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

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

или

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

Интегрируя его, получим

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

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

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

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.

Отсюда следует, что при нагревании на один градус давление насыщенного водяного пара возрастает на 0,0352 атм или 27 мм рт. ст.

Часть теплоты испарения q идет на приращение внутренней энергии системы, другая часть — на производство внешней работы A. Последняя, очевидно, равна $A = P(v_1 - v_2)$ или $A = Pv \approx \frac{1}{\mu} RT$, если пренебречь удельным объемом жидкости, а водяной пар считать идеальным газом. Для отношения работы A ко всей теплоте испарения q получаем

$$\frac{A}{q} = \frac{RT}{\mu q} = 0{,}076.$$

Таким образом, на внешнюю работу тратится лишь очень небольшая часть теплоты испарения.

3. Более точную формулу для давления насыщенного пара можно получить, если учесть зависимость удельной теплоты парообразования от температуры. Как уже сказано, величина q слагается из двух частей. Первая часть есть разность удельных внутренних энергий пара и жидкости $u^{\text{п}} - u^{\text{ж}}$. Вторая часть есть работа против внешнего давления и равна $P(v^{\text{п}} - v^{\text{ж}})$. Таким образом,

$$q = (u^{\text{п}} - u^{\text{ж}}) + P(v^{\text{п}} - v^{\text{ж}}). \tag{114.4}$$

Пренебрежем удельным объемом жидкости и будем считать, что пар подчиняется уравнению Клапейрона. В этом приближении

$$q = (u^{\text{п}} - u^{\text{ж}}) + \frac{RT}{\mu}.$$

В частности, при какой-то фиксированной температуре $T = T_1$

$$q_1 = q(T_1) = (u_1^{\text{п}} - u_1^{\text{ж}}) + \frac{RT_1}{\mu}.$$

Внутренняя энергия пара, поскольку он считается идеальным газом, зависит только от температуры, а потому

$$u^{\text{п}} = u_1^{\text{п}} + \int_{T_1}^{T} c_v^{\text{п}}(T)\,dT.$$

Если пренебречь работой расширения жидкости при нагревании, то

$$u^{\text{ж}} = u_1^{\text{ж}} + \int_{T_1}^{T} c^{\text{ж}}(T)\,dT,$$

где $c^{\text{ж}}$ — удельная теплоемкость жидкости под давлением своих насыщенных паров (практически она равна теплоемкости жидкости при постоянном давлении). Считая в температурном интервале (T_1, T) величины $c_v^{\text{п}}$ и $c^{\text{ж}}$ постоянными и воспользовавшись для пара соотношением Роберта Майера $c_v^{\text{п}} + R/\mu = c_P^{\text{п}}$, получим

$$q = q_1 + \left(c^{\text{ж}} - c_P^{\text{п}}\right) T_1 - \left(c^{\text{ж}} - c_P^{\text{п}}\right) T.$$

Подставляя это значение в формулу (113.2) и пренебрегая удельным объемом v_2, получим

$$\frac{dP}{dT} = \frac{q_1 + \left(c^{\text{ж}} - c_P^{\text{п}}\right) T_1}{RT^2}\mu - \frac{c^{\text{ж}} - c_P^{\text{п}}}{RT}\mu,$$

а после интегрирования

$$\ln P = -\mu \frac{q_1 + \left(c^{ж} - c_P^{п}\right) T_1}{RT} - \mu \frac{c^{ж} - c_P^{п}}{R} \ln T + A.$$

Таким образом,

$$\ln P = A - \frac{B}{T} - C \ln T, \tag{114.5}$$

где A, B, C — постоянные. Это уравнение было получено Кирхгофом и широко используется для обработки экспериментальных данных.

