

Фазовые переходы

Темы кодификатора ЕГЭ: изменение агрегатных состояний вещества, плавление и кристаллизация, испарение и конденсация, кипение жидкости, изменение энергии в фазовых переходах.

Лёд, вода и водяной пар — примеры трёх *агрегатных состояний* вещества: твёрдого, жидкого и газообразного. В каком именно агрегатном состоянии находится данное вещество — зависит от его температуры и других внешних условий, в которых оно находится.

При изменении внешних условий (например, если внутренняя энергия тела увеличивается или уменьшается в результате нагревания или охлаждения) могут происходить *фазовые переходы* — изменения агрегатных состояний вещества тела. Нас будут интересовать следующие фазовые переходы.

- *Плавление* (твёрдое тело → жидкость) и *кристаллизация* (жидкость → твёрдое тело).
- *Парообразование* (жидкость → пар) и *конденсация* (пар → жидкость).

Плавление и кристаллизация

Большинство твёрдых тел являются *кристаллическими*, т. е. имеют *кристаллическую решётку* — строго определённое, периодически повторяющееся в пространстве расположение своих частиц.

Частицы (атомы или молекулы) кристаллического твёрдого тела совершают тепловые колебания вблизи фиксированных положений равновесия — *узлов* кристаллической решётки.

Например, узлы кристаллической решётки поваренной соли NaCl — это вершины кубических клеток «трёхмерной клетчатой бумаги» (см. рис. 1, на котором шарики большего размера обозначают атомы хлора)¹; если дать испариться воде из раствора соли, то оставшаяся соль будет нагромождением маленьких кубиков.

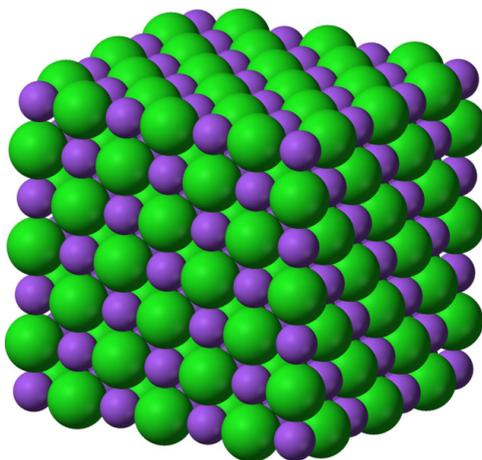


Рис. 1. Кристаллическая решётка NaCl

Плавлением называется превращение кристаллического твёрдого тела в жидкость. Расплавить можно любое тело — для этого нужно нагреть его до *температуры плавления*, которая зависит лишь от вещества тела, но не от его формы или размеров. Температуру плавления данного вещества можно определить из таблиц.

¹Изображение с сайта en.wikipedia.org.

Наоборот, если охлаждать жидкость, то рано или поздно она перейдёт в твёрдое состояние. Превращение жидкости в кристаллическое твёрдое тело называется *кристаллизацией* или *отвердеванием*. Таким образом, плавление и кристаллизация являются взаимно обратными процессами.

Температура, при которой жидкость кристаллизуется, называется *температурой кристаллизации*. Оказывается, что температура кристаллизации равна температуре плавления: при данной температуре могут протекать оба процесса. Так, при $0\text{ }^\circ\text{C}$ лёд плавится, а вода кристаллизуется; *что именно* происходит в каждом конкретном случае — зависит от внешних условий (например, подводится ли тепло к веществу или отводится от него).

Как происходят плавление и кристаллизация? Каков их механизм? Для уяснения сути этих процессов рассмотрим графики зависимости температуры тела от времени при его нагревании и охлаждении — так называемые графики плавления и кристаллизации.

График плавления

Начнём с *графика плавления* (рис. 2). Пусть в начальный момент времени (точка A на графике) тело является кристаллическим и имеет некоторую температуру t_A .

