

В.К. ЧЕРЕПАНОВА

ФИЗИКА ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

Часть II

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ
И ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

Учебно-методическое пособие

НОВОСИБИРСК
2019

УДК 536.7(075.8)
Ч-467

Рецензенты:

канд. физ.-мат. наук, доц. *С.А. Стрельцов*
канд. физ.-мат. наук *О.С. Дутова*

Работа подготовлена на кафедре общей физики
и утверждена Редакционно-издательским советом университета
в качестве учебно-методического пособия

Черепанова В.К.

Ч 467 Физика фазовых превращений: учебно-методическое пособие в 2 ч. / В.К. Черепанова. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2019.

ISBN 978-5-7782-3814-5

Ч. 2: Фазовые равновесия и фазовые превращения. – 34 с.

ISBN 978-5-7782-3816-9

Пособие представляет собой вторую часть вводного курса в физику фазовых превращений. Весь изложенный материал не выходит за пределы математических и естественнонаучных познаний студентов младших курсов. На базовом уровне рассмотрены условия равновесия фаз и процессы фазовых переходов. Введены понятия фазы, равновесия фаз, фазовой диаграммы, критической точки, метастабильного состояния. Получен закон Клапейрона–Клаузиуса, описаны фазовые переходы первого рода: плавление и кристаллизация, кипение и конденсация.

Рекомендовано для студентов I и II курсов МТФ специальностей 18.03.01, 18.03.02, 22.03.01, 28.03.02, 29.03.04. Также может быть полезно для студентов старших курсов технических специальностей.

ISBN 978-5-7782-3816-9 (Ч. 2)
ISBN 978-5-7782-3814-5

© Черепанова В.К., 2019
© Новосибирский государственный
технический университет, 2019

1. ФАЗЫ И ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

В термодинамике *фазой называется совокупность однородных, одинаковых по своим свойствам частей системы* [1]. Допустим, в закрытом сосуде находится вода и над ней – смесь воздуха и паров воды. В этом случае мы имеем дело с системой, состоящей из двух фаз: одну фазу образует вода, вторую – смесь воздуха и паров воды. Если в воду добавить несколько кусочков льда, то все эти кусочки образуют третью фазу. Различные кристаллические модификации какого-либо вещества также представляют собой разные фазы. Так, например, алмаз и графит являются различными твердыми фазами углерода.

Важнейшим вопросом в учении о фазах является выяснение условий, при которых система, состоящая из двух или нескольких фаз, находится в равновесии [2]. Последнее включает в себя *механическое и тепловое равновесие*. Для теплового равновесия необходимо, чтобы все фазы системы имели одну и ту же температуру. Необходимым условием механического равновесия является равенство давлений по разные стороны границы раздела соприкасающихся фаз. Однако последнее условие строго справедливо только в случае плоских границ раздела. В случае кривых границ оно нарушается действием сил поверхностного натяжения. Для начала мы будем пренебрегать кривизной поверхностей раздела фаз, предполагая, что они либо плоские, либо их кривизна мала.

Равенство давлений и температур еще не означает, что система находится в равновесии, так как соприкасающиеся фазы могут превращаться друг в друга. Такие превращения называют *фазовыми превращениями*. При фазовых превращениях одни фазы увеличиваются, другие уменьшаются и даже могут совсем исчезнуть. Состояние равновесия характеризуется тем, что массы всех фаз системы остаются неизменными. Следовательно, должно быть выполнено еще одно необходимое условие равновесия: *равновесие по отношению к взаимным*

превращениям фаз. Это основное условие в учении и равновесии фаз и фазовых превращений.

Примерами фазовых превращений могут служить изменения агрегатного состояния вещества (оно бывает твердым, жидким и газообразным). Твердое и жидкое состояния называют *конденсированными*. *Испарением* (или *парообразованием*) в широком смысле слова называют переход вещества из конденсированного состояния в газообразное. Обратный переход называют *конденсацией*. В узком смысле испарение есть переход из жидкого состояния в газообразное. Переход из твердого состояния непосредственно в газообразное называется *сублимацией* или *возгонкой*. Переход из твердого состояния в жидкое называется *плавлением*, а обратный переход из жидкого состояния в твердое – *затвердеванием* или *кристаллизацией*.

Хорошо известным примером сублимации является превращение льда в пар – мокрое белье высыхает на морозе. Все твердые тела без исключения в той или иной степени сублимируют. У одних веществ, таких, например, как уголекислота, процесс сублимации протекает с заметной скоростью; у других веществ этот процесс при обычных температурах столь незначителен, что практически не обнаруживается.

Твердое состояние вещества может реализовываться в различных *кристаллических модификациях*. Это явление называется *полиморфизмом*. Например, твердый углерод может существовать в виде графита или алмаза, которые отличаются друг от друга кристаллической структурой. Существует несколько разновидностей льда, т. е. твердой воды. Твердое железо может существовать в четырех различных модификациях (α -, β -, γ - и δ -железо). Некоторые жидкости могут также существовать в виде различных модификаций (жидкие кристаллы, жидкий гелий I и гелий II). При изменении температуры и давления одни модификации могут превращаться в другие. Такие превращения также относятся к числу фазовых превращений. Превращение вещества из одной кристаллической модификации в другую называется *полиморфным превращением*.

Рассмотрим простейший пример фазовых превращений – испарение и конденсацию [2]. Допустим, что в закрытом сосуде заключена некоторая масса жидкости, над которой находится ее пар. Объем сосуда остается неизменным, а температура поддерживается постоянной. Молекулы вещества совершают движение и все время пересекают поверхность раздела между жидкостью и паром. Происходит непрерывный обмен молекулами между этими двумя фазами. Если из жидкости

в пар переходит больше молекул, чем из пара в жидкость, то количество жидкости уменьшается, т. е. идет процесс испарения. В этом случае пар над жидкостью *ненасыщенный* или *перегретый*. Если, наоборот, число молекул, переходящих из пара в жидкость, превышает число молекул, переходящих в обратном направлении, то пар конденсируется в жидкость. В этом случае пар называется *пересыщенным*. Наконец, когда число молекул, переходящих из жидкости в пар, равно числу молекул, переходящих за то же время из пара в жидкость, наступает состояние *динамического* или статистического равновесия, в котором количество вещества в каждой фазе в среднем остается неизменным. Это и есть состояние фазового равновесия. Вообще, *фазовое равновесие между любыми двумя фазами 1 и 2 не есть статическое состояние, в котором полностью прекратились фазовые превращения, а характеризуется равенством средних скоростей двух взаимно противоположных процессов: превращения фазы 1 в фазу 2 и обратного превращений фазы 2 в фазу 1*. При равновесии эти противоположные процессы компенсируют друг друга, как того требует принцип детального равновесия. Благодаря этому количество вещества в каждой фазе остается неизменным.