4. К формуле, аналогичной (114.5), приводят и простые молекулярно-кинетические соображения. Молекула пара обладает большей потенциальной энергией, чем молекула жидкости. Пусть b означает работу, которую надо затратить против молекулярных сил, чтобы перевести молекулу из области, занятой жидкостью, в область, занятую паром. По формуле Больцмана

$$n = n_0 e^{-\frac{b}{kT}},$$

где n — концентрация молекул пара, а n_0 — концентрация молекул жидкости. Примем, что величина b не зависит от температуры. (Только в этом случае формула Больцмана строго справедлива.) Кроме того, пренебрежем работой расширения RT/μ по сравнению с приращением внутренней энергии $u^{п} - u^{ж}$. Тогда

$$b = \frac{u^{п} - u^{ж}}{N} \mu = \frac{q\mu}{N},$$

$$n = n_0 e^{-\frac{\mu q}{NkT}} = n_0 e^{-\frac{\mu q}{RT}}.$$

Для давления насыщенного пара получаем

$$P = nkT = n_0 kT e^{-\frac{\mu q}{RT}},$$

откуда

$$\ln P = -\frac{\mu q}{RT} + \ln T + \text{const}. \tag{114.6}$$

Логарифм T есть медленно меняющаяся функция температуры. Если ее заменить постоянной, то (114.6) перейдет в формулу (114.3).

ЗАДАЧИ

1. В закрытом сосуде при температуре $t = 20$ °C находится влажный воздух с относительной влажностью $f = 80\%$. На сколько градусов надо понизить температуру стенок сосуда, чтобы на них начала выпадать роса? Удельная теплота парообразования воды при 20 °C $q = 600$ кал/г. Водяной пар рассматривать как идеальный газ.

Решение. Для приближенной оценки в уравнении (114.1) заменим производную dP/dT отношением конечных приращений. Получим

$$\frac{T_2 - T_1}{P_2 - P_1} = \frac{RT_1^2}{\mu q P_1},$$

где P_1 и P_2 — давления насыщенного пара при температурах T_1 и T_2. Давление пара в воздухе при температуре T_1 и относительной влажности f будет fP_1, а потому $P_2 = \frac{T_2}{T_1} fP_1$. Подставляя эти значения в предыдущее соотношение, найдем

$$T_2 - T_1 = \frac{f - 1}{\mu q - fRT_1} RT_1^2 = -3{,}3 \text{ K}.$$

Для нахождения более точного решения из формулы (114.2) получаем

$$\ln\frac{fT_2}{T_1}=\frac{\mu q}{RT_1T_2}(T_2-T_1).$$

Подставляя численные значения и переходя к десятичным логарифмам, преобразуем это уравнение к виду

$$T_2-T_1=0{,}124T_2\lg\left(\frac{fT_2}{T_1}\right). \qquad (A)$$

Для решения уравнения применяем метод последовательных приближений. В нулевом приближении полагаем $T_2=T_1$. Пользуясь этим, находим первое приближение:

$$T_2-T_1=0{,}124T_1\lg f=-3{,}52\ \text{К}.$$

Вычислив отсюда T_2 и подставив в правую часть уравнения (А), найдем второе приближение: $T_2-T_1=-3{,}66705$ К. Поступая так дальше, получим третье приближение: $T_2-T_1=-3{,}67313$ К, четвертое приближение: $T_2-T_1=-3{,}67360$ К. С точностью до трех значащих цифр $T_2-T_1=-3{,}67$ К. Таким образом, замена производной dP/dT отношением конечных приращений приводит к ошибке $\sim 10\%$.

2. В следующей таблице приведены значения (в мм рт. ст.) давления насыщенных паров над водой и льдом при трех температурах. Используя эти данные, вычислить удельную теплоту замерзания воды q_{23} при 0 °C.

	t, °C	P
Лед	−10 0	1,950 4,579
Вода	0 +10	4,579 9,209

Решение. Пренебрегая разностью значений q_{23}, q_{13} и q_{12} в тройной точке и в точке $t=0$ °C, $P=1$ атм, можем написать $q_{23}=q_{13}-q_{12}$ и далее

$$q_{23}=\frac{RT_0}{\mu\Delta T}\left(T_1\ln\frac{P_0}{P_{13}}-T_2\ln\frac{P_{12}}{P_0}\right)\approx 81\ \text{кал/г}$$

($T_0=273$ К, $T_1=263$ К, $T_2=283$ К, P_0, P_{13}, P_{12} — давления насыщенных паров при этих температурах, $\Delta T=T_0-T_1=T_2-T_1$).

