

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.

$$\text{О т в е т. } \frac{\Delta m}{m} \approx \frac{c(T_{10} - T_1)}{q} \approx 14\%$$

(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 $\delta Q = di^n - v dP$, где i^n — 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 $di^n/dT = c_p^n$. Поэтому для искомой теплоемкости насыщенного пара получаем $c = c_p^n - v dP/dT$. Поскольку нагревание производится так, что пар все время остается насыщенным, производная dP/dT определяется формулой (114.1), пользуясь которой, получаем

$$c = c_p^n - \frac{q}{T}. \quad (115.1)$$

Согласно классической теории молярная теплоемкость водяного пара при постоянном давлении равна 8 кал/(К·моль), а удельная теплоемкость $c_p^n = 8/18 = 0,444$ кал/(г·К). Теплота парообразования при $T = 373$ К для воды $q = 539$ кал/г. Пользуясь этими данными, получаем по формуле (115.1) $c = -1$ кал/(г·К). Теплоемкость c отрицательна. Значит, при *адиабатическом расширении насыщенного водяного пара он охлаждается и становится пересыщенным*.

3. Формула (115.1) выведена в предположении, что пар ведет себя как идеальный газ, т. е. подчиняется уравнению Клапейрона. Выведем теперь более точную формулу, не вводя этого предположения. При выводе, однако, будем по-прежнему пренебрегать удельным объемом жидкости по сравнению с удельным объемом пара. Как и раньше, для единицы массы пара можно написать $\delta Q = di^n - v^n dP$. Отсюда

$$c = \frac{\delta Q}{dT} = \frac{di^n}{dT} - v^n \frac{dP}{dT}.$$

Производные di^n/dT и dP/dT должны вычисляться при условии, что пар при нагревании все время остается насыщенным. Подставляя для последней производной ее значение из формулы (114. 1), получим

$$c = \frac{di^n}{dT} - \frac{q}{T}.$$

Для вычисления производной di^n/dT пользуемся формулой

$$q = u^n - u^* + P(v^n - v^*) = i^n - i^*.$$

Поскольку это соотношение написано для процесса, в котором пар все время остается насыщенным, величины, входящие в него, могут зависеть только от температуры. Дифференцируя его по температуре, находим

$$\frac{di^n}{dT} = \frac{dq}{dT} + \frac{di^*}{dT}.$$

Для жидкости $di^* = c_p^* dT + v^* dP$, причем последним слагаемым можно пренебречь. В этом приближении $\frac{di^*}{dT} = c_p^*$, а потому

$$\frac{di^n}{dT} = c_p^* + \frac{dq}{dT}.$$

Подставляя эту величину в выражение для c , получим

$$c = c_p^* - \frac{q}{T} + \frac{dq}{dT}. \quad (115.2)$$

Для воды при $T = 373$ К

$$q = 539 \text{ кал/г}, \quad dq/dT = -0,64 \text{ кал/(г·К)}, \quad c_p^* = 1,01 \text{ кал/(г·К)}.$$

Используя эти значения, найдем $c = -1,07$ кал/(г·К), что отличается от ранее полученного значения на 7 %.

ЗАДАЧИ

1. Определить изменение энтропии системы, состоящей из воды и насыщенного пара, при переходе ее в насыщенный пар. Начальная температура системы T_1 , конечная T_2 . Начальная масса пара m_1 , конечная m_2 . Зависимостью удельной теплоты парообразования воды q от температуры пренебречь. Пар рассматривать как идеальный газ.

Решение. Квазистатически и изотермически испарим жидкость при температуре T_1 . Изменение энтропии в этом процессе

$$\Delta_1 S = \frac{q}{T_1} (m_2 - m_1).$$

Затем будем квазистатически менять температуру пара и притом так, чтобы он все время оставался насыщенным. Элементарное количество тепла, которое требуется подводить к пару в этом процессе,

$$\delta Q = m_2 c dT = m_2 \left(c_p^{\text{п}} - \frac{q}{T} \right) dT.$$

Так как $dS = \delta Q/T$, то интегрируя и пренебрегая при этом зависимостью q от T , найдем для соответствующего изменения энтропии

$$\Delta_2 S = m_2 \left[c_p^{\text{п}} \ln \frac{T_2}{T_1} + q \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \right].$$

2. Найти выражение для удельной энтропии насыщенного пара, рассматривая его как идеальный газ и пренебрегая зависимостью q от температуры.

О т в е т. $s = c_p^{\text{п}} \ln T + \frac{q}{T} + \text{const.}$

§ 116. Тройные точки. Диаграммы состояния

1. Допустим теперь, что число фаз химически однородного вещества, находящихся в равновесии друг с другом, равно трем. Примером может служить система, состоящая из твердой фазы, жидкости и ее пара. Для равновесия необходимо выполнение трех условий:

$$\begin{aligned} \varphi_1(P, T) &= \varphi_2(P, T), \\ \varphi_2(P, T) &= \varphi_3(P, T), \\ \varphi_3(P, T) &= \varphi_1(P, T). \end{aligned} \quad (116.1)$$

Первое есть условие равновесия между жидкостью и ее паром; второе — между жидкостью и твердой фазой; третье — между твердой фазой и паром. Эти три условия не независимы. Каждое из них является следствием двух остальных. Первое уравнение системы (116.1) изображает на плоскости кривую равновесия между газом и жидкостью, т. е. *кривую испарения* 12 (рис. 136). Второе изображает кривую равновесия твердой и жидкой фаз 23. Она называется *кривой плавления*. Кривая плавления пересекается с кривой испарения в точке A , называемой *тройной точкой*. Через тройную точку должна проходить и *кривая возгонки* 31, т. е. кривая равновесия между твердой и газообразной фазами. Это непосредственно