

01; 03

ТЕПЛОВЫЕ ПРОЦЕССЫ В ПАРОЖИДКОСТНЫХ СИСТЕМАХ

А. С. Зильбергейт, Г. В. Скорняков

Установлены характеристики обратимых циклических тепловых процессов, включающих стадии, в ходе которых парожидкостная система находится в термодинамически неравновесном состоянии, обусловленном управляемым полиморфизмом или метастабильностью пересыщенного пара.

При исследовании обратимых циклических тепловых процессов рабочее тело на всех стадиях процесса обычно считается находящимся в термодинамически равновесном состоянии [1]. Термодинамическая равновесность рабочего тела не есть, однако, необходимое условие обратимости теплового процесса.

Гетерогенность парожидкостной системы открывает возможность сепарации и последующего соединения фаз в ходе циклического теплового процесса. Для фиксации разделения фаз, происходящего в поле сил тяжести, можно воспользоваться введением теплопроводящей перегородки, выдерживающей разность давлений между жидкой и газовой фазами. Соединение фаз производится удалением перегородки по достижении газовой фазой состояния насыщения, что обеспечивает обратимость теплового процесса, так как при этом не только введение, но и удаление перегородки производится в равновесных условиях, а неравновесность (разность давлений между разделенными частями системы, которая может возникнуть в ходе теплового процесса после введения перегородки) обеспечивается перегородкой. Такая система представляет собой один из возможных вариантов систем с управляемым полиморфизмом [2].

Другая возможность создания неравновесности, не приводящей к необратимости циклического теплового процесса, связана с существованием пересыщенного пара — метастабильного состояния системы. Как метастабильность, так и управляемый полиморфизм приводят к радикальному изменению характера теплового процесса.

Основные уравнения

В области давлений и температур, существенно меньших критических, даже при почти полной конденсации участвующей в процессе массы вещества, объем жидкой фазы значительно меньше объема газовой фазы, уравнение состояния которой с высокой степенью точности определяется уравнением состояния идеального газа [3]. В этих условиях основные уравнения, описывающие равновесную гетерогенную систему, — уравнение Клапейрона

$$PV = NT \quad (1)$$

и уравнение Клапейрона—Клаузиуса

$$\frac{dP}{dT} = \frac{q'}{T^2}, \quad (2)$$

где P — давление, V — объем, N — число молекул в газовой фазе, T — температура, q' — теплота фазового перехода в расчете на одну молекулу.

Постоянная Больцмана принята равной единице. Закон сохранения энергии имеет вид

$$\delta Q = CdT + PdV + qdN, \quad (3)$$

где δQ — количество тепла, поступающего в систему при изменении ее термодинамических переменных; $C = c_{\text{ж}}N_{\text{ж}} + c_{\text{г}}N$, $c_{\text{ж}}$ — теплоемкость жидкости, $c_{\text{г}}$ — теплоемкость газа при постоянном объеме (в расчете на одну молекулу); $N_{\text{ж}} = N_0 - N$ — число молекул в жидкой фазе, N_0 — полное число молекул в системе.

В случае адиабатического процесса

$$CdT + PdV + qdN = 0. \quad (4)$$

Давление насыщенного пара есть функция только температуры однокомпонентной системы и не зависит, в частности, от полного числа молекул в ней. Объем — единственный внешний параметр системы. В области гетерогенного фазового равновесия изотермическое сжатие сопровождается конденсацией насыщенного пара, а N есть функция T и V . После разделения фаз с помощью перегородки при изотермическом расширении число молекул в газовой фазе остается неизменным. В результате одним и тем же объемом и температуре соответствуют различные числа молекул в газовой фазе, зависящие от предистории системы: чем большая степень конденсации достигается при изотермическом сжатии, тем меньшее число молекул остается в газовой фазе при тех же объеме и температуре. Поэтому число молекул в газовой фазе есть третья термодинамическая переменная закрытой системы (наряду с объемом и температурой), хотя никаких способов изменения N при заданных T и V не существует.

