

Фазовые переходы

1. Фазы и агрегатные состояния
2. Фазовые переходы I-го и II-го рода
3. Правило фаз Гиббса
4. Диаграмма состояния. Тройная точка
5. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса
6. Исследование фазовых переходов с помощью фазовых диаграмм.

Фазой называется термодинамически равновесное состояние вещества, отличающееся по физическим свойствам от других возможных равновесных состояний того же вещества.

Если, например, в закрытом сосуде находится вода, то эта система является двухфазной: жидкая фаза - вода; газообразная фаза - смесь воздуха с водяными парами.

Если в воду бросить кусочки льда, то эта система станет трехфазной, в которой лед является твердой фазой.

Часто понятие «фаза» употребляется в смысле агрегатного состояния, однако надо учитывать, что оно шире, чем понятие «агрегатное состояние». В пределах одного агрегатного состояния вещество может находиться в нескольких фазах, отличающихся по своим свойствам, составу и строению (лед, например, встречается в пяти различных модификациях – фазах).

Переход вещества из одной фазы в другую - фазовый переход - всегда связан с качественными изменениями свойств вещества. Примером фазового перехода могут служить изменения агрегатного состояния вещества или переходы, связанные с изменениями в составе, строении и свойствах вещества (например, переход кристаллического вещества из одной модификации в другую).

Различают **фазовые переходы двух родов.**

Фазовый переход I рода (например, плавление, кристаллизация и т.д.) сопровождается поглощением или выделением теплоты, называемой теплотой фазового перехода.

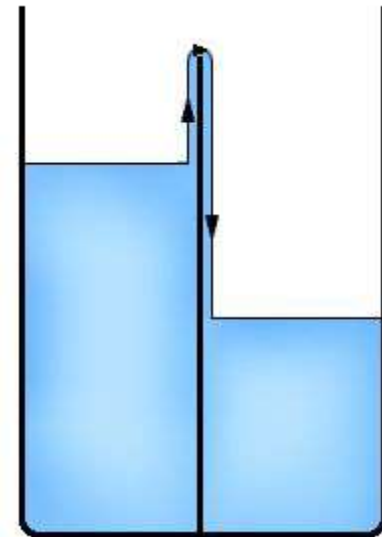
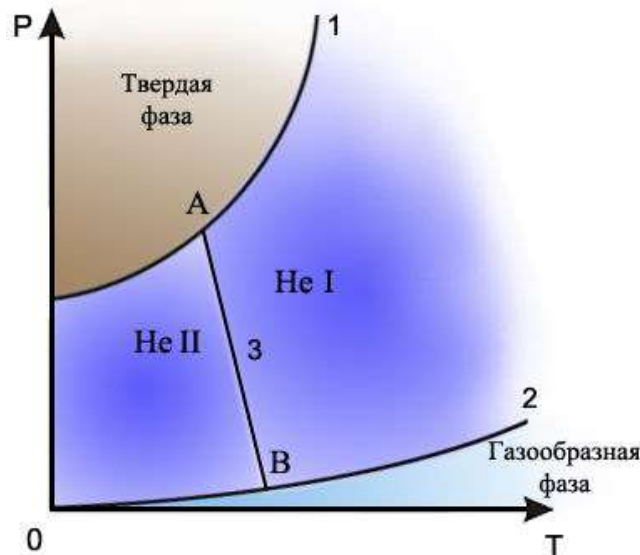
Фазовые переходы I рода характеризуются постоянством температуры, но изменениями энтропии и объема.

При плавлении телу нужно сообщить некоторое количество теплоты, чтобы вызывать разрушение кристаллической решетки. Подводимая при плавлении теплота идет не на нагрев тела, а на разрыв межатомных связей, поэтому плавление протекает при постоянной температуре. При таких переходах - из более упорядоченного кристаллического состояния в менее упорядоченное жидкое состояние - степень беспорядка увеличивается, т.е. согласно второму началу термодинамики, этот процесс связан с возрастанием энтропии системы. Если переход происходит в обратном направлении (кристаллизация), то система теплоту выделяет.

Фазовые переходы, не связанные с поглощением или выделением теплоты и изменением объема, называются фазовыми переходами II рода.

Эти переходы характеризуются постоянством объема и энтропии, но скачкообразным изменением теплоемкости.

