

4.2. Изотермы Ван-дер-Ваальса. Фазовые превращения.

2.1. Изотермы Ван-дер-Ваальса

Главное достоинство уравнения Ван-дер-Ваальса состоит в том, что оно описывает картину превращения газа в жидкость или твердое тело. А наиболее содержательные результаты получаются путем анализа изотерм Ван-дер-Ваальса.

Преобразуем уравнение Ван-дер-Ваальса, приведя к уравнению третьей степени по объему V .

$$PV^3 - (Pb + RT)V^2 + aV - ab = 0 \quad (2.1)$$

Это уравнение изотермы, в которое давление P входит в качестве параметра, имеет, вообще говоря, *три корня*. Поскольку коэффициенты уравнения (2.1) вещественны, то либо все три корня вещественны, либо вещественный только один.

На рисунке 1 представлены изотермы, рассчитанные по уравнению Ван-дер-Ваальса.

Каждому корню на плоскости (P, V) соответствует точка, в которой изобара $P = const$ пересекает изотерму.

При достаточно высоких температурах изотерма Ван-дер-Ваальса имеет вид монотонно опускающейся кривой, близкой к изотермам идеального газа.

В этом случае уравнение (2.1) имеет *один корень* и, соответственно, будет *одна точка* пересечения изобары с изотермой.

При более низких температурах и соответствующих давлениях уравнение (2.1) имеет три различных корня V_1, V_2 и V_3 .

В этой области температур изотерма содержит волнообразный участок, на котором она сначала плавно спускается вниз, затем монотонно поднимается вверх и снова монотонно опускается.

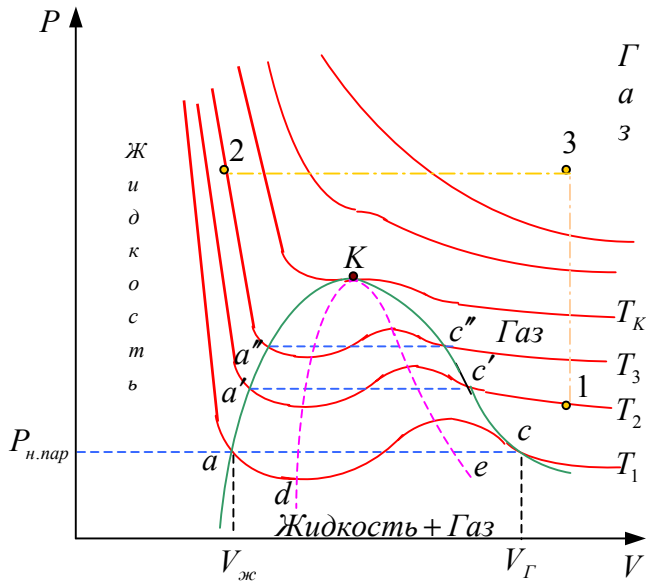


Рис.1

Область немонотонной зависимости сужается с ростом температуры и при некоторой температуре $T = T_K$ исчезает.

При этой промежуточной температуре все три корня V_1, V_2, V_3 становятся равными друг другу. Такая температура и соответствующая ей изотерма называются *критическими*.

Соответствующие критической температуре T_K значения объема V_K и давления P_K также называются *критическими*. Говорят, что вещество находится в *критическом состоянии*, если значения его объема, давления и температуры равны критическим.

В критической точке K параметры T_K, P_K и V_K имеют значения, характерные для данного вещества.

Критические параметры.

Критические параметры можно определить, заметив, что критическая точка является точкой перегиба изотермы, касательная в которой горизонтальна. Поэтому в точке K должны соблюдаться соотношения

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0. \quad (2.2)$$

Решая эти уравнения совместно с уравнением состояния

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT, \quad (2.3)$$

мы получим значения критических параметров.

Однако к тому же результату можно прийти иначе, что мы и сделаем. Для нахождения критических параметров перепишем уравнение (2.1) в виде

$$P_K V^3 - (P_K b + RT_K)V^2 + aV - ab = 0. \quad (2.4)$$

Поскольку в критической точке все три корня уравнения совпадают и равны V_K , уравнение (2.1) должно приводиться к виду:

$$P_K (V - V_K)^3 = P_K V^3 - 3P_K V^2 V_K + 3P_K V V_K^2 - P_K V_K^3 = 0. \quad (2.5)$$

Сравнивая коэффициенты в (2.1) и (2.2) при соответствующих степенях V , получаем три уравнения:

$$P_K V_K^3 = ab, \quad 3P_K V_K^2 = a, \quad 3P_K V_K = RT_K + P_K b, \quad (2.6)$$

откуда находим

$$V_K = 3b, \quad P_K = \frac{a}{27b^2}, \quad T_K = \frac{8a}{27Rb}. \quad (2.7)$$