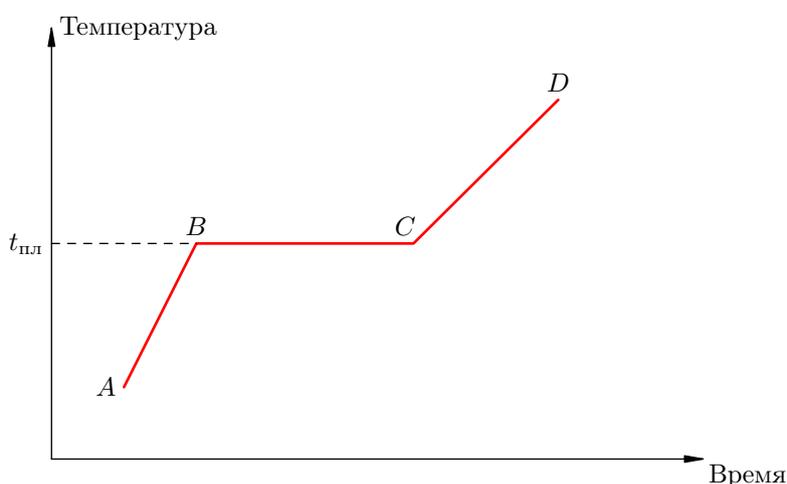


Рис. 2. График плавления

Затем к телу начинает подводится тепло (скажем, тело поместили в плавильную печь), и температура тела повышается до величины $t_{пл}$ — температуры плавления данного вещества. Это участок AB графика.

На участке AB тело получает количество теплоты

$$Q = cm(t_{пл} - t_A),$$

где c — удельная теплоёмкость вещества твёрдого тела, m — масса тела.

При достижении температуры плавления (в точке B) ситуация качественно меняется. Несмотря на то, что тепло продолжает подводиться, температура тела остаётся неизменной. На участке BC происходит *плавление* тела — его постепенный переход из твёрдого состояния в жидкое. Внутри участка BC мы имеем смесь твёрдого вещества и жидкости, и чем ближе к точке C , тем меньше остаётся твёрдого вещества и тем больше появляется жидкости. Наконец, в точке C от исходного твёрдого тела не осталось ничего: оно полностью превратилось в жидкость.

Участок CD соответствует дальнейшему нагреванию жидкости (или, как говорят, *расплава*). На этом участке жидкость поглощает количество теплоты

$$Q = c_ж m(t_D - t_{пл}),$$

где $c_{\text{ж}}$ — удельная теплоёмкость жидкости.

Но нас сейчас больше всего интересует BC — участок фазового перехода. Почему не меняется температура смеси на этом участке? Тепло-то подводится!

Вернёмся назад, к началу процесса нагревания. Повышение температуры твёрдого тела на участке AB есть результат возрастания интенсивности колебаний его частиц в узлах кристаллической решётки: подводимое тепло идёт на увеличение *кинетической* энергии частиц тела².

Кристаллическая решётка распатывается всё сильнее и сильнее, и при температуре плавления размах колебаний достигает той предельной величины, при которой силы притяжения между частицами ещё способны обеспечивать их упорядоченное расположение друг относительно друга. Твёрдое тело начинает «трещать по швам», и дальнейшее нагревание разрушает кристаллическую решётку — так начинается плавление на участке BC .

С этого момента всё подводимое тепло идёт на совершение работы по разрыву связей, удерживающих частицы в узлах кристаллической решётки, т. е. на увеличение *потенциальной* энергии частиц. Кинетическая энергия частиц при этом остаётся прежней, так что температура тела не меняется. В точке C кристаллическая структура исчезает полностью, разрушать больше нечего, и подводимое тепло снова идёт на увеличение кинетической энергии частиц — на нагревание расплава.

Удельная теплота плавления

Итак, для превращения твёрдого тела в жидкость мало довести его до температуры плавления. Необходимо дополнительно (уже при температуре плавления) сообщить телу некоторое количество теплоты $Q_{\text{пл}}$ для полного разрушения кристаллической решётки (т. е. для прохождения участка BC).

Это количество теплоты идёт на увеличение потенциальной энергии взаимодействия частиц. Следовательно, внутренняя энергия расплава в точке C больше внутренней энергии твёрдого тела в точке B на величину $Q_{\text{пл}}$.

Опыт показывает, что величина $Q_{\text{пл}}$ прямо пропорциональна массе тела:

$$Q_{\text{пл}} = \lambda m.$$

Коэффициент пропорциональности λ не зависит от формы и размеров тела и является характеристикой вещества. Он называется *удельной теплотой плавления вещества*. Удельную теплоту плавления данного вещества можно найти в таблицах.

Удельная теплота плавления численно равна количеству теплоты, необходимому для превращения в жидкость одного килограмма данного кристаллического вещества, доведённого до температуры плавления.