Общая трактовка фазовых переходов II рода предложена Л.Д. Ландау. Согласно Ландау, фазовые переходы II рода связаны с изменением симметрии: выше точки перехода система, как правило, обладает более высокой симметрией, чем ниже точки перехода.



Примерами фазовых переходов II рода являются:

1) переход ферромагнитных веществ (железа, никеля) при определенных давлении и температуре в **парамагнитное** состояние;

2) переход металлов и некоторых сплавов при температуре, близкой к 0 К, в **сверхпроводящее** состояние, характеризующееся скачкообразным уменьшением электрического сопротивления до нуля;

3) превращение обыкновенного жидкого гелия (гелий I) при $T=2,9$ К в другую жидкую модификацию (гелий II), обладающую свойствами **сверхтекучести**.

4) Переход аморфных материалов в стеклообразное состояние

В однокомпонентной системе ($K=1$), состояние которой характеризуется тремя параметрами (p, V, T), могут быть реализованы три однофазных состояния ($\Phi = 1$, газ, жидкость, твердое тело), три двухфазных состояния ($\Phi = 2$, см. табл. 16.1) и одно трехфазное ($\Phi = 3$) состояние. Гиббс установил, что число фаз Φ , число компонентов смеси K и число C независимо изменяемых параметров системы (C - число термодинамических степеней свободы) удовлетворяют следующему соотношению:

$$C = K - \Phi + 2 \text{ — правило фаз Гиббса} \quad (2.1)$$

Число степеней свободы C не может быть отрицательным ($C \geq 0$) и, следовательно, возможное число сосуществующих фаз

$$\Phi \leq K + 2 \quad (2.2)$$

Вид равновесия	Характеристики состояния системы		
	K=1 – чистая система		
	Ф	С	Независимо изменяемые параметры
Однофазное: газ жидкость твердое тело	1	2	$p, V \Rightarrow T = f(p, V)$ $V, T \Rightarrow p = f(V, T)$ $p, T \Rightarrow V = f(p, T)$
Двухфазное: газ-жидкость газ-твердое тело жидкость-твердое тело	2	1	$p \Rightarrow V = f_1(p), \quad T = f_2(p)$ $V \Rightarrow p = f_1(V), \quad T = f_2(V)$ $T \Rightarrow V = f_1(T), \quad p = f_2(T)$
Трехфазное: газ-жидкость-твердое тело	3	0	—

В однофазном состоянии системы, которое характеризуется тремя параметрами (p, V, T), имеется возможность независимо изменять одновременно любые два ($C = 2$) из трех параметров. На термодинамической pVT -диаграмме этому состоянию соответствует некоторая трехмерная область. Двухфазное состояние системы задается одной независимой переменной ($C = 1$), поэтому двухфазному состоянию отвечает некоторая линия в пространстве $p - V - T$. Эта линия называется *кривой сосуществования* того или иного двухфазного состояния.

При $C = 0$ (трехфазное состояние) нет возможности изменять ни один параметр. Это означает, что такое равновесие возможно только в некоторой точке (тройная точка), т. е. при определенных значениях температуры $T_{тр}$, объема $V_{тр}$ и давления $p_{тр}$.