2. УСЛОВИЕ РАВНОВЕСИЯ ФАЗ ХИМИЧЕСКИ ОДНОРОДНОГО ВЕЩЕСТВА

Итак, при равновесии системы температуры и давления всех ее фаз одинаковы. Если их поддерживать постоянными, то термодинамический потенциал системы (потенциал Гиббса) может только убывать. В равновесии он принимает минимальное значение.

Рассмотрим систему, состоящую из двух фаз 1 и 2, которые могут превращаться друг в друга [2]. Пусть m_1 – масса первой, а m_2 – масса второй фазы. Обозначим *удельные термодинамические потенциалы* вещества в этих фазах через g_1 и g_2 . Термодинамический потенциал Гиббса для всей системы представится в виде $G = m_1 g_1 + m_2 g_2$. Пусть давление P и температура системы T поддерживаются постоянными. Тогда при фазовых превращениях удельные потенциалы не будут изменяться, так как они являются однозначными функциями только температуры и давления. Сохраняется постоянной и полная масса вещества $m = m_1 + m_2$. Могут изменяться только массы m_1 и m_2 . Причем эти изменения должны происходить в таком направлении, чтобы термодинамический потенциал Гиббса G принял наименьшее значение, возможное в рассматриваемых условиях. Если $g_1 > g_2$, то всякое превращение фазы 1 в фазу 2 сопровождается уменьшением G . Это превращение и будет происходить, пока вся фаза 1 не перейдет в более устойчивую фазу 2. Тогда система станет однофазной, а ее термодинамический потенциал достигнет минимального значения mg_2 . Наоборот, если $g_1 < g_2$, то фаза 2 в конце концов перейдет в фазу 1. Только при условии

$$g_1(P, T) = g_2(P, T) \quad (1)$$

фазы будут находиться в равновесии друг с другом. Таким образом, *условием равновесия фаз является равенство их удельных термодинамических потенциалов (Гиббса).*

Внутренняя энергия U и энтропия S тела определены с точностью до произвольных аддитивных постоянных. Поэтому термодинамический потенциал Гиббса $G = U - TS + PV$ (здесь V – объем тела) и его удельное значение $g(P, T)$ определены с точностью до произвольной линейной функции температуры. Возникающая из-за этого неоднозначность должна быть исключена из условия (1). Для этого достаточно условиться определять удельные термодинамические потенциалы $g_1(P, T)$ и $g_2(P, T)$ при помощи интегрирования выражения $dg = -sdT + vdP$ (здесь s – удельная энтропия, v – удельный объем), исходя из *одного и того же начального состояния*. Смысл условия (1) состоит в том, что *при любых фазовых превращениях величина удельного термодинамического потенциала остается неизменной*. Таким образом, *при всех изменениях состояния вещества его удельный термодинамический потенциал всегда изменяется непрерывно*. В этом отношении он отличается от других физических величин – удельного объема, удельной энтропии и теплоемкости, диэлектрической и магнитной проницаемости, электропроводности, которые при фазовых превращениях, как правило, меняются скачком [2].

3. РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТИ И НАСЫЩЕННОГО ПАРА. КРИТИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ

Рассмотрим процесс сжатия вещества при постоянной температуре [3]. Первоначально вещество предполагается газообразным. Вначале по мере уменьшения объема давление газа будет расти (рис. 1). По достижении объема $V_{\text{г}}$ давление перестает изменяться, а вещество перестает быть однородным – часть газа конденсируется в жидкость. Происходит расслоение вещества на две фазы: жидкую и газообразную. По мере дальнейшего уменьшения объема все большая часть вещества переходит в жидкую фазу, причем переход осуществляется при постоянном давлении $P_{\text{н.п}}$ (давлении насыщенного пара). После того как процесс конденсации вещества заканчивается (это происходит при достижении объема $V_{\text{ж}}$), дальнейшее уменьшение объема будет сопровождаться быстрым ростом давления.

Итак, на диаграмме PV состояниям равновесия между жидкостью и ее насыщенным паром соответствует горизонтальный участок изотермы. Этот результат является общим для всех двухфазных состояний: на изотерме, изображенной в переменных P и V , двухфазной системе соответствует горизонтальный участок.

На рис. 2 приведены изотермы для нескольких значений температуры. Из рисунка видно, что с повышением температуры горизонтальный участок сокращается, стягиваясь в точку при температуре $T_{\text{кр}}$, называемой *критической*. Соответственно уменьшается различие в удельных объемах, а следовательно, и в плотностях жидкости и насыщенного пара. При критической температуре это различие полностью исчезает. Одновременно исчезает всякое различие между жидкостью и паром.

