

## §16. Давление в системе при фазовом равновесии. Формула Клапейрона-Клаузиуса.

Отметим некоторое различие в терминах газ и пар. Из проведенного обсуждения ясно, что пар с уменьшением объема на изотерме должен стать насыщенным и с дальнейшим уменьшением объема переходить в жидкое состояние. Газом следовало бы считать пар с температурой выше критической. Ни при каком сжатии газ с такой температурой не перейдет в жидкое состояние. Во всех остальных отношениях пар подобен газу и наоборот. Разреженный пар, как и разреженный газ, подчиняется уравнению состояния идеального газа. **Насыщенный пар вдали от критической точки** обычно также весьма разреженный. Поэтому между давлением  $p$  насыщенного, но разреженного пара (известной при данной температуре величиной), его температурой  $T$  и объемом  $V$  действует связь  $pV = Nk_B T$ , где  $N$  - число молекул пара. Эта связь, как раз, и указывает, что на горизонтальном участке изотермы, где давление не меняется с изменением объема пара, должно меняться число составляющих его молекул за счет конденсации или испарения жидкости, с которой пар находится в равновесии.

Покажем, как с помощью соотношения (14.10) можно установить связь между давлением насыщенного пара (находящегося в равновесии с жидкостью) и температурой.

Рассмотрим опять пар, находящийся в равновесии с жидкостью в цилиндре с поршнем, при постоянной температуре  $T$  и давлении  $p$ . Пусть  $v_1$  и  $v_2$  - удельные объемы соответственно жидкости и пара, т.е. объемы, приходящиеся на единицу массы жидкости и пара. Пусть  $u_1$  и  $u_2$  - удельные внутренние энергии жидкости и пара, т.е. внутренние энергии единиц массы жидкости и пара. Величины  $p$ ,  $v_1$ ,  $v_2$ ,  $u_1$  и  $u_2$  являются функциями только температуры  $T$ . Обозначим через  $m$  полную массу вещества в цилиндре, которая складывается из массы  $m_1$  жидкости и массы  $m_2$  пара, так что

$$m = m_1 + m_2. \quad (16.1)$$

Точно также полный объем системы  $V$  и ее внутренняя энергия  $U$  соответственно равны

$$V = m_1 v_1(T) + m_2 v_2(T), \quad (16.2)$$

$$U = m_1 u_1(T) + m_2 u_2(T). \quad (16.3)$$

Пусть в результате изотермического процесса (в результате подъема поршня при фиксированной температуре) количество  $dm$  вещества перешло из жидкого состояния в пар. При этом общий объем системы изменился на величину  $dV$ , а ее общая внутренняя энергия – на величину  $dU$ . По завершении процесса масса жидкости в системе будет равна  $m_1 - dm$ , а масса пара  $m_2 + dm$ . Согласно (16.2) весь объем  $V + dV$  можно тогда найти как

$$V + dV = (m_1 - dm)v_1(T) + (m_2 + dm)v_2(T) = V + [v_2(T) - v_1(T)]dm, \quad (16.4)$$

а для приращения объема  $dV$  записать

$$dV = [v_2(T) - v_1(T)]dm. \quad (16.5)$$

По аналогии с (16.5) для приращения  $dU$  внутренней энергии всей системы будем иметь

$$dU = [u_2(T) - u_1(T)]dm. \quad (16.6)$$

Из первого начала термодинамики найдем количество тепла  $dQ$ , поглощенного системой в рассматриваемом процессе, согласно

$$dQ = dU + pdV. \quad (16.7)$$

Из (16.7) при учете (16.5), (16.6) следует

$$\frac{dQ}{dm} = u_2(T) - u_1(T) + p[v_2(T) - v_1(T)]. \quad (16.8)$$

С другой стороны, величина  $dQ/dm$  представляет собой теплоту, которая требуется для испарения единицы массы жидкости при постоянной температуре. Эту теплоту, называемую также скрытой теплотой испарения, обозначим через  $\lambda$ . Таким образом, наряду с (16.8) имеем также

$$u_2(T) - u_1(T) + p[v_2(T) - v_1(T)] = \lambda. \quad (16.9)$$

Величина  $\lambda$  различна для разных веществ и зависит от температуры:  $\lambda = \lambda(T)$ .

При критической температуре для каждого вещества  $\lambda$  обращается в нуль.

Так как соотношения (16.5), (16.6) относятся к изотермическому процессу, то можно записать

$$\frac{dU}{dV} = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \frac{u_2(T) - u_1(T)}{v_2(T) - v_1(T)}. \quad (16.10)$$

Отсюда, привлекая (16.9), найдем

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \frac{\lambda(T)}{v_2(T) - v_1(T)} - p. \quad (16.11)$$

Воспользуемся теперь общим соотношением (14.10), написав в нем  $dp/dT$  вместо  $(\partial p/\partial T)_V$ . Это можно делать, поскольку давление в рассматриваемой системе зависит только от температуры. Из (16.11) и (14.10) следует искомое уравнение

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda(T)}{T[v_2(T) - v_1(T)]}. \quad (16.12)$$

Уравнение (16.12) называется **уравнением Клапейрона-Клаузиуса**. Оно в самом общем виде устанавливает связь между давлением насыщенного пара и его температурой. В эту связь входят только наблюдаемые величины. Уравнение (16.12) может быть получено и иными способами. Приведенный вывод представляется, однако, достаточно наглядным.