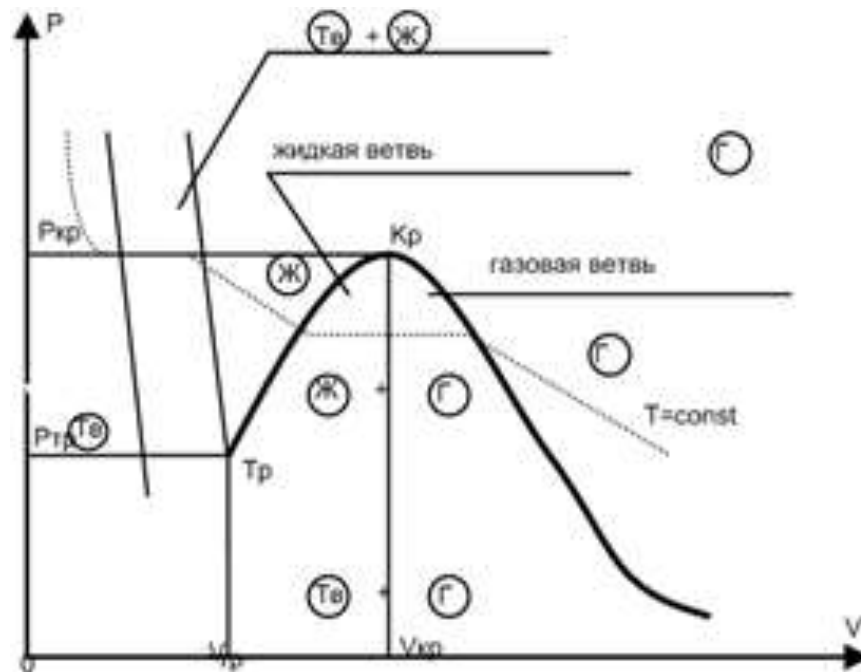


Диаграмма состояния. Тройная точка.

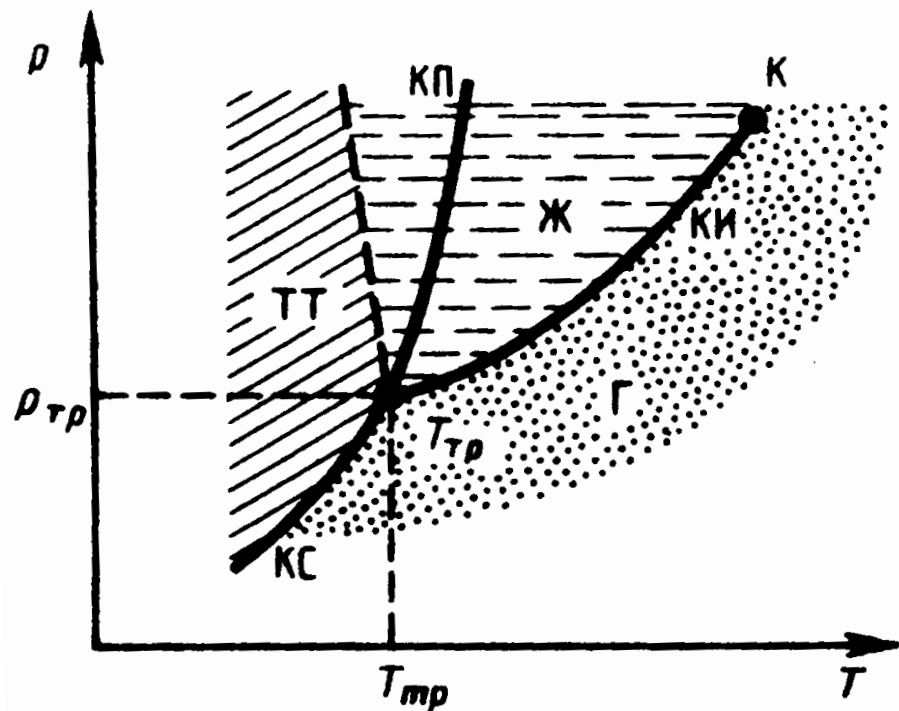
Если система является однокомпонентной, т.е. состоящей из химически однородного вещества или его соединения, то понятие фазы совпадает с понятием агрегатного состояния.

Одно и то же вещество в зависимости от соотношения между удвоенной средней энергией, приходящейся на одну степень свободы хаотического (теплого) движения молекул, и наименьшей потенциальной энергией взаимодействия молекул может находиться **в одном из трех агрегатных состояний**: твердом, жидком или газообразном.

Это соотношение, в свою очередь, **определяется внешними условиями – температурой и давлением**. Следовательно, фазовые превращения также определяются изменениями температуры и давления.

