

Подставляя для  $dP/dT$  выражение (82,3) и  $v = T/P$ , находим

$$h = c_p - \frac{q}{T}.$$

При низких температурах  $h$  отрицательно, т. е. если отнимать тепло так, чтобы пар все время был в равновесии с жидкостью, его температура может повышаться.

2. Определить изменение объема пара с температурой для процесса, при котором пар все время находится в равновесии с жидкостью (т. е. вдоль кривой равновесия жидкости и ее пара).

Решение. Надо определить производную  $dv/dT$  вдоль кривой равновесия:

$$\frac{dv}{dT} = \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_P + \left( \frac{\partial v}{\partial P} \right)_T \frac{dP}{dT}.$$

Подставляя (82,3) и  $v = T/P$ , находим

$$\frac{dv}{dT} = \frac{1}{P} \left( 1 - \frac{q}{T} \right).$$

При низких температурах  $dv/dT < 0$ , т. е. при рассматриваемом процессе объем пара уменьшается с увеличением температуры.

### § 83. Критическая точка

Кривая фазового равновесия (в плоскости  $P, T$ ) может в некоторой точке окончиться (рис. 16); такая точка называется *критической*, а соответствующие ей температура и давление — *критической температурой* и *критическим давлением*. При температурах выше  $T_{кр}$  и при давлениях, больших  $P_{кр}$ , не существует

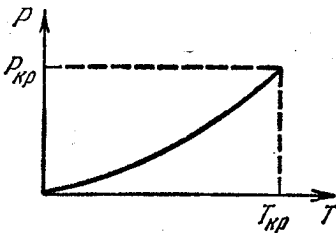


Рис. 16.

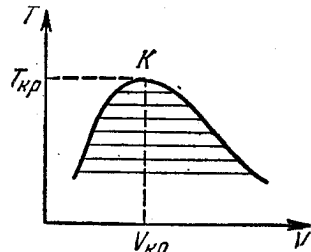


Рис. 17.

различных фаз, и тело всегда однородно. Можно сказать, что в критической точке исчезает различие между обеими фазами. Понятие о критической точке было впервые введено *Д. И. Менделеевым* (1860).

В координатах  $T, V$  диаграмма равновесия при наличии критической точки выглядит так, как это изображено на рис. 17. По мере приближения температуры к ее критическому значению удельные объемы находящихся друг с другом в равновесии фаз сближаются и в критической точке ( $K$  на рис. 17) совпадают. Аналогичный вид имеет диаграмма в координатах  $P, V$ .

При наличии критической точки между всякими двумя состояниями вещества может быть произведен непрерывный переход, при котором ни в какой момент не происходит расслоения на две фазы—для этого надо менять состояние вдоль какой-либо кривой, огибающей критическую точку и нигде не пересекающей кривую равновесия. В этом смысле при наличии критической точки становится условным самое понятие о различных фазах, и невозможно во всех случаях указать, какие состояния являются одной фазой, а какие—другой. Строго говоря, можно говорить о двух фазах лишь тогда, когда они существуют обе одновременно, соприкасаясь друг с другом, т. е. в точках, лежащих на кривой равновесия.

Ясно, что критическая точка может существовать лишь для таких фаз, различие между которыми имеет лишь чисто количественный характер. Таковы жидкость и газ, отличающиеся друг от друга лишь большей или меньшей ролью взаимодействия между молекулами.

Такие же фазы, как жидкость и твердое тело (кристалл) или различные кристаллические модификации вещества, качественно различны между собой, так как отличаются своей внутренней симметрией. Ясно, что о всяком свойстве (элементе) симметрии можно сказать только либо, что оно есть, либо, что его нет; оно может появиться или исчезнуть лишь сразу, скачком, а не постепенно. В каждом состоянии тело будет обладать либо одной, либо другой симметрией, и потому всегда можно указать, к которой из двух фаз оно относится. Критическая точка, следовательно, для таких фаз не может существовать, и кривая равновесия должна либо уходить на бесконечность, либо заканчиваться, пересекаясь с кривыми равновесия других фаз.

Обычная точка фазового перехода не представляет собой в математическом отношении особенности для термодинамических величин вещества. Действительно, каждая из фаз может существовать (хотя бы как метастабильная) и по другую сторону от точки перехода; термодинамические неравенства в этой точке не нарушаются. В точке перехода химические потенциалы обеих фаз равны друг другу:  $\mu_1(P, T) = \mu_2(P, T)$ ; для каждой же из функций  $\mu_1(P, T)$  и  $\mu_2(P, T)$  эта точка ничем не замечательна<sup>1)</sup>.

---

<sup>1)</sup> Надо, однако, отметить известную условность этих утверждений, связанную с некоторой неопределенностью понятия  $\mu(P, T)$  в области метастабильности. Метастабильное состояние представляет собой неполное равновесие, обладающее некоторым временем релаксации—в данном случае по отношению к процессу образования зародышей новой фазы (см. § 162). Поэтому термодинамические функции в таком состоянии могут определяться лишь без учета этих процессов, и их нельзя рассматривать как аналитическое продолжение функций из области стабильности, отвечающей полностью равновесным состояниям вещества.

