

Иногда после суровой зимы при потеплении наблюдались «эпидемии» оловянной чумы. Такое явление произошло, например, в конце прошлого века в Петербурге. На одном из складов военного обмундирования находился большой запас солдатских пуговиц, которые в то время изготовлялись из белого олова. Склад не отапливался, пуговицы «простудились» и «заболели оловянной чумой». Сначала слегка потемнели несколько пуговиц. Пуговицы быстро теряли блеск и через несколько дней рассыпались в порошок. «Заболевшие» пуговицы «заражали» своих соседей из белого олова. Болезнь распространялась быстро, как чума. В несколько дней горы блестящих оловянных пуговиц превратились в бесформенную кучу серого порошка.

Оловянная чума явилась одной из основных причин гибели антарктической экспедиции Роберта Скотта (1868—1912): разрушились банки с горючим, полярники остались без горячей пищи. Достигнув южного полюса, они уже не смогли вернуться на свою базу.

ЗАДАЧА

При прохождении через перегретую жидкость ионизирующей частицы вдоль ее траектории образуются мельчайшие пузырьки пара. Те из пузырьков, радиус которых больше «критического радиуса» $R_{кр}$, быстро вырастают до видимых размеров, а пузырьки меньших размеров захлопываются силами поверхностного натяжения. Определить $R_{кр}$ для жидкого пропана (C_3H_8), если в камере он находится под давлением $P_{ж} = 5$ атм и температуре $T = 328$ К. Давление насыщенного пара пропана при этой температуре $P_{п} = 15$ атм, поверхностное натяжение пропана $\sigma = 4,46$ дин·см⁻¹.

Ответ. $R_{кр} = \frac{2\sigma}{P_{п} - P_{ж}} = 9 \cdot 10^{-7}$ см. Легко показать, что в рассматриваемой задаче влияние кривизны поверхности пузырька на давление насыщенного пара несущественно.

§ 120. Фазовые превращения второго рода

1. Каждое фазовое превращение сопровождается скачкообразными изменениями каких-то величин, характеризующих свойства вещества. Удельный термодинамический потенциал $\varphi(T, P)$ остается непрерывным при любых превращениях (см. § 112). Однако его производные могут испытывать разрыв непрерывности. *Фазовые превращения, при которых первые производные функции $\varphi(T, P)$ меняются скачкообразно, называются фазовыми превращениями первого рода. Фазовые превращения, при которых первые производные той же функции остаются непрерывными, а вторые производные меняются скачкообразно, называются фазовыми превращениями второго рода.*

Рассмотрим сначала фазовые превращения первого рода. Так как

$$s = - \left(\frac{\partial \varphi}{\partial T} \right)_P, \quad v = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial P} \right)_T, \quad (120.1)$$

то такие превращения характеризуются скачкообразными изменениями либо удельной энтропии s , либо удельного объема v , либо обеих этих величин вместе. Скачкообразное изменение удельной энтропии означает, что фазовое превращение сопровождается выделением или поглощением тепла (например, теплоты плавления, парообразования или возгонки). Количество тепла q , которое надо сообщить единице массы вещества, чтобы квазистатически перевести ее из состояния 1 в состояние 2, определяется выражением

$$q = T (s_2 - s_1). \quad (120.2)$$

Все фазовые превращения, которые мы рассматривали до сих пор (плавление, испарение, возгонка, кристаллизация), сопровождаются выделением или поглощением тепла, а потому они относятся к фазовым превращениям первого рода.

Рассмотрим теперь фазовые превращения второго рода. Из формул (120.1) следует, что при таких превращениях величины s и v остаются непрерывными. Это означает, что *фазовые превращения второго рода не сопровождаются выделением или поглощением тепла, а также изменением удельного объема вещества. При фазовых превращениях второго рода претерпевают разрыв все или некоторые вторые производные удельного термодинамического потенциала.* Для каждой фазы эти производные непрерывны и могут быть представлены в виде

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial T^2} &= - \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_P = - \frac{c_P}{T}, \\ \frac{\partial^2 \varphi}{\partial T \partial P} &= \frac{\partial^2 \varphi}{\partial P \partial T} = \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P, \\ \frac{\partial^2 \varphi}{\partial P^2} &= \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T. \end{aligned}$$

