

### Глава 3. Фазовые переходы первого рода

#### § 15. Изотермы реального вещества. Понятие о фазах.

Выше уже не раз употреблялось понятие об изотерме. Остановимся на нем подробнее. **Под изотермой** понимается геометрическое место точек на плоскости термодинамических параметров системы (например, на плоскости  $(p, V)$ ), изображающих состояния системы с одинаковой температурой. Для однокомпонентной системы, о которой пойдет речь ниже, термодинамическое состояние **определяется заданием пары переменных**. Фиксация одной из термодинамических величин (температуры – в случае изотермы), делает все остальные термодинамические параметры системы функциями только одной переменной состояния. Например, давление в системе, ее внутренняя энергия, энтропия и т.п. на изотерме будут функциями лишь объема системы. Можно выбрать в качестве переменной состояния давление, тогда объем системы, и перечисленные выше другие функции ее состояния становятся функциями давления. Сказанное означает, что изотерме на плоскости термодинамических параметров системы отвечает некоторая линия. Будем далее для простоты говорить об изотермах на плоскости  $(p, V)$ . Формально будем иметь в виду весь диапазон изменения объема системы  $V$  от нуля до бесконечности и соответствующий диапазон изменения давления от бесконечности до нуля.

В различных областях изменения переменных  $p$  и  $V$  составляющее систему вещество может находиться в различных агрегатных состояниях. Данное количество вещества (например, воды) в зависимости от условий (например, от температуры и занимаемого объема) может быть однородным паром, однородной жидкостью (водой), однородным твердым телом (льдом). В отведенном данному количеству вещества объеме в состоянии равновесия одна часть вещества может пребывать в виде жидкости, другая – в виде пара. Пар, который находится в равновесии со своей конденсированной фазой, называется **насыщенным**. При определенных условиях (для однокомпонентной системы – при определенной температуре) в равновесии одновременно часть вещества может находиться в виде **пара**,

часть в виде **жидкости** и часть в виде **твердого тела** (так называемая тройная точка).

Однородное в физическом (и химическом) отношении состояние вещества называют **фазой**. Различные агрегатные состояния вещества (парообразное, жидкое или твердое) представляют собой разные фазы. Сказанное в предыдущем абзаце кратко можно выразить так. В состоянии равновесия могут сосуществовать или, как говорят, находиться в контакте, несколько фаз вещества. Очевидно, что контакт между фазами допускает обмен теплотой между ними, поэтому в равновесии температуры сосуществующих фаз обязаны быть одинаковыми. Также очевидно, что вещество одной фазы, например жидкости, может переходить в другую фазу, соответственно – в пар, и наоборот. Между фазами существует, таким образом, материальный контакт. Наряду с температурой в равновесии будут одинаковыми химические потенциалы сосуществующих фаз. Поскольку равновесие означает отсутствие каких-либо изменений в системе, то, сколько вещества за единицу времени покидает жидкую фазу (испаряется с ее поверхности), столько же вещества должно перейти за единицу времени в нее из пара (конденсироваться на поверхности жидкости). Естественно считать, что количество вещества, покидающего жидкость, зависит от того, что это за жидкость и от ее температуры, одинаковой для сосуществующих фаз. Количество вещества, переходящего из пара в жидкость, в свою очередь, зависит от того, что это за пар, от его температуры и от его давления. **При равновесии, следовательно, определенное значение должно иметь давление пара.**

На способность жидкости испускать молекулы (на способность вещества переходить из жидкого состояния в пар) можно повлиять, изменяя температуру жидкости. Поэтому давление пара, находящегося в равновесии со своей жидкой фазой изменяется с изменением температуры всей системы. На способность жидкости испускать молекулы можно повлиять, не меняя ее температуру, а вводя в систему помимо основного вещества пассивный газ, который будет оказывать дополнительное давление на жидкость, или растворяя в жидкости какое-либо вещество. Таким образом, параметры сосуществующих в состоянии равновесия фаз

могут зависеть и от таких факторов. Именно поэтому, когда точка замерзания воды используется для установления нуля температуры по шкале Цельсия, необходимо следить, чтобы вода была чистой, а давление в системе было равно одной атмосфере. Заметим, что давление собственно насыщенного пара воды при нуле градусов по Цельсию составляет всего около шести тысячных атмосферы.

Путем изменения условий, при которых в равновесии находится несколько фаз вещества, вещество частично или полностью можно перевести из одной фазы в другую. Когда вещество изменяет свое фазовое состояние, говорят, что происходит **фазовый переход**. Наглядный пример фазового перехода – конденсация части пара, находящегося в равновесии с жидкостью при уменьшении объема системы.

Существует много типов фазовых переходов и их достаточно строгая классификация. Приведенные выше примеры фаз вещества характерны для фазовых переходов первого рода. К таким переходам относится испарение жидкости, конденсация пара, плавление твердого тела, отвердевание расплава и т.п. Главными признаками **фазового перехода первого рода** являются: **выделение или поглощение** (в зависимости от направления перехода) **скрытой теплоты фазового перехода** и **разная плотность** вещества в сосуществующих фазах. Именно фазовый переход первого рода наблюдается при экспериментальном построении изотерм реального вещества, о которых и пойдет речь в настоящем параграфе.

