

## Фазовые переходы. Испарение и конденсация.

Рассмотрим переход между жидкой и газообразной фазой. Этот переход, как показано на рисунке, происходит при постоянной температуре и давлении. Это давление  $P(T)$  называется давлением насыщенного пара при температуре  $T$ . Пусть вся система находилась изначально в жидкой фазе (состояние 1). Если системе сообщить некоторое количество тепла, то часть жидкости перейдет в газ, испарение будет продолжаться до тех пор, пока система не перейдет в состояние 2 – полностью газообразное состояние. Необходимо отметить следующие важные обстоятельства:

а) в течение всего фазового перехода давление и температура остаются постоянными;

б) в смеси газ – жидкость состояние жидкости всегда совпадает с состоянием в точке 1, а состояние газа совпадает с его состоянием в точке 2.

Таким образом, для полного описания фазового перехода достаточно знать лишь свойства системы в состояниях 1 и 2. В течение всего фазового перехода изотерма на  $P-V$  диаграмме горизонтальна. Газообразная фаза имеет меньшую плотность, чем жидкая фаза, поэтому, когда некоторое количество жидкости переходит в газ, полный объем системы увеличивается, хотя давление и температура остаются прежними. Такой переход называется фазовым переходом первого рода.

Как мы уже убеждались, равновесие фаз в системе определяется, помимо равенства температур и давлений, равенством химических потенциалов

$$\mu_1(P, T) = \mu_2(P, T).$$

Химические потенциалы являются функциями состояния соответственно для жидкости и газа. Напомним, что для каждой фазы выполняются соотношения

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_P = -\sigma, \quad \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = -v,$$

где  $\sigma$  и  $v$  - соответственно, энтропия и объем на единицу массы. Мы видим, что первые производные функций  $\mu_1(P, T)$  и  $\mu_2(P, T)$  не равны друг другу при температуре и давлении фазового перехода

$$\left(\frac{\partial(\mu_1 - \mu_2)}{\partial T}\right)_P = -(\sigma_2 - \sigma_1) < 0,$$

$$\left(\frac{\partial(\mu_1 - \mu_2)}{\partial P}\right)_T = (v_1 - v_2) > 0.$$

Поэтому этот переход и называется фазовым переходом первого рода.

Возможны также такие фазовые переходы, при которых

$$(\sigma_2 - \sigma_1) = 0, \quad (v_1 - v_2) = 0.$$

При этом первые производные химического потенциала оказываются непрерывными в точке фазового перехода. Такой переход уже не является фазовым переходом первого рода, его изотермы не будут иметь горизонтальной части на  $P-V$  диаграмме.

### **Схема Эренфеста.**

Эренфест ввел определение фазового перехода  $n$  - го порядка как такого перехода, для которого в точке фазового перехода

$$\frac{\partial^n \mu_1}{\partial T^n} \neq \frac{\partial^n \mu_2}{\partial T^n}, \quad \frac{\partial^n \mu_1}{\partial P^n} \neq \frac{\partial^n \mu_2}{\partial P^n},$$

а все производные более низкого порядка равны друг другу. Не считая хорошо известного перехода газ – жидкость, известен только один пример фазового перехода, который удовлетворял бы схеме Эренфеста, - это фазовый переход второго рода в сверхпроводниках. Вместе с тем имеется много примеров фазовых переходов, которые не могут быть описаны этой схемой. Наиболее известными из них являются фазовый переход в ферромагнетиках в точке Кюри,  $\lambda$  - переход в жидком гелии. Во всех этих случаях удельная теплоемкость логарифмически расходится в точке

перехода. Так как удельная теплоемкость связана со второй производной химического потенциала, в этих случаях поведение систем не может характеризоваться производными более высокого порядка, поскольку они просто не существуют. Таким образом, схема Эренфеста не является наиболее общей классификацией фазовых переходов.

## Уравнение состояния ван дер Ваальса

Как мы видели, в случае фазового перехода жидкость-газ на  $P-V$  диаграмме на изотерме процесса наблюдается плато. Как мы знаем, обычные изотермы для идеального газа таких горизонтальных частей не имеют (**Рис. 1**). Следовательно, появление таких плато связано с наличием взаимодействия между частицами системы. Ван дер Ваальс попытался найти простой качественный способ учета эффектов молекулярного взаимодействия в уравнении состояния разреженного газа. В результате он получил уравнение состояния, которое носит название уравнения ван дер Ваальса.

