

Таким образом, мы снова пришли к правилу Максвелла, полученному в § 101 непосредственно из равенства Клаузиуса. Однако новый подход позволяет не только указать положение равновесной изобары LG , но и понять, почему именно в точках L и G должно происходить фазовое превращение. При таком подходе можно было бы найти положение равновесной изобары LG и в том случае, когда изотерма состоит из двух изолированных ветвей DB и AE , не связанных между собой промежуточной кривой ACB (см. рис. 99). Разумеется, в этом случае правило Максвелла теряет смысл, а равновесная изобара LG должна быть определена из условия $\Phi_L = \Phi_G$. Однако для объяснения возможности существования метастабильных состояний — пересыщенного пара и перегретой жидкости (участки GA и LB изотермы) — изложенные соображения недостаточны. Этот вопрос подробно разобран в § 119.

ЗАДАЧИ

1. В толстостенном закрытом сосуде помещен кусок льда, над которым находится насыщенный водяной пар. В сосуд можно нагнетать воздух до высокого давления. На сколько надо повысить давление воздуха в сосуде, чтобы давление насыщенного пара над льдом повысилось на один процент, если температура ($T = 250$ К) поддерживается постоянной? Удельный объем льда $v_d = 1,1$ см³ · г⁻¹.

Решение. Изотермическое увеличение внешнего давления на ΔP увеличивает удельный термодинамический потенциал льда на $\Delta\Phi_d = v_d\Delta P$, причем сжимаемостью льда можно пренебречь. Чтобы равновесие не нарушилось, на столько же должен возрасти удельный термодинамический потенциал пара.

Но для пара $\Delta\Phi_p = v_p\Delta P_p = \frac{RT}{\mu} \frac{\Delta P_p}{P_p}$. Приравняв оба выражения, получим

$$\Delta P = \frac{RT}{\mu v_d} \frac{\Delta P_p}{P_p} = 10,5 \text{ атм.}$$

2. В цилиндре под поршнем помещена вода, над которой находится смесь воздуха и насыщенных водяных паров. Начальное давление на поршень равно атмосферному (1 атм). Затем давление на поршень увеличивают в два раза. На сколько процентов изменится давление насыщенного водяного пара в цилиндре, если температура ($T = 300$ К) сохраняется неизменной?

Ответ. $\frac{\Delta P_p}{P_p} = \frac{\mu v_{ж}}{RT} \Delta P = 0,08\%$.

§ 113. Уравнение Клапейрона — Клаузиуса. Испарение и конденсация. Плавление и кристаллизация

1. Перейдем к рассмотрению дальнейших следствий уравнения (112.1), выражающего условие равновесия фаз. Ради определенности будем иметь в виду процессы испарения и конденсации. Однако основные результаты, которые мы получим, без всяких изменений применимы и к другим фазовым превращениям. Состояние вещества будем изображать точкой на плоскости TP (рис. 134). Каждая точка

этой плоскости соответствует однородному (однофазному) состоянию вещества — либо жидкости, либо ее пару. Исключение составляют точки линии DK . Это — линия, представляемая уравнением (112.1). На линии DK удельные термодинамические потенциалы жидкости и пара одинаковы, здесь эти фазы находятся в равновесии друг с другом. Каждая точка линии DK изображает либо жидкость, либо ее пар, либо смесь этих фаз в любых пропорциях. Если решить уравнение (112.1) относительно P , то уравнение кривой DK представится в виде

$$P = P(T).$$

Это уравнение дает зависимость давления насыщенного пара от температуры. Кривая DK называется *кривой равновесия жидкости и ее насыщенного пара* или *кривой испарения*.

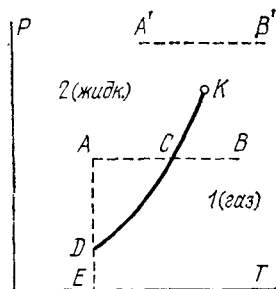


Рис. 134.