Так, удельная теплота плавления льда равна 340 кДж/кг, свинца — 25 кДж/кг. Мы видим, что для разрушения кристаллической решётки льда требуется почти в 14 раз больше энергии! Лёд относится к веществам с большой удельной теплотой плавления и поэтому весной тает не сразу³.

²На самом деле некоторая часть подводимого тепла расходуется на совершение работы по увеличению средних расстояний между частицами — как мы знаем, тела при нагревании расширяются. Однако эта часть столь мала, что её можно не принимать во внимание.

³Природа приняла свои меры: обладай лёд такой же удельной теплотой плавления, как и свинец, вся масса льда и снега таяла бы с первыми оттепелями, затопляя всё вокруг.

График кристаллизации

Теперь перейдём к рассмотрению *кристаллизации* — процесса, обратного плавлению. Начинаем с точки D предыдущего рисунка. Предположим, что в точке D нагревание расплава прекратилось (печку выключили и расплав выставили на воздух). Дальнейшее изменение температуры расплава представлено на рис. 3.

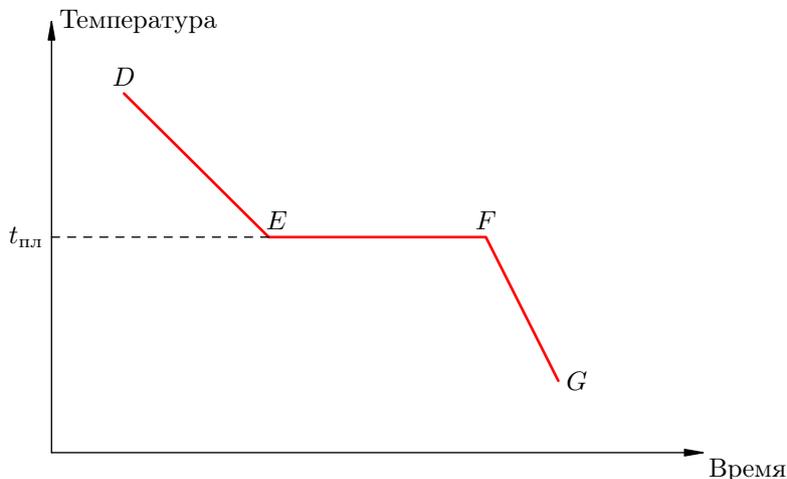


Рис. 3. График кристаллизации

Жидкость остывает (участок DE), пока её температура не достигнет температуры кристаллизации, которая совпадает с температурой плавления $t_{пл}$.

С этого момента температура расплава меняться перестаёт, хотя тепло по-прежнему уходит от него в окружающую среду. На участке EF происходит *кристаллизация* расплава — его постепенный переход в твёрдое состояние. Внутри участка EF мы снова имеем смесь твёрдой и жидкой фаз, и чем ближе к точке F , тем больше становится твёрдого вещества и тем меньше — жидкости. Наконец, в точке F жидкости не остаётся вовсе — она полностью кристаллизовалась.

Следующий участок FG соответствует дальнейшему остыванию твёрдого тела, возникшего в результате кристаллизации.

Нас опять-таки интересует участок фазового перехода EF : почему температура остаётся неизменной, несмотря на уход тепла?

Снова вернёмся в точку D . После прекращения подачи тепла температура расплава понижается, так как его частицы постепенно теряют кинетическую энергию в результате соударений с молекулами окружающей среды и излучения электромагнитных волн.

Когда температура расплава понизится до температуры кристаллизации (точка E), его частицы замедлятся настолько, что силы притяжения окажутся в состоянии «развернуть» их должным образом и придать им строго определённую взаимную ориентацию в пространстве. Так возникнут условия для зарождения кристаллической решётки, и она действительно начнёт формироваться благодаря дальнейшему уходу энергии из расплава в окружающее пространство.

Одновременно начнётся встречный процесс выделения энергии: когда частицы занимают свои места в узлах кристаллической решётки, их потенциальная энергия резко уменьшается, за счёт чего увеличивается их кинетическая энергия — кристаллизующаяся жидкость является источником тепла⁴. Выделяющееся в ходе кристаллизации тепло в точности компенсирует потерю тепла в окружающую среду, и потому температура на участке EF не меняется.

В точке F расплав исчезает, а вместе с завершением кристаллизации исчезает и этот внутренний «генератор» тепла. Вследствие продолжающегося рассеяния энергии во внешнюю среду

⁴Часто у проруби можно увидеть сидящих птиц. Они там греются!