Для большинства веществ потенциальная энергия взаимодействия двух молекул как функция межмолекулярного расстояния может быть представлена в виде, изображенном на **Рис. 2**. Часть потенциальной энергии, соответствующая притяжению, обусловлена взаимной электрической поляризацией двух молекул, а часть, соответствующая отталкиванию, обусловлена кулоновским отталкиванием перекрывающихся электронных оболочек молекул. Ван дер Ваальс несколько идеализировал задачу, заменив потенциал отталкивания реальных молекул бесконечно большим потенциалом отталкивания твердых шариков **Рис. 3**. Таким образом, каждая молекула рассматривается как твердая упругая сфера диаметром  $d$ , окруженная полем сил притяжения. Поэтому роль сил отталкивания и сил притяжения может обсуждаться независимо.

Основной эффект, связанный с взаимной непроницаемостью молекул, состоит в том, что некоторый объем вокруг каждой молекулы оказывается недоступным для проникновения других молекул. Если  $V$  - полный объем, занимаемый системой, то эффективный объем, в котором могут находиться молекулы, будет меньше на некоторую величину, определяемую суммой всех таких объемов, недоступных для проникновения молекул

$$V_{eff} = V - b,$$

где  $b$  - характерная для данного вещества постоянная, которая зависит от диаметра молекул и их числа.

Качественно наличие потенциала притяжения приводит к тому, что система стремится к образованию связанного состояния. Если притяжение достаточно сильное, то система  $N$  тел будет находиться в связанном состоянии, которое не требует для своего удержания внешней оболочки. Следовательно, можно предположить, что притяжение приводит к

уменьшению давления, которое оказывает система на внешние стенки. Степень уменьшения давления пропорциональна числу пар молекул, находящихся вблизи стенки в слое, толщиной порядка радиуса взаимодействия. Эта величина примерно пропорциональна  $N^2/V^2$ . Поскольку число частиц и радиус действия межмолекулярных сил постоянны, то истинное давление  $P$  в системе может быть разложено на две части

$$P = P_{kin} - \frac{a}{V^2},$$

где  $a$  - другая характерная постоянная системы и  $P_{kin}$  - давление, определяемое уравнением состояния газа.

Ван дер Ваальс предположил, что для моля вещества справедливо следующее уравнение состояния

$$V_{eff} P_{kin} = RT,$$

где  $R$  - газовая постоянная. Следовательно, уравнение состояния имеет вид

$$(V - b) \left( P + \frac{a}{V^2} \right) = RT. \quad (0.1)$$

Это и есть так называемое уравнение Ван дер Ваальса. Несколько изотерм, соответствующих этому уравнению состояния, показано на **Рис.4**. При некоторой температуре  $T_c$ , называемой критической температурой, изгиб на изотермах пропадает. Точка перегиба  $C$  называется критической точкой. Соответствующие ей давление  $P_c$  и объем  $V_c$ , а также температура  $T_c$  могут быть выражены через постоянные  $a$  и  $b$  следующим образом.

$$RT_c = \frac{8a}{27b}, \quad P_c = \frac{8a}{27b^2}, \quad V_c = 3b.$$

Вводя безразмерные величины

$$\bar{P} = \frac{P}{P_c}, \quad \bar{T} = \frac{T}{T_c}, \quad \bar{V} = \frac{V}{V_c}$$

уравнение Ван дер Ваальса можно переписать в виде

$$\left( \bar{V} - \frac{1}{3} \right) \left( \bar{P} + \frac{3}{\bar{V}^2} \right) = \frac{8}{3} \bar{T}.$$

Это уравнение замечательно тем, что оно не содержит ни одной постоянной, характеризующей данное вещество. Если бы предположение Ван дер Ваальса

было справедливым, то уравнение выполнялось бы для всех систем. Утверждение, что уравнение состояния, записанное в терминах приведенных величин  $\bar{P} = \frac{P}{P_C}$ ,  $\bar{T} = \frac{T}{T_C}$ ,  $\bar{V} = \frac{V}{V_C}$ , является универсальным уравнением для всех систем, называется **законом соответственных состояний**.