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 дин$\cdot$см$^{-1}$, а упругость водяного пара вблизи 100 °C возрастает на 2,7 см рт. ст. при повышении температуры на 1 градус.

Ответ. 100,59 °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,

то под действием разности давлений пар пришел бы в движение, и этим можно было бы воспользоваться для построения перпетуум мобиле второго рода. Действительно, допустим, например, что давление насыщенного пара над вогнутой поверхностью жидкости $CD$ больше, чем над горизонтальной плоскостью $EF$, находящейся на том же уровне. Воспользуемся приспособлением, устройство которого ясно из рис. 138, *а*. Пусть в начальный момент клапан $K_1$ открыт, а клапан $K_2$ закрыт. По предположению давление на поршень слева больше давления справа. Под действием этой разности давлений поршень будет перемещаться вправо, и его можно заставить совершать работу, например поднимать

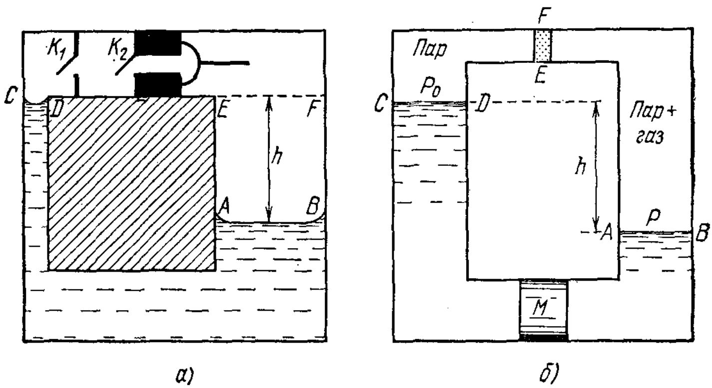


Рис. 138.

груз. Когда поршень достигает крайнего правого положения, закроем клапан $K_1$ и откроем клапан $K_2$. Произойдет неравновесный процесс выравнивания давлений пара по обе стороны поршня. После того как он закончится, вернем поршень с открытым клапаном $K_2$ в исходное положение. Поскольку давления по разные стороны поршня одинаковы, на это не потребуется дополнительной работы. Затем закроем клапан $K_2$ и откроем клапан $K_1$. После наступления равновесия вся система вернется в начальное состояние. Результатом описанного кругового процесса является положительная работа, совершенная системой за счет тепла, заимствованного от термостата. Но это есть процесс Томсона — Планка, противоречащий второму началу термодинамики. Получившееся противоречие и доказывает, что давление насыщенного пара над вогнутой поверхностью $CD$ не может быть больше давления на уровне плоскости $EF$. Точно так же мы пришли бы к противоречию со вторым началом термодинамики, если бы допустили, что давление пара над поверхностью $CD$ меньше давления над плоскостью $EF$. Следовательно, оба давления должны быть одинаковы.

Но благодаря действию силы тяжести давление пара на уровне плоскости $EF$, а следовательно, и равное ему давление $P$ над поверхностью жидкости $CD$, меньше давления пара $P_0$ над плоской поверхностью жидкости $AB$. Стенки сосуда сами по себе, конечно, не могут влиять на величину давления насыщенного пара. Непосредственная причина изменения давления насыщенного пара есть искривление поверхности жидкости. Следовательно, мы приходим к заключению, что *давление насыщенного пара над вогнутой поверхностью жидкости должно быть меньше, чем над плоской поверхностью.* Рассуждая аналогично, найдем, что *давление насыщенного пара над выпуклой поверхностью жидкости больше, чем над плоской.*