В качестве единиц измерения объема, давления и температуры можно принять их критические значения. Макроскопические параметры газа, записанные в таких единицах, называются *приведенными*:

$$V^\otimes = \frac{V}{V_K}, \quad P^\otimes = \frac{P}{P_K}, \quad T^\otimes = \frac{T}{T_K}. \quad (2.8)$$

Уравнение состояния, записанное в безразмерных постоянных (2.7) называется *приведенным уравнением состояния*. Для газов Ван-дер-Ваальса

$$V = 3bV^\otimes, \quad P = \frac{a}{27b^2} P^\otimes, \quad T = \frac{8a}{27Rb} T^\otimes. \quad (2.9)$$

Приведенное уравнение состояния принимает вид:

$$\left(P^\otimes + \frac{3}{V^{\otimes 2}} \right) \left(V^\otimes - \frac{1}{3} \right) = \frac{8}{3} T^\otimes. \quad (2.10)$$

Приведенные уравнения состояния одинаковы для всех веществ.

В таком виде уравнение состояния не содержит никаких индивидуальных констант и поэтому обладает большей общностью, чем уравнение Ван-дер-Ваальса, из которого оно получено.

Не следует думать, что критическое состояние и критические параметры вещества являются связанными исключительно с уравнением Ван-дер-Ваальса. Исторически к понятию критического состояния вещества пришли путем анализа экспериментально полученных изотерм, без использования какого бы то ни было уравнения состояния вещества. В то же время представляет несомненный интерес установить связь между критическими явлениями, уравнением состояния и общими условиями термодинамического равновесия. Сравнительно просто это можно сделать, если для проведения рассуждений использовать уравнение Ван-дер-Ваальса, рассматривая его не как истинное, а как “модельное” уравнение состояния системы.

Для того чтобы состояния, определяемые уравнением Ван-дер-Ваальса, могли быть реализованы, они, эти состояния, должны быть термодинамически устойчивы. Одним из необходимых условий термодинамической устойчивости физически однородного вещества является выполнение неравенства

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T < 0. \quad (2.11)$$

Это условие имеет простой физический смысл: *при изотермическом увеличении давления объем тела должен уменьшаться*. Для анализа изотерм Ван-дер-Ваальса это означает, что при возрастании объема V все изотермы должны монотонно опускаться. Однако ниже критической температуры изотермы Ван-дер-Ваальса содержат участки (CDE) , на которых давление растет по мере увеличения

объема, т.е. $\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T > 0$.

Точки, лежащие на таких участках, соответствуют неустойчивым состояниям вещества, которые *практически реализованы быть не могут*.

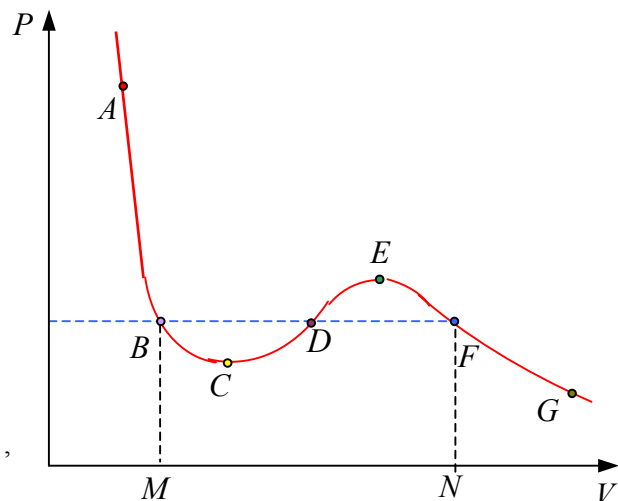


Рис.2

Т.о., *реальная изотерма* распадается на две ветви, отделенные друг от друга, которым соответствуют различные агрегатные состояния вещества.

Естественно предположить, что правая ветвь, характеризуемая относительно большими значениями объема или малыми значениями плотности (понятно, что масса вещества постоянна), соответствует *газообразному состоянию вещества*.

Напротив, левая ветвь, характеризуемая относительно малыми объемами и, следовательно, большими плотностями, соответствует *жидкому состоянию вещества*.

На промежутке между рассматриваемыми ветвями изотермы происходит процесс перехода газа в жидкость и обратно.

Т.о., *мы распространяем уравнение Ван-дер-Ваальса и на область жидкого состояния. Таким путем удастся получить удовлетворительное качественное описание явления перехода вещества из одного агрегатного состояния в другое.*

Возьмем достаточно разреженный газ при температуре ниже критической, исходное состояние которого изображается на диаграмме PV (рис.2) точкой G . Поддерживая температуру T постоянной, начнем квазистатически сжимать газ. Точка, изображающая состояние газа будет перемещаться по изотерме вверх. При этом оказывается, что, начиная с точки F , лежащей на изотерме, давление в рассматриваемой системе перестает повышаться, и система распадается на две *физически однородные части*, или *фазы*: газообразную и жидкую.

