# 18 Фазовые равновесия и превращения

## *18.1 Определения*

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

**Например, если в закрытом сосуде находится вода и над ней - смесь воздуха и паров воды, то у этой системы имеется две фазы: одна фаза жидкая - вода, вторая газообразная - смесь воздуха и паров воды.**

**Если в воду добавить несколько кусочков льда, то система станет трехфазной, лед образует третью фазу.**

**Различные кристаллические модификации вещества также представляют собой разные фазы.**

**Например, алмаз и графит являются различными твердыми фазами углерода.**

**При определенных условиях разные фазы одного и того же вещества могут находиться в равновесии друг с другом, соприкасаясь между собой.**

***Равновесие двух фаз может иметь место лишь в определенном интервале температур*, причем каждому значению температуры $T$ соответствует вполне определенное давление $p$, при котором возможно равновесие.**

**Поэтому состояния равновесия двух фаз изображаются на диаграмме ($p$, $T$) линией**

$$p = f(T) \qquad (18.1.1)$$

**Три фазы одного и того же вещества (твердая, жидкая и газообразная, или жидкая и две твердые) могут находиться в равновесии только при *единственных значениях температуры и давления*, которым на диаграмме (*p, T*) соответствует точка, называемая *тройной*. Эта точка лежит на пересечении кривых равновесия фаз, взятых попарно.**

**В термодинамике доказывается, что *равновесие более чем трех фаз одного и того же вещества невозможно*.**

**Переход вещества из одной фазы в другую называется фазовым переходом.**

**Фазовый переход всегда связан с *качественными изменениями свойств вещества*.**

**Например, переход кристалла из одной модификации в другую.**

**Различают фазовые переходы *1- го* и *2 - го* родов.**

***Фазовый переход 1 - го рода сопровождается поглощением или выделением теплоты*, называемой *скрытой теплотой перехода*, или просто теплотой перехода.**

**Например, при плавлении, кристаллизации и т.д.**

**При фазовых переходах *1 - го* рода *температура тела остается постоянной, а энтропия и объем меняются*.**

**Пример, при плавлении телу нужно сообщить некоторое количество теплоты, чтобы вызвать разрушение кристаллической решетки. Подводимая теплота идет не на нагрев тела, а *на разрыв межатомных связей*, поэтому плавление протекает при постоянной температуре.**

**При этом *тело переходит из более упорядоченного кристаллического состояния в менее упорядоченное жидкое состояние*.**

**Поэтому *степень беспорядка увеличивается*, а значит согласно второму началу термодинамики, процесс связан с *возрастанием энтропии системы*.**

**Если переход идет в обратном направлении (кристаллизация), то система теплоту выделяет.**

**При фазовых переходах *2 - го* рода *теплота не поглощается и не выделяется, объем тела остается постоянным*.**

**При таких переходах *не меняется также и энтропия системы, но скачком меняется теплоемкость*.**

**Согласно Ландау, фазовые переходы *2 - го* рода *связаны с изменением симметрии* – выше точки перехода система обладает обычно более высокой симметрией, чем ниже точки перехода.**

**Примером фазового перехода *2 - го* рода является переход ферромагнитных веществ (железа, никеля) при определенных давлении и температуре в *парамагнитное состояние*.**