Уравнение Пфаффа (4) вполне интегрируемо при выполнении условия Фробениуса [4]

$$C\left(\frac{\partial q}{\partial V} - \frac{\partial P}{\partial N}\right) + P\left(\frac{\partial C}{\partial N} - \frac{\partial q}{\partial T}\right) + q\left(\frac{\partial P}{\partial T} - \frac{\partial C}{\partial V}\right) = 0. \quad (5)$$

Ввиду независимости теплоемкости от объема, а также практической независимости теплоты фазового перехода от объема и температуры в области низких температур левая часть (5) равна $1/V \cdot (qN - c_{\text{ж}}N_0T)$ и заведомо не обращается тождественно в нуль. Поэтому энтропия и другие термодинамические потенциалы парожидкостной системы в тепловых процессах, сопровождаемых сепарацией и последующим соединением фаз, определены быть не могут. Ситуация аналогична случаю анизотропных магнетиков [5].

Тепловые процессы вблизи кривой фазового равновесия

Анализ характеристик циклического теплового процесса в парожидкостной системе особенно упрощается при малых изменениях термодинамических переменных вблизи кривой фазового равновесия. При этом существенны лишь наклоны термодинамических кривых на (PV) диаграмме процесса, так как при малых изменениях термодинамических переменных применимо линейное приближение. Вблизи кривой фазового равновесия $N_{\text{ж}} \ll N$, поэтому влиянием жидкой фазы на теплоемкость можно пренебречь.

Дифференциальные уравнения, определяющие ход термодинамических кривых изотермического процесса для газа (или пересыщенного пара) и двухфазной однокомпонентной системы, известны. В случае газа

$$\frac{dP}{dV} = -\frac{P}{V}, \quad (6)$$

а в случае двухфазной системы

$$\frac{dP}{dV} = 0. \quad (7)$$

Газовая адиабата определяется уравнением

$$\frac{dP}{dV} = -\gamma \frac{P}{V}, \quad (8)$$

где $\gamma = 1 + 1/c_v$ — показатель адиабаты.

В соответствии с (1) и (2) дифференциальное уравнение, определяющее ход кривой фазового равновесия, имеет вид

$$\frac{dP}{dV} = - \frac{1}{1 - T/q} \frac{P}{V}. \quad (9)$$

Адиабата двухфазной системы в соответствии с (1), (2) и (4) определяется уравнением

$$\frac{dP}{dV} = - \frac{1 + T/q}{1 - T/q + \frac{C}{N} \cdot T^2/q^2} \frac{P}{V}. \quad (10)$$

Вблизи кривой фазового равновесия $C/N \cong c_v = 1/(\gamma - 1)$. Если газовая адиабата пересекает кривую фазового равновесия при расширении, то адиабата двухфазной системы более полого, чем газовая адиабата, что непосредственно вытекает из закона сохранения энергии. Для широкого круга веществ при атмосферном давлении $T/q \sim 0.1$ [6]. У газов, молекулы которых содержат малое число атомов, показатель адиабаты γ лежит в пределах 1.3—1.67, а, следовательно, их газовые адиабаты в области давлений порядка атмосферного пересекают кривые фазового равновесия при расширении. В области достаточно низких давлений и температур это утверждение справедливо для любых газов.

Давление насыщенного пара вблизи маленькой капли жидкости превышает давление насыщенного пара над плоской поверхностью жидкости. Поэтому конденсация пара происходит не в объеме, а на смачиваемой жидкостью поверхности сосуда, в котором находится пар. Если же поверхность сосуда не смачиваема, то вблизи кривой фазового равновесия и даже при значительном пересыщении пара вплоть до потери термодинамической устойчивости однородной фазы двухфазная система практически образоваться не может и устойчиво существует переохлажденный пар. При введении в такой сосуд смачиваемой жидкой фазой пластины образование в нем переохлажденного пара невозможно. Переход термодинамических переменных системы в область гетерогенного фазового равновесия в этих условиях сразу же приводит к образованию двухфазной системы. Ввод и устранение смачиваемой пластины или иных центров конденсации обеспечивают нужный ход термодинамического процесса.