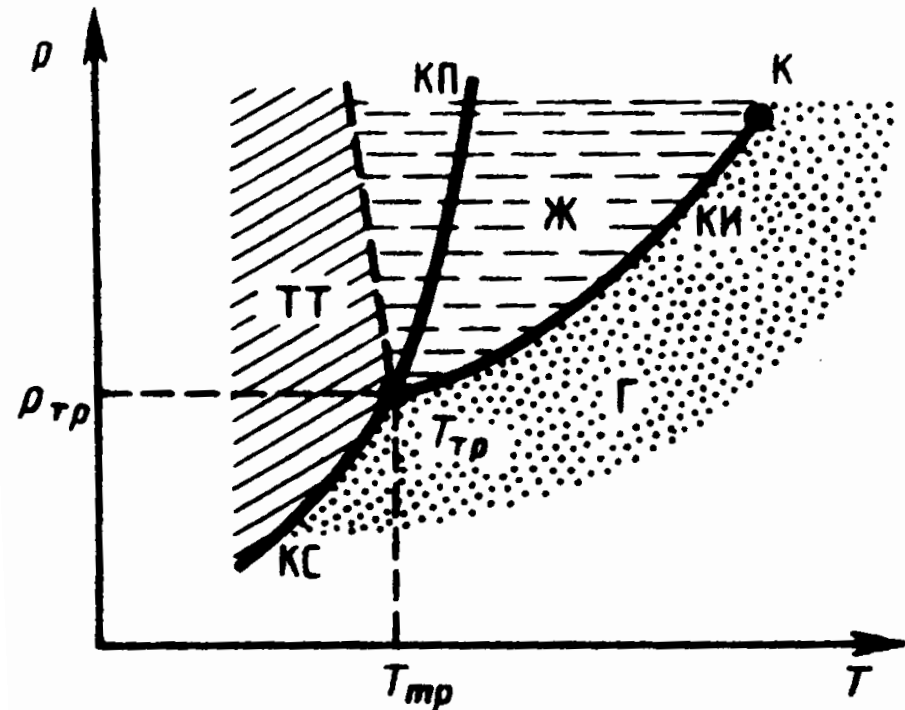
Для наглядного изображения фазовых превращений используется диаграмма состояний (см. рис.), на которой в координатах p, T задается зависимость между температурой фазового перехода и давлением в виде кривых испарения (КИ), плавления (КП) и сублимации (КС), разделяющих поле диаграммы на три области, соответствующие условиям существования твердой (ТТ), жидкой (Ж) и газообразной (Г) фаз.

Кривые на диаграмме называются кривыми фазового равновесия, каждая точка на них соответствует условиям равновесия двух сосуществующих фаз: КП – твердого тела и жидкости, КИ – жидкости и газа, КС – твердого тела и газа.



Точка, в которой пересекаются эти кривые и которая, следовательно, определяет условия (температуру $T_{тр}$, соответствующее ей равновесное давление $p_{тр}$) одновременно равновесного сосуществования трех фаз вещества, называется тройной точкой.

Тройная точка воды соответствует 273,16 К (или температуре 0,01 °С по шкале Цельсия) и является основной реперной точкой для построения термодинамической температурной шкалы.



вычислим производную давления насыщенного пара по температуре dP/dT . При смещении вдоль кривой испарения **(112.1)** $d\varphi_1 = d\varphi_2$. Так как $d\varphi = -sdT + vdP$, то это соотношение можно записать в виде

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

Или

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s_1 - s_2}{v_1 - v_2}, \quad (113.1)$$

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 в жидкое 2 выделяется тепло

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

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 q ввести в уравнение (113. 1), то получится

$$\frac{dP}{dT} = \frac{q}{T(v_1 - v_2)}. \quad (113.2)$$

Это важное соотношение называется *уравнением Клапейрона – Клаузиуса*.

Почему для испарения жидкости требуется затрата тепла – это легко понять с молекулярной точки зрения. Скорости молекул жидкости распределены по закону Максвелла. Вылететь из жидкости в окружающее пространство могут только наиболее быстрые молекулы, так как лишь они в состоянии преодолев силы притяжения, действующие в 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.

Термодинамика дает метод расчета кривой равновесия двух фаз одного и того же вещества.

Согласно уравнению Клапейрона-Клаузиуса, производная от равновесного давления по температуре равна

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q}{T(V_2 - V_1)}$$

где q - теплота фазового перехода;

$V_2 - V_1$ - изменение объема вещества при фазовом переходе;

T - температура перехода (процесс изотермический).

