

Фазовые переходы

Фазовые состояния и фазовые превращения
вещества. Термодинамические функции.
Уравнение Клаузиуса-Клапейрона. Фазовые
переходы и фазовые диаграммы.
Тройная точка.

Фазы вещества

Фаза есть макроскопическая физически однородная часть вещества, имеющая границу раздела с другими частями, так что разделение частей-фаз может быть осуществлено механически. Для химически однородных веществ понятие фазы совпадает с понятием агрегатного состояния.

Примеры: двухфазная смесь воды с воздухом в закрытом сосуде остается двухфазной, если в воду добавить спирт: раствор спирта в воду однороден. Однако добавление в сосуд ртути делает его содержимое трехфазным (1 газообразная + 2 жидких фазы), т.к. ртуть в воде не растворится. Лед в сосуде с водой и воздухом образует 3-ю фазу, пока не растает.

Вообще, в системе может быть несколько жидких и несколько твердых фаз, но газообразная всегда одна.

Необходимым (но не достаточным) условиям равновесия многофазной системы (когда массы всех фаз системы остаются постоянными) является **механическое и тепловое равновесие** всех ее компонентов.

Равновесие фаз

Многофазная система находится в равновесии, если массы всех фаз системы остаются постоянными.

Необходимым (но не достаточным) условиям равновесия многофазной системы является **механическое и тепловое равновесие** всех ее компонентов.

Механическое равновесие – это равенство давлений по обе стороны границы раздела, если эта граница плоская. В случае наличия криволинейной границы жидкой фазы следует учитывать давление поверхностного натяжения.

Тепловое равновесие – равенство температур компонентов системы.

Соприкасающиеся фазы могут испытывать **фазовые превращения**, переходя друг в друга даже при равенстве давлений и температур, поэтому условия равновесия фаз следует дополнить условием **равновесия по отношению к взаимным превращениям фаз**.

Примеры фазовых превращений – изменения агрегатного состояния в-ва: конденсация – испарение, плавление – затвердевание, сублимация. Равновесие фаз для разных агрегатных состояний одного в-ва возможно при равенстве скоростей противоположных превращений.

Термодинамические функции

Первое начало термодинамики:

$$dQ = dU + pdV$$

Если использовать еще понятие энтропии, можем записать

$$dQ = TdS \quad \Rightarrow \quad dU = TdS - pdV \quad \Rightarrow \quad U = U(S, V)$$

Аналогично можно ввести понятия:

энтальпии

$$I = I(S, P)$$

$$dI = TdS + Vdp$$

свободной энергии

$$\Psi = \Psi(T, V)$$

$$d\Psi = -SdT - pdV$$

термодинамического
потенциала

$$\Phi = \Phi(T, P)$$

$$d\Phi = -SdT + VdP$$

Термодинамические функции используются в частности для оценки направления химических реакции и условий установления равновесия. Общий принцип состоит в том, что в состоянии равновесия соответствующая функция имеет минимум.