Рассмотрим цикл, состоящий подобно циклу Карно из двух изотерм и двух адиабат, расположенных в области термодинамической устойчивости пересыщенного пара (рис. 1). В отличие от цикла Карно обе изотермы соответствуют одной и той же температуре, но разным модификациям вещества рабочего тела — пересыщенному пару и двухфазной системе. Они исходят из одной и той же точки (0) на кривой фазового равновесия. Адиабаты также исходят из одной точки (2) на кривой фазового равновесия, причем одна из них соответствует пересыщенному пару, а другая — двухфазной системе. Этот цикл, как и цикл Карно, обратим. Кажется бы, суммарная работа за цикл тождественно равна нулю в силу того, что по завершении цикла термодинамические переменные, а следовательно, и энтропия возвращаются к исходному значению. Изменение энтропии в цикле, согласно ее традиционному пониманию, происходит лишь на изотермических стадиях процесса, а раз они соответствуют одной и той же температуре, то равенство нулю суммарного изменения энтропии приводит к равенству нулю суммарного поглощения тепла, а значит, и произведенной работы. Но в том-то и дело, что в ходе циклического процесса происходят переходы между стабильными и метастабильными состояниями системы, поэтому любые утверждения об изменении энтропии за цикл лишены смысла.

В самом деле, пересыщенный пар и двухфазная система имеют разные термодинамические характеристики. Соответственно различны и их линейные дифференциальные формы, а поэтому и определения энтропии для них. И хотя энтропия (точнее, ее изменение в тепловом процессе) может быть определена как для двухфазной системы, так и для пересыщенного пара, нет никаких оснований полагать, что эти определения на кривой фазового равновесия совпадают. Таким образом, изменение энтропии за цикл попросту не определено. Для обращения работы за цикл в нуль при любых температурах фазового перехода и любых изменениях объема в цикле, совместимых с условием термо-

динамической устойчивости пересыщенного пара, одних только общих соотношений, основанных на убеждении в существовании энтропии как однозначной функции состояния системы, совершенно недостаточно. Лишь эксперимент может окончательно ответить на этот вопрос.

В области давлений и температур, приближающихся к критическим, детальный ход термодинамических кривых может быть определен только прямым экспериментом. Однако для определения хода термодинамических кривых в области низких давлений и температур достаточно имеющихся опытных данных о температурной зависимости давления насыщенного пара и теплоты фазового перехода в расчете на одну молекулу. В этой области теплота фазового перехода практически не зависит от температуры, а давление насыщенного пара быстро падает с уменьшением температуры. При малых изменениях термо-

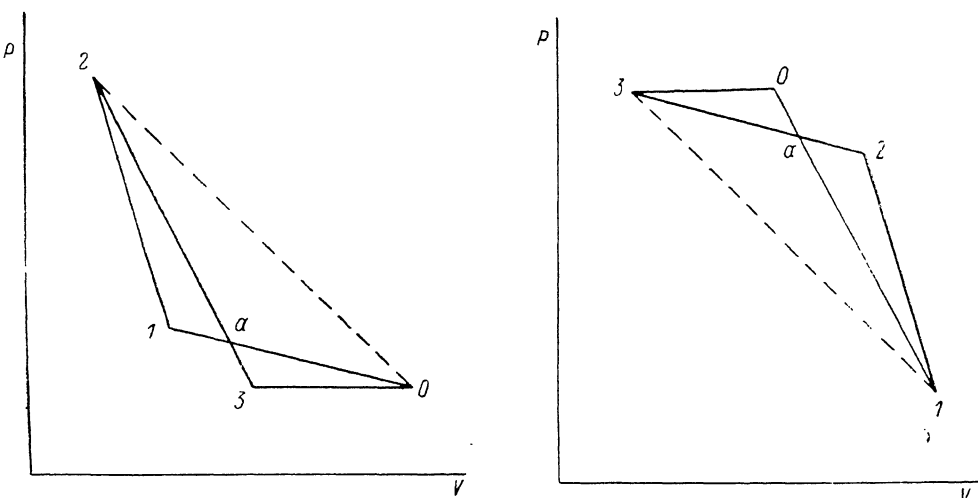


Рис. 1.

0—1, 1—2 — изотерма и адиабата пересыщенного пара соответственно; 2—3, 3—0 — адиабата и изотерма двухфазной системы соответственно; 0—2 — кривая фазового равновесия. В точке 2 в систему вводятся центры конденсации, в точке 0 они удаляются.

Рис. 2.