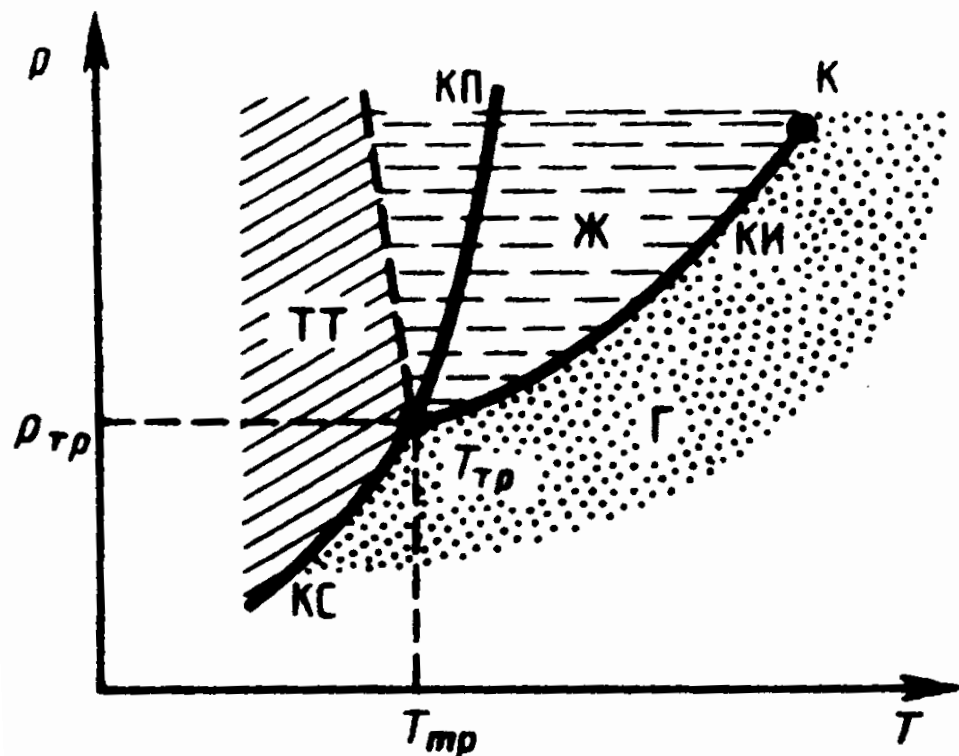
Уравнение Клапейрона-Клаузиуса позволяет определить угол наклона кривых равновесия.

Поскольку Q и T всегда положительны, угол наклона задается знаком $V_2 - V_1$.

При испарении жидкостей и сублимации твердых тел объем вещества всегда возрастает, поэтому

$$\frac{dp}{dT} > 0$$

следовательно, в этих процессах **повышение температуры приводит к увеличению давления**, и наоборот.



При плавлении большинства веществ объем, **как правило**, возрастает, т.е

$$\frac{dp}{dT} > 0$$

следовательно, увеличение давления приводит к повышению температуры плавления (сплошная КП на рис.). Однако, для некоторых же веществ – **вода, германий, чугун** и др. объем жидкой фазы меньше объема твердой фазы т.е.

$$\frac{dp}{dT} < 0$$

следовательно, увеличение давления сопровождается понижением температуры плавления (**штриховая линия**).

