

ТЕМА 13: ИЗПАРЕНИЕ И КИПЕНЕ НА ТЕЧНОСТИ. УРАВНЕНИЕ НА КЛАПЕЙРОН-КЛАУСИУС

1. Изпарение на течност. Зависимост на налягането на наситените пари от кривината на свободната повърхност на течността. Кипене.

Изпарението е процес, при който молекулите от свободната повърхност на течността спонтанно преминават в газообразно състояние. Този процес е обратен на кондензацията. Изпарението зависи от интензивността на топлинното движение на молекулите. Течностите се изпаряват при всяка температура, но при повишаване на температурата изпарението става по-интензивно. Съгласно молекулно-кинетичната теория поради топлинното движение при всяка температура има достатъчно бързи молекули, които преодоляват кохезионните сили и се откъсват от граничната повърхност на течността. Това води до намаляване на средната кинетична енергия на молекулите, които остават в течността, т.е. температурата на течността се понижава.

За да се поддържа температурата на течността при изпарение постоянна, трябва да ѝ се предаде известно количество топлина, която се нарича *топлина на изпарение*. Тази топлина се изразходва за извършване на работа за откъсване на молекулите от повърхността на течността и за работа, свързана с увеличаване на обема на веществото при прехода от течно в газообразно състояние.

Количеството топлина, което трябва да се придаде на 1mol течност с температура T , за да се изпари тя при тази температура, се нарича моларна топлина на изпарение $r(T)$ ($[r] = \text{J/mol}$).

Аналогично се дефинира специфична топлина на изпарение (за единица маса от течността).

Едновременно с изпарението протича и обратния процес (*кондензация*), при което някои молекули от парата попадат обратно в течността. Ако изпарението протича в затворен съд, може да се достигне състояние на динамично равновесие между течната и газовата фаза.

При динамично равновесие за единица време се изпаряват толкова молекули, колкото се кондензират. Парата, която се намира в динамично равновесие с течността, се нарича наситена пара.

При дадена температура динамично равновесие може да има само при напълно определена плътност на парата, която се нарича *равновесна плътност*.

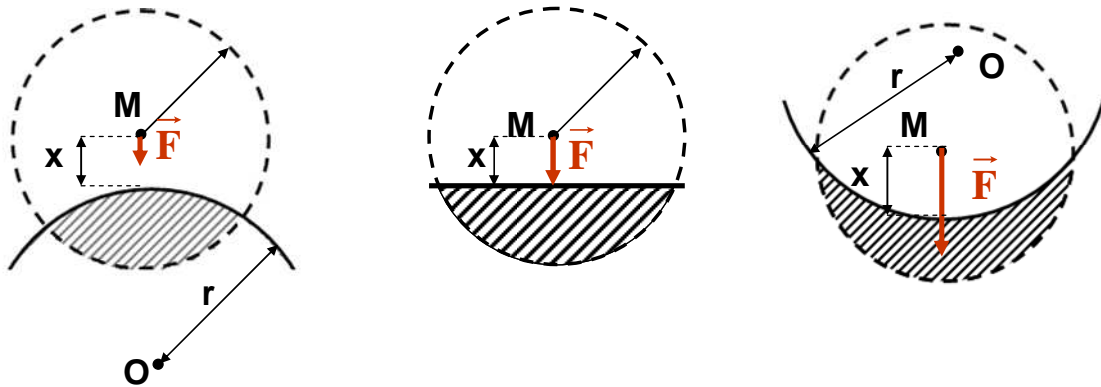
Плътността и налягането на наситените пари зависят само от температурата. При повишаване на температурата налягането и плътността на наситените пари бързо нарастват, а плътността на течността намалява.

Температурата, при която плътността на наситените пари и плътността на течността станат равни, се нарича критична температура на веществото.

