

В частности, теплота перехода при $T=0$ есть $q_0 = \varepsilon_{02} - \varepsilon_{01}$, так что можно написать: $P = \text{const.} \cdot T^{(c_{p2} - c_{p1})} e^{-q_0/T}$.

2. Определить скорость испарения конденсированного тела в пустоту.

Решение. Скорость испарения в пустоту определяется числом частиц, покидающих в единицу времени единицу площади поверхности тела. Рассмотрим тело, находящееся в равновесии со своим насыщенным паром. Тогда число частиц, покидающих поверхность тела, равно числу частиц, падающих в течение того же времени на эту поверхность и «прилипающих» к ней, т. е. равно

$$\frac{P_0}{\sqrt{2\pi mT}} (1-R),$$

где $P_0 = P_0(T)$ — давление насыщенного пара, а R — некоторый средний коэффициент отражения частиц газа, сталкивающихся с поверхностью тела (см. (39,2)). Если P_0 не слишком велико, то число частиц, покидающих поверхность тела, не зависит от того, имеется ли в окружающем пространстве пар или нет, так что написанное выражение определяет искомую скорость испарения в пустоту.

§ 82, Формула Клапейрона — Клаузиуса

Продифференцируем обе стороны условия равновесия

$$\mu_1(P, T) = \mu_2(P, T)$$

по температуре. При этом, разумеется, надо помнить, что давление P — не независимая переменная, а функция температуры, определяемая этим самым уравнением. Поэтому пишем:

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial T} + \frac{\partial \mu_1}{\partial P} \frac{dP}{dT} = \frac{\partial \mu_2}{\partial T} + \frac{\partial \mu_2}{\partial P} \frac{dP}{dT},$$

и, поскольку $(\partial \mu / \partial T)_P = -s$, $(\partial \mu / \partial P)_T = v$ (см. (24,12)), получаем

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s_1 - s_2}{v_1 - v_2}, \quad (82,1)$$

где s_1 , v_1 и s_2 , v_2 — молекулярные энтропии и объемы обеих фаз.

В этой формуле разность $s_1 - s_2$ удобно выразить через теплоту перехода из одной фазы в другую. Подставляя $q = T(s_2 - s_1)$, находим формулу Клапейрона — Клаузиуса .

$$\frac{dP}{dT} = \frac{q}{T(v_2 - v_1)}. \quad (82,2)$$

Она определяет изменение давления находящихся в равновесии фаз при изменении температуры, или, другими словами, изменение давления с температурой вдоль кривой равновесия фаз. Та же формула, написанная в виде

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T(v_2 - v_1)}{q},$$

определяет изменение температуры перехода между двумя фазами (например, точки замерзания или кипения) при изменении давле-

ния. Так как молекулярный объем газа всегда больше объема жидкости, а при переходе жидкости в пар тепло поглощается, то, следовательно, температура кипения при увеличении давления всегда повышается ($dT/dP > 0$). Точка же замерзания при увеличении давления повышается или понижается, смотря по тому, увеличивается или уменьшается объем при плавлении¹⁾.

Все эти следствия формулы (82,2) находятся в полном согласии с принципом Ле-Шателье. Рассмотрим, например, жидкость, находящуюся в равновесии со своим насыщенным паром. Если увеличить давление, то температура кипения должна повыситься, вследствие чего часть пара перейдет в жидкость, что в свою очередь повлечет за собой уменьшение давления, т. е. система как бы противодействует выводящему ее из равновесия воздействию.

Рассмотрим частный случай формулы (82,2), когда речь идет о равновесии твердого или жидкого тела с его паром. Формула (82,2) определяет тогда изменение давления насыщенного пара с температурой.

Объем газа обычно значительно больше объема конденсированного тела, содержащего столько же частиц. Поэтому мы можем пренебречь в (82,2) объемом v_1 по сравнению с объемом v_2 (мы считаем второй фазой газ), т. е. принять $dP/dT = q/Tv_2$. Рассматривая пар как идеальный газ, выразим его объем через давление и температуру согласно формуле $v_2 = T/P$; тогда $\frac{dP}{dT} = \frac{qP}{T^2}$, или

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{q}{T^2}. \quad (82,3)$$

Отметим, что в интервалах температуры, в которых теплоту перехода можно считать постоянной, давление насыщенного пара меняется с температурой по экспоненциальному закону $\sim \exp(-q/T)$.

Задачи

1. Определить теплоемкость пара вдоль кривой равновесия жидкости и ее насыщенного пара (т. е. теплоемкость для процесса, при котором жидкость все время находится в равновесии со своим насыщенным паром). Пар считается идеальным газом.

Решение. Искомая теплоемкость h равна

$$h = T \frac{ds}{dT},$$

где ds/dT — производная вдоль кривой равновесия, т. е.

$$h = T \frac{ds}{dT} = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_P + T \left(\frac{\partial s}{\partial P} \right)_T \frac{dP}{dT} = c_P - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \frac{dP}{dT}.$$

¹⁾ Исключение представляет жидкий изотоп гелия, He³, для которого в определенном интервале температур теплота плавления отрицательна.

Подставляя для dP/dT выражение (82,3) и $v = T/P$, находим

$$h = c_p - \frac{q}{T}.$$

При низких температурах h отрицательно, т. е. если отнимать тепло так, чтобы пар все время был в равновесии с жидкостью, его температура может повышаться.

2. Определить изменение объема пара с температурой для процесса, при котором пар все время находится в равновесии с жидкостью (т. е. вдоль кривой равновесия жидкости и ее пара).

Решение. Надо определить производную dv/dT вдоль кривой равновесия:

$$\frac{dv}{dT} = \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P + \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T \frac{dP}{dT}.$$

Подставляя (82,3) и $v = T/P$, находим

$$\frac{dv}{dT} = \frac{1}{P} \left(1 - \frac{q}{T} \right).$$

При низких температурах $dv/dT < 0$, т. е. при рассматриваемом процессе объем пара уменьшается с увеличением температуры.

§ 83. Критическая точка

Кривая фазового равновесия (в плоскости P, T) может в некоторой точке окончиться (рис. 16); такая точка называется *критической*, а соответствующие ей температура и давление — *критической температурой* и *критическим давлением*. При температурах выше $T_{кр}$ и при давлениях, больших $P_{кр}$, не существует

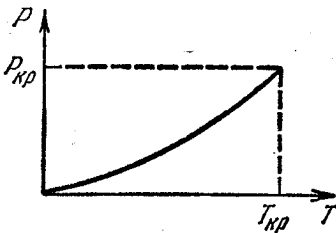


Рис. 16.

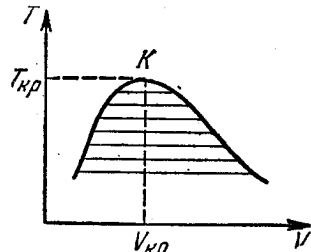


Рис. 17.

различных фаз, и тело всегда однородно. Можно сказать, что в критической точке исчезает различие между обеими фазами. Понятие о критической точке было впервые введено *Д. И. Менделеевым* (1860).

В координатах T, V диаграмма равновесия при наличии критической точки выглядит так, как это изображено на рис. 17. По мере приближения температуры к ее критическому значению удельные объемы находящихся друг с другом в равновесии фаз сближаются и в критической точке (K на рис. 17) совпадают. Аналогичный вид имеет диаграмма в координатах P, V .