

(по сравнению с другими веществами), сопровождается резким увеличением температур замерзания и кипения.

4. Удельная теплота плавления ($L_{пл}$) и удельная теплота парообразования (L) воды также аномально велики: $L_{пл} = 324$ кДж/кг, $L \approx 2500$ кДж/кг.

5. Вода обладает высокой растворяющей способностью и химической активностью.

6. Поверхностное натяжение воды выше, чем у других известных жидкостей ($72,8$ мДж/м² при 20°C).

Плотности льда и воды при изменении температуры изменяются столь незначительно, что практически их можно считать (при решении задач физики атмосферы) постоянными. Удельная теплоемкость воды c_v при изменении температуры изменяется так незначительно, что ее тоже можно считать постоянной величиной: $c_v = 4186,8$ Дж/(кг·К).

Удельные теплоемкости водяного пара можно считать не зависящими от температуры:

$$c_{vp} = 1386 \text{ Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К}), \quad c_{rp} = 1846 \text{ Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К}).$$

2 Зависимость скрытой теплоты фазового перехода и давления насыщения от температуры

Если в некотором замкнутом объеме находится жидкая вода и водяной пар, то непрерывно происходит отрыв молекул от поверхности жидкости и возвращение молекул водяного пара в жидкость. Нетрудно поставить следующий опыт.

В безвоздушное пространство, которое образуется при перевертывании наполненной ртутью трубки, подается вода. В первое время вода полностью испаряется. Ртуть в трубке при этом опускается, что свидетельствует о росте давления водяного пара в закрытом конце трубки. Однако испарение и рост давления водяного пара в некоторый момент прекращаются. Начиная с этого момента давление водяного пара сохраняет постоянное значение, а между водой и водяным паром в пространстве над ртутью устанавливается подвижное равновесие: количество вылетающих из воды молекул равно количеству возвращающихся.

Наибольшее значение давления водяного пара, возможное при данной температуре, носит название *давления насыщенного водяного пара или давления насыщения*.

Пока состояние насыщения не достигнуто, происходит процесс *испарения воды*: количество вылетающих молекул больше количества возвращающихся. При этом давление водяного пара над жидкостью меньше давления насыщения: $e < E$. Если количество возвращающихся молекул больше количества вылетающих, то

имеет место процесс конденсации или сублимации (над льдом), при этом $e > E$.

Рассмотрим состояние равновесия (насыщения) между водой (льдом) и водяным паром. Будем считать, что все изменения (переходы) происходят сравнительно медленно (теоретически бесконечно медленно), вследствие чего термодинамическое равновесие не нарушается. Изменяя температуру, при которой производится опыт, нетрудно установить, что давление насыщения зависит от температуры. Поскольку уравнение Клаузиуса—Клапейрона, с помощью которого выражается эта зависимость, исключительно широко используется в современной физике атмосферы, кратко остановимся на его выводе.

Рассмотрим термодинамический процесс перехода из фазового состояния 1 в фазовое состояние 2. При этом могут быть следующие переходы:

$$\text{вода} \rightleftharpoons \text{водяной пар}, \quad \text{лед} \rightleftharpoons \text{водяной пар}, \quad \text{вода} \rightleftharpoons \text{лед}.$$

При фазовых переходах справедливо уравнение первого начала термодинамики (уравнение сохранения энергии)

$$dq = du + edv, \quad (2.1)$$

где edv — работа, производимая единицей массы при фазовом переходе; du — приращение внутренней энергии.

Для установления зависимости давления насыщения от температуры необходимо ввести понятие термодинамического потенциала. Термодинамическим потенциалом называется сумма

$$\Phi = u + ev - T\varphi, \quad (2.2)$$

где φ — энтропия.