Изобразим в плоскости  $P, V$  какую-либо *изотерму* жидкости и газа, т. е. кривую зависимости  $P$  от  $V$  при изотермическом расширении однородного тела ( $abc$  и  $def$  на рис. 18). Согласно термодинамическому неравенству  $(\partial P/\partial V)_T < 0$ ,  $P$  есть убывающая функция  $V$ . Такой наклон изотерм должен сохраниться и на некотором протяжении за точками их пересечения с кривой равновесия жидкости и газа (точки  $b$  и  $e$ ); участки  $bc$  и  $ed$  изотерм соответствуют метастабильным перегретой жидкости и переохлажденному пару, в которых термодинамические неравенства по-прежнему соблюдаются (полностью же равновесному изотермическому изменению состояния между точками  $b$  и  $e$  отвечает, конечно, горизонтальный отрезок  $be$ , на котором происходит расслоение на две фазы). Если учесть, что точки  $b$  и  $e$  имеют одинаковую ординату  $P$ , то ясно, что обе части изотермы не могут перейти друг в друга непрерывным образом, и между ними должен быть разрыв. Изотермы заканчиваются в точках ( $c$  и  $d$ ), в которых нарушается термодинамическое неравенство, т. е.

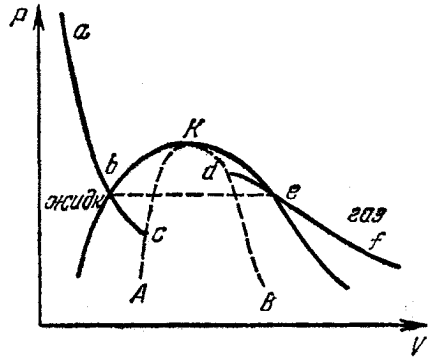


Рис. 18.

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0. \quad (83,1)$$

Построив геометрическое место точек окончания изотерм жидкости и газа, мы получим кривую  $AKB$ , на которой нарушаются (для однородного тела) термодинамические неравенства; она ограничивает область, в которой тело ни при каких условиях не может существовать как однородное. Области между этой кривой и кривой равновесия фаз отвечают перегретой жидкости и переохлажденному пару<sup>1)</sup>. Очевидно, что в критической точке обе кривые должны касаться друг друга. Из точек же, лежащих на самой кривой  $AKB$ , реально существующим состояниям однородного тела отвечает лишь критическая точка  $K$ —единственная, в кото-

<sup>1)</sup> Участок изотермы, соответствующий перегретой жидкости ( $bc$  на рис. 18), может оказаться расположенным частично под осью абсцисс. Другими словами, перегретая жидкость может обладать отрицательным давлением; такая жидкость действует на ограничивающую ее поверхность с силой, направленной внутрь объема жидкости. Таким образом, давление не есть величина непременно положительная, и в природе могут существовать—хотя только как метастабильные—также и состояния тела с отрицательными значениями давления (об этом уже шла речь в § 12).

рой эта кривая соприкасается с областью устойчивых однородных состояний.

Полезно указать, что условие (83,1) в критической точке может быть получено из следующих простых соображений. Вблизи критической точки удельные объемы жидкости и пара близки друг к другу. Обозначив их посредством  $V$  и  $V + \delta V$ , напишем условие равенства давлений обеих фаз в виде

$$P(V, T) = P(V + \delta V, T). \quad (83,2)$$

Разложив правую сторону равенства по степеням  $\delta V$  и разделив на малую, но конечную величину  $\delta V$ , найдем

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T + \frac{\delta V}{2} \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T + \dots = 0. \quad (83,3)$$

Отсюда видно, что при стремлении  $\delta V$  к нулю, т. е. в критической точке,  $(\partial P / \partial V)_T$  во всяком случае должно обратиться в нуль.

В противоположность обычным точкам фазового равновесия критическая точка является в математическом отношении особой точкой для термодинамических функций вещества (то же самое относится ко всей кривой  $AKB$ , ограничивающей область существования однородных состояний тела). Характер этой особенности и поведение вещества вблизи критической точки будут рассмотрены в § 153.

## § 84. Закон соответственных состояний

Интерполяционное уравнение состояния ван-дер-Ваальса

$$P = \frac{NT}{V - Nb} - \frac{N^2a}{V^2}, \quad (84,1)$$

находится в качественном соответствии с описанными выше свойствами перехода между жидкостью и паром.

Определяемые этим уравнением изотермы представлены на рис. 19. Кривые, проходящие над критической точкой  $K$ , изображают монотонно убывающие функции  $P(V)$  при  $T > T_{кр}$ . Изотерма, проходящая через критическую точку, имеет в ней перегиб. При температурах же  $T < T_{кр}$  каждая изотерма имеет минимум и максимум, между которыми лежит участок с  $(\partial P / \partial V)_T > 0$ ; эти участки (показанные на рис. 19 пунктиром) не соответствуют каким бы то ни было реально существующим в природе однородным состояниям вещества.

Как уже было объяснено в предыдущем параграфе, равновесному переходу жидкости в газ соответствует горизонтальный прямой отрезок, пересекающий изотерму. Уровень, на котором должен быть проведен этот отрезок, определяется условием