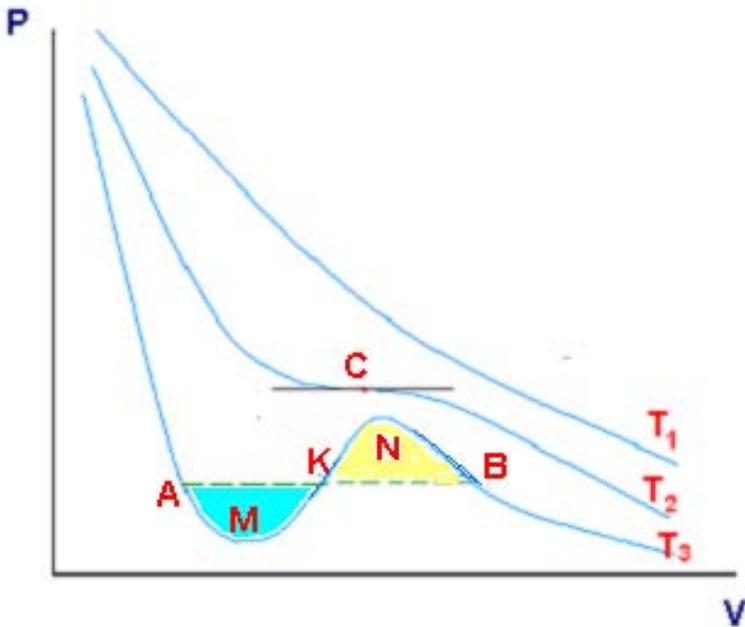
Пример: конденсация-испарение

В третьей лекции (по термодинамике) мы упоминали уравнение ван дер Ваальса, а также то обстоятельство, что это уравнение (в отличие от ур.сост. идеального газа) удовлетворительно описывает процесс конденсации газа в жидкость (как и обратный процесс испарения).

Вспомним, как выглядели изотермы этого уравнения ($T_1 > T_2 > T_3$): участки BN (пересыщенный пар) и AM (перегретая жидкость) реализуются только в очень чистой среде (для T_3). Устойчивое состояние – прямая BKA . На ней постоянен термодинамический потенциал

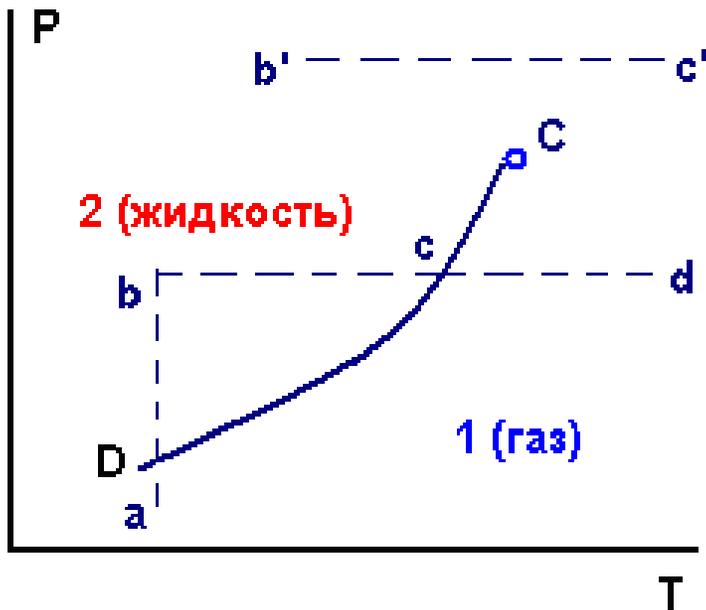
$$\Phi = \Phi(T, P)$$

С его помощью можно показать, что экспериментально возможна только та горизонтальная прямая BKA , для которой закрашенные площади равны.



Уравнение Клапейрона-Клаузиуса

Поскольку при фазовых превращениях стремится к минимуму термодинамический потенциал $\Phi = \Phi(T, P)$, такие процессы удобнее изучать в переменных P и T . На графике ниже CD – кривая испарения-конденсации.



Движение вдоль прямой bd слева направо – изобарический нагрев, приводящий к испарению. Движение вдоль отрезка ab – изотермическое повышение давления, ведущее к конденсации.

Наклон кривой испарения CD в любой точке дается **уравнением Клапейрона-Клаузиуса**:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{q}{T \cdot (v_1 - v_2)}$$

q – удельная теплота фазового превращения (испарения), v_1 – удельный объем (обратный плотности) газа, v_2 – удельный объем жидкости.