0—1 — адиабата двухфазной системы, 1—2 — газовая адиабата, 2—3 — газовая изотерма, 3—0 — изотерма двухфазной системы. 1 — точка разделения жидкой и газовой фаз, 3 — точка смешивания жидкости и насыщенного пара. Точка 0 расположена на кривой фазового равновесия полного количества вещества, участвующего в процессе; 1—3 — кривая фазового равновесия количества вещества, оставшегося в газовой фазе в результате адиабатического расширения 0—1.

динамических переменных вблизи кривой фазового равновесия в этом случае применимы уравнения (6)—(10), определяющие ход термодинамических кривых на PV -диаграмме процесса (в линейном приближении — прямых).

Работа, производимая за цикл 0—1—2—3—0, на рис. 1 равна нулю, если отношение площадей треугольников $1a2$ и $0a3$ равно единице. Отношения площадей этих треугольников в характерных интервалах изменения параметров приведены в табл. 1. Как видно, площадь треугольника $1a2$ превосходит площадь треугольника $0a3$ на 10—50 %, так что во всей исследованной области изменения параметров производимая за цикл работа, равная разности площадей этих треугольников, положительна.

Таким образом, теплообмен стабильной и метастабильной модификаций рабочего тела с одним и тем же термостатом в ходе прямого и обратного изменений внешнего параметра в циклическом процессе приводит к преобразованию тепла в работу за счет неравновесности, обусловленной метастабильностью.

Метастабильность, однако, — не единственная возможность создания неравновесности в рабочем теле, не приводящей к необратимости теплового процесса. Для этой цели можно использовать разделение рабочего тела в ходе процесса на части с независимо меняющимися термодинамическими переменными и их последующее соединение.

Рассмотрим циклический тепловой процесс, в ходе которого пересыщенный пар не образуется ввиду постоянного присутствия на границе или в объеме системы центров конденсации и производится разделение фаз с помощью теплопроводящей перегородки (рис. 2). Адиабатическое расширение насыщенного пара в термодинамически равновесных условиях $0-1$ сопровождается частичной конденсацией пара, после чего жидкая и газовая фазы разделяются с помощью перегородки, остающейся неподвижной вплоть до ее удаления. В дальнейшем газовая фаза, отделенная перегородкой от жидкой, но находящаяся в тепловом равновесии с ней, адиабатически сжимается, нагреваясь при этом до исходной температуры ($1-2$), после чего сжатие продолжается изотермически до исходного давления ($2-3$). В результате газ становится насыщенным паром. Затем перегородка удаляется, а жидкость и насыщенный пар соединяются в равновесных условиях. Двухфазная система изотермически расширяется, жидкость полностью испаряется ($3-0$), в результате происходит замыкание цикла.

Таблица 1

| γ | T/q | | | |
|----------|-------|------|------|------|
| | 0.15 | 0.10 | 0.07 | 0.05 |
| 1.67 | 1.43 | 1.25 | 1.16 | 1.11 |
| 1.40 | 1.51 | 1.27 | 1.17 | 1.11 |
| 1.33 | 1.58 | 1.28 | 1.17 | 1.12 |

Поскольку линии фазового равновесия на рис. 1, 2, а также соответствующие изотермы и адиабаты как газов, так и двухфазных систем определяются одними и теми же уравнениями, то отношение площадей треугольников $1a2$ и $0a3$ на рис. 2 равно отношению площадей треугольников $1a2$ и $0a3$ на рис. 1. Для получения положительной работы цикл $0-1-2-3-0$ следует обратить.

Тепловой процесс с использованием управляемого полиморфизма приводит в линейном приближении к тем же результатам, что и процесс с использованием метастабильности пересыщенного пара. Но если в случае использования метастабильности преобразование тепла в работу обусловлено неоднозначностью пфаффово́й формы (3), то в случае использования управляемого полиморфизма — неинтегрируемостью (отсутствием интегрирующего множителя) уравнения Пфаффа (4).

Тепловые процессы, сопровождаемые значительной конденсацией

Сильное изотермическое сжатие пересыщенного пара может быть связано с выходом из области применимости уравнения состояния идеального газа. Оно приводит также к нарушению термодинамических неравенств, а тем самым и условий термодинамической устойчивости однородного тела. Поэтому процессы, основанные на использовании метастабильных состояний системы — пересыщенного пара, при достаточно большом отклонении от кривой фазового равновесия реализованы быть не могут.