3. В тонкостенный металлический шар радиуса $r=10$ см, из которого выкачан воздух, налита вода. Давление воздуха вне шара равно атмосферному. До какой максимальной температуры можно нагреть воду, чтобы стенки шара не разорвались, если предельное натяжение на разрыв, которое они могут выдержать, $\sigma=84$ Н/см? Количество воды в шаре таково, что при этой температуре еще не вся вода испаряется, однако объем воды мал по сравнению с объемом пара.

Ответ. $\dfrac{1}{T}=\dfrac{1}{T_0}-\dfrac{R}{\mu q}\ln\left(1+\dfrac{2\sigma}{P_0r}\right)$, $T=404$ К, $t=131$ °C (T_0 — температура кипения при нормальном атмосферном давлении P_0).

4. По одной из теорий гейзеры представляют собой большие подземные резервуары, наполненные грунтовой водой и прогреваемые подземным теплом. Выход из них на поверхность Земли осуществляется через узкий канал, который в «спокойный» период практически полностью заполнен водой. Считая, что «активный» период наступает, когда закипает вода в подземном резервуаре, и что во время извержения гейзера канал практически заполнен только паром, который и выбрасывается наружу, оценить, какую часть воды теряет резервуар гейзера во время одного извержения. Глубина канала, т. е. расстояние от подземного резервуара до поверхности Земли, $h = 90$ м.

Ответ. $\frac{\Delta m}{m} \approx \frac{c\,(T_{10}-T_1)}{q} \approx 14\%$

(c — удельная теплоемкость воды, T_1 и T_{10} — температуры кипения воды при давлениях 1 и 10 атм соответственно).

§ 115. Теплоемкость насыщенного пара

1. Допустим, что насыщенный пар нагревается и одновременно меняется его объем таким образом, что пар все время остается насыщенным. Пусть при повышении температуры на dT пару надо сообщить количество тепла δQ. Отношение $\delta Q/dT$ называется *теплоемкостью насыщенного пара*. Если масса пара равна единице, то это есть *удельная теплоемкость c*; если же пар взят в количестве одного моля, то получается *молярная теплоемкость C*.

Чтобы при нагревании пар оставался насыщенным, его одновременно необходимо подвергать сжатию, так как плотность насыщенного пара с возрастанием температуры возрастает. При сжатии же происходит нагревание газа. Могут представиться три случая. 1) Тепло, выделяющееся при сжатии, настолько значительно, что пар становится ненасыщенным (перегретым), и для сохранения его в состоянии насыщения от него надо отводить тепло. В этом случае теплоемкость c отрицательна. 2) Тепла, выделяющегося при сжатии, слишком мало, чтобы сжатый пар при отсутствии притока тепла извне не сделался бы пересыщенным. Для сохранения состояния насыщения к пару требуется подводить тепло. В этом случае теплоемкость пара c положительна. 3) Теплоты сжатия как раз достаточно, чтобы сохранить пар в состоянии насыщения без дополнительного притока или отвода тепла. В этом случае $c = 0$.

2. Вычислим теперь удельную теплоемкость насыщенного пара. Первое начало термодинамики для единицы массы пара можно записать в виде $\delta Q = di^{\text{п}} - v\,dP$, где $i^{\text{п}}$ — удельная энтальпия, а v — удельный объем пара. Мы применяем это уравнение к процессу, в котором P не остается постоянным. Однако, если пар считать идеальным газом, то его энтальпия будет зависеть только от температуры. Тогда для любого квазистатического процесса $di^{\text{п}}/dT = c_P^{\text{п}}$. Поэтому для искомой теплоемкости насыщенного пара получаем $c = c_P^{\text{п}} - v\,dP/dT$. Поскольку нагревание производится так, что пар все время остается насыщенным, производная dP/dT определяется формулой (114.1), пользуясь которой, получаем

$$c = c_P^{\text{п}} - \frac{q}{T}. \qquad (115.1)$$