

ЗАДАЧА

Показать, что в тройной точке (рис. 137) справедливо соотношение

$$(v_1 - v_2) \frac{dP_{12}}{dT} + (v_2 - v_3) \frac{dP_{23}}{dT} + (v_3 - v_1) \frac{dP_{31}}{dT} = 0.$$

§ 117. Кипение и перегревание жидкости

1. Если жидкость в сосуде нагревать при постоянном внешнем давлении, то сначала образование пара носит спокойный характер. Оно идет лишь со свободной поверхности жидкости. Такой процесс парообразования называется *испарением*. По достижении определенной температуры, называемой *температурой кипения*, образование пара начинает происходить не только со свободной поверхности, но и изнутри жидкости. Внутри жидкости возникают, растут и поднимаются на поверхность пузырьки пара, увлекая за собой и саму жидкость. Процесс парообразования приобретает бурный, беспокойный характер. Это явление называется *кипением*.

По существу кипение есть особый вид испарения. Дело в том, что жидкость никогда не бывает физически однородной. В ней всегда имеются пузырьки воздуха или других газов, часто настолько малые, что они невидимы невооруженным глазом. На поверхности каждого пузырька непрерывно идет испарение жидкости и конденсация пара, пока не наступит состояние динамического равновесия, в котором эти два противоположно направленные процесса компенсируют друг друга. В состоянии механического равновесия сумма давлений воздуха и пара внутри пузырька должна равняться внешнему давлению вне пузырька. Последнее складывается из давления атмосферы и гидростатического давления окружающей жидкости. Если нагреть жидкость до такой температуры, чтобы давление насыщенного пара превзошло давление вне пузырька, то пузырек начнет расти за счет испарения жидкости с его внутренней поверхности и подниматься вверх под действием архимедовой подъемной силы. Двухфазная система — жидкость с воздушными пузырьками — становится механически неустойчивой, и начинается процесс кипения. Граница устойчивости определяется такой температурой, при которой давление насыщенного пара равно сумме атмосферного и гидростатического давлений на рассматриваемой высоте. Это и есть температура кипения.

2. В отличие от температуры тройной точки, которая для всякого вещества является вполне определенной величиной, температура кипения жидкости зависит от внешнего давления. Она повышается при увеличении внешнего давления и понижается при уменьшении. Так, воду можно заставить кипеть при комнатной температуре. Для демонстрации стеклянную колбу с водопроводной водой помещают под колпак воздушного насоса. При откачке воздуха давление

на поверхность воды понижается, и при достижении определенной степени разрежения вода закипает. Тепло, необходимое для превращения жидкости в пар, заимствуется у самой жидкости, поэтому она охлаждается. При продолжительной откачке вода может замерзнуть. Для ускорения процесса замерзания воду наливают в мелкое блюдо, чтобы увеличить свободную поверхность, с которой происходит испарение. Для той же цели под колпак воздушного насоса помещается крепкий раствор серной кислоты, поглощающий водяные пары. После одной-двух минут откачки вода в блюде замерзает.

Понижение температуры кипения жидкости при уменьшении внешнего давления можно демонстрировать и без воздушного насоса. Берется круглодонная колба среднего размера, наполненная наполовину водопроводной водой. Вода в колбе кипятится в течение примерно 15 минут, чтобы образовавшиеся водяные пары вытеснили из колбы воздух. Затем колба снимается, быстро закупоривается каучуковой пробкой, переворачивается вверх дном и помещается на кольцеобразную подставку. Если колбу сверху поливать холодной водой, то часть водяных паров конденсируется в жидкость, давление на поверхность воды уменьшается и она закипает.