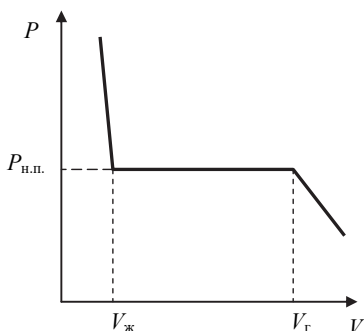


Рис. 1

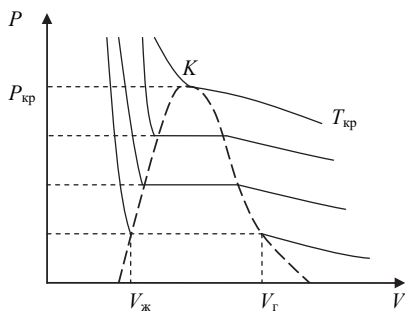


Рис. 2

Точка K , являющаяся пределом, к которому приближаются горизонтальные отрезки изотерм при стремлении температуры к критическому значению, называется *критической точкой*. Состояние, изображаемое точкой K , называется *критическим состоянием* вещества. Объем $V_{кр.}$, давление $P_{кр.}$ и температура $T_{кр.}$, отвечающие критическому состоянию, называются *критическими величинами*. Для критической изотермы точка K служит точкой перегиба. Касательная к изотерме в точке K расположена параллельно оси V . Из рис. 2 следует, что давление насыщенного пара растет с температурой, достигая при критической температуре значения $P_{кр.}$. При температурах выше критической понятие насыщенного пара теряет всякий смысл. Поэтому кривая зависимости давления насыщенного пара от температуры заканчивается в критической точке (рис. 3). Подробнее об этом будет сказано ниже.

Если провести линию через крайние точки горизонтальных участков изотерм (рис. 2), получается колоколообразная кривая, ограничивающая область двухфазных состояний вещества. При температурах выше критической вещество при любом давлении оказывается однородным. При таких температурах никаким сжатием не может быть осуществлено ожижение вещества.

Понятие критической температуры впервые было введено Д.И. Менделеевым в 1860 г. Менделеев назвал ее температурой абсолютного кипения жидкости и рассматривал как ту температуру, при которой исчезают силы сцепления между молекулами и жидкость превращается в пар, независимо от давления и занимаемого ею объема [3].

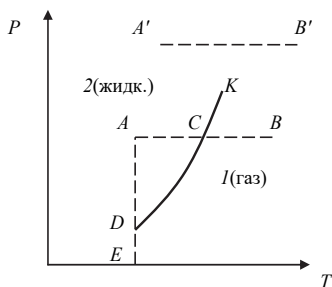


Рис. 3

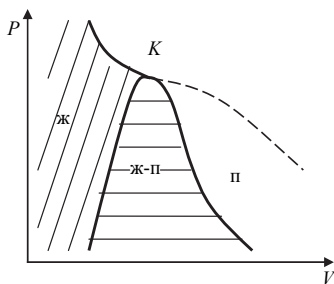


Рис. 4

Колоколообразная кривая и участок критической изотермы, лежащий слева от точки K , делят диаграмму PV на три области (рис. 4). Под колоколообразной кривой располагается область двухфазных состояний, слева от нее лежит область однородных жидких состояний вещества, а справа от колоколообразной кривой и верхней ветви критической изотермы находится область однородных газообразных состояний вещества. В последней нужно особо выделить часть, лежащую под правой ветвью критической изотермы, назвав ее областью пара. Любое состояние в этой области отличается от остальных газообразных состояний в том отношении, что при изотермическом сжатии вещество, первоначально находившееся в таком состоянии, претерпевает процесс ожижения.

4. УРАВНЕНИЕ КЛАПЕЙРОНА–КЛАУЗИУСА. ИСПАРЕНИЕ И КОНДЕНСАЦИЯ. ПЛАВЛЕНИЕ И КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ

Рассмотрим следствия уравнения (1), выражающего условие равновесия фаз. Для определенности будем иметь в виду процессы испарения и конденсации. Однако основные результаты без всяких изменений применимы и к другим фазовым превращениям. Состояние вещества будем изображать точкой в координатах PT (см. рис. 3) [2]. Каждая точка этой плоскости соответствует однородному (однофазному) состоянию вещества – либо жидкости, либо ее пару. Исключение составляют точки линии DK . Это линия, представляемая уравнением (1). На линии DK удельные термодинамические потенциалы жидкости и пара одинаковы, и эти фазы находятся в равновесии друг с другом. Каждая точка линии DK изображает либо жидкость, либо пар, либо смесь этих фаз в любых пропорциях. Если решить уравнение (1) относительно давления, то уравнение кривой DK представится в виде $P = P(T)$. Это уравнение дает зависимость давления насыщенного пара от температуры. Кривая DK называется *кривой равновесия жидкости и ее насыщенного пара* или *кривой испарения*.

Пересечем кривую испарения горизонтальной прямой, т. е. изобарой AB . Пусть давление на изобаре AB меньше критического. В точке A вещество находится в жидком состоянии. Действительно здесь давление $P = EA$ выше давления насыщенного пара $P = ED$ при той же температуре. Под таким давлением пар существовать не может. Он сконденсируется в жидкость. При нагревании жидкости под постоянным давлением изображающая точка переместится вправо. В точке C пересечения изобары AB с кривой испарения DK начнется испарение жидкости. В течение времени испарения температура жидкости и ее насыщенного пара будет оставаться неизменной. Когда вся жидкость

испарится, изображающая точка при дальнейшем нагревании будет перемещаться по изобаре вдоль отрезка CB – этому соответствует нагревание пара при постоянном давлении. Следовательно, точки, лежащие левее кривой испарения DK , изображают жидкое состояние вещества, а точки, лежащие правее этой кривой, – газообразное состояние. Допустим теперь, что давление на изобаре выше критического, т. е. изобара $A'B'$ проходит выше критической точки K . Тогда при изобарическом нагревании или охлаждении никаких превращений жидкости в пар или обратно не произойдет. Поэтому кривая испарения DK должна оканчиваться сверху в критической точке K . В этом можно убедиться также, проведя вертикальные прямые, т. е. изотермы. Если изотерма пересекает кривую DK , то соответствующий изотермический процесс сопровождается превращениями жидкости в пар или обратно. В этом случае температура ниже критической. Если же температура выше критической, то изотерма не может пересечь кривую испарения. Значит, последняя должна оканчиваться в какой-то точке, именно в критической точке K , причем рассматриваемая изотерма проходит правее этой точки.