Процесс изотермического сжатия такой двухфазной системы изображается горизонтальным участком FB . Плотности жидкости и газа во время сжатия остаются неизменными и равными их значениям в точках B и F , соответственно. Количество вещества в газообразной фазе по мере сжатия непрерывно уменьшается, а жидкой фазе – увеличивается. По достижении точки B все вещество перейдет в жидкое состояние.

Такой ход изотерм был впервые обнаружен на опыте голландским ученым ван Марумом (1750-1837) при исследовании аммиака.

В дальнейшем были предприняты многочисленные попытки перевода газов в жидкое состояние путем сжатия, в частности Фарадеем (1791-1867). Он применил комбинированный метод, который, по существу используется в современных установках для ожижения газов. В этом методе Фарадей сочетал сжатие газа с его охлаждением.

Однако долгое время оставалось неясным, почему при сжатии одних газов происходит сжижение, а других – нет. Ответ на этот вопрос получил английский физик Томас Эндрюс (1813-1885). В работах, ставших классическими, он исследовал изотермы углекислоты (CO_2) и ввел понятие критической температуры. Оказалось, что только ниже этой температуры на изотермах появляются горизонтальные участки, на которых изотермическое сжатие газа приводит к конденсации, а не к увеличению давления.

Т.о., было установлено следующее.

Сжатием газ можно превратить в жидкость только тогда, когда его температура ниже критической. Это невозможно сделать никаким повышением давления, если температура газа выше критической.

Сказанное означает, что при высоких температурах $T > T_K$ вещество может находиться только в одном (газообразном) состоянии. При температурах $T < T_K$ вещество может находиться в трех состояниях: двух стабильных – жидком $V_{ж}$ и газообразном V_G – и одном нестабильном.

Если в качестве исходного состояния вещества выбрать жидкое (точка A), то при изотермическом расширении точка, изображающая состояние вещества будет перемещаться вниз по изотерме, пока не достигнет положения B , начиная с которого появляется новая фаза – газообразная. Процесс расширения двухфазной системы пойдет вдоль горизонтального участка BDF изотермы, и в точке F все вещество перейдет в газообразное состояние. Дальнейший изотермический процесс расширения однофазной системы (газа) идет по участку FG .

При специальных условиях можно реализовать состояния, изображаемые участками изотермы BC и FE . Это, так называемые, *метастабильные состояния*. Участок изотермы FE относится к *пересыщенному* (переохлажденному) *пару*, а участок BC – к *перегретой жидкости*. Каждая из этих фаз может существовать до тех пор, пока она *не граничит* с другой, более устойчивой фазой. Так, если ввести в пересыщенный пар каплю жидкости, то он переходит в насыщенный. Перегретая жидкость закипает, если в нее попадают пузырьки воздуха (пара).

Положение горизонтального участка изотермы BF можно определить, пользуясь термодинамическим равенством Клаузиуса

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0. \quad (2.12)$$

Вещество из состояния F в состояние B можно перевести двумя изотермическими процессами:

1. по изотерме FDB двухфазного состояния вещества и
2. по теоретической изотерме физически однородного вещества $FEDCB$.

Применим равенство Клаузиуса к квазистатическому круговому процессу $FDBCDEF$. Поскольку указанный процесс является изотермическим ($T = const$; $dU = 0$), равенство Клаузиуса принимает вид

$$\oint \delta Q = 0, \text{ или } \oint \delta Q = \oint dU + \oint PdV = \oint PdV = 0, \quad (2.13)$$

откуда следует

$$\int_{FDB} PdV + \int_{BCDEF} PdV = 0, \quad (2.14)$$

т.е.

$$\int_{BDF} PdV = \int_{BCDEF} PdV. \quad (2.15)$$

Т.о., площадь прямоугольника $MBDFN$ должна быть равна площади криволинейной фигуры $MBCDEFN$. Это значит, что прямую BDF надо провести так, чтобы были одинаковыми площади $BCDB$ и $DEFD$. Полученный результат называется *правилом Максвелла*.

Возьмем в двухфазной области какую-либо точку Q . Вещество, состояние которого изображается этой точкой, состоит из жидкости и газа. Найдем относительное содержание этих фаз. Удельные объемы жидкости и газа изобразятся отрезками LB и LF , а удельный объем всего вещества – отрезком LQ .

Пусть масса газа равна m_2 , а масса жидкости – $m_{жс}$, тогда

$$(m_{жс} + m_2)LQ = m_{жс} \cdot LB + m_2 \cdot LF.$$

Отсюда

$$\frac{m_{жс}}{m_2} = \frac{LF - LQ}{LQ - LB},$$

или

$$\frac{m_{жс}}{m_2} = \frac{QF}{BQ}, \quad (2.16)$$

т.е. точка Q делит отрезок BF на части, обратно пропорциональные массам жидкости и газа.

Полученный результат называется *правилом рычага*.