Они претерпевают разрыв лишь при фазовых превращениях. Из этих формул видно, что *фазовые превращения второго рода сопровождаются скачкообразными изменениями одной или нескольких из следующих величин: 1) удельной теплоемкости c_P , 2) коэффициента теплового расширения $\alpha = \frac{1}{v_0} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P$, 3) изотермического коэффициента сжатия вещества $\gamma = - \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T$.*

2. К фазовым превращениям второго рода относится, например, превращение железа, никеля, кобальта или какого-либо магнитного сплава из *ферромагнитного состояния в парамагнитное*. Оно происходит при нагревании материала при определенной температуре, называемой *точкой Кюри*. Аналогичные фазовые превращения, при которых меняются диэлектрические свойства вещества, испытывает при нагревании и охлаждении *сегнетова соль* и многие другие *сегнетоэлектрики*. Температура превращения здесь

также называется точкой Кюри. Фазовые превращения второго рода испытывают многие металлы и сплавы при переходе в *сверхпроводящее состояние*. Этот процесс происходит при температурах, близких к абсолютному нулю, и характеризуется скачкообразным уменьшением электрического сопротивления до нуля. Явление называется *сверхпроводимостью*. Все эти явления будут рассмотрены в учении об электричестве.

Замечательным примером фазового превращения второго рода является превращение обыкновенного жидкого гелия (так называемого гелия I) в другую жидкую модификацию, называемую гелием II. Диаграмма состояний гелия представлена на рис. 139.

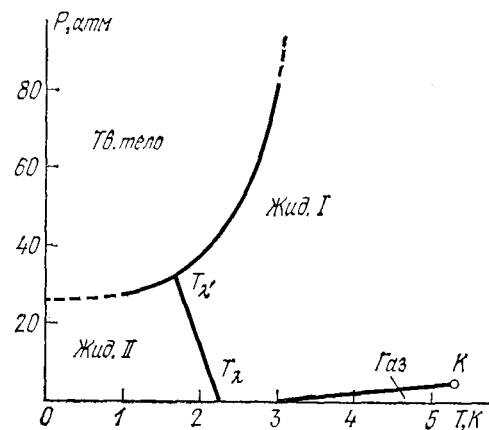


Рис. 139.

Гелий может существовать в газообразной, твердой и двух жидких модификациях: I и II. Характерной особенностью диаграммы состояний гелия является отсутствие на ней кривой возгонки. Если охлаждать жидкий гелий I, то при вполне определенной температуре (зависящей от внешнего давления), называемой λ -точкой, он испытывает фазовое превращение второго рода и переходит в жидкий гелий II. Эта жидкая модификация гелия продолжает оста-

ваться жидкой вплоть до температуры абсолютного нуля. Таким свойством обладает только гелий. Все прочие вещества при абсолютном нуле температуры могут находиться только в твердом состоянии.

Приведем значения параметров основных точек на диаграмме состояний гелия (рис. 139):

$$P_K = 1718 \text{ мм рт. ст.}, T_K = 5,20 \text{ К}, T_{\lambda'} = 1,778 \text{ К}, \\ P_{\lambda'} = 29,96 \text{ атм}, T_{\lambda} = 2,186 \text{ К}, P_{\lambda} = 38,3 \text{ мм рт. ст.}$$

Жидкий гелий II обладает удивительным свойством *сверхтекучести*. Это явление, открытое П. Л. Капицей, состоит в том, что жидкий гелий II не обладает вязкостью. Для него вязкость равна нулю. Явление сверхтекучести тесно связано с явлением сверхпроводимости. Последнее явление может быть охарактеризовано как сверхтекучесть электронного газа в металлах. Оба явления могут быть поняты только на основе квантовых представлений.

3. Уравнение Клапейрона — Клаузиуса (113.2) в случае фазовых превращений второго рода теряет смысл. Для таких превращений числитель и знаменатель в правой части уравнения (113.2) обращаются в нуль, и она принимает неопределенный вид $0/0$. При фазовых превращениях второго рода уравнение Клапейрона — Клаузиуса надо заменить соотношениями Эренфеста (1880—1933), к выводу которых мы и перейдем.