понижение температуры возобновится, но только остывать уже будет образовавшееся твёрдое тело (участок FG).

Как показывает опыт, при кристаллизации на участке EF выделяется *ровно то же самое* количество теплоты $Q = \lambda t$, которое было поглощено при плавлении на участке BC .

Парообразование и конденсация

Парообразование — это переход жидкости в газообразное состояние (в *пар*). Существует два способа парообразования: испарение и кипение.

Испарением называется парообразование, которое происходит при любой температуре со *свободной поверхности* жидкости. Как вы помните из листка «Насыщенный пар», причиной испарения является вылет из жидкости наиболее быстрых молекул, которые способны преодолеть силы межмолекулярного притяжения. Эти молекулы и образуют пар над поверхностью жидкости.

Разные жидкости испаряются с разными скоростями: чем больше силы притяжения молекул друг к другу — тем меньшее число молекул в единицу времени окажутся в состоянии их преодолеть и вылететь наружу, и тем меньше скорость испарения. Быстро испаряются эфир, ацетон, спирт (их иногда называют летучими жидкостями), медленнее — вода, намного медленнее воды испаряются масло и ртуть.

Скорость испарения растёт с повышением температуры (в жару бельё высохнет скорее), поскольку увеличивается средняя кинетическая энергия молекул жидкости, и тем самым возрастает число быстрых молекул, способных покинуть её пределы.

Скорость испарения зависит от площади поверхности жидкости: чем больше площадь, тем большее число молекул получают доступ к поверхности, и испарение идёт быстрее (вот почему при развешивании белья его тщательно расправляют).

Одновременно с испарением наблюдается и обратный процесс: молекулы пара, совершая беспорядочное движение над поверхностью жидкости, частично возвращаются обратно в жидкость. Превращение пара в жидкость называется *конденсацией*.

Конденсация замедляет испарение жидкости. Так, в сухом воздухе бельё высохнет быстрее, чем во влажном. Быстрее оно высохнет и на ветру: пар сносится ветром, и испарение идёт более интенсивно.

В некоторых ситуациях скорость конденсации может оказаться равной скорости испарения. Тогда оба процесса компенсируют друг друга и наступает динамическое равновесие: из плотно закупоренной бутылки жидкость не улетучивается годами, а над поверхностью жидкости в этом случае находится *насыщенный пар*.

Конденсацию водяного пара в атмосфере мы постоянно наблюдаем в виде облаков, дождей и выпадающей по утрам росы; именно испарение и конденсация обеспечивают круговорот воды в природе, поддерживая жизнь на Земле.

Поскольку испарение — это уход из жидкости самых быстрых молекул, в процессе испарения средняя кинетическая энергия молекул жидкости уменьшается, т. е. жидкость *остывает*. Вам хорошо знакомо ощущение прохлады и порой даже зябкости (особенно при ветре), когда выходишь из воды: вода, испаряясь по всей поверхности тела, уносит тепло, ветер же ускоряет процесс испарения⁵.

Ту же прохладу можно почувствовать, если провести по руке кусочком ваты, смоченным в летучем растворителе (скажем, в ацетоне или жидкости для снятия лака). В сорокаградусную жару благодаря усиленному испарению влаги через поры нашего тела мы сохраняем свою температуру на уровне нормальной; не будь этого терморегулирующего механизма, в такую жару

⁵Теперь понятно, зачем мы дуем на горячий чай. Кстати сказать, ещё лучше при этом *втягивать* воздух в себя, поскольку на поверхность чая тогда приходит сухой окружающий воздух, а не влажный воздух из наших лёгких ;-)

мы бы попросту погибли.

Наоборот, в процессе конденсации жидкость нагревается: молекулы пара при возвращении в жидкость разгоняются силами притяжения со стороны находящихся поблизости молекул жидкости, в результате чего средняя кинетическая энергия молекул жидкости увеличивается (сравните это явление с выделением энергии при кристаллизации расплава!).

Кипение

Кипение — это парообразование, происходящее *по всему объёму* жидкости.

Кипение оказывается возможным потому, что в жидкости всегда растворено какое-то количество воздуха, попавшего туда в результате диффузии. При нагревании жидкости этот воздух расширяется, пузырьки воздуха постепенно увеличиваются в размерах и становятся видимы невооружённым глазом (в кастрюле с водой они осаждают дно и стенки). Внутри воздушных пузырьков находится насыщенный пар, давление которого, как вы помните, быстро растёт с повышением температуры.