Т.о., экспериментально полученная изотерма позволяет установить, какие доли от полного количества вещества находятся в жидком и газообразном состояниях в каждой точке двухфазной области.

Вернемся к анализу изотерм, изображенных на рис.1.

Точки прямой ac отвечают равновесию жидкости и её насыщенного пара. При более низких давлениях (за областью, где возможно одновременное существование газа и жидкости) изотерма характеризуется свойствами газа. Левая, почти вертикальная ветвь изотермы отражает малую сжимаемость жидкости. Участок de физически неосуществим, т.к. здесь происходит увеличение объема V при увеличении давления P . Совокупность точек a, a', a'' и c, c', c'' определяет кривую, называемую *бинодалью*, которая очерчивает область совместного существования газа и жидкости. В однофазной области, лежащей в координатах (P, V) выше бинодальи, состояние вещества абсолютно устойчиво в том смысле, что любой возникший в жидкости пузырек пара со временем схлопнется, а любая капелька, попавшая в пар, полностью испарится. Линия dKe - *спинодаль*, или «кривая потери термодинамической устойчивости» – очерчивает область неустойчивых состояний. Участки ad и ec на нижней изотерме и аналогичные участки других изотерм – область между бинодалью и спинодалью – относятся соответственно к перегретой жидкости и переохлажденному пару (*метастабильные состояния*).

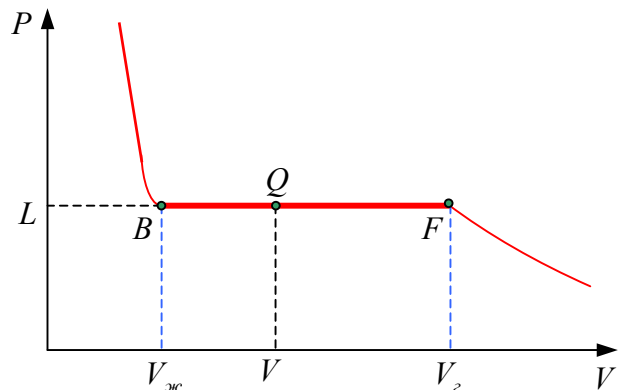


Рис.3

Мы рассмотрели переход вещества из газообразного состояния в жидкое (рис. 2,3), имея возможность наблюдать, где начинается и как происходит это превращение. Однако тот же переход можно произвести иначе.

Нагреем газ (см. рис. 1) при постоянном объеме так, чтобы его температура и давление стали выше критических (вертикальная прямая 13). Затем, оставляя давление постоянным, охладим газ ниже критической температуры (горизонтальная прямая 32). В итоге мы придем в состояние 2, т.е. сконденсируем газ в жидкость.

Принципиальное отличие этого способа изменения агрегатного состояния вещества от рассмотренного выше, заключается в том, что в этом случае *свойства вещества будут меняться непрерывно, никаких скачкообразных превращений вещества из газа в жидкость наблюдаться не будет* (или наоборот, из жидкости в газ), *и вещество все время будет оставаться физически однородным* (не имеет смысла говорить, что в какой-то момент произошла конденсация).

Т.о., *вещество из одного состояния в другое можно перевести, непрерывно меняя его свойства.*

Когда состояние вещества изображается точкой, лежащей выше бинодали, то различие между газом и жидкостью будет только *количественным, но не качественным*. Именно это имея в виду, говорят, следуя Ван-дер-Ваальсу, о *непрерывности жидкого и газообразного состояний вещества.*

Только в области, лежащей под бинодалью, где вещество распадается на две фазы, отделенные друг от друга границей раздела и обладающие различными физическими свойствами, оправдано различать жидкое и газообразное состояния вещества.

Условие равновесия фаз.

Определим ещё раз понятие «фаза вещества».

В термодинамике фазой называют термодинамически равновесное состояние вещества, отличающееся по физическим свойствам от других возможных равновесных состояний (других фаз) того же вещества.

Заметим, что иногда неравновесное метастабильное состояние вещества также называют фазой (метастабильной).

Другое определение. *Фазой называется макроскопическая физически однородная часть вещества, отделенная от остальных частей системы границами раздела, так что она может быть извлечена из системы механическим путем.*

Важнейшим вопросом при рассмотрении системы, состоящей из нескольких фаз, является выяснение условий её равновесия. Условия равновесия такой системы включают в себя *механическое и тепловое равновесия*. Для теплового равновесия необходимо, чтобы все фазы системы имели одну и ту же температуру. Необходимым условием механического равновесия является равенство давлений по разные стороны границы раздела соприкасающихся фаз.

Однако равенство давлений и температур ещё не означает, что система находится в равновесии, так как соприкасающиеся фазы могут превращаться друг в друга. Такие превращения называются *фазовыми превращениями*. При фазовых превращениях одни фазы растут, другие уменьшаются и даже могут совсем исчезнуть. Именно такие процессы мы и наблюдаем на горизонтальном участке изотерм Ван-дер-Ваальса при постоянных температуре T и давлении P . Если к такой системе подвести некоторое количество тепла, то часть жидкости перейдет в газ - изменятся массы жидкости и газа.