Соотношения Эренфеста являются следствиями непрерывности удельной энтропии s и удельного объема v при фазовых превращениях второго рода. Если рассматривать удельную энтропию s какой-либо фазы как функцию температуры и давления, то для ее дифференциала можно написать

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T dP,$$

или, используя соотношения

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P = \frac{c_P}{T}, \quad \left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P, \quad (120.3)$$

$$ds = \frac{c_P}{T} dT - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P dP. \quad (120.4)$$

Напишем это соотношение для каждой фазы:

$$ds_1 = \frac{c_{1P}}{T} dT - \left(\frac{\partial v_1}{\partial T}\right)_P dP,$$

$$ds_2 = \frac{c_{2P}}{T} dT - \left(\frac{\partial v_2}{\partial T}\right)_P dP.$$

Возьмем точки (T, P) и $(T + dT, P + dP)$ на кривой равновесия. Тогда величина dP/dT определит наклон этой кривой. Кроме того, ввиду непрерывности удельной энтропии при фазовых превращениях второго рода $ds_1 = ds_2$. Это дает

$$(c_{2P} - c_{1P}) \frac{dT}{T} = \left[\left(\frac{\partial v_2}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial v_1}{\partial T}\right)_P \right] dP,$$

или сокращенно

$$\Delta c_P = T \Delta \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \frac{dP}{dT}, \quad (120.5)$$

где Δc_P и $\Delta \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P$ означают скачки, испытываемые величинами c_P и $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P$ при фазовых превращениях. Соотношение (120.5) и есть первое соотношение Эренфеста.

Второе соотношение Эренфеста получается таким же путем. Надо только удельную энтропию s рассматривать как функцию температуры и удельного объема. Оно имеет вид

$$\Delta c_v = -T \Delta \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v \frac{dv}{dT}. \quad (120.6)$$

Третье соотношение Эренфеста получается также из условия непрерывности удельной энтропии, но рассматриваемой как функция v и P . Таким путем находим

$$\Delta \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P = \Delta \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \frac{dv}{dP}. \quad (120.7)$$

Наконец, четвертое соотношение Эренфеста получается из условия непрерывности удельного объема v , если его рассматривать как функцию T и P . Оно имеет вид

$$\Delta \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P = - \Delta \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T \frac{dP}{dT}. \quad (120.8)$$

Разумеется, производные dv/dT , dv/dP , dP/dT в формулах (120.6), (120.7) и (120.8) берутся вдоль соответствующих кривых равновесия.

Следует, однако, заметить, что приведенная выше классификация Эренфеста фазовых переходов и основанная на ней термодинамическая теория имеют ограниченную область применимости. Классификация предполагает, что вторые производные термодинамического потенциала в точках фазовых превращений остаются *конечными*. А это, как показали экспериментальные и теоретические исследования, по-видимому, не всегда имеет место. Так, в случае перехода вещества из ферромагнитного в парамагнитное состояние или обратно, а также при переходах гелий I \rightleftharpoons гелий II теплоемкость c_P , по-видимому, логарифмически стремится к бесконечности, когда температура стремится к соответствующей температуре перехода. А это, как видно из формул (120.3), означает стремление к бесконечности также производной $\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_P$, а с ней и производной $\left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial T^2} \right)_P$. Однако к явлениям сверхпроводимости теория Эренфеста, по-видимому, применима.

§ 121. Конвективная устойчивость жидкостей и газов

1. Если жидкость (или газ), помещенная в поле тяжести, нагрета неравномерно, то не при всяком распределении температур она может находиться в механическом равновесии. Вообще говоря, в такой жидкости будет происходить перемешивание (*конвекция*) различно нагретых частей. Для простоты предположим, что температура жидкости меняется только с высотой. Поле тяжести будем считать однородным. Выясним, при каких условиях конвекции не будет. Будем пренебрегать процессами теплопроводности в жидкости. Тогда всякое перемещение элемента жидкости из одного положения в другое может рассматриваться как адиабатический процесс, в котором энтропия не меняется.

2. В состоянии механического равновесия температура T , удельный объем v и давление P жидкости являются функциями только высоты z над земной поверхностью. Пусть dv , dT , dP означают бесконечно малые приращения v , T , P в покоящейся жидкости при изменении высоты на dz . В силу уравнения состояния эти величины связаны соотношением

$$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T dP. \quad (121.1)$$