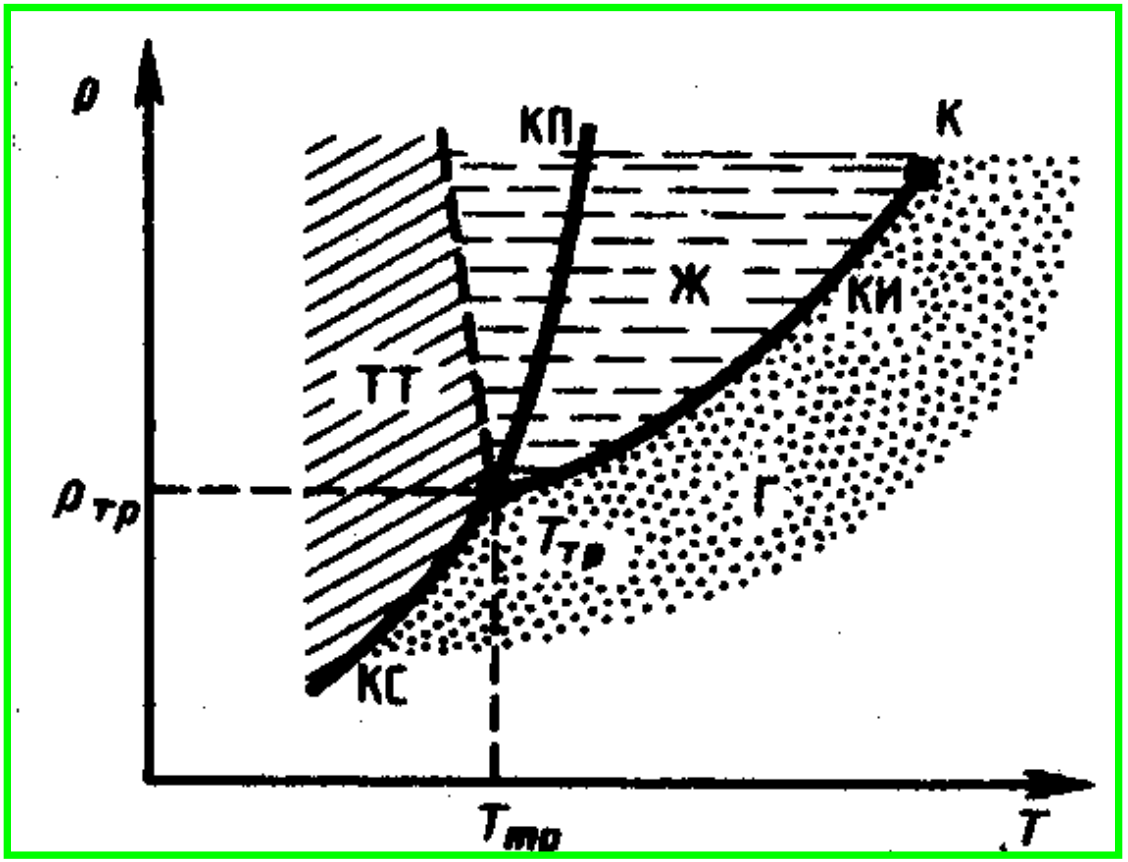
**Другой пример, переход металлов и их сплавов при температуре, близкой к $0^{o}К$ , в *сверхпроводящее состояние*, при котором их сопротивление скачкообразно уменьшается до нуля.**

**Также примером фазового перехода *2 - го* рода является превращение жидкого гелия (гелия I) при $T = 2.9^{o}$ К в другую жидкую модификацию (гелий II), обладающую свойством *сверхтекучести* (Капица).**

# 18.2 Диаграмма состояния. Тройная точка.

**Фазовые превращения определяются изменениями температуры и давления. Для наглядного изображения фазовых превращений используется *диаграмма состояния*, на которой задаются зависимости вида (18.1.1) $p = f(T)$**

***кривые испарения (КИ)***
***кривые плавления (КП)***
***кривые сублимации (КС)***



**Эти кривые разделяют 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 этих кривых соответствует условиям равновесия двух сосуществующих фаз :**

**КП – твердого тела и жидкости,**

**КИ – жидкости и газа,**

**КС – твердого тела и газа**

**Точка на диаграмме ($T_{тр}$, $P_{тр}$), в которой пересекаются три кривые и которая определяет условия одновременного сосуществования трех фаз вещества, называется *тройной точкой*.**

***Каждое вещество имеет только одну тройную точку*.**

***Тройная точка воды*** **отвечает температуре $T_{тр} = 273{,}16^{o}$ К (или температуре $0{,}01^{o}$ С по шкале Цельсия) и давлению $P_{тр} = 610$ Па.**

**Она является основной *реперной* точкой для построения термодинамической шкалы температур.**

# 18.3 Уравнение Клапейрона—Клаузиуса

**Две любые фазы вещества могут находиться в равновесии *лишь при определенном давлении, зависящем от температуры* $p(T)$.**