Тройная точка

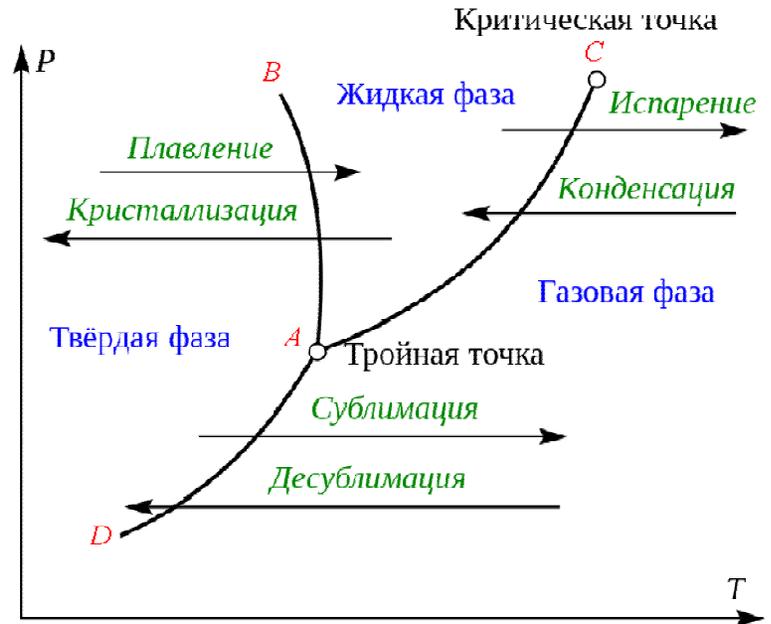
Показанная на предыдущем слайде кривая CD на плоскости P и T соответствовала процессу испарения-конденсации.

Подобные кривые могут служить и для изображения процессов плавления (затвердевания) или сублимации (десублимации). Если 3 кривые всех таких процессов имеют общую точку, она называется **тройной точкой**.

В тройной точке наклон кривой сублимации всегда больше наклона кривой испарения, т.к. на этих кривых

$$\frac{dP_{AD}}{dT} = \frac{q_{AD}}{T \cdot (v_1 - v_3)} \text{ и } \frac{dP_{AC}}{dT} = \frac{q_{AC}}{T \cdot (v_1 - v_2)}, \text{ но } q_{AD} = q_{AB} + q_{AC}$$

где v_3 – удельный объем твердой фазы. Следовательно, $\frac{dP_{AD}}{dT} > \frac{dP_{AC}}{dT}$



Тройная точка (продолжение)

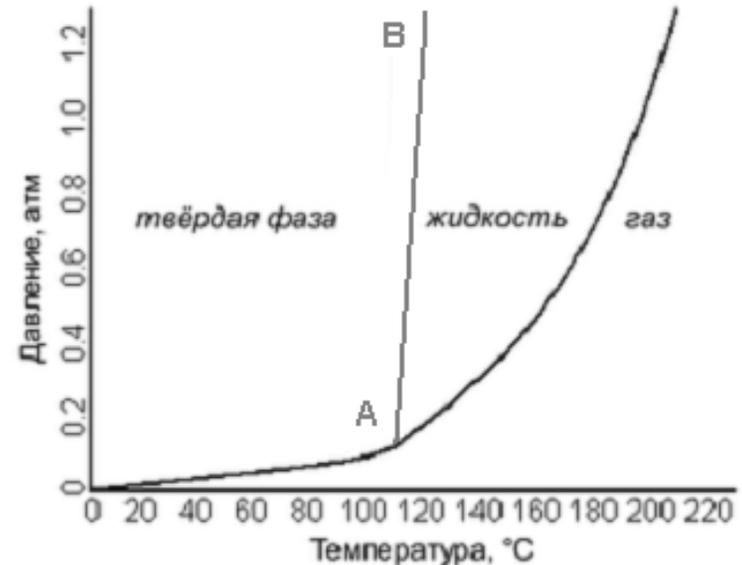
Фазовая диаграмма на предыдущем слайде характерна для очень немногих веществ (вода, висмут), у которых кривая AB от точки A уходит вверх и влево. Что это значит?