Чем крупнее становятся пузырьки, тем бóльшая действует на них архимедова сила, и определённого момента начинается отрыв и всплытие пузырьков. Поднимаясь вверх, пузырьки попадают в менее нагретые слои жидкости; пар в них конденсируется, и пузырьки сжимаются опять. Схлопывание пузырьков вызывает знакомый нам шум, предшествующий закипанию чайника. Наконец, с течением времени вся жидкость равномерно прогревается, пузырьки достигают поверхности и лопаются, выбрасывая наружу воздух и пар — шум сменяется бульканьем, жидкость кипит.

Пузырьки, таким образом, служат «проводниками» пара изнутри жидкости на её поверхность. При кипении наряду с обычным испарением идёт превращение жидкости в пар по всему объёму — испарение внутрь воздушных пузырьков с последующим выводом пара наружу. Вот почему кипящая жидкость улетучивается очень быстро: чайник, из которого вода испарялась бы много дней, выкипит за полчаса.

В отличие от испарения, происходящего при любой температуре, жидкость начинает кипеть только при достижении *температуры кипения* — именно той температуры, при которой пузырьки воздуха оказываются в состоянии всплыть и добраться до поверхности. *При температуре кипения давление насыщенного пара становится равно внешнему давлению на жидкость (в частности, атмосферному давлению)*. Соответственно, чем больше внешнее давление, тем при более высокой температуре начнётся кипение.

При нормальном атмосферном давлении (1 атм или 10^5 Па) температура кипения воды равна 100°C . Поэтому *давление насыщенного водяного пара при температуре 100°C равно 10^5 Па*. Этот факт необходимо знать для решения задач — часто он считается известным по умолчанию.

На вершине Эльбруса атмосферное давление равно 0,5 атм, и вода там закипит при температуре 82°C . А под давлением 15 атм вода начнёт кипеть только при 200°C .

Температура кипения (при нормальном атмосферном давлении) является строго определённой для данной жидкости величиной⁶. Так, спирт кипит при 78°C , эфир — при 35°C , ртуть — при 357°C . Обратите внимание: чем более летучей является жидкость, тем ниже её температура кипения. В таблице температур кипения мы видим также, что кислород кипит при -183°C . Значит, при обычных температурах кислород — это газ!

Мы знаем, что если чайник снять с огня, то кипение тут же прекратится — процесс кипения требует непрерывного подвода тепла. Вместе с тем, температура воды в чайнике после

⁶Температуры кипения, приводимые в таблицах учебников и справочников — это температуры кипения *химически чистых* жидкостей. Наличие в жидкости примесей может изменять температуру кипения. Скажем, водопроводная вода содержит растворённый хлор и некоторые соли, поэтому её температура кипения при нормальном атмосферном давлении может несколько отличаться от 100°C .

закипания перестаёт меняться, всё время оставаясь равной $100\text{ }^\circ\text{C}$. Куда же при этом девается подводимое тепло?

Ситуация аналогична процессу плавления: тепло идёт на увеличение потенциальной энергии молекул. В данном случае — на совершение работы по удалению молекул на такие расстояния, что силы притяжения окажутся не способными удерживать молекулы неподалёку друг от друга, и жидкость будет переходить в газообразное состояние.

График кипения

Рассмотрим графическое представление процесса нагревания жидкости — так называемый *график кипения* (рис. 4).

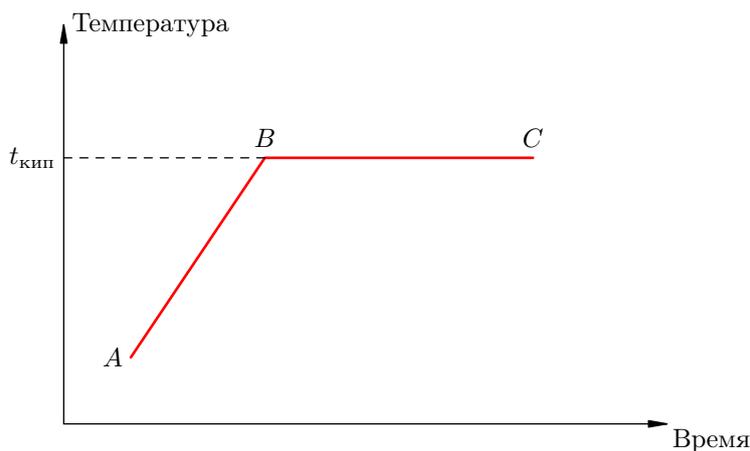


Рис. 4. График кипения

Участок AB предшествует началу кипения. На участке BC жидкость кипит, её масса уменьшается. В точке C жидкость выкипает полностью.