**Применение второго начала термодинамики позволяет получить наклон кривой, то есть производную $dp/dT$ .**

**Для этого рассмотрим цикл Карно в области фазового перехода 1-го рода между двумя фазами вещества.**

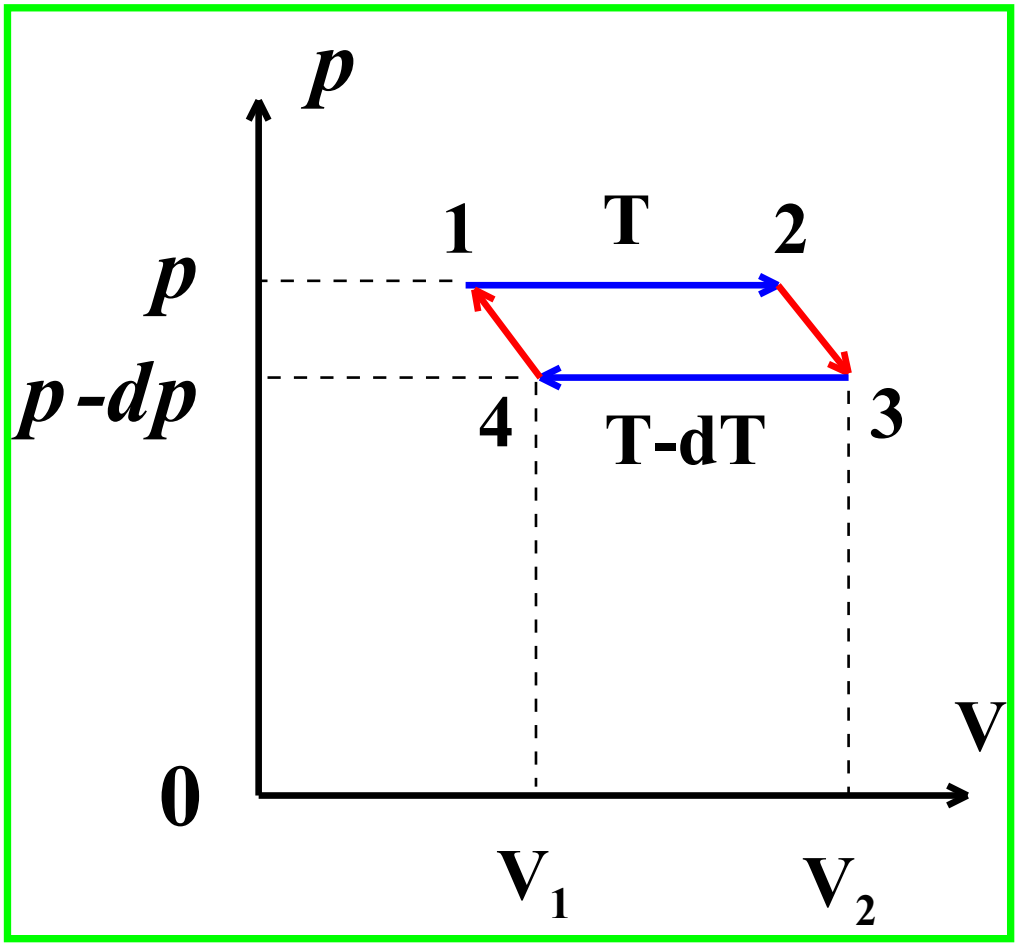
**Все участки фазового перехода отвечают *двухфазным состояниям*, отличающимся друг от друга распределением массы вещества между первой и второй фазами.**

**На *изотерме* 1-2 происходит фазовое превращение некоторой массы вещества m за счет теплоты $Q_1 = mq_{12}$, полученной от нагревателя, $q_{12}$ - *удельная теплота* фазового перехода при T.**