Следствием обрыва кривой испарения в критической точке является непрерывность жидкого и газообразного состояния вещества. Действительно, из произвольной начальной точки A можно перейти в произвольную конечную точку B так, чтобы при переходе пересечь кривую испарения. Тогда произойдет фазовое превращение. Но можно перейти в то же конечное состояние, обойдя критическую точку K без пересечения кривой DK . Тогда не наступит никаких фазовых превращений. Вещество все время останется физически однородным, а его свойства будут меняться непрерывно.

Найдем наклон кривой испарения [2]. Для этого вычислим производную давления насыщенного пара по температуре dP/dT . При смещении вдоль кривой испарения (1) $dg_1 = dg_2$. Так как $dg = -sdT + vdP$, то это соотношение можно записать в виде

$$v_1 dP - s_1 dT = v_2 dP - s_2 dT ,$$

или

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_1 - v_2} \quad (2)$$

где $s_1, v_1; s_2, v_2$ – удельные энтропии и удельные объемы пара и жидкости.

Фазовые превращения, вообще говоря, сопровождаются скачкообразными изменениями энтропии. Это означает, что при таких превращениях поглощается или выделяется тепло. Например, при переходе единицы массы вещества из газообразного состояния 1 в жидкое 2 выделяется тепло

$$q = T(s_1 - s_2).$$

При обратном переходе из жидкого состояния 2 в газообразное состояние 1 такое же тепло поглощается. Предполагается, что переход совершается квазистатически при постоянной температуре, а следовательно, и при постоянном давлении. Тепло q называется *удельной теплотой испарения*. В общем случае оно называется *удельной теплотой фазового превращения*. Например, говорят о *теплоте плавления*, *теплоте возгонки* и пр. Смысл этих терминов не требует пояснений. Если теплоту испарения ввести в уравнение (2), то получится

$$\frac{dP}{dT} = \frac{q}{T(v_1 - v_2)}. \quad (3)$$

Это соотношение называется *уравнением Клапейрона–Клаузиуса*.

С молекулярной точки зрения легко понять, почему для испарения жидкости требуется затрата тепла. Скорости молекул жидкости распределены по закону Максвелла. Вылететь из жидкости в окружающее пространство могут только наиболее быстрые молекулы, так как лишь они в состоянии преодолеть силы притяжения, действующие на поверхностном слое жидкости. Проходя через поверхностный слой, молекулы замедляются, так что температура пара оказывается равной температуре жидкости. В результате ухода быстрых молекул жидкость охлаждается. Для поддержания ее температуры постоянной требуется подвод тепла. Естественно ожидать, что теплота перехода должна наблюдаться и в других фазовых превращениях, хотя механизм явления здесь не столь прост, как в случае испарения.

Уравнение Клапейрона–Клаузиуса можно получить методом циклов [2]. Проведем цикл Карно с двухфазной системой, состоящей из жидкости и ее насыщенного пара. Так как давление насыщенного пара однозначно определяется его температурой, то для такой системы изотерма $T = \text{const}$ является в то же время изобарой $P = \text{const}$. На диаграмме PV изотермы изображаются горизонтальными прямыми. Пусть начальное состояние двухфазной системы изображается точкой 1 (рис. 5). Приведем систему в тепловой контакт с нагревателем, будем квазистатически

подводить к ней тепло. Жидкость начнет испаряться, а система совершать работу, например, поднимая нагруженный поршень. Когда испарится единица массы жидкости, устраним тепловой контакт и адиабатически изолируем систему. После этого заставим ее расширяться по бесконечно короткой адиабате 2–3, пока температура системы не сравняется с температурой холодильника T_2 .

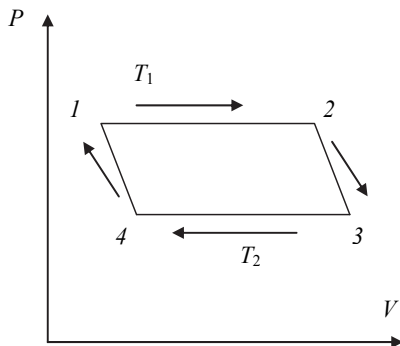


Рис. 5

В качестве холодильника возьмем тепловой резервуар, температура которого T_2 бесконечно мало отличается от температуры нагревателя T_1 . Из состояния 3 вернем систему по изотерме 3–4 и адиабате 4–1 в исходное состояние 1. В результате система совершит бесконечно малый цикл Карно. Количество тепла, полученное системой от нагревателя, $Q_1 = q$. На изотерме 1–2 система совершила положительную работу $A_1 = P(T_1)(v_1 - v_2)$, так как ее объем увеличился на $v_1 - v_2$, а на изотерме 3–4 – отрицательную, $A_2 = -P(T_2)(v_1 - v_2)$. Работой на адиабатах 2–3 и 4–1 можно пренебречь как величиной более высокого порядка малости. Полная работа системы

$$A = A_1 + A_2 = (v_1 - v_2)[P(T_1) - P(T_2)] = \frac{dP}{dT}(v_1 - v_2)(T_1 - T_2).$$

По теореме Карно

$$\frac{A}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

Подставляя сюда значения A и Q_1 и заменяя T_1 на T , получим уравнение (3).

Уравнение Клапейрона–Клаузиуса, как ясно из его вывода, справедливо не только для испарения, но и для других фазовых превращений, сопровождающихся выделением или поглощением тепла, например, для плавления, сублимации и пр. Согласно уравнению (3) знак производной dP/dT зависит от того, каким изменением объема – возрастанием или уменьшением сопровождается фазовый переход, происходящий при поглощении тепла. При испарении жидкости или твердого тела объем всегда возрастает, поэтому производная dp/dT для кривой испарения, а также для кривой сублимации может быть только положительной: повышение температуры приводит к увеличению равновесного давления.

При плавлении объем, как правило, возрастает, так что $dP/dT > 0$: увеличение давления приводит к повышению температуры плавления. Однако у некоторых веществ, к числу которых принадлежит и вода, объем жидкой фазы меньше объема твердой фазы. В этом случае $dP/dT < 0$ – увеличение давления сопровождается понижением температуры плавления. Подвергнув лед сильному сжатию, можно, не повышая температуры выше 0°C , вызвать его плавление.

