podgrzewanie kolby. W momencie gdy ciecz zaczyna wrzeć wyłączamy gaz, notujemy temperaturę oraz różnicę poziomów rtęci w ramionach manometru. Otwierając delikatnie kran K_2 podwyższamy ciśnienie w kolbie o około 2cm. Uruchamiamy palnik, notujemy nową temperaturę wrzenia wody oraz ciśnienie, pod jakim wystąpiło wrzenie. Postępujemy tak do momentu, gdy ciśnienie w kolbie zrówna się z ciśnieniem atmosferycznym.
2. Aktualne ciśnienie atmosferyczne p_a znajdujemy korzystając z informacji w internecie.

4. Opracowanie wyników

1. Sporządzić wykres zależności temperatury wrzenia T od ciśnienia p .
2. Sporządzić wykres zależności $\ln p$ w funkcji $\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)$ i korzystając z metody najmniejszych kwadratów znaleźć współczynnik nachylenia otrzymanej prostej (skorzystać z komputera). Korzystając z testu χ^2 sprawdzić, czy spełnione jest prawo Clausiusa-Clapeyrona.
3. Korzystając z wzoru (9b) obliczyć: molowe ciepło parowania L , ciepło parowania $L_p = \frac{L}{\mu}$, oraz ich niepewności (μ - masa molowa wody). $R = 8,3145 \text{ J}/(\text{mol K})$.
4. Przedyskutować otrzymane wyniki. Obliczyć niepewności rozszerzone ciepła parowania i molowego ciepła parowania i porównać wyniki z wartościami tablicowymi (np. Encyklopedia Fizyki lub informacje w internecie).

5. Pytania kontrolne

1. Omów równanie Clapeyrona.
2. Czym różni się gaz doskonały od gazu opisywanego równaniem van der Waalsa ?
3. Co to jest cykl Carnota ?
4. Podaj własności pary nasyconej.
5. Wyjaśnij, dlaczego temperatura wrzenia zależy od ciśnienia.
6. Opisz proces sprężania pary w różnych temperaturach (izotermy van der Waalsa).

6. Literatura

Sz. Szczeniowski, Fizyka Doświadczalna, cz.II - Ciepło i fizyka cząsteczkowa. PWN, Warszawa 1976; str.109 - 122 , 173 - 175 .