**На *изотерме* 3-4 вещество отдает холодильнику теплоту**

$$Q_2' = m'q_{12}'$$

$q_{12}'$ - ***удельная теплота*** **фазового перехода при T-dT.**



**Масса $m'$ может отличаться от $m$, так как часть вещества претерпевает фазовые превращения при адиабатических процессах.**

**На участке 1-2 энтропия вещества увеличивается на величину**

$$dS_1 = \frac{Q_1}{T}$$

**На участке 3-4 энтропия вещества уменьшается на величину**

$$dS_2 = -\frac{Q_2'}{T - dT}$$

**На адиабатических участках 2-3 и 4-1 энтропия не меняется.**

**Поскольку цикл замкнутый, то на нем энтропия, как функция состояния, меняться не должна, поэтому**

$$dS_1 + dS_2 = \frac{Q_1}{T} - \frac{Q_2'}{T - dT} = 0$$

**Откуда**

$$(Q_1 - Q_2')T = Q_1 dT \qquad (18.3.1)$$

**Внутренняя энергия U на замкнутом цикле тоже не меняется, поэтому из первого начала термодинамики следует, что полное количество теплоты преданное веществу равно работе, совершенной веществом за цикл.**

Эта работа равна площади участка, ограниченного замкнутым циклом. Считая, участки 1-2 и 4-1 бесконечно близкими: $dp \to 0,\ m' \to m,\ q'_{12} \to q_{12}$

площадь (работу) можем приближенно записать как

$$A = (V_2 - V_1)dp$$

Значит

$$Q_1 - Q'_2 = (V_2 - V_1)dp$$

Учитывая (18.3.1), получаем

$$(V_2 - V_1)dp = \frac{Q_1 dT}{T}$$

**Отсюда получаем**

$$\frac{dp}{dT} = \frac{Q_1}{(V_2 - V_1)T}$$

**Наконец, заменим** $Q_1 = mq_{12}$ **, получим**

$$\frac{dp}{dT} = \frac{mq_{12}}{(V_2 - V_1)T}$$

**Введем удельные объемы**

$$V_1' = \frac{V_1}{m} \quad ; \quad V_2' = \frac{V_2}{m}$$

**В результате получаем уравнение Клапейрона-Клаузиуса**

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q_{12}}{(V_2' - V_1')T} \qquad (18.3.2)$$

**Это уравнение позволяет определить наклоны кривых равновесия. Как видим, знак производной dp/dT зависит от того, как меняются удельные объемы при поглощении теплоты.**

**При испарении жидкости или твердого тела объем всегда возрастает, поэтому $dp/dT > 0$ для кривой испарения (для твердого тела кривую испарения называют кривой *сублимации*).**