Состояние же равновесия системы характеризуется тем, что масса каждой фазы системы остается неизменной. Следовательно, должно быть выполнено ещё одно – *третье* – необходимое условие равновесия – *равновесие по отношению к взаимным превращениям фаз.*

Здесь мы ограничимся рассмотрением фазовых превращений только химически однородных веществ. Условие равновесия фаз можно получить из теорем термодинамики. Поскольку при равновесии системы должны оставаться постоянными её температура T и давление P , то при протекании в такой системе самопроизвольных процессов её термодинамический потенциал G должен убывать и достигать минимума в состоянии устойчивого равновесия.

Рассмотрим систему, состоящую из двух фаз, способных превращаться одна в другую. Пусть m_1 и m_2 – массы первой и второй фаз соответственно, а полная масса системы

$$m = m_1 + m_2 = \text{const} . \quad (2.17)$$

Как все термодинамические функции термодинамический потенциал есть аддитивная величина, поэтому для всей системы он равен сумме термодинамических потенциалов образующих систему фаз:

$$G(m_1, m_2) = G_1(m_1) + G_2(m_2) . \quad (2.18)$$

Поскольку массы фаз связаны соотношением (2.17), термодинамический потенциал системы можно рассматривать как функцию только одной из переменных, например, m_1 :

$$G(m_1, m_2) = G(m_1) . \quad (2.19)$$

Введем в рассмотрение удельный термодинамический потенциал g , т.е. потенциал, отнесенный к единичной массе фазы, тогда

$$g_1 = \frac{G_1}{m_1}, \quad g_2 = \frac{G_2}{m_2} \quad (2.20)$$

и

$$G(m_1) = m_1 g_1 + (m - m_1) g_2. \quad (2.21)$$

Поскольку при фазовом превращении (горизонтальный участок изотермы Ван-дер-Ваальса) температура T и давление P системы и образующих её фаз постоянны, то требование минимума функции

$$G = U - TS + PV \quad (2.22)$$

означает здесь требование минимума относительно переменной m_1 , т.е. должно выполняться

$$\frac{dG}{dm_1} = g_1 - g_2 = 0. \quad (2.23)$$

Отсюда получаем

$$g_1(P, T) = g_2(P, T). \quad (2.24)$$

Полученное соотношение (2.24) выражает третье условие равновесия двухфазной системы – равенство удельных термодинамических потенциалов образующих систему фаз.

С микроскопической точки зрения равновесие фаз не является статическим, так как происходит непрерывное превращение одной фазы в другую, но обязательно выполняется условие

$$m_1 = \text{const}_1 \quad \text{и} \quad m_2 = \text{const}_2,$$

т.е. в равновесии масса каждой фазы неизменна.

Условие равновесия фаз $g_1(P, T) = g_2(P, T)$ можно рассматривать как уравнение, связывающее в процессе фазового превращения давление P и температуру T в системе, т.е. фазовый переход происходит при строго определенной зависимости $P = P(T)$.

Изобразим состояния вещества точками на плоскости (PT) . Каждая точка на этой плоскости соответствует однородному (однофазному) состоянию вещества. Исключение составляют точки линии DK , определяемой уравнением (2.24). На линии DK удельные термодинамические потенциалы обеих фаз одинаковы, и обе фазы находятся в равновесии друг с другом.

Для определенности рассмотрим процессы испарения и конденсации. Тогда каждая точка линии DK изображает либо жидкость, либо её пар, либо смесь этих фаз в любых пропорциях.

Если решить уравнение (2.24) относительно P , то уравнение кривой DK представится в виде

$$P = P(T).$$

Это уравнение дает зависимость давления насыщенного пара от температуры.

Кривая DK называется *кривой равновесия жидкости и её насыщенного пара*, или *кривой испарения*.

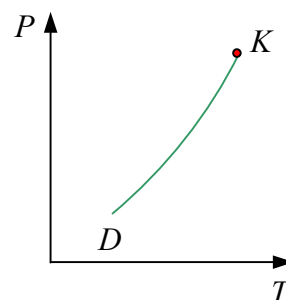


Рис.4

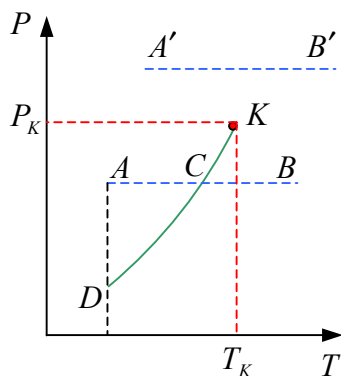


Рис.5

Пересечем кривую испарения горизонтальной прямой – изобарой AB при давлении ниже критического. В точке A вещество находится в жидком состоянии, поскольку давление в этой точке выше давления насыщенного пара (точка D) при той же температуре. Под таким давлением пар существовать не может и сконденсируется в жидкость. При нагревании жидкости под постоянным давлением изображающая точка перемещается вправо по AB . В точке C пересечения изобары AB с кривой испарения DK начнется испарение жидкости. В течение всего времени испарения температура жидкости и её насыщенного пара будет оставаться неизменной. Когда вся жидкость испарится, изображающая точка при дальнейшем подводе тепла будет