2. Пересечем кривую испарения горизонтальной прямой, т. е. изобарой AB . Пусть давление на изобаре AB меньше критического. В точке A вещество находится в жидком состоянии. Действительно, здесь давление $P = EA$ выше давления насыщенного пара $P = ED$ при той же температуре. Под таким давлением пар существовать не может. Он сконденсируется в жидкость. При нагревании жидкости под постоянным давлением изображающая точка перемещается вправо. В точке C

пересечения изобары AB с кривой испарения DK начнется испарение жидкости. Во все время испарения температура жидкости и ее насыщенного пара будет оставаться неизменной. Когда вся жидкость испарится, изображающая точка при дальнейшем нагревании будет перемещаться по изобаре вдоль отрезка CB — этому соответствует нагревание пара при постоянном давлении. Следовательно, точки, лежащие левее кривой испарения DK , изображают жидкое состояние вещества, а точки, лежащие правее этой кривой, — газообразное состояние. Допустим теперь, что давление на изобаре выше критического, т. е. изобара $A'B'$ проходит выше критической точки K . Тогда при изобарическом нагревании или охлаждении никаких превращений жидкости в пар или обратно не произойдет. Поэтому кривая испарения DK должна оканчиваться сверху в критической точке K . В этом можно убедиться также, проведя вертикальные прямые, т. е. изотермы. Если изотерма пересекает кривую DK , то соответствующий изотермический процесс сопровождается превращениями жидкости в пар или обратно. В этом случае температура ниже критической. Если же температура выше критической, то изотерма не может пересечь кривую испарения. Значит, последняя должна оканчиваться в

какой-то точке, именно в критической точке K , причем рассматриваемая изотерма проходит правее этой точки.

Следствием обрыва кривой испарения в критической точке является непрерывность жидкого и газообразного состояний вещества. Действительно, из произвольной начальной точки A можно перейти в произвольную конечную точку B так, чтобы при переходе пересечь кривую испарения. Тогда произойдет фазовое превращение. Но можно перейти в то же конечное состояние, обойдя критическую точку K без пересечения кривой испарения DK . Тогда не наступит никаких фазовых превращений. Вещество все время останется физически однородным, а его свойства будут меняться непрерывно.

3. Найдем наклон кривой испарения. Для этого вычислим производную давления насыщенного пара по температуре dP/dT . При смещении вдоль кривой испарения (112.1) $df_1 = df_2$. Так как $df = -sdT + vdP$, то это соотношение можно записать в виде

$$v_1 dP - s_1 dT = v_2 dP - s_2 dT,$$

или

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s_1 - s_2}{v_1 - v_2}, \quad (113.1)$$

где $s_1, v_1; s_2, v_2$ — удельные энтропии и удельные объемы пара и жидкости. Фазовые превращения, вообще говоря, сопровождаются скачкообразными изменениями энтропии. Это означает, что при таких превращениях поглощается или выделяется тепло. Например, при переходе единицы массы вещества из газообразного состояния 1 в жидкое 2 выделяется тепло

$$q = T(s_1 - s_2).$$

При обратном переходе из жидкого состояния 2 в газообразное 1 такое же тепло поглощается. Предполагается, что переход совершается квазистатически при постоянной температуре, а следовательно, и при постоянном давлении. Тепло q называется *удельной теплотой испарения*. В общем случае оно называется *удельной теплотой фазового превращения*. Например, говорят о *теплоте плавления*, *теплоте возгонки* и пр. Смысл этих терминов не требует пояснений. Если теплоту испарения q ввести в уравнение (113.1), то получится

$$\frac{dP}{dT} = \frac{q}{T(v_1 - v_2)}. \quad (113.2)$$

Это важное соотношение называется *уравнением Клапейрона — Клаузиуса*.

Почему для испарения жидкости требуется затрата тепла — это легко понять с молекулярной точки зрения. Скорости молекул жидкости распределены по закону Максвелла. Вылететь из жидкости в окружающее пространство могут только наиболее быстрые молекулы, так как лишь они в состоянии преодолеть силы притяжения, действующие в поверхностном слое жидкости. Проходя

через поверхностный слой, молекулы замедляются, так что температура пара оказывается равной температуре жидкости (см. § 77, пункт 7). В результате ухода быстрых молекул жидкость охлаждается. Для поддержания ее температуры постоянной требуется подвод тепла. Естественно ожидать, что теплота перехода должна наблюдаться и в других фазовых превращениях, хотя механизм явления здесь не столь прост, как в случае испарения.