**2.** Разность давлений определяется выражением $P_0 - P = \rho_п g h$, где $\rho_п$ — плотность пара, а $h$ — разность уровней жидкости в сообщающихся сосудах. При этом мы пренебрегли изменением плотности пара с высотой. Введя вместо плотности удельный объем пара $v_п = 1/\rho_п$, получим

$$P = P_0 - \frac{gh}{v_п}. \tag{118.1}$$

Остается найти величину $h$. Обозначим $P'$ давление внутри жидкости под поверхностью $CD$. Тогда $P_0 - P' = \rho_ж g h = gh/v_ж$, где $\rho_ж$ и $v_ж$ — плотность и удельный объем жидкости. По формуле Лапласа $P' - P = \sigma K$, где $K$ — кривизна поверхности $CD$. Она считается положительной для выпуклой и отрицательной для вогнутой поверхности. Исключая $P'$, находим

$$gh = v_ж (P_0 - P - \sigma K). \tag{118.2}$$

Подставляя это значение в (118.1), получим

$$P = P_0 + \frac{v_ж}{v_п - v_ж} \sigma K. \tag{118.3}$$

Эта формула называется *формулой Вильяма Томсона.* Она справедлива не только в том случае, когда радиусы кривизны $R_1$ и $R_2$ имеют одинаковые знаки, т. е. для выпуклых и вогнутых поверхностей, но также и тогда, когда эти знаки разные. Для доказательства достаточно в нашем рассуждении заменить узкий сосуд с однородными стенками сосудом, стенки которого сделаны из разных материалов — смачиваемых и несмачиваемых жидкостью.

**3.** Когда кривизна очень велика, уже нельзя пренебрегать изменением плотности пара с высотой. В этом случае вместо формулы (118.1) надо пользоваться барометрической формулой

$$P = P_0 e^{-\frac{\mu g h}{RT}}. \tag{118.4}$$

Однако изменениями плотности жидкости с высотой по-прежнему можно пренебречь. Поэтому исключая $gh$ из (118.2) и (118.4), получим

$$\ln \frac{P_0}{P} = \frac{\mu v_ж}{RT} (P_0 - P - \sigma K). \tag{118.5}$$

Если $|P - P_0| \ll P_0$, то формула (118.5) переходит в более простую формулу (118.3). В этом легко убедиться с помощью формулы $\ln(1+x) = x$ (при $|x| \ll 1$), если еще воспользоваться соотношением $v_п = RT/(\mu P)$.

В другом предельном случае, когда соблюдаются условия

$$|\sigma K| \gg |P - P_0|, \tag{118.6}$$

$$\frac{\mu v_ж}{RT}|P - P_0| \ll 1, \tag{118.7}$$

формула (118.5) переходит в

$$P = P_0 e^{\frac{\mu v_ж}{RT}\sigma K}. \tag{118.8}$$

Для примера вычислим давление насыщенного водяного пара над поверхностью сферической капли воды с радиусом $R = 10^{-5}$ см (капелька тумана) при температуре 20 °С. При такой температуре для воды $\sigma = 72{,}7$ дин$\cdot$см$^{-1}$, $v_ж = 1{,}002$ см$^3\cdot$г$^{-1}$, $P_0 = 17{,}5$ мм рт. ст. $= 2{,}34\cdot 10^4$ дин$\cdot$см$^{-2}$. Для удельного объема водяного пара получаем $v_п = RT/(\mu P_0) = 5{,}77\cdot 10^4$ см$^3\cdot$г$^{-1}$. Кривизна капли $K = 2/R = 2\cdot 10^5$ см$^{-1}$. Подставляя эти данные в формулу (118.3), найдем

$$P - P_0 = 252 \text{ дин}\cdot\text{см}^{-2} \approx 0{,}19 \text{ мм рт. ст.}$$

Условие $|P - P_0| \ll P_0$ в рассматриваемом случае хорошо выполняется, чем и оправдывается применение формулы (118.3). Таким образом, давление насыщенного пара над поверхностью капельки тумана превышает давление над плоской поверхностью примерно на 1%.

Рассмотрим теперь капельку воды с радиусом $R = 10^{-7}$ см. Для такой капли формула (118.3) неприменима, и надо пользоваться формулой (118.8). Она дает $P/P_0 \approx 2{,}9$. Давление над выпуклой поверхностью превышает соответствующее давление над плоской поверхностью примерно в три раза. Впрочем, на приведенный расчет следует смотреть как на оценочный, так как радиус капли того же порядка, что и радиус действия молекулярных сил. При таких условиях следовало бы учитывать зависимость поверхностного натяжения $\sigma$ от кривизны поверхности, чего мы не делали.

