

## § 64. Кривые фазового равновесия

Кривая фазового равновесия, т. е. кривая зависимости равновесного давления  $p$  от равновесной температуры  $T$  на плоскости  $(p, T)$ , имеет различный вид для разных фазовых равновесий. Как мы уже указывали, общий вид кривой нельзя определить теоретически. Можно лишь высказать одно общее соображение по поводу этой кривой.

Рассматривая вопрос о взаимоотношении между жидкостью и газом (§ 48), мы имели уже возможность указать на отсутствие принципиальной разницы между этими состояниями вещества. Имеющиеся качественные отличия между жидкостью и газом связаны с различной ролью взаимодействия между атомами. При понижении температуры или увеличении плотности газа среднее расстояние между атомами уменьшается. Это соответствует уменьшению средней длины свободного пробега и относительному увеличению средней энергии взаимодействия (по сравнению с  $kT$ ). При известных условиях термодинамический потенциал системы со свободно движущимися, разделенными значительными расстояниями частицами (газ) оказывается выше потенциала системы, в которой молекулы находятся на малых расстояниях (жидкость). В этот момент происходит фазовый переход (конденсация). Хаотическое свободное движение молекул, характерное для газа, превращается в беспорядочное метание отдельных молекул в «клетке», образованной их ближайшими соседями. Хотя движение атомов в газе очень заметно отличается от движения в жидкости, это различие имеет скорее количественный характер и, во всяком случае, не отличается по своей природе: в обоих случаях движение имеет совершенно хаотический характер. Из этого следует, что при известных условиях переход от хаотического движения при малых плотностях к хаотическому движению при больших плотностях может происходить постепенно, без скачка в точке конденсации. Иными словами, при некотором способе изменения параметров ( $p, V$  и  $T$ ) можно добиться непрерывного перехода из жидкого в газообразное состояние и обратно, при котором отсутствует скачкообразный фазовый переход, связанный с поглощением или выделением скрытого тепла.

Возможность непрерывного перехода между жидким и газообразным состояниями налагает существенное ограничение на характер кривой равновесия фаз жидкость — газ. Именно, непрерывный переход между жидкой и газообразной фазами возможен только в том случае, если кривая фазового равновесия  $p(T)$  оканчивается в некоторой точке  $K$  (рис. 72), именуемой критической (точкой абсолютного кипения, по Менделееву).

Пусть  $p_k$  и  $T_k$  — давление и температура в критической точке, называемые критическим давлением и критической температурой. При всех значениях  $p$  и  $T$ , лежащих ниже  $p_k$  и  $T_k$ , переход из жидкости в газ и обратно происходит с пересечением кривой равновесия фаз. На самой кривой обе фазы находятся в равновесии друг с другом, соприкасаясь по некоторой поверхности раздела. Выше точки  $K$  имеется однородное состояние

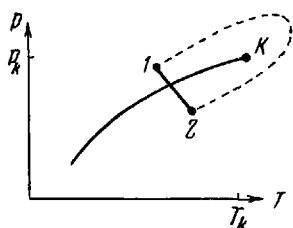


Рис. 72.

нине вещества, в котором не существует каких-либо поверхностей раздела. Оно часто именуется закритическим. Однородное состояние вещества может иметь и большую и малую плотности, в зависимости от температуры и давления. Не имеет, однако, смысла называть вещество выше критической точки жидкостью или газом.

Переход из точки 1 (жидкость) в точку 2 (газ) может совершаться как по пути, изображенному сплошной линией, так и по пути, изображенному пунктиром (рис. 72). На первом пути происходит пересечение кривой фазового равновесия, так что переход сопровождается выделением или поглощением скрытого тепла.

На втором пути переход происходит через закритическое состояние и происходит непрерывно, без скачкообразного изменения характера движения и без выделения или поглощения скрытого тепла. Возможность непрерывного перехода из жидкого в газообразное состояние показывает всю условность терминов «жидкость» и «газ».

Строго говоря, пользоваться терминами «жидкость» и «газ» можно только тогда, когда они существуют одновременно и соприкасаются друг с другом по некоторой поверхности раздела, т. е. являются фазами.

Найдем условия, определяющие положение критической точки на  $(p, T)$ -плоскости. Поскольку она лежит на кривой фазового равновесия, в ней выполняются условия равновесия, в частности условия

$$\Delta p = 0,$$

$$\Delta T = 0,$$

где  $\Delta p$  и  $\Delta T$  — разность давлений и температур в фазах.

Вблизи критической точки разница между обеими фазами становится малой, а в самой критической точке вовсе исчезает. В частности, вблизи критической точки плотности обеих фаз близки друг к другу. В отличие от точек, лежащих вдали от

критической, здесь изменение плотности при фазовом переходе очень мало.