4. Уравнение Клапейрона — Клаузиуса легко также получить методом циклов. Проведем цикл Карно с двухфазной системой, состоящей из жидкости и ее насыщенного пара. Так как давление насыщенного пара однозначно определяется его температурой, то для такой системы изотерма $T = \text{const}$ является в то же время изобарой $P = \text{const}$. На диаграмме VP изотермы изображаются горизонтальными прямыми. Пусть начальное состояние двухфазной системы изображается точкой 1 (рис. 135). Приведем систему в тепло-

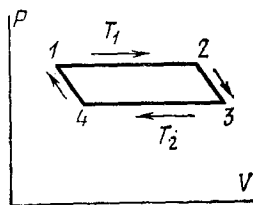


Рис. 135.

вой контакт с нагревателем, будем квазистатически подводить к ней тепло. Жидкость начнет испаряться, а система совершать работу, например поднимая нагруженный поршень. Когда испарится единица массы жидкости, устраним тепловой контакт и адиабатически изолируем систему. После этого заставим ее расширяться по бесконечно короткой адиабате 23, пока температура системы не сравняется с температурой холодильника

T_2 . В качестве холодильника возьмем тепловой резервуар, температура которого T_2 бесконечно мало отличается от температуры нагревателя T_1 . Из состояния 3 вернем систему по изотерме 34 и адиабате 41 в исходное состояние 1. В результате система совершит бесконечно малый цикл Карно. Количество тепла, полученное системой от нагревателя, $Q_1 = q$. На изотерме 12 система совершила положительную работу $A_1 = P(T_1)(v_1 - v_2)$, так как ее объем увеличился на $v_1 - v_2$, а на изотерме 34 — отрицательную, $A_2 = -P(T_2)(v_1 - v_2)$. Работой на адиабатах 23 и 41 можно пренебречь, как величиной более высокого порядка малости. Полная работа системы

$$A = A_1 + A_2 = (v_1 - v_2) [P(T_1) - P(T_2)] = \frac{dP}{dT} (v_1 - v_2) (T_1 - T_2).$$

По теореме Карно

$$\frac{A}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

Подставляя сюда значения A и Q_1 и заменяя T_1 на T , получим уравнение (113.2).

5. Уравнение Клапейрона — Клаузиуса, как ясно из его вывода, справедливо, не только для испарения, но и для других фазовых превращений, сопровождающихся выделением или поглощением

тепла, например, для плавления, сублимации и пр. В случае плавления, например, можно написать

$$\frac{dP}{dT} = \frac{q_{23}}{T(v_2 - v_3)}. \quad (113.3)$$

где q_{23} — удельная теплота плавления, v_2 и v_3 — удельные объемы жидкой и твердой фаз, T — температура плавления при давлении P . Величина q_{23} существенно положительна. Поэтому, если $v_2 > v_3$, то $\frac{dP}{dT} > 0$. Это значит, что с повышением давления точка плавления повышается. Если же $v_2 < v_3$, то $\frac{dP}{dT} < 0$, т. е. при увеличении давления температура плавления понижается. Последний случай имеет место для воды. Разность удельных объемов льда и воды при 0 °С равна приблизительно

$$v_3 - v_2 = 9,1 \cdot 10^{-2} \text{ см}^3/\text{г}.$$

Теплота плавления

$$q = 80 \text{ кал/г} = 3,35 \cdot 10^9 \text{ эрг/г}.$$

Используя эти данные, получаем

$$\frac{dP}{dT} = - \frac{3,35 \cdot 10^9}{273 \cdot 9,1 \cdot 10^{-2}} = - 1,35 \cdot 10^3 \text{ дин}/(\text{см}^2 \cdot \text{К}) = 134 \text{ атм/К}.$$

Отсюда видно, что с увеличением давления на одну атмосферу точка плавления льда понижается приблизительно на 0,0075 градуса. Дьюар опытным путем нашел 0,0072 К/атм, что хорошо согласуется с вычисленным значением.

