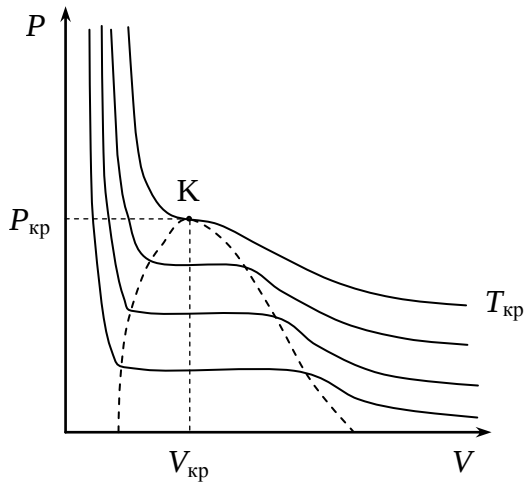


Критично състояние. Диаграма на състоянието

Критично състояние

На фиг. 1 са представени на $P-V$ диаграма изотермите на дадена термодинамична система за няколко стойности на температурата. Вижда се, че с увеличаване на температурата, хоризонталния участък на изотермата намалява, като при определена стойност $T_{кр}$ се свива до точка. Тази температура



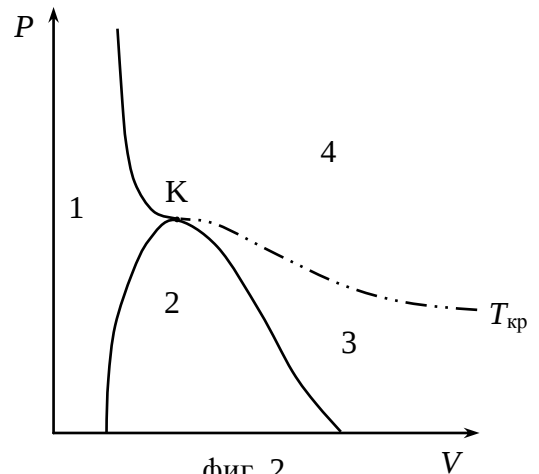
фиг. 1

се нарича критична температура, а точката **К** – критична точка. При това намаляване на хоризонталния участък двете му крайни точки се приближават една към друга, а това бяха обемите на течната и газообразната фаза V' и V'' при дадените температура и налягане (16 въпрос). Следователно при приближаване към критичната температура намалява разликата в специфичните обеми на течната и газообразната фаза, а следователно и разликата в плътностите им. При критичната температура $T_{кр}$ тези разлики изчезват напълно, т.е. изчезват разликите между течност и газ. Поради тази причина критичната температура се нарича още температура на абсолютно кипене (понятието е въведено от Менделеев), тъй като при тази температура почти изчезват силите на привличане между молекулите и течността се превръща в газ, независимо от налягането и обема на системата.

Състоянието на системата в т. **К** се нарича критично състояние на даденото вещество. Обемът, налягането и температурата, отговарящи на това състояние се наричат критични величини. Допирателната на критичната изотерма в т. **К** е успоредна на абсцисната ос (на $P-V$ диаграма). На фиг. 1 от 16 въпрос беше представена зависимостта на налягането на наситените пари от температурата. Виждаме защо тя завършва в критичната точка – над тази температура понятието наситени пари губи смисъл, тъй като системата вече е еднофазна.

Ако прекараме линия през крайните точки на хоризонталните участъци на изотермите на фиг. 1, ще получим една камбановидна крива, която ограничава двуфазните състояния. При температури над критичната веществото е еднородно при всякакво налягане и следователно то не може да бъде втечнено при каквото и да е свиване (т.е. повишаване на налягането).

Критичната изотерма и камбановидната крива условно разделят $P-V$ диаграмата на четири области (фиг. 2): в **1** съществува само течна фаза; в **2** имаме двуфазна система течност–наситени пари; областта **3** е област на ненаситените пари, а **4** – на т.нар. невтечняем газ. Разделянето на газообразните състояния на пари и газ е в голяма степен условно – разликата е само в това, че газът от област **3** може да бъде втечнен при изотермно свиване, а този в област **4** не може.