Из определения энтропии следует, что при обратимых процессах

$$d\varphi = dq/T \quad \text{или} \quad dq = T d\varphi. \quad (2.3)$$

Уравнение (2.1), если ввести в него энтропию, можно переписать в виде

$$T d\varphi = du + e dv \quad \text{или} \quad du + e dv - T d\varphi = 0. \quad (2.4)$$

Так как переход из одной фазы в другую происходит при постоянных температуре и давлении пара, то, проинтегрировав последнее уравнение, получим

$$\int_{(1)}^{(2)} dq = T(\varphi_2 - \varphi_1) = (u_2 - u_1) + E(v_2 - v_1), \quad (2.5)$$

где индекс 1 относится к первой фазе, а 2 — ко второй.

Из уравнения (2.5) следует, что термодинамический потенциал сохраняет постоянное значение при изменении фазы:

$$u_1 + E v_1 - T \varphi_1 = u_2 + E v_2 - T \varphi_2$$

т. е.

$$\Phi_1 = \Phi_2. \quad (2.6)$$

Помимо процесса изменения фазы при температуре T , которой соответствует давление насыщения E , рассмотрим переход из одного фазового состояния в другое при температуре $T + dT$. Соответствующие этой температуре термодинамический потенциал и давление насыщения обозначим через $\Phi + d\Phi$ и $E + dE$. Так как термодинамический потенциал при фазовых переходах сохраняет свое значение, то

$$\Phi_1 + d\Phi_1 = \Phi_2 + d\Phi_2. \quad (2.7)$$

С учетом (2.6) это равенство принимает вид

$$d\Phi_1 = d\Phi_2. \quad (2.8)$$

Дифференциал термодинамического потенциала по (2.2) равен

$$d\Phi = du + E dv - T d\varphi + v dE - \varphi dT. \quad (2.9)$$

По уравнению (2.4) сумма первых трех слагаемых в правой части (2.9) равна нулю. Поэтому для состояния насыщения

$$d\Phi = v dE - \varphi dT. \quad (2.10)$$

На основании (2.8) и (2.10) получаем

$$v_1 dE - \varphi_1 dT = v_2 dE - \varphi_2 dT.$$

Отсюда

$$\frac{dE}{dT} = \frac{\varphi_2 - \varphi_1}{v_2 - v_1}. \quad (2.11)$$

Но, согласно (2.3), при изотермическом процессе

$$\varphi_2 - \varphi_1 = \int_{(1)}^{(2)} \frac{dq}{T} = \frac{1}{T} \int_{(1)}^{(2)} dq = \frac{L_{1,2}}{T}, \quad (2.12)$$

где $L_{1,2}$ — удельная теплота перехода из состояния 1 в состояние 2. Уравнение (2.11) принимает вид

$$\frac{dE}{dT} = \frac{L_{1,2}}{T(v_2 - v_1)}. \quad (2.13)$$

Это уравнение носит название *уравнения Клаузиуса—Клапейрона*.

В случае перехода вода \rightleftharpoons водяной пар $L_{1,2} = L$, $v_1 \ll v_2$. Уравнение (2.13) принимает в этом случае вид (с учетом уравнения состояния пара $E v = R_n T$)

$$\frac{dE}{E} = \frac{L}{R_n} \frac{dT}{T^2}. \quad (2.14)$$

Удельная теплота парообразования (или конденсации) зависит от температуры. Согласно опытным данным, эта зависимость представляется в следующем виде:

$$L = L_0 - 2,72t, \quad (2.15)$$

где $L_0 = 2500$ кДж/кг; t — температура ($^{\circ}\text{C}$).

В случае сублимации, т. е. при непосредственном переходе водяного пара в лед, удельная теплота сублимации L_c практически не зависит от температуры и равна 2837 кДж/кг.

При наблюдаемых в атмосфере температурах относительное отклонение L от L_0 , как правило, не превышает 5%. Поэтому в первом приближении можно считать $L = L_0 = \text{const}$. В этом случае интеграл уравнения (2.14) имеет вид

$$\ln \frac{E}{E_0} = \frac{L_0}{R_n} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right), \quad (2.16)$$

где E_0 — давление насыщения при температуре T_0 .