Если на брусок льда, лежащий своими концами на неподвижных опорах, накинуть проволочную петлю и к ней подвесить тяжелый груз, то лед под проволокой плавится. Вода выдавливается из-под проволоки и замерзает над ней. Проволока постепенно проходит через брусок, однако брусок остается неразрезанным.

ЗАДАЧИ

1. В закрытом сосуде при 0 °С находится моль (18 г) воды. Какое требуется количество тепла Q , чтобы повысить температуру системы до 100 °С, если объем сосуда таков, что при этом вся вода превращается в насыщенный пар? Теплота испарения воды при 100 °С и постоянном давлении $q = 539 \text{ кал} \cdot \text{г}^{-1}$. Упругостью насыщенного пара при 0 °С и теплоемкостью стенок сосуда пренебречь. Пренебречь также объемом воды по сравнению с объемом насыщенного пара.

Решение. Объем системы не меняется, а следовательно, работа не производится. Поэтому Q равно изменению внутренней энергии системы и не зависит от способа перехода ее из начального в конечное состояние. Произведем этот переход в два этапа. 1) Введем твердую подвижную перегородку (с бесконечно малой теплоемкостью) между жидкостью и паром и нагреем систему до 100 °С,

Работой расширения жидкости можно пренебречь. Вся система в целом, как сказано выше, работы не производит. Поэтому на этом этапе надо подвести тепло $Q_1 = 18 \cdot 100 = 1800$ кал. 2) Перемещая перегородку при постоянной температуре, превратим всю воду в насыщенный пар. Работа по перемещению перегородки будет равна нулю, так как давления по обе стороны ее одинаковы. На этом этапе надо подвести тепло $Q_2 = U_{\text{п}} - U_{\text{ж}}$, где $U_{\text{п}}$ и $U_{\text{ж}}$ — внутренние энергии пара и жидкости при 100°C . По первому началу термодинамики $q_{\text{мол}} = U_{\text{п}} - U_{\text{ж}} + A$, где $q_{\text{мол}} = 18q = 970$ кал·моль⁻¹ — молярная теплота испарения жидкости, а A — работа против постоянного внешнего давления ($A = PV_{\text{п}} \approx \approx RT = 1,98 \cdot 373 = 739$ кал·моль⁻¹). Таким образом, $Q_2 = U_{\text{п}} - U_{\text{ж}} = q_{\text{мол}} - A = 8970$ кал·моль⁻¹, $Q = Q_1 + Q_2 = 1800 + 8970 = 10\,770$ кал·моль⁻¹.

2. При 0°C упругость водяного пара над льдом равна 4,58 мм рт. ст. Теплота плавления льда при 0°C 80 кал·г⁻¹, теплота испарения воды при той же температуре 596 кал·г⁻¹. Найти упругость пара над льдом при температуре $t = -1^\circ\text{C}$.

О т в е т. 4,20 мм рт. ст.

3. В следующей таблице приведены давления насыщенных паров азота при трех температурах. Пользуясь ими, вычислить удельную теплоту испарения q жидкого азота при температуре $t = -196^\circ\text{C}$. Считать, что газообразный азот

$t, ^\circ\text{C}$	$P, \text{ мм рт. ст.}$
-195	833
-196	741
-197	657

вплоть до температуры конденсации подчиняется уравнению Клапейрона. Удельным объемом жидкого азота по сравнению с газообразным пренебречь.

О т в е т. $q = \frac{RT^2}{\mu} \left(\frac{1}{P} \frac{dP}{dT} \right) = 50$ кал/г.

4. В закрытом сосуде с объемом 5 л находится 1 кг воды при температуре $T = 373$ К. Пространство над водой занято насыщенным паром (воздух выкачан). Найти увеличение массы насыщенного пара Δm при повышении температуры на $\Delta T = 1$ К.

О т в е т. Если пренебречь изменением объема пара V при нагревании на ΔT , то $\Delta m = \frac{\mu VP}{RT^2} \left(\frac{q\mu}{RT} - 1 \right) \Delta T = 0,075$ г.