Температура перехода из одной кристаллической модификации в другую будет повышаться или понижаться с ростом давления в зависимости от того, какая из твердых фаз обладает большим удельным объемом.

5. ТРОЙНЫЕ ТОЧКИ. ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ

Допустим, 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 [2]:

$$\begin{aligned}g_1(P,T) &= g_2(P,T); & g_2(P,T) &= g_3(P,T); \\g_1(P,T) &= g_3(P,T).\end{aligned}\tag{4}$$

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 являются независимыми. Каждое из них – следствие двух остальных.

Первое уравнение системы (4) изображает на плоскости кривую равновесия между газом и жидкостью, т. е. *кривую испарения 1–2* (рис. 6). Второе изображает кривую равновесия твердой и жидкой фазы 2–3. Она называется *кривой плавления*. Кривая плавления пересекается с кривой испарения в точке *A*, называемой *тройной точкой*. Через тройную точку должна проходить и *кривая возгонки 3–1*, т. е. кривая равновесия между твердой и газообразной фазой. Это непосредственно следует из третьего уравнения (4). 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.*

Кривые испарения, плавления и возгонки делят плоскость *PT* на три области 1, 2 и 3 (см. рис. 6). Точкам области 1 соответствует газообразное, области 2 – жидкое, области 3 – твердое состояние вещества. Плоскость *PT* с указанными тремя кривыми равновесия называется *диаграммой состояния (фазовой диаграммой)*. 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 вначале расплавится (точка *B*), а потом 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.

Возникает закономерный вопрос о возможности существования четырех или большего количества фаз химически однородного вещества [2]. Для равновесия необходимо выполнение шести уравнений типа (4), из которых, однако, независимы только три. Геометрически задача сводится к нахождению общей точки пересечения трех кривых равновесия фаз, выражаемых, например, уравнениями (4).

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 количество фаз химически однородного вещества не может находиться в равновесии между собой ни при каких давлениях и температурах. Максимальное число фаз, находящихся в равновесии друг с другом, не может превышать трех.*

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 *PT*, называемой по-прежнему *диаграммой состояния*. Плоскость *PT* разбивается на ряд областей. Каждая точка плоскости *PT*, если она не лежит на границе области, изображает однофазное состояние вещества. Области граничат между собой вдоль кривых, каждая из которых является *кривой равновесия* соответствующих фаз. Всякая точка, лежащая на кривой равновесия, изображает двухфазное состояние вещества, причем в этом состоянии фазы могут быть представлены в любых пропорциях. Кривые равновесия могут пересекаться по три в отдельных точках. Это тройные точки, в которых находятся в равновесии три граничащие друг с другом фазы. На рис. 7 изображена диаграмма для случая, когда число различных кристаллических модификаций равно двум (твердое 1 и твердое 2) [3]. В этом случае имеются две тройные точки: *A* и *A'* (см. рис. 7).

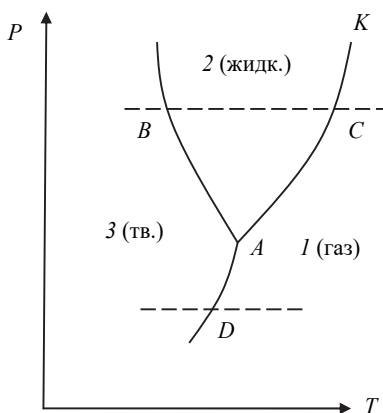


Рис. 6

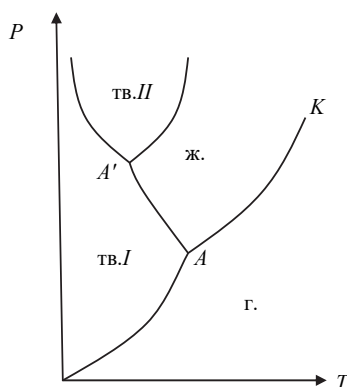


Рис. 7

В заключение отметим одну важную особенность диаграммы состояния. Кривая испарения, как мы видели, оканчивается в критической точке. Только благодаря этому возможен непрерывный переход вещества из жидкого состояния в газообразное и обратно, т. е. такой переход, который не сопровождается фазовыми превращениями. Это связано с тем, что различие между жидкостью и газом 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 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 какой 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.

6. КИПЕНИЕ И ПЕРЕГРЕВ ЖИДКОСТИ

Если жидкость в сосуде нагревать при постоянном внешнем давлении, то сначала парообразование носит спокойный характер. Оно идет лишь со свободной поверхности жидкости. Такой процесс парообразования называется *испарением* [2]. 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 пузыри пара, увлекая за собой и саму жидкость. Процесс парообразования приобретает бурный 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 осуществляются испарение жидкости и конденсация пара, пока не наступит состояние динамического равновесия, в котором эти два противоположно направленных 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.

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. Из изложенного следует, что кипение возможно лишь тогда, когда внутри жидкости имеются пузырьки газа. Если же таковых нет, т. е. жидкость вполне физически однородна, то парообразование внутри жидкости, т. е. кипение, становится невозможным. Такую жидкость можно нагреть выше температуры кипения. Физически однородная жидкость, температура которой при заданном внешнем давлении превосходит температуру кипения, называется *перегретой*. Можно сказать иначе. Перегретой называется жидкость, находящаяся под давлением ниже давления ее насыщенных паров при заданной температуре. Перегретая жидкость *метастабильна* (или малоустойчива). Пока нет зародышей более устойчивой парообразной фазы, перегретая жидкость может существовать как физически однородное тело. Однако при наличии таких зародышей, например пузырьков воздуха, она становится неустойчивой и переходит в более устойчивое при данной температуре состояние – пар.

7. ПЛАВЛЕНИЕ И КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ

Переход кристаллического тела в жидкое состояние происходит при определенной для каждого вещества температуре и требует некоторого количества тепла, называемого теплотой плавления [3]. Если веществу, первоначально находившемуся в кристаллическом состоянии, сообщать каждую секунду одно и то же количество тепла, то изменение температуры тела со временем будет таким, как показано на рис. 8. Вначале температура тела все время растет. По достижении температуры плавления $T_{\text{пл}}$ (точка 1 на рис. 8), несмотря на то что к телу по-прежнему продолжает подводиться тепло, температура перестает изменяться. Одновременно начинается процесс плавления твердого тела, в ходе которого все новые порции вещества превращаются в жидкость. После того как процесс плавления будет закончен и все вещество полностью перейдет в жидкое состояние (точка 2 на рис. 8), температура снова начнет повышаться.