Полагая в этой формуле $T_0 = 273,15$ К, $E_0 = 6,1078$ гПа, $R_n = 460$ кДж/(кг·К) найдем

$$E = E_0 \cdot 10^{\frac{8,61503t}{273,15 + t}}. \quad (2.17)$$

Если учесть зависимость L от температуры по соотношению (2.15), то формула для давления насыщения примет следующий вид

$$\lg E = 26,25102 - \frac{3049,50}{T} - 5,86970 \lg T, \quad (2.18)$$

где E — в гектопаскалях.

Значения давления насыщения, рассчитанные по формулам (2.17) и (2.18) и определенные экспериментально, приведены в табл. 13.1. Формула (2.18), как и следовало ожидать, дает зна-

Таблица 13.1. Давление насыщенного водяного пара (гПа)

| Способ определения | $t^{\circ}\text{C}$ | | | | | | |
|--------------------|---------------------|--------|--------|-------|--------|--------|--------|
| | -30 | -20 | -10 | 0 | 10 | 20 | 30 |
| По (2.17) | 0,5284 | 1,2742 | 2,8741 | 6,108 | 12,306 | 23,585 | 43,494 |
| По (2.18) | 0,5070 | 1,2523 | 2,8622 | 6,108 | 12,260 | 23,303 | 42,174 |
| Эксперимент | 0,509 | 1,254 | 2,863 | 6,108 | 12,272 | 23,373 | 42,430 |

чения, более близкие к экспериментальным данным, чем формула (2.17).

Аналогичные формулы путем замены L на L_c можно получить и для давления насыщения над льдом $E_{л}$:

$$\ln \frac{E_{л}}{E_0} = \frac{L_c}{R_{п}} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \quad (2.19)$$

или

$$E_{л} = E_0 \cdot 10^{\frac{9,76421t}{273,15+t}}. \quad (2.20)$$

На практике обычно пользуются экспериментальными значениями E . На основе их получены также эмпирические формулы для давления насыщения. Одна из таких формул предложена Магнусом:

$$E = E_0 \cdot 10^{at/(b+t)}, \quad (2.21)$$

где постоянные a и b несколько отличаются от теоретических и имеют значения для воды соответственно 7,63 и 241,9, для льда 9,5 и 265,5.

Рекомендованные Всемирной метеорологической организацией (ВМО) формулы для E и $E_{л}$ имеют вид:

$$\begin{aligned} \lg E = & 10,79574 \left(1 - \frac{T_1}{T} \right) - 5,02800 \lg \frac{T}{T_1} + \\ & + 1,50475 \cdot 10^{-4} \left[1 - 10^{-8,2969 \left(\frac{T}{T_1} - 1 \right)} \right] + \\ & + 0,42873 \cdot 10^{-3} \left[10^{4,76955 \left(1 - \frac{T_1}{T} \right)} - 1 \right] + 0,78614, \end{aligned} \quad (2.22)$$

$$\begin{aligned} \lg E_{л} = & -9,09685 \left(\frac{T_1}{T} - 1 \right) - 3,56654 \lg \frac{T_1}{T} + \\ & + 0,87682 \left(1 - \frac{T}{T_1} \right) + 0,78614. \end{aligned} \quad (2.23)$$

Структура этих формул установлена (Гоффом и Грачем) теоретическим путем, числовые множители уточнены на основе анализа опытных данных. Полные таблицы E и $E_{л}$ (через интервалы температуры 0,1 °C), расчет которых выполнен по формулам (2.22) и (2.23), помещены в «Психрометрических таблицах» (1980 г.).

Графически зависимость давления насыщения от температуры представлена на рис. 13.1. Точка O носит название тройной точки. Ее точные координаты: $t_1 = 0,01^\circ\text{C}$ ($T_1 = 273,16\text{K}$), $E_1 = 6,1114\text{ гПа}$. При этих значениях температуры и давления все три фазы воды находятся в состоянии равновесия. При положительных температурах (выше температуры плавления) вода может находиться лишь в жидком и газообразном состоянии.

С ростом температуры выше температуры тройной точки давление насыщения растет сначала медленно, а затем все быстрее (особенность показательной функции, представляющей зависимость E и T). Кроме тройной точки, кривая $E = E(T)$ проходит через точки с координатами: $t = 100^\circ\text{C}$, $E = 1013,2\text{ гПа}$ — точка кипения воды при нормальном давлении воздуха; $t_{\text{кр}} = 374^\circ\text{C}$, $E_{\text{кр}} = 221\,000\text{ гПа}$ — критическая точка K .

