

## ЗАДАЧИ

1. Определить изменение энтропии системы, состоящей из воды и насыщенного пара, при переходе ее в насыщенный пар. Начальная температура системы  $T_1$ , конечная  $T_2$ . Начальная масса пара  $m_1$ , конечная  $m_2$ . Зависимостью удельной теплоты парообразования воды  $q$  от температуры пренебречь. Пар рассматривать как идеальный газ.

Решение. Квазистатически и изотермически испарим жидкость при температуре  $T_1$ . Изменение энтропии в этом процессе

$$\Delta_1 S = \frac{q}{T_1} (m_2 - m_1).$$

Затем будем квазистатически менять температуру пара и притом так, чтобы он все время оставался насыщенным. Элементарное количество тепла, которое требуется подводить к пару в этом процессе,

$$\delta Q = m_2 c dT = m_2 \left( c_p^{\text{п}} - \frac{q}{T} \right) dT.$$

Так как  $dS = \delta Q/T$ , то интегрируя и пренебрегая при этом зависимостью  $q$  от  $T$ , найдем для соответствующего изменения энтропии

$$\Delta_2 S = m_2 \left[ c_p^{\text{п}} \ln \frac{T_2}{T_1} + q \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \right].$$

2. Найти выражение для удельной энтропии насыщенного пара, рассматривая его как идеальный газ и пренебрегая зависимостью  $q$  от температуры.

О т в е т.  $s = c_p^{\text{п}} \ln T + \frac{q}{T} + \text{const.}$

## § 116. Тройные точки. Диаграммы состояния

1. Допустим теперь, что число фаз химически однородного вещества, находящихся в равновесии друг с другом, равно трем. Примером может служить система, состоящая из твердой фазы, жидкости и ее пара. Для равновесия необходимо выполнение трех условий:

$$\begin{aligned} \varphi_1(P, T) &= \varphi_2(P, T), \\ \varphi_2(P, T) &= \varphi_3(P, T), \\ \varphi_3(P, T) &= \varphi_1(P, T). \end{aligned} \quad (116.1)$$

Первое есть условие равновесия между жидкостью и ее паром; второе — между жидкостью и твердой фазой; третье — между твердой фазой и паром. Эти три условия не независимы. Каждое из них является следствием двух остальных. Первое уравнение системы (116.1) изображает на плоскости кривую равновесия между газом и жидкостью, т. е. *кривую испарения* 12 (рис. 136). Второе изображает кривую равновесия твердой и жидкой фаз 23. Она называется *кривой плавления*. Кривая плавления пересекается с кривой испарения в точке *A*, называемой *тройной точкой*. Через тройную точку должна проходить и *кривая возгонки* 31, т. е. кривая равновесия между твердой и газообразной фазами. Это непосредственно

следует из третьего уравнения (116.1). Таким образом, три фазы 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.

В тройной точке кривая возгонки  $31$  поднимается круче кривой испарения  $12$ . В самом деле, наклоны этих кривых определяются уравнениями Клапейрона — Клаузиуса:

$$\frac{dP_{12}}{dT} = \frac{q_{12}}{T(v_1 - v_2)}, \quad \frac{dP_{13}}{dT} = \frac{q_{13}}{T(v_1 - v_3)}.$$

Знаменатели этих выражений практически совпадают, так как удельными объемами жидкой и твердой фаз можно пренебречь. Кроме того, в тройной точке, как это следует из первого начала термодинамики,  $q_{13} = q_{12} + q_{23}$ . Значит,  $q_{13} >$

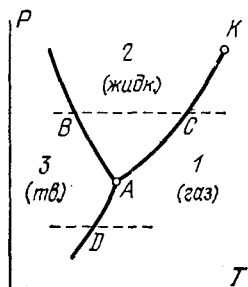


Рис. 136.

$> q_{12}$ , а потому  $\frac{dP_{13}}{dT} > \frac{dP_{12}}{dT}$ .

Для воды тройная точка лежит примерно на  $0,008^\circ$  выше точки плавления при нормальном атмосферном давлении. Давление в тройной точке составляет около  $4,58$  мм рт. ст. Тройная точка воды является основной реперной точкой при построении абсолютной термодинамической шкалы температур Кельвина, а также практической международной шкалы температур Цельсия (см. §§ 4,6,31).