Если обозначить разность плотностей фаз через  $\Delta\rho$ , то всегда можно написать формальное разложение:

$$\Delta\rho = \left(\frac{\partial\rho}{\partial\rho}\right)_T \Delta\rho + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2\rho}{\partial\rho^2}\right)_T (\Delta\rho)^2 + \frac{1}{6} \left(\frac{\partial^3\rho}{\partial\rho^3}\right)_T (\Delta\rho)^3 + \dots \quad (64,1)$$

В силу условия фазового равновесия сумма этого ряда равна нулю. Вблизи критической точки разложение упрощается. Достаточно близко к критической точке можно считать величину  $\Delta\rho$  бесконечно малой. В разложении (64,1) можно опустить старшие члены разложения и написать

$$\Delta\rho = \left(\frac{\partial\rho}{\partial\rho}\right)_T \Delta\rho = 0. \quad (64,2)$$

Поскольку  $\Delta\rho$  — произвольная бесконечно малая величина, из (64,2) вытекает, что

$$\left(\frac{\partial\rho}{\partial\rho}\right)_T = 0. \quad (64,3)$$

Производная в (64,3) берется в критической точке. Таким образом, в критической точке

$$\left(\frac{\partial\rho}{\partial\rho}\right)_T \sim \left(\frac{\partial\rho}{\partial V}\right)_T = 0. \quad (64,4)$$

Если величина  $\frac{\partial\rho}{\partial V}_T$  обращается в нуль, то для устойчивости вещества необходимо, чтобы одновременно выполнялось условие

$$\left(\frac{\partial^2\rho}{\partial V^2}\right)_T = 0. \quad (64,5)$$

В противном случае флуктуации объема, как мы выяснили в § 57, были бы бесконечно велики. Условия (64,3) и (64,4) определяют положение критической точки. Они совпадают с широкоизвестными условиями для точки перегиба на кривой Ван-дер-Ваальса.

Вблизи критической точки вещество обладает рядом замечательных свойств. Разница в свойствах жидкой и газообразной фазы постепенно уменьшается и исчезает в самой критической точке. Можно показать<sup>1)</sup>, что вблизи критической точки плотности обеих фаз зависят от температуры по закону:

$$\rho = \rho_k \pm \sqrt{\text{const}} (T - T_k),$$

<sup>1)</sup> Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшиц, Статистическая физика, Гостехиздат, 1951.

где знак плюс относится к жидкости, а знак минус — к газу. В критической точке скрытое тепло перехода обращается в нуль, а теплоемкость  $C_p$  — в бесконечность. Поверхностное натяжение на границе раздела жидкость — газ также обращается в нуль в критической точке. Обращение в бесконечность сжимаемости в критической точке приводит к существенному уменьшению работы сжатия или расширения некоторого элемента объема в системе вблизи критической точки.

Иной характер имеют переходы из кристаллического состояния в изотропное. Под изотропным состоянием мы понимаем совокупность аморфного, жидкого или газообразного состояний. В этом случае происходит переход из состояния упорядоченного движения в состояние хаотического движения. Упорядоченному движению атомов (или ионов) в кристалле отвечает нахождение атомов вблизи узлов кристаллической решетки и связанная с этим правильным расположением определенная симметрия кристалла. При повышении температуры происходит некоторое увеличение амплитуды колебаний атомов в узлах решетки и возрастает число нарушений правильности решетки, но общий упорядоченный характер движения, симметрия решетки, сохраняются вплоть до самой точки плавления (или возгонки). В точке плавления происходит катастрофическое разрушение решетки, симметрия исчезает и упорядоченное движение заменяется хаотическим. Процесс плавления оказывается растянутым по шкале температур всего на доли градуса из-за влияния всякого рода примесей.

В отличие от переходов между различными изотропными фазами непрерывный переход между кристаллом и одной из изотропных фаз невозможен. Невозможность непрерывных переходов связана с принципиальной разницей в характере движения в этих фазах. Это видно также из соображений симметрии. Невозможно непрерывным образом перевести бесконечно симметричное (изотропное) тело в тело с вполне определенной конечной симметрией. То же самое относится к фазовым переходам между различными кристаллическими модификациями. Каждая из модификаций обладает вполне определенным упорядоченным движением атомов и отвечающей этому движению симметрией. При фазовом переходе изменение характера движения и симметрии кристалла происходит обязательно скачком. Благодаря этому кривая равновесия фаз кристалл  $\rightleftharpoons$  изотропная фаза или кристалл  $\rightleftharpoons$  кристалл не может иметь точки окончания и должна уходить на бесконечность. Переход из одной фазы в другую всегда связан с пересечением кривой равновесия и имеет скачкообразный характер<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Подробнее о фазовых переходах см. В. Г. Левич, Введение в статистическую физику, Гостехиздат, 1954, § 76, и, особенно полно, Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшиц, Статистическая физика, Гостехиздат, 1951.