Пусть температура изменилась на одно и то же значение $\Delta T = 1^\circ\text{C}$ вблизи точек с температурой T_1 и T_2 ($T_2 > T_1$). Для обоих значений температуры определим приращение давления насыщенного водяного пара ΔE_1 и ΔE_2 , соответствующие приращению температуры. Как непосредственно из рис. 13.1, так и из формулы (2.14) следует, что $\Delta E_2 > \Delta E_1$. В реальной атмосфере это приводит к тому, что при понижении температуры насыщенного воздуха на одно и то же значение (например, на 1°C) при высоких температурах конденсируется водяного пара больше, чем при низких температурах.

Рассмотрим какие-либо три точки A , B , C , расположенные на одной и той же прямой, параллельной оси ординат. Температура этих точек одна и та же. Отметим соответствующее давление в этих точках; $e_A, e_B, e_C = E$. В точке C , расположенной на кривой $E = E(T)$, водяной пар и вода находятся в состоянии равновесия. В точке A давление водяного пара e_A меньше давления насыщения, соответствующего температуре данной точки. В этом случае происходит испарение воды, и если условия постоянства температуры и давления водяного пара сохраняются, то процесс испарения будет длиться до тех пор, пока вода не испарится. Отсюда следует, что устойчивым состоянием в точке A является газообразное состояние (пар). Аналогичные рассуждения показывают, что конечным (устойчивым) состоянием в точке B является жидкое состояние.

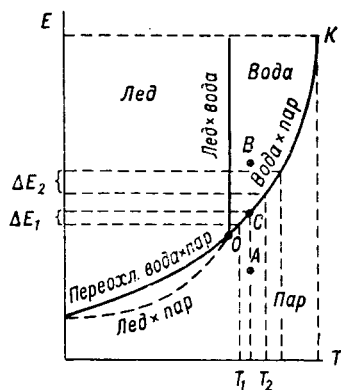


Рис. 13.1. Зависимость давления насыщения от температуры и фазового состояния испаряющей поверхности.

При температурах ниже температуры тройной точки (практически ниже 0°C) вода может находиться как в твердом (лед), так и в жидком состоянии. При этом следует подчеркнуть, что состояние переохлаждения может оказаться достаточно устойчивым (оно называется *метастабильным*). Сравним давление насыщенного водяного пара над переохлажденной водой и льдом при отрицательных температурах. Силы сцепления вылетающих молекул водяного пара с молекулами воды меньше их сил сцепления с молекулами льда. Это приводит к тому, что *равновесное давление водяного пара над переохлажденной водой больше давления насыщения над льдом* (при одной и той же температуре). Точки, расположенные между кривыми давления насыщенного водяного пара над переохлажденной водой и льдом, соответствуют или газообразному состоянию, когда в атмосфере присутствует переохлажденная вода, или твердому состоянию, когда в атмосфере присутствует лед.

Значения давления насыщенного водяного пара над водой (E) и льдом ($E_{\text{л}}$), их разности ($\Delta E_{\text{л}} = E - E_{\text{л}}$) и отношения ($f_{\text{л}} = 100E_{\text{л}}/E$) приведены в табл. 13.2. Таблица показывает, что при температуре около -12°C разность $\Delta E_{\text{л}}$ достигает максимума. Отношение $f_{\text{л}}$ с понижением температуры монотонно убывает.