Нарастването на плътността на наситените пари при повишаване на температурата води до намаляване на кохезионните сили, които действат на молекулите на повърхностния слой на течността. Поради това стойността на коефициента на повърхностно напрежение и на моларната топлина на изпарение също намаляват, като

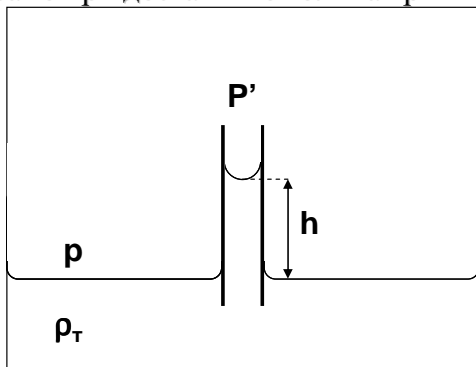
$$(1) \quad \lim_{T \rightarrow T_k} \sigma(T) = 0 \quad \lim_{T \rightarrow T_k} r(T) = 0$$

В близост до свободна повърхност с кривина налягането на наситените пари се различава от налягането на наситените пари над плоска повърхност при същата температура, защото формата на свободната повърхност влияе на равновесието между течността и парата. Равновесието се определя от силите, които действат на молекулите на парата от страна на молекулите на течността.



Фиг. 1. Качествено обяснение на влиянието на кривината на свободната повърхност върху равновесието между течността и парата

На фиг. 1 е показана една молекула от парата в близост до изпъкнала, плоска и вдлъбната свободна повърхност на течността. Сферата на действие на молекулните сили е начертана с прекъснатата линия. От сравнението на трите случая следва, че силите, действащи на молекулите на парата при изпъкнала повърхност, са по-малки, а при вдлъбната – по-големи спрямо случая на плоска повърхност. Поради това при изпъкнала повърхност динамичното равновесие настъпва при по-голямо, а при вдлъбната – при по-малко налягане на наситените пари в сравнение с плоска повърхност. С други думи, при изпъкнала свободна повърхност се облекчава изпарението, а при вдлъбната се облекчава кондензацията. Тези ефекти са съществени само при достатъчно голяма кривина, т.е. малък радиус на свободната повърхност.



Фиг. 2

За количествена оценка на ефекта да разгледаме затворен съд с течност, която напълно мокри потопената в нея тясна тръбичка с радиус r – фиг. 2. Течността се намира в равновесие с наситените си пари. Плътноста на течността при разглежданата температура е ρ_t , а на наситените пари – ρ_{np} . Височината на течността в тръбичката определяме по формулата $h = \frac{2\sigma}{r g \rho_t}$, където σ е коефициентът

на повърхностно напрежение на течността. Налягането на наситените пари над плоската повърхност е p , а над вдлъбнатия мениск в тръбичката – p' , като $p = p' + \rho_{np} g h$, или

$$(2) \quad p' = p - \rho_{np} g h = p - \frac{2\sigma \rho_{np}}{r \rho_t}$$

Над изпъкнал мениск (при пълно немокрене) по аналогичен начин се получава

$$(3) \quad p'' = p + \frac{2\sigma \rho_{np}}{r \rho_t}$$

Ако някакъв обем съдържа пара и дребни и едри течни капки, системата не може да е в равновесие. Поради това дребните капки се изпаряват, а едрите стават по-големи, защото налягането на наситените пари е толкова по-голямо, колкото по-малка е капката. Процеси от този тип протичат при кондензацията на водни пари във високите слоеве на атмосферата.

С намаляването на налягането на наситените пари над вдлъбнатата течна повърхност се обяснява явлението **капиларна кондензация**, което е механизъм за задържане на влага в почвата. При него се наблюдава кондензация в пореста среда на водни пари, които при обикновени условия не са наситени и не биха се кондензирали.

Обикновено над свободната повърхност на течността се намира смес от собствените ѝ пари и атмосферен въздух. Присъствието на въздуха влияе съществено върху характера на процеса на изпарение. Ако парциалното налягане на наситените пари при дадена температура е по-малко от общото налягане, под което се намира течността, изпарението става само от нейната повърхност. При нагриване на течността до температура, при която налягането на нейните наситени пари става равно на външното налягане, тя започва да се изпарява не само от повърхностния слой, но и от вътрешността, където се образуват мехурчета, пълни с пара. Те нарастват, издигат се през течността, като я размесват и се пукат на повърхността. Този процес се нарича **кипене**.

Температурата, при която налягането на наситените пари става равно на външното налягане, под което се намира течността, се нарича температура на кипене.

Температурата на кипене зависи от външното налягане. При увеличаване на налягането тя нараства, а при намаляване – намалява. При кипене под постоянно налягане температурата на течността остава практически постоянна.