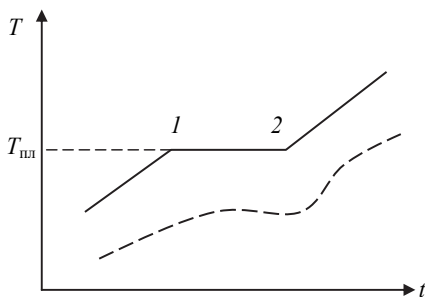


Рис. 8

Кривая нагревания аморфного тела выглядит иначе (пунктир на рис. 8). При равномерном подводе тепла температура аморфного тела непрерывно растет. Для аморфных тел нет определенной температуры

перехода в жидкое состояние. Этот переход совершается непрерывно, а не скачком. Можно лишь указать интервал температур, в пределах которого происходит размягчение тела. Это объясняется тем, что жидкости и аморфные тела отличаются лишь степенью подвижности молекул – аморфные тела представляют собой сильно переохлажденные жидкости.

Температура плавления зависит от давления. Таким образом, переход из кристаллического состояния в жидкое происходит при вполне определенных условиях, характеризуемых значениями давления и температуры. Как уже упоминалось ранее, на PT -диаграмме совокупность этих значений представляет собой кривую плавления. Кривая плавления идет очень круто.

Обратный плавлению процесс кристаллизации протекает следующим образом. При охлаждении жидкости до температуры, при которой твердая и жидкая фаза могут находиться в равновесии при данном давлении (т. е. той же температуры, при которой происходило плавление), начинается одновременный рост кристалликов вокруг так называемых *зародышей* (или *центров кристаллизации*). Разрастаясь все более, отдельные кристаллики в конце концов смыкаются друг с другом, образуя поликристаллическое твердое тело [3].

Центрами кристаллизации могут служить взвешенные в жидкости твердые частицы. Тщательно очищенную от таких частиц жидкость можно охладить ниже температуры кристаллизации без того, чтобы началось образование кристалликов. Состояние такой *переохлажденной* жидкости является метастабильным. Обычно достаточно попасть в такую жидкость пылинке, для того чтобы она распалась на жидкость и кристаллы, находящиеся при равновесной температуре. Однако в некоторых случаях при больших переохлаждениях подвижность молекул жидкости оказывается столь незначительной, что метастабильное состояние может сохраняться очень долго. Жидкость в таких случаях обладает весьма малой текучестью и представляет собой *аморфное* твердое тело. Процесс кристаллизации сопровождается выделением такого же количества тепла, которое поглощается при плавлении.

8. МЕТАСТАБИЛЬНЫЕ СОСТОЯНИЯ

Итак, перегреть жидкость можно даже при наличии в ней пузырьков какого-либо газа или пара самой жидкости. Для перегрева необходимо только, чтобы пузырьки были достаточно малы. Допустим, что пузырек настолько мал, что давление насыщенного пара внутри него значительно ниже соответствующего давления пара над плоской поверхностью при той же температуре [2]. Если пузырек состоит из пара, то он будет сжат гидростатическим давлением окружающей жидкости и в конце концов исчезнет даже в том случае, когда температура жидкости заметно превышает температуру кипения. Если же пузырек газовый, то по той же причине он не может увеличиваться в объеме за счет испарения жидкости. Отсюда следует, что слишком малые пузырьки, как зародыши парообразной фазы, не эффективны. Для того, чтобы жидкость при данной температуре закипела, необходимо, чтобы размеры пузырьков были не меньше определенного предела.

Так же обстоит дело и с пересыщенным паром. Это тоже метастабильное состояние вещества. Давление пересыщенного пара P больше давления насыщенного пара при той же температуре. Допустим, что в пересыщенном паре образовались капельки жидкости, например из-за тепловых флуктуаций. Если их размеры меньше определенного предела, то они испарятся. Действительно, давление пара, находящегося в равновесии с жидкой каплей, тем больше, чем меньше ее радиус. Если это давление превосходит P , то капля будет испаряться и в конце концов исчезнет. Такие малые капли, как центры конденсации, неэффективны. Капля будет расти, а следовательно, пар – конденсироваться в жидкость, если равновесное давление пара над ее поверхностью меньше давления окружающего пересыщенного пара. Это имеет место для достаточно больших капель. Наличие пыли или других мелких частиц в пересыщенном паре способствует конденсации. Дело в том, что капелька жидкости, образовавшаяся на пылинке, не будет иметь сферическую форму. Ее форма определяется формой и размерами самой

пылинки. Ввиду этого кривизна поверхности капли, даже при очень малых размерах последней, может быть невелика, такие капли являются эффективными центрами конденсации.

Еще более эффективными центрами конденсации являются электрически заряженные частицы, или ионы. Когда проводящий шар заряжен электричеством, то электрические заряды, отталкиваясь друг от друга, располагаются на его поверхности. Но и находясь на поверхности, они продолжают отталкиваться. Таким образом, на поверхностные заряды действуют силы, направленные наружу шара. Эти выталкивающие силы существуют и в случае заряженной капли. Они направлены противоположно силам лапласова капиллярного давления, обусловленного кривизной поверхности капли. Таким образом, влияние заряда эквивалентно уменьшению поверхностного натяжения. Вследствие этого давление насыщенного пара над заряженной каплей меньше, чем над незаряженной тех же размеров. Этим и объясняется, почему заряд капли способствует конденсации пара.