перемещаться вправо по изобаре. Участок AB соответствует нагреванию пара при постоянном давлении. Т.о., точки плоскости, лежащие левее кривой испарения DK , изображают жидкое состояние вещества, а точки, лежащие правее этой кривой, – газообразное.

Рассмотрим теперь изобару $A'B'$, проходящую выше критической точки. В этом случае при изобарическом нагревании или охлаждении никаких превращений жидкости в пар или обратно не произойдет.

Т.о., кривая DK должна иметь конечную длину и заканчиваться сверху в критической точке.

Перейти из произвольной начальной точки A в произвольную конечную точку B можно так, чтобы пересечь кривую испарения DK . Тогда произойдет фазовое превращение. Если же совершить переход между этими состояниями, обойдя критическую точку K без пересечения кривой испарения, то фазовый переход не произойдет. Вещество все время будет оставаться физически однородным, а его свойства будут меняться непрерывно.

Соотношение (2.24)

$$g_1(P, T) = g_2(P, T),$$

выражающее условие равновесия двух фаз, описывает кривые различных фазовых превращений, например, испарение – конденсация; плавление – отвердевание (кристаллизация); сублимация – кристаллизация.

Все эти фазовые превращения сопровождаются выделением или поглощением теплоты (скрытая теплота) и относятся к *фазовым переходам первого рода*.

Уравнение Клапейрона-Клаузиуса.

Пусть по-прежнему уравнение (2.24) выражает условие равновесия жидкой и газообразной фаз. Найдем наклон кривой испарения, т.е. вычислим производную давления насыщенного пара по температуре $\frac{dP}{dT}$.

При смещении вдоль кривой испарения удельные термодинамические потенциалы обеих фаз должны иметь одинаковые приращения:

$$dg_1 = dg_2. \quad (2.25)$$

Из термодинамики следует, что приращение удельного термодинамического потенциала можно записать в виде:

$$dg = -s dT + v dP,$$

где $s = \frac{S}{m}$ – удельная энтропия и $v = \frac{V}{m}$ – удельный объем соответствующей фазы.

Тогда уравнение (2.25) принимает вид:

$$v_1 dP - s_1 dT = v_2 dP - s_2 dT,$$

или

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s_1 - s_2}{v_1 - v_2}, \quad (2.26)$$

где индекс 1 относится к пару, а индекс 2 – к жидкости.

Фазовые превращения, вообще говоря, сопровождаются скачкообразными изменениями энтропии. Это значит, что при таких превращениях поглощается или выделяется теплота. Так при переходе единичной массы вещества из газообразного состояния 1 в жидкое состояние 2 выделяется теплота (при обратном переходе такая же теплота будет поглощаться)

$$q = T(s_1 - s_2). \quad (2.27)$$

Отметим, что переход совершается квазистатически при постоянной температуре, и, следовательно, при постоянном давлении.

Здесь q – *удельная теплота испарения*. В общем случае теплота q называется *удельной теплотой фазового превращения*.

Если теперь теплоту q ввести в уравнение (2.26), то получим важное соотношение, называемое *уравнением Клапейрона – Клаузиуса*:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{q}{T(v_1 - v_2)}. \quad (2.26)$$

С молекулярной точки зрения легко понять, почему при испарении жидкости затрачивается теплота. Скорости молекул жидкости подчиняются распределению Максвелла. Вылететь в окружающее жидкость пространство могут только наиболее быстрые молекулы, способные преодолеть силы притяжения, действующие в поверхностном слое жидкости. В результате ухода наиболее быстрых молекул жидкость охлаждается, а для поддержания её температуры постоянной требуется подвод теплоты.

Уравнение Клапейрона-Клаузиуса можно получить, проведя цикл Карно с двухфазной системой, состоящей из жидкости и её насыщенного пара.

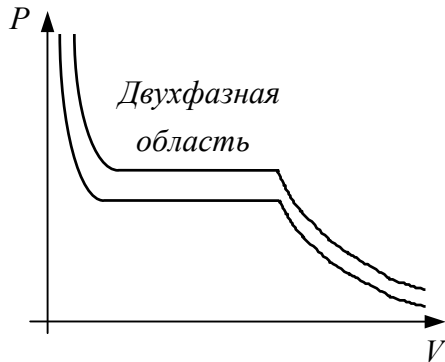


Рис.6

Испарив единицу массы жидкости (точка 2), выведем систему из теплового контакта и адиабатически изолируем. После этого заставим систему адиабатически расширяться по бесконечно короткой адиабате 23 до достижения температуры холодильника T_2 . В качестве холодильника мы будем использовать тепловой резервуар, температура которого T_2 бесконечно мало отличается от температуры нагревателя T_1 . Далее по изотерме 34 и адиабате 41 вернем систему в исходное состояние. В результате система совершит бесконечно малый цикл Карно.