При едно и също налягане температурата на кипене зависи от веществото. Най-ниска е за втечените газове, а най-висока – за разтопените метали. Например при нормално атмосферно налягане температурата на кипене на течния хелий е $\sim 4,2\text{K}$, а на разтопения волфрам е $\sim 5930\text{K}$.

За да започне кипене, течността трябва да съдържа малки мехурчета въздух (или друг газ), които се образуват при нагриването на разтворените в нея газове и прилепват към стените на съда или към намиращите се в нея пращинки. Тези мехурчета представляват центрове (зародиши) на парообразуване.

При продължително кипене течността може да се прегрее. Състояние на **прегрятата течност** се получава, ако почти цялото количество разтворен в нея газ се отдели при изплуването на мехурчетата при кипенето. Така може да се достигне прегряване с няколко градуса над температурата на кипене при съответното налягане, без да настъпи кипене. Това състояние е **метастабилно**. При внасяне на дребни частици в прегрята течност те стават зародиши на парообразуване и започва бурни кипене, като температурата се понижава до съответната температура на кипене.

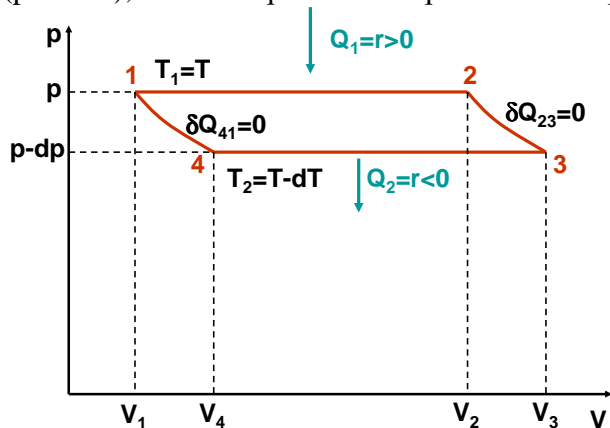
Прегряването на течност, в която липсват зародиши на парообразуване, се обяснява със зависимостта на налягането на наситените пари от кривината на повърхността и с допълнителното налягане под закривена повърхност. При достигане на температурата на кипене в обема на такава течност започват да се образуват миниатюрни мехурчета, пълни с пара. Тази пара (наситена спрямо плоска повърхност) е преситена спрямо вдлъбнатата повърхност на течността, която ограничава мехурчето. Поради това тя се кондензира и мехурчето изчезва. Допълнителното налягане от страна на вдлъбнатата повърхност на течността също помага за унищожаването на мехурчетата. Ако в течността се внесат дребни частици, около които могат да се

образуват мехурчета пара с достатъчно голям първоначален радиус, така че горните два ефекта да са незначителни, започва бурни кипене.

2. Уравнение на Клапейрон-Клаузиус. Крива на парното налягане

При повишаване на температурата налягането на наситените пари нараства. Количественият израз на тази зависимост се дава от уравнението на Клапейрон-Клаузиус. То е получено от Клапейрон през 1834 г. по метода на цикличните процеси за случая на система от течност и наситени пари, а по-късно е изведено от Клаузиус за всички фазови преходи от първи род въз основа на втория принцип на термодинамиката.

Извод по метода на цикличните процеси: Да разгледаме безкрайно малък обратим цикъл на Карно с работно вещество течност, която се намира в равновесие с наситените си пари. Тъй като налягането на наситените пари се определя само от температурата, за такава система изотермичният процес ($T = \text{const}$) е и изобарен ($p = \text{const}$), т.е. изотермите са хоризонтални прави в (p, V) -равнината (фиг. 3).



Фиг. 3. Към извода на уравнението на Клапейрон-Менделеев

изотермично-изобарно (процес 3-4) и адиабатно (процес 4-1) свиване в началното състояние 1, при което протича обратния процес (кондензация на наситените пари) и се отдава топлина на охладителя.