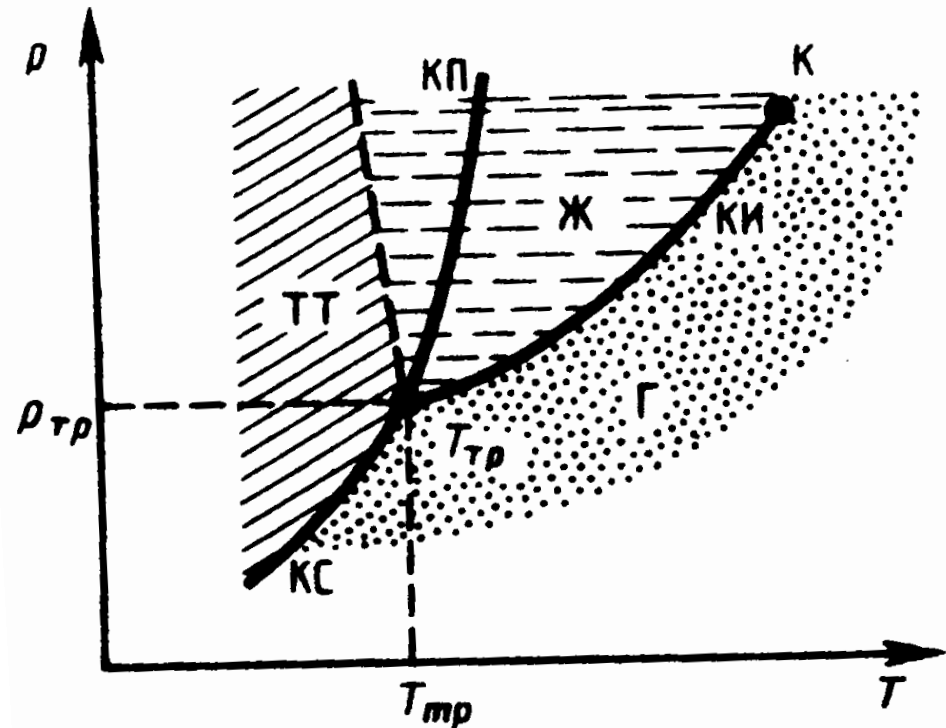
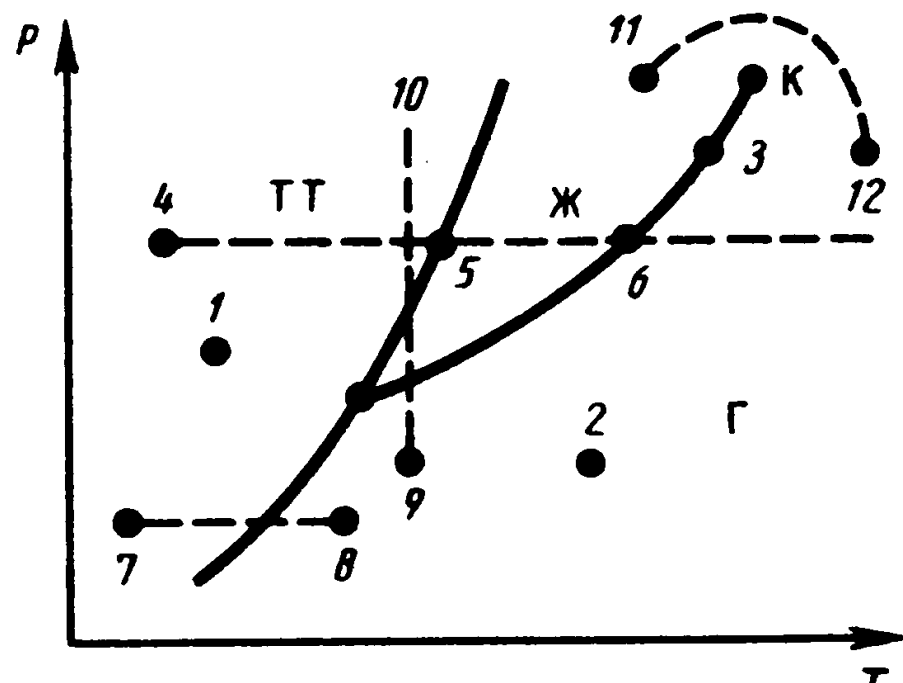


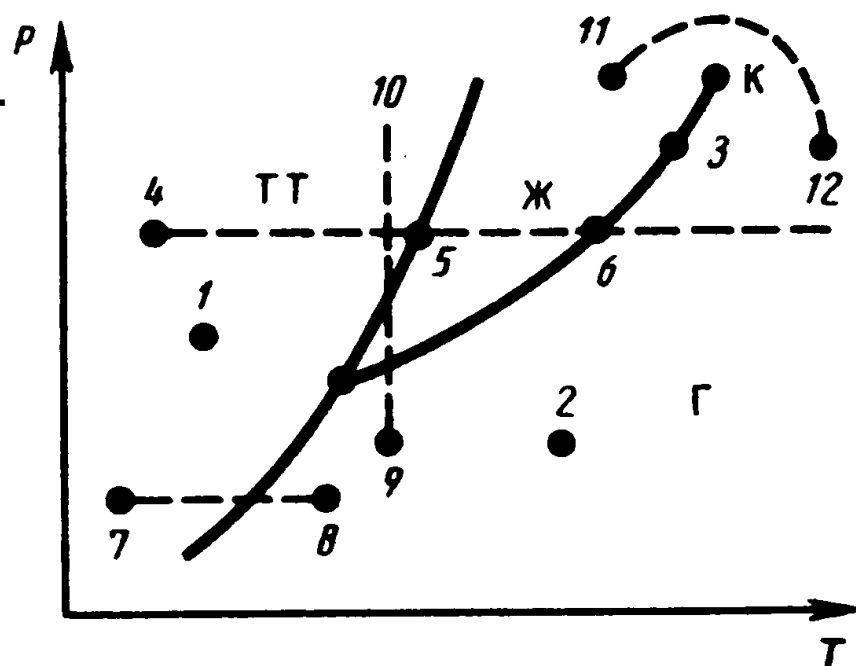
Диаграмма состояния строится на основе экспериментальных данных и позволяет судить, в каком состоянии находится данное вещество при определенных значениях температуры и давления, а также какие фазовые переходы будут происходить при том или ином процессе.