Получив от нагревателя количество теплоты $Q_1 = q$, система совершила на изотерме 12 работу

$$A_1 = P(T_1) \cdot (v_2 - v_1),$$

увеличив свой объем на $\Delta v = v_2 - v_1$, и работу

$$A_2 = P(T_2) \cdot (v_1 - v_2)$$

на изотерме 34. Если пренебречь работой совершенной системой на адиабатических участках, как величиной более высокого порядка малости, то полная работа системы будет равна

$$A = A_1 + A_2 = [P(T_1) - P(T_2)](v_2 - v_1) = \frac{dP}{dT}(T_1 - T_2)(v_2 - v_1).$$

По теореме Карно имеем

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

Подставляя сюда значения A и Q_1 и заменяя T_1 на T , снова приходим к уравнению Клапейрона-Клаузиуса.

Уравнение Клапейрона-Клаузиуса справедливо для всех фазовых превращений, происходящих с поглощением или выделением теплоты.

Пример.

В случае плавления можно написать

$$\frac{dP}{dT} = \frac{q_{23}}{T(v_2 - v_3)},$$

где q_{23} — удельная теплота плавления; v_2 и v_3 — удельные объемы жидкой и твердой фаз; T — температура плавления при давлении P .

Величина q_{23} существенно положительная, поэтому если

Поскольку давление насыщенного пара однозначно определяется его температурой, то для такой системы изотерма $T = const$ одновременно будет являться и изобарой $P = const$. На диаграммах (PV) изотермы двухфазных систем изображаются горизонтальными прямыми.

Обозначим на рис. 7 начальное состояние двухфазной системы точкой 1. Будем квазистатически подводить теплоту к рассматриваемой системе, приведя её в тепловой контакт с нагревателем. Жидкость при этом начнет испаряться, а система совершать работу, поднимая, например, нагруженный поршень.

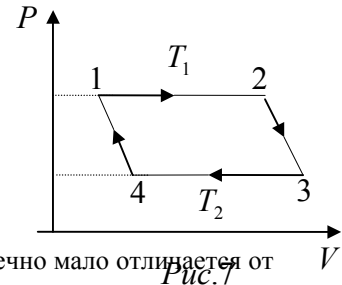


Рис.7

А) $v_2 > v_3$, то $\frac{dP}{dT} > 0$. Это означает, что с повышением давления точка плавления повышается.

Б) $v_2 < v_3$, то $\frac{dP}{dT} < 0$. Тогда при повышении давления температура плавления понижается.

Случай Б) имеет место для воды.

Разность удельных объемов льда и воды при $0^{\circ}C$ приблизительно равна

$$v_3 - v_2 = 9,1 \cdot 10^{-2} \text{ см}^3/\text{г};$$

удельная теплота плавления

$$q = 80 \text{ кал}/\text{г} = 3,35 \cdot 10^9 \text{ эрг}/\text{г}.$$

Используя эти данные, получаем

$$\frac{dP}{dT} = -\frac{3,35 \cdot 10^9}{273 \cdot 9,1 \cdot 10^{-2}} = -1,35 \cdot 10^8 \text{ дин}/(\text{см}^2 \cdot \text{К}) = 134 \text{ атм}/\text{К}.$$

Отсюда следует, что при увеличении давления на одну атмосферу точка плавления льда понижается приблизительно на $0,0075$ градуса. Дьюар опытным путем получил $0,0072 \text{ К}/\text{атм}$, что хорошо согласуется с вычисленным значением.

Если на брусок льда, лежащий своими концами на неподвижных опорах, накинуть проволочную петлю и к ней подвесить тяжелый груз, то лед под проволокой начинает плавиться. Вода, выдавленная из-под проволоки, на ней и замерзает. Проволока постепенно проходит через брусок, однако брусок остается неразрезанным.

Тройные точки.

Допустим теперь, что число фаз химически однородного вещества, находящихся в равновесии друг с другом, равно трем. Это, например, система, состоящая из твердой фазы, жидкости и её пара. Для равновесия системы необходимо выполнение трех условий:

$$\begin{aligned} g_1(P, T) &= g_2(P, T), \\ g_2(P, T) &= g_3(P, T), \\ g_3(P, T) &= g_1(P, T). \end{aligned} \quad (2.25)$$

Эти уравнения выражают условия равновесия:

- первое – между паром и жидкостью;
- второе – между жидкостью и твердой фазой;
- третье – между твердой фазой и паром.