5. Кусок льда помещен в адиабатическую оболочку при температуре 0°C и атмосферном давлении. Как изменится температура льда, если его адиабатически сжать до давления $P = 100$ атм? Какая доля льда $\Delta m/m$ при этом расплавится? Удельный объем воды $v_{\text{в}} = 1$ см³·г⁻¹, льда $v_{\text{л}} = 1,09$ см³·г⁻¹. Теплоемкости воды и льда связаны соотношением $c_{\text{л}} \approx 0,6 c_{\text{в}}$.

О т в е т. $\Delta T \approx \frac{PT}{q} (v_{\text{в}} - v_{\text{л}}) = -0,72^\circ\text{C}$, $\frac{\Delta m}{m} = -c_{\text{л}} \frac{\Delta T}{q} = 0,0054$.

6. Найти выражение для молярной теплоты испарения жидкости при постоянной температуре T под давлением ее насыщенного пара в предположении, что жидкость и пар подчиняются уравнению состояния Ван-дер-Ваальса.

О т в е т. $q_{\text{мол}} = V_{\text{п}} \left(\frac{RT}{V_{\text{п}} - b} - \frac{2a}{V_{\text{п}}^2} \right) - V_{\text{ж}} \left(\frac{RT}{V_{\text{ж}} - b} - \frac{2a}{V_{\text{ж}}^2} \right)$, где $V_{\text{п}}$ и $V_{\text{ж}}$ — молярные объемы пара и жидкости.

7. Показать, что вблизи абсолютного нуля касательная к кривой плавления $P = P(T)$ на диаграмме (P, T) становится горизонтальной. Точнее, $\lim_{T \rightarrow 0} \frac{dP}{dT} = 0$.

Это утверждение справедливо, когда удельные объемы твердой и жидкой фаз различны. Конкретно речь может идти о гелии II — единственном веществе, которое может оставаться жидким вплоть до абсолютного нуля температур (см. рис. 139).

Решение. Из теоремы Нернста следует, что $q = 0$. Дальнейшее вытекает из уравнения (113.2).

§ 114. Зависимость давления насыщенного пара от температуры

1. Если известны как функции температуры удельная теплота испарения q и удельные объемы v_1 и v_2 , то уравнение (113.2) можно проинтегрировать и найти в явном виде зависимость давления насыщенного пара от температуры. В самом грубом приближении можно считать, что величина q не зависит от температуры, а удельным объемом жидкости по сравнению с удельным объемом пара можно пренебречь. Кроме того, можно считать, что к пару применимо уравнение состояния Клапейрона $Pv = \frac{1}{\mu} RT$. (Мы опустили индекс 1 у v .) Эти упрощения допустимы, если интервал изменения температуры не слишком широк *). В принятом приближении уравнение (113.2) перейдет в

$$\frac{dP}{dT} = \frac{q}{Tv} = \frac{\mu q}{RT^2} P, \quad (114.1)$$

или

$$\frac{dP}{P} = \frac{\mu q}{R} \frac{dT}{T^2}.$$

Интегрируя его, получим

$$\ln P = -\frac{\mu q}{RT} + C. \quad (114.2)$$

Постоянную интегрирования C можно найти, если известно давление насыщенного пара P_0 при какой-либо одной температуре T_0 . При этой температуре

$$\ln P_0 = -\frac{\mu q}{RT_0} + C.$$

Исключая постоянную C , получим

$$P = P_0 e^{\frac{\mu q}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)}. \quad (114.3)$$

2. Для воды при нормальном атмосферном давлении температура кипения $T = 373$ К, теплота парообразования $q = 539$ кал / (г · К). Подставляя в формулу (114.1) $R = 1,9858$ кал / (К · моль), $\mu = 18$, получим

$$\frac{1}{P} \frac{dP}{dT} = \frac{18 \cdot 539}{1,986 \cdot 373^2} = 0,0352 \quad \text{К}^{-1}.$$

*) Однако вблизи критической температуры оба допущения даже приблизительно не соответствуют действительности.