3. Из изложенного следует, что кипение возможно только тогда, когда внутри жидкости имеются пузырьки газа. Если же таковых нет, т. е. жидкость вполне физически однородна, то парообразование внутри жидкости, т. е. кипение, становится невозможным. Такую жидкость можно нагреть выше температуры кипения. Физически однородная жидкость, температура которой при заданном внешнем давлении превосходит температуру кипения, называется *перегретой*. Можно сказать иначе. Перегретой называется жидкость, находящаяся под давлением ниже давления ее насыщенных паров при заданной температуре. На изотерме Ван-дер-Ваальса (см. рис. 133) перегретая жидкость изображается точками участка LB , так как давление жидкости на этом участке ниже давления на изотерме — изобаре LCG , где оно равно давлению насыщенного пара. Перегретая жидкость *метастабильна* или малоустойчива. Пока нет зародышей более устойчивой парообразной фазы, перегретая жидкость может существовать как физически однородное тело. Однако при наличии таких зародышей, например пузырьков воздуха, она становится неустойчивой и переходит в более устойчивое при данной температуре состояние — пар.

Перегретую воду можно получить, например, в кварцевой колбе с гладкими стенками. Колба тщательно промывается сначала серной, азотной или какой-либо другой кислотой, а затем дистиллированной водой. В промытую колбу наливается дистиллированная вода, из которой продолжительным кипячением удаляется растворенный в ней воздух. После этого воду в колбе можно нагреть на газовой горелке до температуры, значительно превышающей

температуру кипения, и тем не менее она не будет кипеть, а только интенсивно испаряться со свободной поверхности. Лишь изредка на дне колбы образуется пузырек пара, который быстро растет, отделяется от дна и поднимается на поверхность жидкости, причем размеры его при поднятии сильно возрастают. Затем вода длительное время остается спокойной. Если в такую воду ввести зародыши газообразной фазы, например бросить щепотку чая, то она бурно закипает, а ее температура быстро понижается до температуры кипения. Этот эффектный опыт носит характер взрыва. Для успеха опыта важно, чтобы стенки колбы были гладкими. Всякие шероховатости и острые края способствуют образованию зародышей газообразной фазы. От них непрерывно отделяются и поднимаются на поверхность воды пузырьки пара — вода кипит со дна или стенки колбы, перегревание ее получить трудно и даже совсем невозможно.

Возникает, однако, следующий вопрос. Сколько бы ни очищать воду от растворенного в ней воздуха, последний всегда остается в каком-то, хотя и ничтожном, количестве в виде мельчайших пузырьков. Если даже воду полностью очистить от растворенных в ней газов, то в ней все же могут возникать пузырьки пара флуктуационного происхождения. Почему же в таком случае воду еще можно перегреть? Ответ на этот вопрос будет дан в двух следующих параграфах.

ЗАДАЧА

Стакан наполнен водой до высоты 10 см. На дне его лежат капиллярные трубки, запаянные с одного конца и заполненные воздухом. Когда вода кипит, на открытых концах капилляров образуются пузырьки пара, диаметр которых в момент отрыва равен 0,2 мм. Чему равна температура воды на дне сосуда во время кипения, если атмосферное давление равно 760 мм рт. ст.? Поверхностное натяжение кипящей воды $57 \text{ дин} \cdot \text{см}^{-1}$, а упругость водяного пара вблизи 100°C возрастает на 2,7 см рт. ст. при повышении температуры на 1 градус.

О т в е т. $100,59^\circ \text{C}$.

§ 118. Зависимость давления насыщенного пара от кривизны поверхности жидкости

1. Допустим, что в сообщающихся сосудах находится жидкость. Один из сосудов возьмем узким, а другой широким (рис. 138, а). Поверхность жидкости AB в широком сосуде можно считать плоской. В узком сосуде жидкость поднимется, если она смачивает стенки, и опустится в противоположном случае. Проведем рассуждения в предположении, что жидкость смачивает стенки. Случай несмачивания может быть рассмотрен совершенно так же. Соединим оба эти сосуда сверху цилиндрической трубкой. Затем поместим всю систему в термостат, поддерживающий ее температуру постоянной. В состоянии равновесия давление насыщенного пара на одной и той же высоте должно быть одинаковым. Если бы это было не так,