Возьмем некоторое количество вещества, например, воды, и поместим его в вертикально расположенный цилиндр с поршнем в верхней части. С помощью термостата задается и затем поддерживается постоянная температура всей системы. Выберем сначала за исходное состояние системы (определяемое при фиксированной температуре объемом цилиндра), в котором часть вещества находится в жидкой фазе, а часть в виде пара. Равновесное состояние вещества в цилиндре означает наличие равновесия между жидкой фазой и ее паром. Пар, находящийся в равновесии с жидкостью, как уже говорилось, называется насыщенным. Давление такого пара зависит лишь от температуры в системе (одинаковой при равновесии для жидкости и для пара) и не зависит от объема пара. Поддерживая с по-

мощью термостата температуру системы постоянной, медленно поднимаем поршень. Объем пара увеличивается, но, поскольку некоторое количество жидкости испаряется, то давление пара остается неизменным. Необходимая для испарения жидкости теплота поступает в систему через тепловой контакт с термостатом, благодаря которому и поддерживается неизменной температура системы при построении изотермы. Пока в цилиндре имеется жидкость, увеличение объема цилиндра не изменяет давления в нем. Поэтому изотерма для равновесной смеси жидкости и ее пара есть прямая линия постоянного давления, параллельная оси  $V$ . Когда объем увеличивается настолько, что вся жидкость испарится, дальнейшее увеличение объема уменьшает давление.

Если, наоборот, уменьшать при постоянной температуре объем цилиндра, в котором первоначально находился один только пар, то его давление будет повышаться до тех пор, пока оно не станет равным давлению насыщенного пара для данной температуры. С этого момента дальнейшее уменьшение объема не дает увеличения давления пара. Вместо этого часть пара конденсируется в жидкость. Выделяющаяся при конденсации теплота фазового перехода поглощается термостатом через тепловой контакт. Когда объем уменьшился настолько, что весь пар перешел в жидкое состояние (под поршнем в цилиндре уже одна только жидкость), дальнейшее сжатие поршня приводит к резкому увеличению давления в цилиндре. Жидкость при нормальных условиях обладает, как известно, малой сжимаемостью. В результате соответствующая часть изотермы очень круто поднимается вверх.

На рис. 6 изображено несколько изотерм описанного вида для различных значений температуры. Длина горизонтальных участков изотерм (длина интервала объемов, при которых жидкость и пар при соответствующей температуре могут находиться в равновесии) уменьшается с увеличением температуры, пока этот интервал вовсе не вырождается в точку  $K$  перегиба изотермы, имеющей в этой точке горизонтальную касательную. Изотерма, на которой происходит такое вырождение, называется **критической**. Соответствующая критической изотерме температура  $T_c$ , объем  $V_c$  и давление  $p_c$  в точке перегиба называются соответственно

**критическими** температурой, объемом и давлением. Состояние системы с крити-

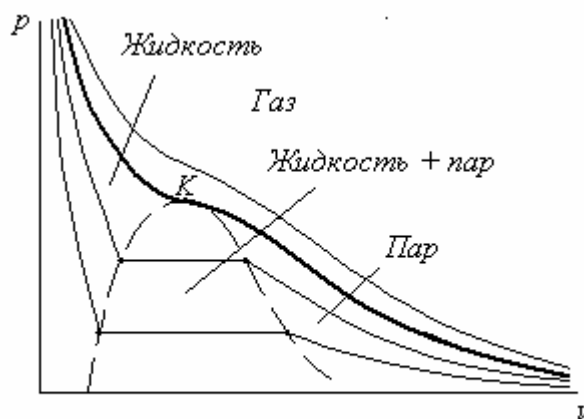


Рис. 6. Изотермы реального вещества

ческими температурой, объемом и давлением называется **критическим** состоянием. Это состояние и близкие к нему представляют большой интерес для теоретиков и экспериментаторов. Значения критических параметров  $T_c$ ,  $V_c$  и  $p_c$  различны для различных веществ. Представление о параметрах  $T_c$  и  $p_c$  дают данные таблицы 3.

Таблица 3. **Критические температуры и критические давления некоторых веществ**

Вещество	Критическая температура $T_c$ , °C.	Критическое давление $p_c$ , атм.	Вещество	Критическая температура $T_c$ , °C.	Критическое давление $p_c$ , атм.
Вода, $H_2O$	374	217	Кислород, $O_2$	- 118,8	50
Хлор, $Cl_2$	144	76	Аргон, $Ar$	- 122,4	48
Аммиак, $NH_3$	132	112	Азот, $N_2$	- 147	33,5
Углекислота, $CO_2$	31	73	Водород, $H_2$	- 240	12,85
Криптон, $Kr$	- 62,5	54	Гелий, $He$	- 267,9	2,2

Изотермы для температур выше критической монотонно убывают с ростом объема и не имеют изломов. При очень высоких температурах они приближаются к гиперболам, потому что любое вещество при высокой температуре **подобно идеальному газу**.

Пунктирная линия на рис. 6 образована точками излома изотерм. Вершиной этой линии является критическая точка  $K$ . Пунктирная линия и критическая изотерма делят всю плоскость  $(p, V)$  на четыре области. Выше критической изотермы данное количество вещества находится в газообразном состоянии. Ни при каком сжатии оно не может быть переведено в конденсированное состояние. Ниже критической изотермы располагаются три области. В самой левой из них все данное количество вещества будет находиться в жидком (конденсированном) состоянии. Внутри пунктирной линии вещество разделяется на жидкость и пар. Правее пунктирной линии, но ниже критической изотермы все данное количество вещества представляет собой пар. В отличие от газообразного состояния вещество из этого состояния переводится в конденсированное состояние при уменьшении объема.