2. Кривые испарения, плавления и возгонки делят плоскость  $TP$  на три области 1, 2, 3 (см. рис. 136). Точкам области 1 соответствует газообразное, области 2 — жидкое, области 3 — твердое состояние вещества. Плоскость  $TP$  с указанными тремя кривыми равновесия называется *диаграммой состояния*. Диаграмма состояния позволяет судить, какие будут происходить фазовые превращения при том или ином процессе. Допустим, например, что производится нагревание при постоянном давлении. На диаграмме состояния такой процесс представляется горизонтальной прямой. Если эта прямая проходит выше тройной, но ниже критической точки, то в точке  $B$  она пересечет кривую плавления, а в точке  $C$  — кривую испарения. Значит, при нагревании твердое тело сначала расплавится (точка  $B$ ), а затем жидкость испарится (точка  $C$ ). Если же указанная прямая проходит ниже тройной точки, то она пересечет только кривую возгонки в некоторой точке  $D$ , в которой и произойдет непосредственное превращение твердого тела в газообразное состояние. Промежуточного состояния не будет. В § 104 (пункт 4) был описан опыт, в котором газообразная углекислота охлаждалась при дросселировании и непосредственно переходила в твердое состояние. Получившаяся твердая углекислота не плавится, а непосредственно превра-

щается в газ (сублимируется). Явление объясняется тем, что давление в тройной точке углекислоты выше атмосферного давления, при котором производится опыт. Для углекислоты температура в тройной точке равна  $-56,6^\circ\text{C}$ , а давление 4,8 атм. Поэтому при атмосферном давлении углекислота не может находиться в жидком состоянии. Для этого требуется повысить давление.

3. Поставим теперь вопрос о возможности сосуществования четырех или большего числа фаз химически однородного вещества. Для равновесия необходимо выполнение шести уравнений типа (116.1), из которых, однако, независимы только три. Геометрически задача сводится к нахождению общей точки пересечения трех кривых равновесия фаз, выражаемых, например, уравнениями:

$$\varphi_1(P, T) = \varphi_2(P, T),$$

$$\varphi_2(P, T) = \varphi_3(P, T),$$

$$\varphi_3(P, T) = \varphi_1(P, T).$$

Но три кривые пересекаются, вообще говоря, в трех, а не в одной точке. Пересечение в одной точке является исключительным случаем, с которым практически можно не считаться. Физически это означает, что *четыре или большее число фаз химически однородного вещества не могут находиться в равновесии между собой ни при каких давлениях и температурах. Максимальное число фаз, находящихся в равновесии друг с другом, не может превышать трех.*

4. Если число фаз, в которых может находиться химически однородное вещество при всевозможных значениях температуры и давления, превышает три, то все равновесные состояния системы можно также изобразить диаграммой на плоскости  $TP$ , называемой по-прежнему *диаграммой состояния*. Плоскость  $TP$  разбивается на ряд областей. Каждая точка плоскости  $TP$ , если она не лежит на границе области, изображает однофазное состояние вещества. Области граничат между собой вдоль кривых, каждая из которых является *кривой равновесия* соответствующих двух фаз. Всякая точка, лежащая на кривой равновесия, изображает двухфазное состояние вещества, причем в этом состоянии фазы могут быть представлены в любых пропорциях. Кривые равновесия фаз могут пересекаться по три в отдельных точках. Это — тройные точки, в которых находятся в равновесии три граничащие друг с другом фазы.

На диаграмме состояния сразу видно, в каких равновесных состояниях может находиться вещество при тех или иных значениях температуры и давления, а также когда и какие оно будет испытывать фазовые превращения при том или ином процессе. В качестве примера на рис. 137 представлена в упрощенном виде диаграмма состояния серы. Сера может существовать в двух кристаллических модификациях — моноклинной и ромбической. В соответствии с этим на диаграмме состояния имеются три тройных точки, а именно

$S$ ,  $T$ ,  $L$ . Область моноклинной модификации ограничена треугольником  $STL$ . Область ромбической модификации лежит выше кривой  $GSLF$ . Возьмем ромбические кристаллы серы при комнатной температуре и нормальном давлении и будем нагревать их, сохраняя давление постоянным. Этот процесс изобразится горизонтальной прямой  $MN_1N_2Q$ . В точке  $N_1$ , где эта прямая пересекает кривую равновесия между двумя кристаллическими модификациями, ромбические кристаллы превращаются в моноклинные (при атмосферном давлении точка  $N_1$  соответствует температура  $95,5^\circ\text{C}$ ). В точке  $N_2$  (при температуре  $119,2^\circ\text{C}$ ) моноклинные кристаллы плавятся. В точке  $P$  (при температуре  $444,60^\circ\text{C}$ ) жидкая сера закипает. При охлаждении вещества те же превращения будут происходить в обратном порядке.