Перегретой жидкостью и пересыщенным паром не исчерпывается многообразие метастабильных состояний вещества. Другими примерами являются переохлажденные жидкости и различные модификации твердых тел. Возьмем, например, воду, очищенную от посторонних вкраплений, и будем охлаждать ее при постоянном давлении и без сотрясений. Вода останется жидкой, если даже ее температура достигнет -10°C и ниже. Если, однако, в такую воду бросить кристаллики льда (играющие роль зародышей кристаллической фазы) или встряхнуть сосуд, в котором она находится, то происходит быстрое затвердевание, причем температура резко поднимается до 0°C . Как уже говорилось ранее, жидкость, охлажденная до температуры ниже температуры затвердевания, называется переохлажденной жидкостью. Она является менее устойчивой фазой, чем кристаллическая фаза при той же температуре и давлении. Поэтому если жидкость не очищена от посторонних примесей, способных выполнять функции зародышей кристаллической фазы, то переохлаждения не наблюдается. При охлаждении жидкости кристаллизация начинается при температуре плавления, соответствующей тому давлению, под которым находится жидкость.

Скорость кристаллизации переохлажденной жидкости при наличии в ней зародышей (гетерогенное зародышеобразование) сильно зависит от температуры [2]. При понижении температуры за точку кристаллизации скорость кристаллизации сначала растет, достигает максимума, а затем падает. При очень больших переохлаждениях скорость кристал-

лизации становится практически равной нулю. При достаточно больших переохлаждениях начинается самопроизвольное образование зародышей (гомогенное зародышеобразование). Скорость этого процесса также сначала растет с понижением температуры, достигает максимума и стремится к нулю при дальнейшем понижении температуры. Обычно максимум скорости самопроизвольного образования зародышей находится при более низкой температуре, чем максимум скорости кристаллизации.

Переохлажденными жидкостями являются расплавленный сахар и мед. Здесь скорость кристаллизации очень мала. Однако процесс кристаллизации происходит, хотя и медленно. Мед и варенье с течением времени «засахариваются», т. е. переходят в кристаллическую модификацию. Многие тела, которые в обиходе называют твердыми, не обладают внутренней кристаллической структурой. Их лучше рассматривать как сильно переохлажденные жидкости. Таковы асфальт, сапжнй вар, стекло, различные пластмассы и прочее. В стекле переохлаждение настолько сильное, что практически нет ни образования зародышей, ни кристаллизации на существующих зародышах. Однако и здесь процесс кристаллизации идет, хотя и очень медленно. Он приводит к тому, что по истечении десятков лет стекло может стать мутным («расстекловывание» стекла).

9. ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПЕРВОГО И ВТОРОГО РОДА

Каждое фазовое превращение сопровождается скачкообразными изменениями каких-то величин, характеризующих свойства вещества. Удельный термодинамический потенциал $g(P, T)$ остается непрерывным при любых превращениях. Однако его производные могут испытывать разрыв [2]. Фазовые превращения, при которых производные функции $g(P, T)$ 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

$$s = - \left(\frac{\partial g}{\partial T} \right)_P, \quad v = \left(\frac{\partial g}{\partial P} \right)_T, \quad (5)$$

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 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 $q = T(s_1 - s_2)$. 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 (5) 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

$$\frac{\partial^2 g}{\partial T^2} = -\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P = -\frac{c_P}{T}; \quad \frac{\partial^2 g}{\partial T \partial P} = \frac{\partial^2 g}{\partial P \partial T} = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P;$$

$$\frac{\partial^2 g}{\partial P^2} = \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T.$$

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 $\gamma = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T$.

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 до определенной температуры, 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. Это явление называется *сверхпроводимостью*.

Еще одним примером фазового превращения второго рода является превращение обыкновенного жидкого гелия (гелия I) в другую жидкую

модификацию, называемую гелием II. Эта жидкая модификация продолжает оставаться жидкой вплоть до абсолютного нуля. Таким свойством обладает только гелий II. Все прочие вещества при абсолютном нуле могут находиться только в твердом состоянии. 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. Последнее явление тесно связано с явлением сверхпроводимости, которое может быть охарактеризовано как сверхтекучесть электронного газа в металлах. Оба процесса могут быть поняты только на основе квантовых представлений.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Что такое фаза?
2. Почему перегретая жидкость и пересыщенный пар являются метастабильными состояниями?
3. Некоторое количество твердого вещества смешано с тем же веществом в жидком состоянии. Почему при нагреве этой смеси ее температура не поднимается?
4. Чем отличается фазовый переход первого рода от фазового перехода второго рода?
5. Что можно узнать из диаграммы состояния, используемой для изображения фазовых превращений?

ЗАДАЧИ

Задача 1. В толстенный закрытый сосуд помещен кусок льда, над которым находится насыщенный водяной пар. В сосуд можно нагнетать воздух до высокого давления. Насколько необходимо повысить давление воздуха в сосуде, чтобы давление насыщенного пара над льдом повысилось на один процент, если температура ($T = 250$ К) поддерживается постоянной? Удельный объем льда $v_{\text{л}} = 1,1 \cdot 10^{-3}$ м³/кг.

Решение. Изотермическое увеличение внешнего давления на ΔP увеличивает удельный термодинамический потенциал льда на $\Delta q_{\text{л}} = v_{\text{л}} \Delta P$, причем сжимаемостью льда можно пренебречь. Чтобы равновесие не нарушилось, на столько же должен возрасти удельный термодинамический потенциал пара. Но для пара $\Delta q_{\text{п}} = v_{\text{п}} \Delta P_{\text{п}} = \frac{RT}{\mu} \frac{\Delta P_{\text{п}}}{P_{\text{п}}}$. Приравнявая оба выражения, получим

$$\Delta P = \frac{RT}{\mu v_{\text{л}}} \frac{\Delta P_{\text{п}}}{P_{\text{п}}} = 10,5 \cdot 10^5 \text{ Па.}$$

Задача 2. В цилиндре под поршнем помещена вода, над которой находится смесь воздуха и насыщенного водяного пара. Начальное давление на поршень равно атмосферному (10^5 Па). Затем давление на поршень увеличивают в два раза. На сколько процентов изменится давление насыщенного водяного пара в цилиндре, если температура ($T = 300$ К) сохраняется неизменной?