На реализацию процессов с разделением фаз подобных ограничений не существует. В предыдущем разделе определен лишь знак работы, производимой за цикл в условиях применимости линейного приближения. Значительные изменения термодинамических переменных не приводят к качественным изменениям вида PV -диаграммы процесса, соответствующей линейному приближению, лишь все термодинамические кривые, кроме изотермы двухфазной системы, становятся действительно кривыми, что не мешает по-прежнему пользоваться рис. 2 как наглядной схемой.

Использованные в предыдущем разделе уравнения, определяющие изотермы как газа, так и двухфазной системы, при значительных изменениях объема применимы вплоть до почти полной конденсации вещества рабочего тела. Уравнение, определяющее газовую адиабату, также не меняет своего вида, однако в показателе адиабаты необходимо учесть вклад жидкости, находящейся в тепловом равновесии с газом, в теплоемкость, заменив γ на $\gamma_1 = 1 + (N/C)$. Вывод уравнения адиабаты $0-1$ двухкомпонентной системы приведен в Приложении.

Производимая за цикл работа A дается равенством

$$A = \int_{P_2}^{P_0} V_{(3-2)}(P) dP + \int_{P_1}^{P_2} V_{(2-1)}(P) dP - \int_{P_1}^{P_0} V_{(1-0)}(P) dP, \quad (11)$$

где все величины имеют индекс соответствующих точек PV -диаграммы рис. 2 или индексы соответствующей термодинамической кривой.

Так, $V_{(3-2)}(P) = v(P_0/P)V_0$ — изотерма газа, оставшегося после изотермического сжатия (0—3) двухфазной системы, параметр $v = V_3/V_0$ определяет степень сжатия в этом процессе, равную $1 - v$. Далее, $V_{(2-1)}(P) = V_1(P_1/P)^{\gamma_1}$ — адиабата газа, находящегося в тепловом (но не термодинамическом!) равновесии со сконденсировавшейся жидкостью. (V_1, P_1) есть граничная точка адиабаты 0—1 двухфазной системы. Эта точка, а также соответствующая ей минимальная температура цикла T_1 определяются из условия замыкания цикла

$$N(T_1) = vN_0, \quad (12)$$

устанавливающего зависимость между степенью сжатия в изотермическом процессе 0—3 и минимальной температурой в адиабатическом процессе расширения 0—1. Согласно (П. 3) (12) сводится к следующему трансцендентному уравнению относительно безразмерной температуры $t = T_1/T_0$

$$t \left(\frac{\theta + 1}{\theta + t} \right)^{2-c} \left[1 + \frac{c_{ж}}{(\theta + 1)^{2-c}} \int_t^1 \frac{dx}{x(\theta + x)^{c-1}} \right] = v, \quad (13)$$

где введены обозначения

$$\theta = q/T_0, \quad c = c_{ж} - c_v = c_{ж} - (\gamma - 1)^{-1}. \quad (14)$$

Уравнение (13) имеет единственный корень на интервале (0, 1) при всех допустимых значениях параметров. Поэтому связь между степенью изотермического сжатия и минимальной температурой цикла однозначна.

Адиабатический процесс 2—1 характеризуется условием $T^{\gamma_1} P^{1-\gamma_1} = \text{const}$ [3], где, согласно сказанному ранее,

$$\gamma_1 = 1 + \frac{N}{c_{ж}(N_0 - N) + c_v N} = 1 + \frac{v(\gamma - 1)}{1 + c(1 - v)(\gamma - 1)}, \quad (15)$$

поэтому

$$P_2 = P_1 \left(\frac{T_1}{T_0} \right)^{\frac{\gamma_1}{1-\gamma_1}} = P_0 \left(\frac{T_1}{T_0} \right)^{\frac{\gamma_1}{1-\gamma_1}} \exp \left(\frac{q}{T_0} - \frac{q}{T_1} \right)$$

в соответствии с (П. 1).