фиг. 2

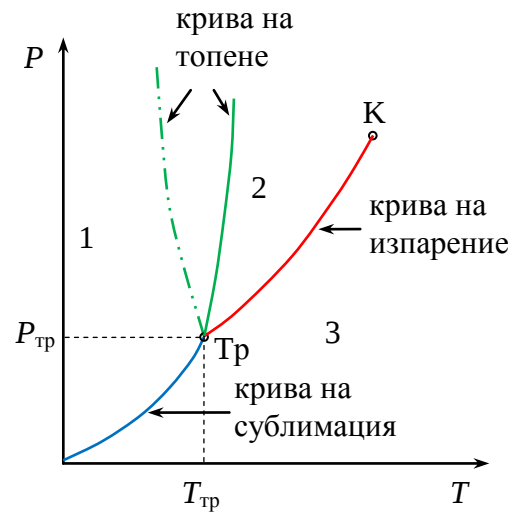
Диаграма на състоянието

Друг важен фазов преход, който ние няма да разглеждаме подробно, е топенето на твърдите тела (съответно кристализацията). Той също се извършва при постоянна температура, като количеството топлина, което подаваме на системата (топлина на топене) се изразходва за разкъсване на връзките в кристалната решетка. Тези фазови преходи, както и всички други, които може да претърпи дадено вещество, могат да се представят на една $P-T$ диаграма, наречена диаграма на състоянието.

Диаграмата на състоянието на дадено вещество се строи на основата на уравнението на Клапейрон–Клаузиус (което ние няма да извеждаме тук), свързващо налягането и температурата на даден фазов преход със специфичната топлина q на прехода и специфичните обеми на системата в двете крайни състояния v' и v'' :

$$(1) \cdot \frac{dP}{dT} = \frac{q}{T(v'' - v')}.$$

От (1) се вижда, че при фазов преход, който се извършва с поглъщане на топлина $q > 0$ от системата (напр. топене или изпарение), производната ще бъде положителна и налягането ще расте с температурата на прехода, ако обемът на крайната фаза е по-голям от обемът на началната. Това е нормалното поведение на повечето вещества (фиг. 3). При някои вещества (вода, бисмут) съществува аномалия като специфичният обем на течната фаза е по-малък от специфичния обем на твърдата (съответно плътността на течността е по-голяма от плътността на твърдото тяло) и при тях кривата на топене има обратен наклон (щрих-пунктираната линия на фиг. 3). Тройната точка T_p на фиг. 3 е пресечна точка на кривите, разделящи отделните фази. Тя има точно определени стойности на налягането и температурата за всяко вещество и е единствената точка, в която могат да съществуват в равновесие три фази (някои вещества с повече алотропни модификации и съответно повече възможни фази могат да имат няколко тройни точки, но във всяка от тях са в равновесие само три фази).



фиг. 3

Кривата на сублимация започва от температура 0 K и завършва в тройната точка. Тя разделя областите **1** на твърдата фаза и **3** на газообразната. Кривата на изпарение започва от тройната точка и завършва в критичната точка, като разделя областите **2** на течната фаза и **3** на газообразната. Кривата на топене разделя твърдата фаза **1** и течната **2**. За разлика от другите две криви, тя не е ограничена отгоре – простира се до безкрайност. Това означава, че не може да имаме преход от твърдо в течно състояние, без да преминем през двуфазна система. Също така не можем да заобиколим кривата на сублимация, тъй като тя започва от 0 K . От друга страна кривата на изпарение завършва в критичната точка т.е. ние можем да накараме течност да извърши процеси, които заобикалят критичната точка и да премине в газообразно състояние, като през цялото време системата е еднофазна. Това се дължи на принципната разлика между кристалните твърди тела от една страна и течностите и газовете от друга. Кристалните твърди тела притежават свойството анизотропия – техните свойства са различни в различните направления. Затова е необходимо при преход от твърдо в течно или газообразно състояние да се премине през двуфазна система и анизотропията да се нарушава постепенно в различни части от системата. Различията между течностите и газовете не са качествени, а по-скоро количествени и затова те могат да преминават от едната в другата фаза дори и без да преминат през двуфазна система (затова много често течностите и газовете се наричат с едно име – флуиди).

Тъй като кривата на изпарение започва от тройната точка, ако налягането в една система е по-малко от P_p тя не може да се втечни – когато я нагрееме при постоянно налягане тя ще премине направо в газообразно състояние. За повечето вещества P_p е по-голямо от атмосферното и при нормални условия те се втечняват при нагриване и после се изпаряват, но напр. за CO_2 $P_p = 5,11\text{ atm}$, поради което той сублимира при нормални условия.

По подобен начин, ако свиваме изотермно газ при температура по-ниска от T_p той не може да се втечни – ще премине направо в твърдо състояние. Аномалните вещества (с обратен наклон на кривата на топене) все пак ще се втечнат при достатъчно голямо налягане, но след като първо преминат през твърда фаза.