В качестве примера подсчитаем величину  $dp/dT$  для парциального давления насыщенного пара воды при температуре кипения и нормальном давлении пассивного газа (воздуха). Имеем

$$\lambda = 540 \text{ кал/г} = 2260 \text{ Дж/г}; \quad v_1 = 1,063 \text{ см}^3/\text{г}; \quad v_2 = 1667 \text{ см}^3/\text{г}; \quad T = 373,1^\circ \text{K}. \quad (16.13)$$

Подставляя данные из (16.13) в (16.12), находим

$$\frac{dp}{dT} = 3,62 \cdot 10^{-5} \text{ Н/см}^2 \text{ град} = 27 \text{ мм. рт. ст./град} \quad (16.14)$$

Из (16.14) видно, что давление насыщенного пара воды весьма быстро возрастает с ростом температуры.

Достаточно точное вдали от критической точки вещества (при  $T \ll T_c$ ) выражение для производной  $dp/dT$  получается из (16.12), если учесть, что вдали от критической точки выполняется сильное неравенство  $v_2 \gg v_1$ . Удаленность от критической точки позволяет также использовать для пара уравнение состояния идеального газа (большой удельный объем  $v_2$  означает сильную разреженность пара). Пренебрегая в (16.12)  $v_1$  по сравнению с  $v_2$ , переходя от удельных величин, рассчитанных на единицу массы вещества, к величинам, рассчитанным на одну молекулу вещества, и полагая  $v_2 = kT/p$ , найдем

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\bar{\lambda}(T)p}{kT^2}, \quad (16.15)$$

где  $\bar{\lambda}(T)$  - скрытая теплота испарения в расчете на одну молекулу (молекулярная теплота испарения).

Если температуры  $T_0$  и  $T_1$  отличаются не сильно, так что в пределах температурного интервала от  $T_0$  до  $T_1$  изменением  $\bar{\lambda}(T)$  можно пренебречь, то из дифференциального соотношения (16.15) находится явный вид зависимости давления  $p(T_1)$  от температуры  $T_1$ :

$$p(T_1) = p(T_0) \exp\left(\frac{\bar{\lambda}}{kT_0} - \frac{\bar{\lambda}}{kT_1}\right), \quad (16.16)$$

где  $\bar{\lambda}$  - характерное для интервала  $(T_0, T_1)$  значение молекулярной теплоты испарения. При совсем небольшом относительном различии температур  $T_0$  и  $T_1$  наряду с (16.16) действует приближенное соотношение, получаемого заменой показателя экспоненты в (16.16) первым членом его разложения в ряд Тейлора по степеням разности  $T_1 - T_0$ :

$$p(T_1) = p(T_0) \exp\left(\frac{\bar{\lambda}}{kT_0} \frac{T_1 - T_0}{T_0}\right). \quad (16.17)$$

Вернемся к уравнению (16.12). При его получении речь шла о фазовом переходе жидкость – пар. Однако никакой специфики именно данного фазового перехода нами не использовалось. Это уравнение будет выполняться и для других фа-

зовых переходов первого рода, в частности, для фазового перехода жидкость – твердое тело. Твердое тело, находящееся под давлением  $p$ , плавится при строго определенной температуре  $T$ . Для системы твердое тело – жидкость давление, при котором могут сосуществовать в равновесии твердое и жидкое состояния вещества, является функцией только температуры и наоборот, температура, при которой возможно данное равновесие зависит только от давления. Величины  $\lambda$ ,  $v_1, v_2$  в (16.12) в этом случае представляют соответственно удельную теплоту плавления и удельные объемы твердого и жидкого состояний. Для воды вблизи нуля градусов по Цельсию имеет место аномальное соотношение  $v_1 > v_2$  (благодаря такому соотношению удельных объемов лед плавает на поверхности воды). При этом, как видно из (16.12), повышение давления понижает температуру плавления льда. Оценим этот эффект количественно.

Вблизи нуля градусов по Цельсию ( $T = 273.15^\circ K$ ) и внешнем давлении в  $1 \text{ атм.}$  имеем следующие значения величин

$$\lambda = 80 \text{ кал/г} = 335 \text{ Дж/г}; \quad v_1 = 1,0907 \text{ см}^3/\text{г}; \quad v_2 = 1,00013 \text{ см}^3/\text{г}; \quad (16.18)$$

Подставляя указанные значения в (16.12), найдем

$$\frac{dp}{dT} = -1,35 \cdot 10^3 \text{ Н/см}^2 \text{ град} = -134 \text{ атм./град}. \quad (16.19)$$

Таким образом, уже при температуре минус один градус по Цельсию вода и лед будут находиться в равновесии лишь при давлении в  $135 \text{ атм.}$  Полученный результат означает также, что вблизи нуля градусов по Цельсию повышение давления на  $135 \text{ атм.}$  понижает температуру плавления льда на один градус. Понижение температуры плавления льда с увеличением давления объясняет известную особенность движения ледников. Когда ледник на пути своего движения встречает валун, высокое давление в месте соприкосновения льда с валуном понижает температуру плавления льда и лед плавится (тает), превращаясь в воду. Вода обтекает валун и замерзает с противоположной его стороны. По этой причине движение ледников не вызывает движения валунов, оказавшихся на их пути.