Например, при условиях, соответствующих точке 1, вещество находится в твердом состоянии, точке 2 – в газообразном, а точке 3 – одновременно в жидком и газообразном состояниях. Допустим, что вещество в твердом состоянии, соответствующем точке 4, подвергается изобарному нагреванию, изображенному на диаграмме состояния горизонтальной штриховой прямой 4-5-6.



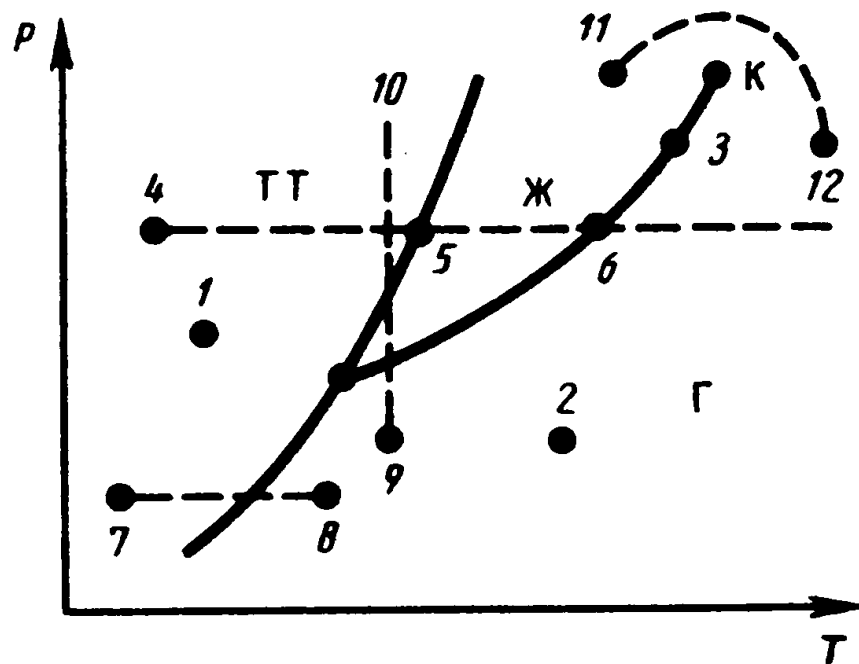
Видно, что при температуре, соответствующей точке 5, вещество плавится, при более высокой температуре, соответствующей точке 6, - начинает превращаться в газ. Если же вещество находится в твердом состоянии, соответствующем точке 7, то при изобарном нагревании (штриховая прямая 7-8) кристалл превращается в газ минуя жидкую фазу.

Если вещество находится в состоянии, соответствующем точке 9, то при изотермическом сжатии (штриховая прямая 9-10) оно пройдет следующие три состояния: газ – жидкость – кристаллическое состояние.



На представленных диаграммах состояния видно, что кривая испарения заканчивается в критической точке К. Поэтому возможен непрерывный переход вещества из жидкого состояния в газообразное и обратно в обход критической точки, без пересечения кривой испарения (переход 11-12), т.е. такой переход, который не сопровождается фазовыми превращениями.

Это возможно благодаря тому, что различие между газом и жидкостью является **чисто количественным** (оба эти состояния, например, являются **изотропными**).



Переход же кристаллического состояния (характеризуется **анизотропией**) в жидкое или газообразное может быть только скачкообразным (в результате фазового перехода), поэтому кривые плавления и сублимации не могут обрываться, как это имеет место для кривой испарения в критической точке.

Кривая плавления уходит в бесконечность, а кривая сублимации идет в точку, где $p = 0$ и $T = 0$ К.