Чтобы пройти участок BC , т.е. чтобы жидкость, доведённую до температуры кипения, полностью превратить в пар, к ней нужно подвести некоторое количество теплоты $Q_{\text{пар}}$. Опыт показывает, что данное количество теплоты прямо пропорционально массе жидкости:

$$Q_{\text{пар}} = Lm.$$

Коэффициент пропорциональности L называется *удельной теплотой парообразования* жидкости (при температуре кипения). Удельная теплота парообразования численно равна количеству теплоты, которое нужно подвести к 1 кг жидкости, взятой при температуре кипения, чтобы полностью превратить её в пар.

Так, при $100\text{ }^\circ\text{C}$ удельная теплота парообразования воды равна 2300 кДж/кг . Интересно сравнить её с удельной теплотой плавления льда (340 кДж/кг) — удельная теплота парообразования почти в семь раз больше! Это и не удивительно: ведь для плавления льда нужно лишь разрушить упорядоченное расположение молекул воды в узлах кристаллической решётки; при этом расстояния между молекулами остаются примерно теми же. А вот для превращения воды в пар нужно совершить куда бóльшую работу по разрыву всех связей между молекулами и удалению молекул на значительные расстояния друг от друга.

График конденсации

Процесс конденсации пара и последующего остывания жидкости выглядит на графике симметрично процессу нагревания и кипения. Вот соответствующий *график конденсации* для случая стогоградусного водяного пара, наиболее часто встречающегося в задачах (рис. 5).

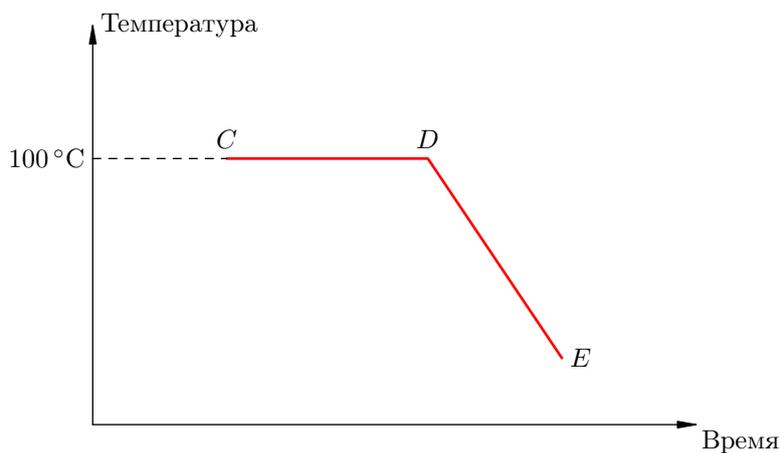


Рис. 5. График конденсации

В точке C имеем водяной пар при $100\text{ }^\circ\text{C}$. На участке CD идёт конденсация; внутри этого участка — смесь пара и воды при $100\text{ }^\circ\text{C}$. В точке D пара больше нет, имеется лишь вода при $100\text{ }^\circ\text{C}$. Участок DE — остывание этой воды.

Опыт показывает, что при конденсации пара массы m (т. е. при прохождении участка CD) выделяется *ровно то же самое* количество теплоты $Q = Lm$, которое было потрачено на превращение в пар жидкости массы m при данной температуре.

Давайте ради интереса сравним следующие количества теплоты:

- Q_1 , которое выделяется при конденсации 1 г водяного пара;
- Q_2 , которое выделяется при остывании получившейся стоградусной воды до температуры, скажем, $20\text{ }^\circ\text{C}$.

Имеем:

$$Q_1 = Lm = 2300000 \cdot 0,001 = 2300 \text{ Дж};$$

$$Q_2 = cm\Delta t = 4200 \cdot 0,001 \cdot 80 = 336 \text{ Дж}.$$

Эти числа наглядно показывают, что ожог паром гораздо страшнее ожога кипятком. При попадании на кожу кипятка выделяется «всего лишь» Q_2 (кипяток остывает). А вот при ожоге паром сначала выделится на порядок большее количество теплоты Q_1 (пар конденсируется), образуется стоградусная вода, после чего добавится та же величина Q_2 при остывании этой воды.