**4.** Изложенный метод можно применять и для решения задач, аналогичных разобранной в этом параграфе. Допустим, например, что поверхность жидкости находится под давлением П какого-либо нейтрального газа. Исследуем зависимость давления насыщенного пара жидкости $P$ от величины П. С этой целью возьмем сообщающиеся сосуды, изображенные на рис. 138, *б*. Пусть полупроницаемая перегородка $EF$ свободно пропускает молекулы пара, но не пропускает молекулы нейтрального газа. Поршень $M$ может свободно перемещаться вправо и влево. Он не позволяет газу, растворяющемуся в левом сосуде, переходить в правый. Вся система помещена в термостат, температура которого поддерживается постоянной. Если бы давления насыщенного пара по разные стороны перегородки $EF$ были разными, то можно было бы осуществить перпетуум мобиле второго рода. Рассуждая, как раньше, можем написать

$$\Pi + P - P_0 = \frac{gh}{v_ж}, \quad P - P_0 = \frac{gh}{v_п},$$

где $P_0$ — давление насыщенного пара над поверхностью жидкости $CD$, $P$ — над поверхностью $AB$, подвергающейся давлению П. Исключая $gh$, получим

$$P = P_0 + \frac{v_ж}{v_п - v_ж}\Pi.$$

Эта формула вполне аналогична формуле (118.3). Если при выводе пользоваться барометрической формулой, то получится выражение типа (118.5). Повышение давления насыщенного пара с увеличением внешнего давления П можно объяснить следующим образом. При возрастании П возрастает противодавление жидкости, а с ним и число молекул жидкости, ударяющихся о ее поверхность. Значит, должно возрасти и число молекул, переходящих из жидкости в пар.

## ЗАДАЧИ

1. Туман состоит из капелек воды с радиусом $R = 0{,}0005$ мм. На сколько должен быть пересыщен водяной пар в окружающем пространстве, температура которого 10 °C, чтобы капельки находились в равновесии с паром? Упругость пара, насыщающего пространство при 10 °C, равна 9,2 мм рт. ст. Поверхностное натяжение $\sigma = 70$ дин/см.

Ответ. $P - P_0 = \frac{\rho_п}{\rho_ж}\frac{2\sigma}{R} = 0{,}02$ мм рт. ст.

2. Капля воды с радиусом $r = 2$ мм находится в атмосфере насыщенного водяного пара при температуре $t = 20$ °C. Сколько молекул в начальный момент времени испаряется с поверхности капли в одну секунду? Плотность насыщенного водяного пара при 20 °C $\rho = 1{,}7\cdot10^{-5}$ г/см³, поверхностное натяжение $\sigma = 72{,}5$ дин/см.

Ответ. $n = 4\pi\sigma r N \frac{\rho_п}{\rho_ж}\sqrt{\frac{2}{\pi\mu RT}} = 2{,}2\cdot10^{15}$ с⁻¹. (Здесь $N$ — число Авогадро, $\mu$ — молекулярный вес воды. Мы пренебрегли плотностью пара по сравнению с плотностью жидкости).

3. Найти время испарения сферической водяной капли с начальным радиусом $a_0 = 1$ мм в воздухе с относительной влажностью $f = 40\%$ при температуре $t = 20$ °C. Плотность насыщенного водяного пара над плоской поверхностью при этой температуре $\rho_{нас} = 1{,}7\cdot10^{-5}$ г/см, коэффициент диффузии пара $D = 0{,}22$ см²/с.