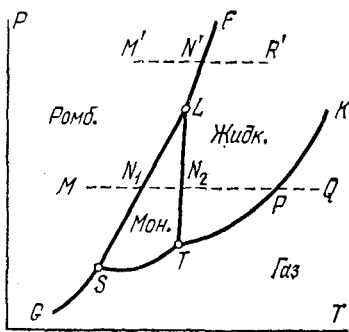


Рис. 137.

Если ромбические кристаллы взять в состоянии  $M'$  под давлением выше давления в тройной точке  $L$  ( $1280$  атм), то изобара  $M'N'$  пройдет выше этой точки. Поэтому превращения ромбических кристаллов в моноклинные происходить не будет. Ромбические кристаллы в точке  $N'$  будут сразу плавиться.

5. Закончим этот параграф следующим замечанием. Кривая испарения, как мы видели, оканчивается в критической точке. Только благодаря этому возможен непрерывный переход вещества из жидкого состояния в газообразное или обратно, т. е. такой переход,

который не сопровождается фазовыми превращениями. Это связано с тем, что различие между газом и жидкостью является чисто количественным. Газ и жидкость отличаются друг от друга только большей или меньшей ролью взаимодействия между молекулами. Но оба эти состояния *изотропны* и характеризуются *одинаковой симметрией* внутреннего строения. Совсем другой характер имеет различие между кристаллической и жидкой (газообразной) фазами или между двумя различными кристаллическими фазами. Эти фазы отличаются друг от друга не только количественно, но и *качественно*, а именно *симметрией внутреннего строения*. О всяком же свойстве симметрии можно сказать, что оно либо есть, либо его нет. То или иное свойство симметрии может появиться или исчезнуть только сразу, скачком, а не непрерывно. В каждом состоянии тело будет обладать либо одной, либо другой симметрией, а потому можно указать, к которой из двух фаз оно относится. Кривая равновесия таких фаз поэтому не может обрываться в изолированной (критической) точке. Она может либо заканчиваться в точке пересечения ее с другой кривой равновесия, либо уходить в бесконечность.

## ЗАДАЧА

Показать, что в тройной точке (рис. 137) справедливо соотношение

$$(v_1 - v_2) \frac{dP_{12}}{dT} + (v_2 - v_3) \frac{dP_{23}}{dT} + (v_3 - v_1) \frac{dP_{31}}{dT} = 0.$$

## § 117. Кипение и перегревание жидкости

1. Если жидкость в сосуде нагревать при постоянном внешнем давлении, то сначала образование пара носит спокойный характер. Оно идет лишь со свободной поверхности жидкости. Такой процесс парообразования называется *испарением*. По достижении определенной температуры, называемой *температурой кипения*, образование пара начинает происходить не только со свободной поверхности, но и изнутри жидкости. Внутри жидкости возникают, растут и поднимаются на поверхность пузырьки пара, увлекая за собой и саму жидкость. Процесс парообразования приобретает бурный, беспокойный характер. Это явление называется *кипением*.

По существу кипение есть особый вид испарения. Дело в том, что жидкость никогда не бывает физически однородной. В ней всегда имеются пузырьки воздуха или других газов, часто настолько малые, что они невидимы невооруженным глазом. На поверхности каждого пузырька непрерывно идет испарение жидкости и конденсация пара, пока не наступит состояние динамического равновесия, в котором эти два противоположно направленные процесса компенсируют друг друга. В состоянии механического равновесия сумма давлений воздуха и пара внутри пузырька должна равняться внешнему давлению вне пузырька. Последнее складывается из давления атмосферы и гидростатического давления окружающей жидкости. Если нагреть жидкость до такой температуры, чтобы давление насыщенного пара превзошло давление вне пузырька, то пузырек начнет расти за счет испарения жидкости с его внутренней поверхности и подниматься вверх под действием архимедовой подъемной силы. Двухфазная система — жидкость с воздушными пузырьками — становится механически неустойчивой, и начинается процесс кипения. Граница устойчивости определяется такой температурой, при которой давление насыщенного пара равно сумме атмосферного и гидростатического давлений на рассматриваемой высоте. Это и есть температура кипения.

2. В отличие от температуры тройной точки, которая для всякого вещества является вполне определенной величиной, температура кипения жидкости зависит от внешнего давления. Она повышается при увеличении внешнего давления и понижается при уменьшении. Так, воду можно заставить кипеть при комнатной температуре. Для демонстрации стеклянную колбу с водопроводной водой помещают под колпак воздушного насоса. При откачке воздуха давление