При температуре плавления и твердая, и жидкая фазы \exists одновременно, но единичная масса жидкости имеет большую внутр.энергию, чем такая же масса твердого тела. То есть внешнее тепло при плавлении расходуется и на добавку внутр.энергии жидкости и на увеличение объема:

$$q_{пл} = (u_{жс} - u_m) + p \cdot (V_{жс} - V_m)$$

Откуда $\frac{dP}{dT} \sim \frac{q_{пл}}{V_{жс} - V_m}$. На данном слайде приведена фазовая

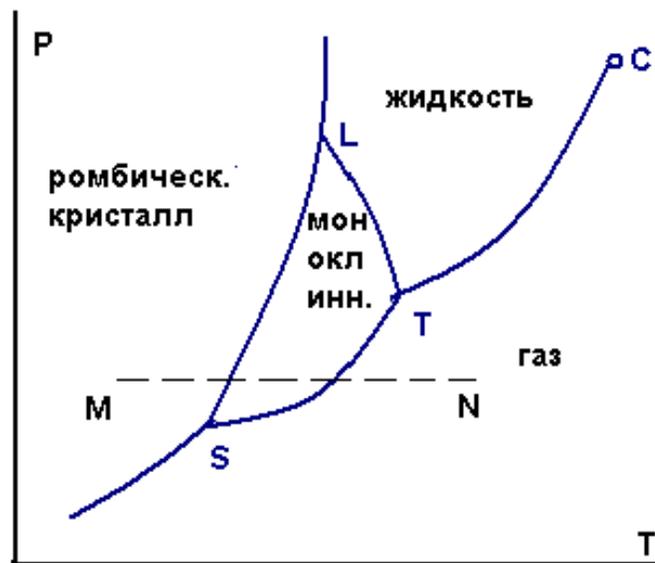
диаграмма йода, у которого (как у большинства веществ) плотность в жидком состоянии меньше, чем в твердом (линия AB уходит вверх и вправо).



Тройная точка (продолжение-2)

Твердых фаз вещества может быть несколько. На рисунке ниже – упрощенная фазовая диаграмма серы, которая при нормальных условиях (точка М на графике) существует в виде ромбических кристаллов.

Нагреваясь при постоянном давлении (этому соответствует движение вдоль отрезка MN слева направо), сера вначале переходит в моноклинную модификацию ($t = 95.5\text{ }^{\circ}\text{C}$), затем плавится ($t = 119.2\text{ }^{\circ}\text{C}$), а при $t = 444.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ закипает.



Критическая точка

Точка С, которая на предыдущих слайдах помещалась на кривых, разделяющих жидкое и газообразное состояние вещества, называется **критической точкой**.

Ее существование в 1822 году первым обнаружил Каньяр де Лятур, который помещал в запаянный металлический или стеклянный сосуд, наполовину заполненный жидкостью, каменный или металлический шарик (шар). При наклонах сосуда шарик двигался, испытывая сопротивление жидкости. Но если сосуд плавно нагревался, то, начиная с определенной температуры, сопротивление исчезало, и де Лятур пришел к выводу, что любая жидкость при температуре, выше определенной, существует только в виде газа.

Позже было обнаружено, что при этой температуре коэффициент поверхностного натяжения и удельная теплота паробразования для данной жидкости обращаются в нуль

В ближайшей окрестности критической точки теплоемкость жидкости стремится к бесконечности, аномально сильно рассеиваются световые волны и поглощаются звуковые.

Фазовые переходы второго порядка

При любом фазовом переходе хотя бы один параметр вещества меняется скачкообразно (простейший пример – плотность). Всегда непрерывен только термодинамический потенциал

$$\Phi = \Phi(T, P)$$

Однако, как выяснилось, его производные при этом могут испытывать разрыв. Фазовые превращения, при которых наблюдается скачок первых производных, называются **переходами первого рода**, а те, у которых первые производные непрерывны, а разрыв обнаруживается у вторых производных, называются **фазовыми переходами второго рода**.

Превращение ферромагнетика в парамагнетик (и обратно), переход металлов и сплавов в сверхпроводники, переход жидкого гелия из обычного в сверхтекучее состояние – примеры фазовых переходов второго рода.

Уравнение Клапейрона-Клаузиуса при фазовых переходах второго рода теряет смысл, т.к. его числитель и знаменатель при этом равны нулю.