Условия (2.25) не независимы. Каждое из них является следствием двух остальных.

Обратимся снова к плоскости (PT) .

Первое уравнение системы (2.25) описывает кривую равновесия жидкости и газа – *кривую испарения* AK .

Второе – кривую равновесия твердой и жидкой фаз, называемую *кривой плавления* AL . Кривые плавления и испарения пересекаются в точке A , называемой *тройной точкой*.

Через тройную точку A должна проходить и кривая AM равновесия между твердой и газообразной фазами – *кривая возгонки*. Это непосредственно следует из третьего уравнения системы (2.25).

Т.о., *три фазы вещества могут находиться в равновесии друг с другом, вообще говоря, лишь в одной, а именно, тройной точке, т.е. при вполне определенных значениях температуры и давления.*

Тройная точка воды лежит примерно на $0,008^{\circ}C$ выше точки Плавления при нормальном атмосферном давлении. Давление в тройной точке составляет около $4,58 \text{ мм.рт.ст.}$

Кривые испарения, плавления и возгонки делят плоскость (PT) на три области: 1, 2 и 3. Точки этих областей относятся к газообразному, жидкому и твердому состояниям вещества, соответственно. Плоскость (PT) с нанесенными на ней кривыми равновесия называется *диаграммой состояния*. Диаграмма состояния позволяет судить о том, какие фазовые превращения будут происходить при протекании того, или иного процесса.

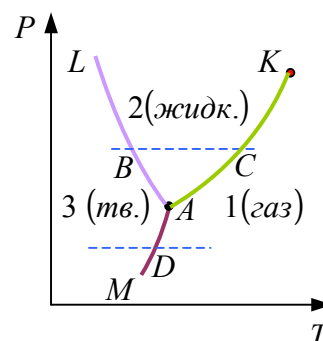


Рис.8

Рассмотрим, например, нагревание при постоянном давлении. На диаграмме состояния этот процесс представляется горизонтальной прямой. Если эта прямая проходит выше тройной точки, но ниже критической, то в точке B она пересечет кривую плавления, а в точке C – кривую испарения. Это значит, что при нагревании твердое тело сначала расплавится (т. B), а образовавшаяся жидкость затем испарится (т. C). Если же прямая, характеризующая указанный процесс, проходит ниже тройной точки, то она пересечет только кривую возгонки (т. D), где произойдет переход твердого тела непосредственно в газообразное состояние, минуя промежуточное жидкое.

Например, твердая углекислота при нормальных условиях не плавится, а непосредственно превращается в газ – сублимируется. Это явление объясняется тем, что давление в тройной точке углекислоты выше атмосферного и равно $4,8 \text{ атм.}$, а температура – $56,6 \text{ }^\circ\text{C}$. Поэтому при атмосферном давлении углекислота не может находиться в жидком состоянии.

Возникает естественный вопрос о возможности сосуществования четырех или большего числа фаз химически однородного вещества.

В случае четырех фаз для равновесия необходимо выполнение условий, определяемых шестью уравнениями типа (2.25), из которых независимыми являются три. Геометрическое решение этой задачи сводится к нахождению общей точки пересечения трех кривых равновесия фаз, выражаемых, например, уравнениями

$$g_1(P, T) = g_2(P, T); \quad g_2(P, T) = g_3(P, T); \quad g_3(P, T) = g_4(P, T).$$

Вообще говоря, три кривые пересекаются в трех, а не в одной точке. Пересечение в одной точке является исключительным случаем, который практически может быть опущен из рассмотрения. Физически это утверждение означает следующее: *ни при каких давлениях и температурах четыре или большее число фаз химически однородного вещества не могут находиться в равновесии между собой. Максимальное число фаз, находящихся в равновесии друг с другом, не может превышать трех.*

В заключение сделаем следующее замечание.

Кривая испарения оканчивается в критической точке K . Именно поэтому возможен непрерывный переход из жидкого состояния в газообразное или обратно, т.е. переход, не сопровождающийся фазовыми превращениями. Это объясняется тем, что различие между газом и жидкостью является чисто *количественным*. Различие между газом и жидкостью определяется только большей или меньшей ролью взаимодействия между молекулами, но оба вещества изотропны и характеризуются одинаковой симметрией внутреннего строения.

Совершенно иной характер имеет различие между жидкой (или газообразной) и кристаллической фазами или между двумя различными кристаллическими фазами (полиморфизм). Эти фазы отличаются *симметрией внутреннего строения*, т.е. различия носят не только количественный, но и качественный характер.

Определенная симметрия внутреннего строения может появиться или исчезнуть только скачком, но не может изменяться непрерывно. В каждом состоянии тело обладает определенной симметрией, поэтому можно указать, к какой из фаз оно относится. Поэтому кривая равновесия таких фаз не может обрываться в изолированной (критической) точке. Она может либо заканчиваться в точке её пересечения с другой кривой равновесия, либо уходить на бесконечность.