При този безкрайно малък (елементарен) цикъл на Карно системата извършва работа $\delta A \approx (V_2 - V_1) dp$, а полученото количество топлина от нагревателя е равно на моларната топлина на изпарение на течността при температура T , т.е. $Q_1 = r(T)$. Коэффициентът на полезно действие на този цикличен процес е

$$(4) \quad \eta = \frac{\delta A}{Q_1} = \frac{(V_2 - V_1) dp}{r(T)}$$

Тъй като цикълът е обратим, съгласно първата теорема на Карно

$$(5) \quad \eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{dT}{T}$$

От сравняването на (4) и (5) се получава уравнението на Клапейрон-Клаузиус

$$(6) \quad dT = \frac{T(V_2 - V_1)}{r(T)} dp,$$

в което $(V_2 - V_1) = (V_{\text{mm}} - V_{\text{r}})$ представлява изменението на моларния обем на веществото при преход от течност в пара, а dp е изменението на налягането на наситените пари при изменение на температурата с dT . Уравнение (6) може да се запише във вида

$$(7) \quad \frac{dp_{\text{нас}}}{dT} = \frac{r(T)}{T(V_{\text{нас}} - V_{\text{т}})}$$

В този вид то представлява диференциално уравнение на зависимостта на налягането на наситените пари от температурата.

Тъй като $r(T)$, $V_{\text{нас}}$ и $V_{\text{т}}$ са функции на температурата, това уравнение може да се реши приблизително само за тесен температурен интервал, който се намира далеч от критичната температура ($T \ll T_k$). При тези предположения $r \approx \text{const}$, $V_{\text{нас}} \gg V_{\text{т}}$ и наситените пари могат да се разглеждат като идеален газ, т.е. $V_{\text{нас}} \approx \frac{RT}{p_{\text{нас}}}$. Тогава

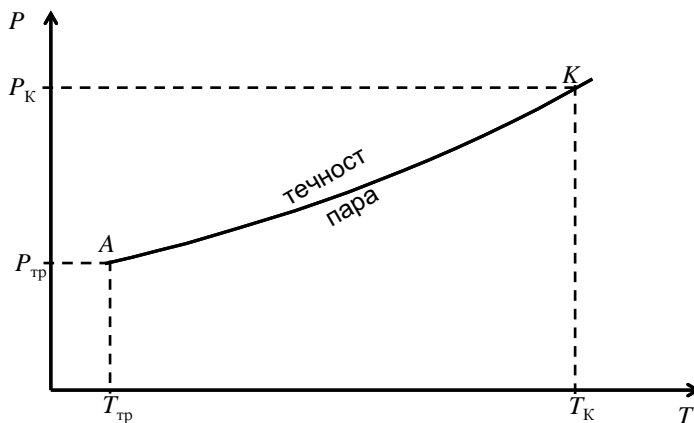
уравнение (7) се опростява до вида $\frac{dp_{\text{нас}}}{dT} \approx \frac{rp_{\text{нас}}}{RT^2}$ и се интегрира с разделяне на променливите:

$$\int \frac{dp_{\text{нас}}}{p_{\text{нас}}} = \frac{r}{R} \int \frac{dT}{T^2} \Rightarrow \ln p_{\text{нас}} = -\frac{r}{RT} + \text{const}$$

След антилогаритмуване се получава зависимостта на налягането на наситените пари от температурата за тесен температурен интервал:

$$(8) \quad p_{\text{нас}}(T) \approx C \exp\left(-\frac{r}{RT}\right)$$

Кривата $p_{\text{нас}}(T)$ се нарича **крива на парното налягане**. Всяка нейна точка отговаря на определено съотношение между налягането на наситените пари и температурата, при което е възможно равновесие между течността и наситените пари, т.е. тази крива е **крива на фазово равновесие**. Сравняването на зависимостта (8) с експериментално определения ход на парното налягане показва, че кривата $p_{\text{нас}}(T)$ започва в точка А (тройна точка), в която се намират в равновесие твърдата, течната и газообразната фаза, и завършва в критичната точка К, в която плътността на течността и на наситените пари стават еднакви (фиг. 4).



Фиг. 4 Крива на парното налягане

Уравнението на Клапейрон-Клаузиус (6) е в сила за всички фазови преходи от първи род. То дава възможност да се определи изменението на температурата на фазовия преход при изменение на налягането. При кипене моларният обем на веществото се увеличава и затова при повишаване на налягането температурата на кипене винаги става по-висока.