Таблица 13.2. Давление насыщения над водой (E) и льдом ($E_{\text{л}}$), их разность ($\Delta E_{\text{л}}$) и отношение ($f_{\text{л}}$)

| t °C | E гПа | $E_{\text{л}}$ гПа | $\Delta E_{\text{л}}$ гПа | $f_{\text{л}}$ % |
|--------|----------|--------------------|---------------------------|------------------|
| 0 | 6,108 | 6,108 | 0,000 | 100 |
| -5 | 4,215 | 4,015 | 0,200 | 95,3 |
| -10 | 2,863 | 2,597 | 0,266 | 90,7 |
| -11 | 2,644 | 2,376 | 0,268 | 89,8 |
| -12 | 2,441 | 2,172 | 0,269 | 87,0 |
| -15 | 1,912 | 1,652 | 0,260 | 86,4 |
| -20 | 1,254 | 1,032 | 0,222 | 82,2 |
| -25 | 0,807 | 0,632 | 0,175 | 78,4 |
| -30 | 0,509 | 0,380 | 0,129 | 74,6 |
| -35 | 0,314 | 0,223 | 0,091 | 71,1 |
| -40 | 0,189 | 0,128 | 0,061 | 67,7 |
| -45 | 0,111 | 0,0720 | 0,039 | 64,8 |
| -50 | 0,0636 | 0,0400 | 0,0242 | 61,9 |
| -60 | 0,0188 | 0,0108 | 0,0080 | 57,5 |
| -70 | 0,00475 | 0,00262 | 0,00213 | 55,0 |
| -80 | 0,00110 | 0,000547 | 0,000563 | 49,2 |
| -85 | 0,000500 | 0,000235 | 0,000265 | 47,0 |

На рис. 13.1 представлена также кривая зависимости температуры плавления льда от давления (линия лед×вода). Температура плавления очень слабо зависит от давления, так что практически эта кривая почти параллельна оси ординат: при измене-

нии давления от 6,1078 до 1013,2 гПа температура плавления уменьшается от 0,01 до 0°C, т. е. до температуры плавления льда при нормальном давлении (1013,2 гПа).

3 Другие факторы, влияющие на давление насыщения

Кривизна испаряющей поверхности. Рассмотрим три вида испаряющих поверхностей: выпуклую, плоскую и вогнутую. Каждая молекула водяного пара взаимодействует с молекулами жидкости. Введем понятие радиуса сферы взаимодействия отдельной молекулы. Если поверхность выпуклая, то в сферу взаимодействия попадает меньше молекул жидкости, чем при плоской поверхности (если вогнутая, то больше). Это приводит к тому, что вылет молекул из выпуклой поверхности облегчен (из вогнутой — затруднен) по сравнению с плоской поверхностью. По этой причине давление насыщения над выпуклой поверхностью больше, чем над плоской, а давление насыщения над плоской поверхностью в свою очередь больше, чем над вогнутой, т. е. $E_{\text{вып}} > E > E_{\text{вог}}$.

В условиях атмосферы выпуклую поверхность имеют капли воды. Обозначим давление насыщения над каплей радиусом r через E_r . Согласно известной формуле Томсона, E_r и E связаны соотношением

$$\ln \frac{E_r}{E} = \frac{2\sigma}{R_{\text{п}}\rho_{\text{к}}Tr}, \quad (3.1)$$

где σ — коэффициент поверхностного натяжения на границе вода—водяной пар, или удельная поверхностная энергия (Дж/м²), $\rho_{\text{к}}$ — плотность воды (капли). В зависимости от температуры значения σ изменяются следующим образом:

| | | | | | |
|---------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $t^\circ\text{C}$ | —5 | 0 | 10 | 20 | 30 |
| σ мДж/м ² | 76,42 | 75,64 | 72,22 | 72,75 | 71,18 |

Из этих данных следует, что коэффициент поверхностного натяжения очень медленно убывает при возрастании температуры.

Формула (3.1) справедлива как для выпуклой ($r > 0$), так и для вогнутой ($r < 0$) поверхности. Введем в рассмотрение разность $\Delta E_r = E_r - E$. Тогда $E_r = E + \Delta E_r$, и формула (3.1) принимает вид

$$\ln \frac{E_r}{E} = \ln \left(1 + \frac{\Delta E_r}{E} \right) = \frac{2\sigma}{R_{\text{п}}\rho_{\text{к}}Tr}. \quad (3.2)$$

Так как $\Delta E_r/E$ значительно меньше единицы, то, разлагая левую