Приведенные формулы вместе с (П. 1), (П. 3) позволяют вычислить входящие в (11) интегралы, причем последнюю из фигурирующих там квадратур удобно вычислять, переходя от интегрирования по давлению к интегрированию по температуре, а в заключение использовать уравнение (13). Результирующее выражение для производимой за цикл работы имеет вид

$$A = P_0 V_0 (W_1 - W_2);$$

$$W_1 = W_1(v, \theta, \gamma, c) = v\theta \left(\frac{1}{t} - 1 \right) + \left[\frac{\gamma}{\gamma - 1} + (c - 1)(1 - v) \right] (1 - t + \ln t);$$

$$W_2 = W_2(v, \theta, \gamma, c) = \frac{\theta}{c - 1} \left[\theta + 1 - \left(\frac{1}{1 - \gamma} + c \right) \ln t - v \left(\frac{\theta}{t} + 1 \right) \right], \quad c \neq 1;$$

$$W_2(v, \theta, \gamma, 1) = \lim_{c \rightarrow 1} W_2(v, \theta, \gamma, c) = \theta \left[(\theta + 1) \ln \frac{\theta + 1}{\theta + t} - \frac{\gamma}{\gamma - 1} \int_t^1 \frac{\ln x}{\theta + x} dx \right]. \quad (16)$$

При малых степенях сжатия 0—3 конденсируется малая доля пара. Поэтому при любой теплоемкости жидкости производимая за цикл 0—3—2—1—0 работа положительна и квадратично растет по мере увеличения степени сжатия. При значительных степенях сжатия и существенном превышении теплоемкости жидкости над теплоемкостью пара ситуация меняется. В предельном случае $\nu \rightarrow 0$ работа за цикл определяется асимптотическими формулами

$$\frac{A}{P_0 V_0} \Big|_{\nu \rightarrow 0} = \frac{\theta^{c-1}}{(\theta+1)^{c-2}} - \frac{\theta(\theta+1)}{c-1} \left[1 - \left(\frac{\theta}{\theta+1} \right)^{c-1} \right] + c_* \left[1 + \theta^{c-1} (c - 1 + \theta) \int_0^1 \frac{\ln x dx}{(\theta+x)^c} \right] - (c-1) \nu \ln \nu + O(\nu \ln \ln \nu^{-1}), \quad c \neq 1$$

$$\frac{A}{P_0 V_0} \Big|_{\nu \rightarrow 0} = (\theta+1) [1 - \theta \ln(1 + \theta^{-1})] + \frac{\gamma}{\gamma-1} \left[1 + \theta \int_0^1 \frac{\ln x dx}{\theta+x} \right] + O\left(\frac{\nu}{\ln \nu}\right) \left(c_* = \frac{\gamma}{\gamma-1} \right), \quad c = 1, \quad (17)$$

которые показывают, что при стремлении степени сжатия к максимальной производимая за цикл работа стремится к конечному пределу, зависящему от остальных параметров. Для точки изменения знака работы при максимальной степени сжатия справедлива асимптотическая формула

$$c_* (\theta, \gamma) = 2 - \frac{3-\gamma}{4(\gamma-1)\theta} + O(\theta^{-2}). \quad (18)$$

Даже при $\theta=10$ она дает удовлетворительное согласие с данными численного расчета. В соответствии с асимптотическими формулами (17) при максимальной степени сжатия производная от работы по степени сжатия в случае

Таблица 2

| ν | c | | | | | | |
|-------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|
| | 0 | 0.5 | 1 | 1.5 | 2 | 3 | 5 |
| 0.9 | 0.007 | 0.007 | 0.007 | 0.007 | 0.007 | 0.006 | 0.006 |
| 0.8 | 0.032 | 0.029 | 0.028 | 0.026 | 0.025 | 0.022 | 0.016 |
| 0.7 | 0.071 | 0.066 | 0.061 | 0.056 | 0.051 | 0.041 | 0.018 |
| 0.6 | 0.130 | 0.118 | 0.104 | 0.094 | 0.081 | 0.055 | -0.004 |
| 0.5 | 0.210 | 0.187 | 0.162 | 0.137 | 0.111 | 0.055 | -0.070 |
| 0.4 | 0.315 | 0.273 | 0.228 | 0.182 | 0.134 | 0.030 | -0.204 |
| 0.3 | 0.451 | 0.379 | 0.304 | 0.225 | 0.142 | -0.036 | -0.441 |
| 0.2 | 0.626 | 0.510 | 0.387 | 0.258 | 0.123 | -0.168 | -0.834 |
| 0.1 | 0.862 | 0.675 | 0.478 | 0.271 | 0.052 | -0.415 | -1.480 |
| 0 | 1.250 | 0.922 | 0.576 | 0.218 | -0.169 | -0.982 | -2.801 |