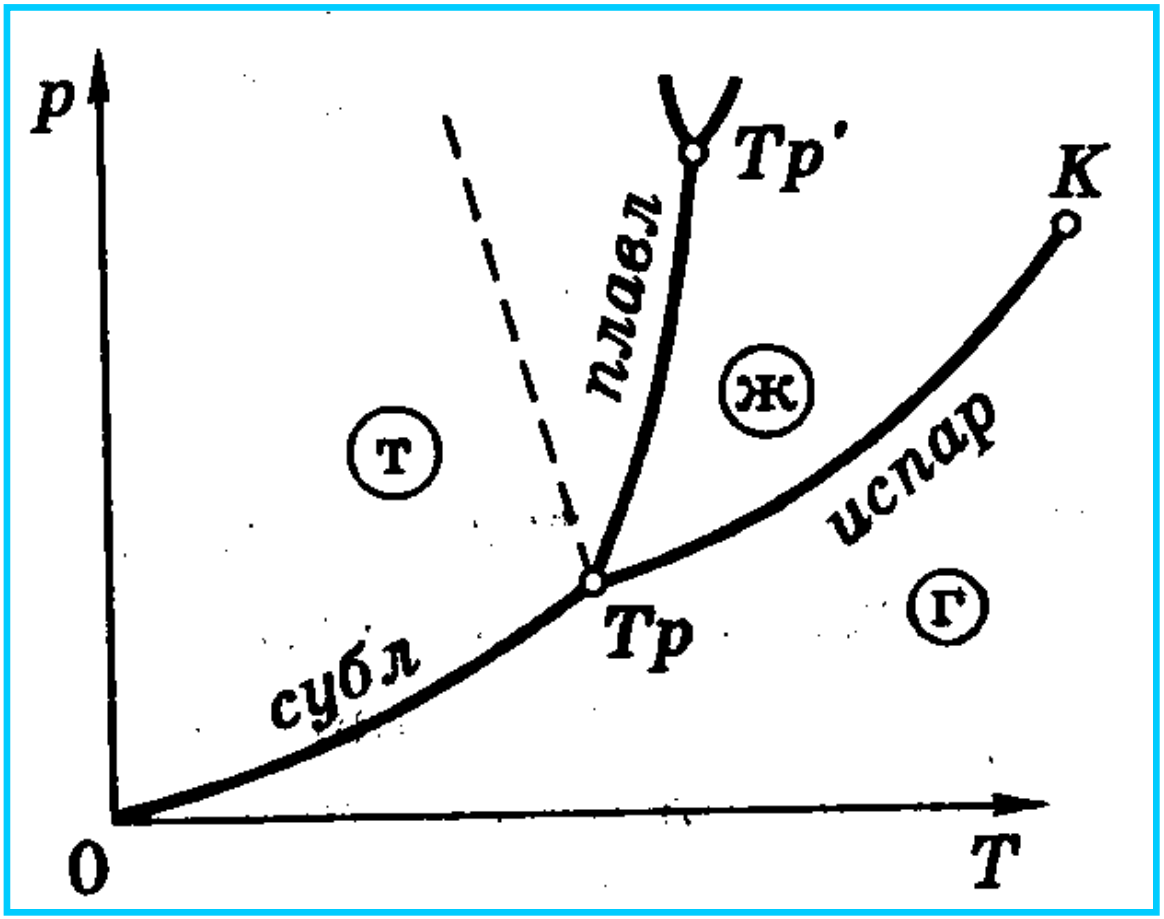
**При плавлении объем обычно возрастает, поэтому $dp/dT > 0$ – то есть увеличение температуры приводит к увеличению равновесного давления.**

**Однако, у некоторых веществ, в частности у воды, объем жидкой фазы меньше объема твердой фазы, для них $dp/dT < 0$, поэтому увеличение давления приводит к понижению температуры плавления. Сжимая лед его можно расплавить не повышая $T$ выше $0^o$ C.**

**Используя эти данные, проведем более детальный анализ диаграммы состояния.**

**Рассмотрим сначала кривую плавления, разделяющую жидкую (ж) и твердую (т) фазы. На самой линии две фазы находятся в равновесии. Для большинства веществ кривая плавления - растущая с увеличением T функция (сплошная кривая).**

**Но для $H_2O$, Ge, чугуна и ряда других веществ давление, отвечающее равновесию двух фаз, уменьшается с ростом T (пунктирная кривая).**



**Кривая плавления может встретить на своем пути другую тройную точку Тр´, которая является началом новой вилки – при этом левая кривая этой вилки будет границей между двумя твердыми (но разными) кристаллическими фазами, а правая кривая вилки – будет кривой плавления новой твердой фазы.**

**Кривая испарения заканчивается в критической точке К. Поэтому возможен переход из области жидких состояний, совершаемый в обход критической точки К, без пересечения кривой испарения.**

**В этом случае переход из жидкого состояния в газообразное (и обратно) совершается *непрерывно, через последовательность однофазных состояний*.**

**Существование точки К связано с тем, что между жидкостью и газом нет качественного различия - обе среды являются *изотропными*.**

**Однако,** ***подобной точки нет на кривых плавления и сублимации, а также на кривой, разделяющей две кристаллические фазы*****.**

**Причина в том, что в этих случаях одна или обе фазы обладают анизотропией и переход от одной фазы к другой может совершаться только** ***скачком*****.**

**Поэтому кривая сублимации идет в точку** $p = 0$ **и** $T = 0$**, а кривая плавления, также как и кривая равновесия двух твердых фаз, уходят на бесконечность.**