Решение. Масса пара, ежесекундно диффундирующая через сферическую поверхность радиуса $r$, концентрическую с поверхностью капли, равна $m = -D\cdot4\pi r^2\, d\rho/dr$, где $\rho$ — плотность пара. Если считать процесс стационарным, то эта величина не будет зависеть от радиуса $r$. Это приводит к уравнению $r^2\, d\rho/dr = -A$, где $A = m/(4\pi D)$. После интегрирования получим $\rho = A/r + \rho_\infty$, где $\rho_\infty$ — плотность пара на бесконечном расстоянии от капли. Величина $A$ найдется из требования, что при $r = a$ ($a$ — радиус капли, меняющийся во времени) пар должен быть насыщенным. Это дает

$$\rho = (\rho_{нас} - \rho_\infty)\frac{a}{r} + \rho_\infty, \tag{118.9}$$

$$m = 4\pi D a(\rho_{нас} - \rho_\infty). \tag{118.10}$$

Подставляя последнее выражение в уравнение $m = -\frac{4\pi}{3}\rho_ж\frac{da^3}{dt}$, получим

$$a\frac{da}{dt} = -\frac{D}{\rho_ж}(\rho_{нас} - \rho_\infty).$$

Пренебрегая зависимостью $\rho_{нас}$ от кривизны поверхности капли, найдем после интегрирования

$$a^2 = -\frac{2D(\rho_{нас} - \rho_\infty)}{\rho_ж}t + a_0^2. \tag{118.11}$$

Капля исчезает за время

$$t = \frac{\rho_ж a_0^2}{2D(\rho_{нас} - \rho_\infty)} = \frac{\rho_ж a_0^2}{2D(1-f)\rho_{нас}} \approx 37 \text{ мин},$$

**4.** Решить предыдущую задачу для капли с начальным радиусом $a_0 = 0{,}1$ мм в предположении, что воздух насыщен водяными парами.

Решение. Введя в формулу (118.10) вместо плотности пара его давление, получим

$$m = \frac{4\pi D a\mu}{RT}\left[P_{\text{нас}}(a) - P_\infty\right].$$

По формуле Томсона (118.3), если в ней в знаменателе пренебречь $v_{ж}$, получим $P_{\text{нас}} - P_\infty = \frac{2\sigma}{a}\frac{\rho_{п}}{\rho_{ж}} = \frac{2\sigma}{a}\frac{\rho_\infty}{\rho_{ж}}$. Это дает

$$m = \frac{8\pi D\mu\sigma\rho_\infty}{RT\rho_{ж}}.$$

Величина $m$ не зависит от размеров капли, а потому

$$t = \frac{\frac{4\pi}{3}\rho_{ж}a_0^3}{m} = \frac{RT\rho_{ж}^2 a_0^3}{6D\mu\sigma\rho_\infty} \approx 225 \text{ часов}.$$

## § 119. Метастабильные состояния

**1.** Теперь легко понять, почему можно перегреть жидкость даже при наличии в ней пузырьков какого-либо газа или пара самой жидкости. Для перегревания необходимо только, чтобы пузырьки были достаточно малы. Допустим, что пузырек настолько мал, что давление насыщенного пара внутри него значительно ниже соответствующего давления пара над плоской поверхностью при той же температуре. Если пузырек состоит из пара, то он будет сжат гидростатическим давлением окружающей жидкости и в конце концов исчезнет даже в том случае, когда температура жидкости заметно превышает температуру кипения. Если же пузырек газовый, то по той же причине он не может увеличиваться в объеме за счет испарения жидкости. Отсюда следует, что слишком малые пузырьки, как зародыши парообразной фазы, не эффективны. Для того, чтобы жидкость при заданной температуре закипела, необходимо, чтобы размеры пузырьков были не меньше определенного предела.

**2.** Совершенно так же обстоит дело с пересыщенным паром. Это тоже метастабильное состояние вещества. На изотерме Ван-дер-Ваальса ему соответствует участок $AG$ (см. рис. 133). Давление пересыщенного пара $P$ больше давления насыщенного пара при той же температуре. Допустим, что в пересыщенном паре образовались капельки жидкости, например из-за тепловых флуктуаций. Если их размеры меньше определенного предела, то они испарятся. Действительно, давление пара, находящегося в равновесии с жидкой каплей, тем больше, чем меньше ее радиус. Если это давление превосходит $P$, то капля будет испаряться и в конце концов исчезнет. Такие малые капли, как центры конденсации, неэффективны. Капля будет расти, а следовательно, пар конденсироваться в жид-