$0 < c < 1$ равна плюс бесконечности, в случае $c > 1$ — минус бесконечности, а в точке $c=1$ — нулю. Вплоть до $c=1$ работа как функция степени сжатия растет монотонно, а при больших c имеет положительный максимум. Зависимость произведенной за цикл 0—3—2—1—0 работы (в единицах $P_0 V_0$) от c и степени сжатия при $\gamma=5/3$, $\theta=10$ приведена в табл. 2. В случае достаточно больших c при высоких степенях сжатия положительная работа производится в цикле 0—1—2—3—0, причем величина этой работы порядка $P_0 V_0$.

Таким образом, использование метастабильности или применение теплопроводящей перегородки приводят к возможности осуществления обратимого циклического процесса преобразования тепла в работу, в ходе которого один и тот же термостат служит как холодильником (в процессе изотермического сжатия), так и нагревателем (в процессе изотермического расширения).

Выражаем глубокую признательность Г. А. Гринбергу за неизменное внимание и поддержку, Э. А. Тропшу за полезные обсуждения, а также Т. Ю. Симкиной, выполнившей численные расчеты.

П р и л о ж е н и е

Адиабата двухфазной системы, содержащей насыщенный пар и жидкую фазу, находящиеся в термодинамическом равновесии, определяется уравнениями (1), (2) и (4). Температуру удобно выбрать в качестве единственной независимой переменной, изменяющейся в ходе адиабатического процесса, а объем и давление представить в параметрической форме как функции температуры. Зависимость давления от температуры определяется в результате интегрирования уравнения (2)

$$P(T) = P_0 \exp\left(\frac{q}{T_0} - \frac{q}{T}\right). \quad (\text{П. 1})$$

Число молекул в газовой фазе определяется уравнением

$$\frac{dN}{dT} = \frac{1}{q+T} \left[\left(\frac{q}{T} - 1 + c_{\text{ж}} - c_{\text{в}} \right) N - c_{\text{ж}} N_0 \right]. \quad (\text{П. 2})$$

Если исходное состояние есть насыщенный пар, то его решение

$$N(T) = N_0 \frac{T}{T_0} \left(\frac{q+T_0}{q+T} \right)^{c_{\text{в}} - c_{\text{ж}} + 2} \left\{ 1 + c_{\text{ж}} T_0 \left(\frac{1}{q+T_0} \right)^{c_{\text{в}} - c_{\text{ж}} + 2} \int_T^{T_0} \frac{(q+x)^{c_{\text{в}} - c_{\text{ж}} + 1}}{x} dx \right\}. \quad (\text{П. 3})$$

Уравнения (1), (П. 1) и (П. 3) определяют зависимость объема от температуры

$$V(T) = \frac{N(T) T}{P(T)}. \quad (\text{П. 4})$$

Соответствующие формулы можно получить и с учетом конечности объема жидкой фазы, однако они весьма громоздки: уже аналог зависимости (П. 1) включает в себя специальную функцию — интегральную экспоненту.

Список литературы

- [1] Каратеодори К. // Развитие современной физики. М.: Наука, 1964. С. 188—222.
- [2] Скорняков Г. В. // ЖТФ. 1982. Т. 52. Вып. 6. С. 1259—1260.
- [3] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. М.: Наука, 1964. 568 с.
- [4] Математическая энциклопедия. М.: СЭ, 1984. Т. 4. Стб. 775—777.
- [5] Скорняков Г. В. // ЖТФ. 1986. Т. 56. Вып. 3. С. 579—581.
- [6] Таблицы физических величин. Справочник / Под ред. И. К. Кикоина. М.: Атомиздат. 1976. 1008 с.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Ленинград

Поступило в Редакцию
30 марта 1989 г.