Ответ: $\frac{\Delta P_{\text{п}}}{P} = \frac{\mu \nu_{\text{ж}}}{RT} \Delta P = 0,08 \, \%$.

Задача 3. В закрытом сосуде при 0°C находится моль ($0,018$ кг) воды. Какое требуется количество тепла Q , чтобы повысить температуру системы до 100°C , если объем сосуда таков, что при этом вся вода превращается в насыщенный пар? Теплота испарения воды при 100°C и постоянном давлении $q = 22,6 \cdot 10^5$ Дж/кг. Упругостью насыщенного пара при 0°C и теплоемкостью стенок сосуда пренебречь. Пренебречь также объемом воды по сравнению с объемом насыщенного пара.

Решение. Объем системы не меняется, а следовательно, работа не производится. Поэтому Q равно изменению внутренней энергии системы и не зависит от способа перехода ее из начального в конечное состояние. Произведем этот переход в два этапа.

1. Введем твердую подвижную перегородку (с бесконечно малой теплоемкостью) между жидкостью и паром и нагреем систему до 100°C . Работой расширения жидкости можно пренебречь. Вся система в целом, как сказано выше, работы не производит. Поэтому на этом этапе надо подвести тепло $Q_1 = cm(T_2 - T_1) = 4200 \cdot 0,018 \cdot 100 = 7560$ Дж.

2. Перемещая перегородку при постоянной температуре, превратим всю воду в насыщенный пар. Работа по перемещению перегородки будет равна нулю, так как давление по обе стороны ее одинаково. На этом этапе надо подвести тепло $Q_2 = U_{\text{п}} - U_{\text{ж}}$, где $U_{\text{п}}$ и $U_{\text{ж}}$ – внутренние энергии пара и жидкости при 100°C . По первому началу термодинамики $q_{\text{мол}} = U_{\text{п}} - U_{\text{ж}} + A$, где $q_{\text{мол}} = 0,018 \cdot 22,6 \cdot 10^5 = 40\,680$ Дж – молярная теплота испарения жидкости, а A – работа против постоянного внешнего давления ($A = PV_{\text{п}} \approx RT = 8,314 \cdot 373 = 3101,12$ Дж). Таким образом, $Q_2 = U_{\text{п}} - U_{\text{ж}} = q_{\text{мол}} - A = 37\,578,88$ Дж, $Q = Q_1 + Q_2 = 7560 + 37\,578,88 = 45\,138,88$ Дж.

Задача 4. В следующей таблице приведены давления насыщенных паров азота при трех температурах. Пользуясь ими, вычислить удельную теплоту испарения q жидкого азота при температуре $t = -196^\circ \text{C}$. Считать, что газообразный азот вплоть до температуры конденсации подчиняется уравнению Клапейрона. Удельным объемом жидкого азота по сравнению с газообразным пренебречь.

$t, ^\circ\text{C}$	$P, \text{мм рт. ст.}$
-195	833
-196	741
-197	657

Ответ: $q = \frac{RT^2}{\mu} \left(\frac{1}{P} \frac{dP}{dT} \right) = 0,21 \text{ Дж/кг.}$

Задача 5. В закрытом сосуде с объемом 5 л находится 1 кг воды при температуре $T = 373 \text{ К}$. Пространство над водой занято насыщенным паром (воздух выкачан). Найти увеличение массы насыщенного пара Δm при повышении температуры на $\Delta T = 1 \text{ К}$.

Ответ. Если пренебречь изменением объема пара V при нагревании на ΔT , то $\Delta m = \frac{\mu VP}{RT^2} \left(\frac{q\mu}{RT} - 1 \right) \Delta T = 0,075 \text{ г.}$

Задача 6. При прохождении через перегретую жидкость ионизирующей частицы вдоль ее траектории образуются мельчайшие пузырьки пара. Те из пузырьков, радиус которых больше «критического радиуса» $R_{\text{кр}}$, быстро вырастают до видимых размеров, а пузырьки меньших размеров захлопываются силами поверхностного натяжения. Определить $R_{\text{кр}}$ для жидкого пропана (C_3H_8), если в камере он находится под давлением $P_{\text{ж}} = 5 \cdot 10^5 \text{ Па}$ и температуре $T = 328 \text{ К}$. Давление насыщенного пара пропана при этой температуре $P_{\text{п}} = 15 \cdot 10^5 \text{ Па}$, поверхностное натяжение пропана $\sigma = 4,46 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Физическая энциклопедия. – М.: Наука, 1988.
2. *Сивухин Д.В.* Общий курс физики. Т. 2. – М.: Наука, 1975.
3. *Савельев И.В.* Курс общей физики. Т. 1. – М.: Наука, 1987.

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Фазы и фазовые превращения	3
2. Условие равновесия фаз химически однородного вещества	6
3. Равновесие жидкости и насыщенного пара Критическое состояние	8
4. Уравнение Клапейрона–Клаузиуса. Испарение и конденсация. Плавление и кристаллизация	11
5. Тройные точки. Диаграммы состояния.....	16
6. Кипение и перегрев жидкости	19
7. Плавление и кристаллизация	21
8. Метастабильные состояния.....	23
9. Фазовые превращения первого и второго рода.....	26
Контрольные вопросы	29
Задачи.....	29
Список литературы	32

Черепанова Вера Корнилевна

ФИЗИКА ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

Учебно-методическое пособие в 2 частях

Часть II

**ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ
И ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ**

Редактор *М.О. Мокшанова*
Выпускающий редактор *И.П. Брованова*
Корректор *И.Е. Семенова*
Дизайн обложки *А.В. Ладыжская*
Компьютерная верстка *Л.А. Веселовская*

Налоговая льгота – Общероссийский классификатор продукции
Издание соответствует коду 95 3000 ОК 005-93 (ОКП)

Подписано в печать 19.02.2019. Формат 60 × 84 1/16. Бумага офсетная. Тираж 150 экз.
Уч.-изд. л. 2,09. Печ. л. 2,25. Изд. № 267/18. Заказ № 479. Цена договорная

Отпечатано в типографии
Новосибирского государственного технического университета
630073, г. Новосибирск, пр. К. Маркса, 20