

Лекция 22

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

Термины и понятия

Двухфазная система	Парообразование
Трехфазная система	Плавление
Диаграмма состояния	Сверхпроводящее состояние
Испарение	Состояние динамического равновесия
Конденсация	Сублимация (возгонка)
Кривая испарения	Температура фазового перехода
Кривая плавления	Тройная точка
Кривая равновесия (жидкости и ее насыщенного пара)	Удельный объем
Кривая фазового перехода	Фазовые переходы второго ряда
Кристаллизация (затвердевание)	Фазовые переходы первого ряда
Парамагнитное состояние	Ферромагнитное состояние
	Цикл Карно
	Явление сверхтекучести

22.1. ПОНЯТИЕ О ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ПЕРВОГО РОДА

Термодинамической фазой называется физически однородная часть вещества, которая по своим физическим свойствам отличается от других его частей и отделена от них поверхностью раздела.

Пусть в закрытом сосуде имеется вода, над которой находится смесь воздуха с водяными парами. Эта система является двухфазной, она состоит из двух фаз: жидкой (вода) и газообразной (смесь воздуха с водяными парами). Если бы воздуха не было, то система все равно была бы двухфазной: жидкая фаза – вода и газообразная фаза – водяные пары.

Бросим в воду кусочки льда. Система станет трехфазной: твердая фаза – лед, жидкая фаза – вода, газообразная фаза – смесь воздуха с водяными парами.

Добавим к воде ртуть, в системе будут уже две жидкие фазы: ртуть и вода. Газообразная фаза по-прежнему одна, она состоит из смеси воздуха, паров воды и паров ртути. Итак, в системе может быть не-

сколько жидких или твердых фаз. Но система не может содержать более одной газообразной фазы, так как все газы смешиваются между собой.

Соприкасающиеся фазы могут превращаться (переходить) друг в друга. Переход вещества из одного фазового состояния в другое называется фазовым переходом или фазовым превращением. Существуют следующие фазовые переходы:

- 1) жидкость \leftrightarrow пар;
- 2) жидкость \leftrightarrow твердое тело;
- 3) твердое тело \leftrightarrow пар.

Переход жидкости в пар может происходить в виде испарения при малых температурах и парообразования в процессе кипения. Обратный переход пара в жидкость называется конденсацией. Переход жидкости в твердое тело носит название кристаллизации (или затвердевания), обратный переход – это плавление. Переход твердого тела в пар – это сублимация (или возгонка), для обратного перехода специального термина нет, но иногда говорят конденсация. Все только что рассмотренные фазовые переходы являются фазовыми переходами первого рода. **Фазовые превращения первого рода** – это такие превращения, которые сопровождаются поглощением или выделением теплоты. Перечислим их характерные особенности.

- 1) Скачкообразность. Например, нагреваем лед, при достижении температуры, равной 0°C , лед внезапно начинает превращаться в воду, обладающую совершенно другими свойствами, чем лед.
- 2) Переход из одной фазы в другую при заданном давлении происходит при определенной температуре. Так при атмосферном давлении лед начинает плавиться при 0°C , и эта температура остается неизменной вплоть до момента, когда весь лед превратится в воду. До этого момента лед и вода существуют одновременно, соприкасаясь друг с другом. Конечно, при изменении давления меняется и температура фазового перехода.
- 3) Переход вещества из одной фазы в другую всегда связан с поглощением или выделением некоторого количества тепла, называемого скрытой теплотой или теплотой фазового перехода. Например, подводя тепло к жидкости, доводим ее до температуры кипения. Дальше тепло продолжаем подводить, но температура жидкости не повышается. Подводимое тепло идет на то, чтобы жидкость превратить в пар. В этом переходе скрытой теплотой является теплота парообразования, в данном случае она поглощается.

Удельной теплотой фазового превращения называется величина, равная отношению количества теплоты, которое нужно сообщить

единице массы вещества, чтобы при постоянном давлении перевести его из одного фазового состояния в другое.

- 4) При фазовых переходах происходит изменение удельного объема фаз. Удельный объем – это объем, приходящий на единицу массы вещества:

$$V_{уд} = \frac{V}{m}.$$

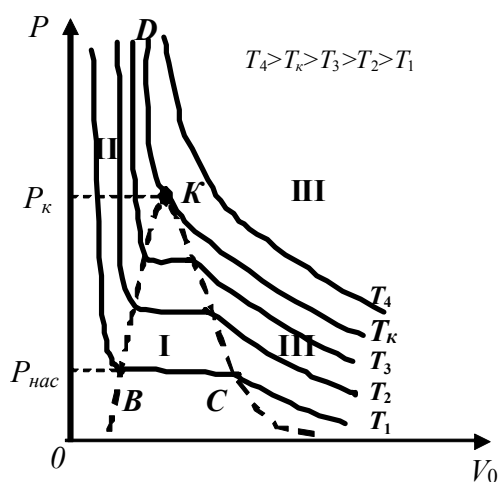
Вычислим изменение энтропии фазового превращения первого рода. Пусть вещество массой m переводится из одного фазового состояния в другое при постоянной температуре и постоянном давлении. Удельная теплота фазового превращения равна q . Изменение энтропии тогда можно найти: $\Delta S = \int \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T} \int \delta Q = \frac{Q}{T} = \frac{qm}{T}$.

22.2. РАВНОВЕСИЕ ФАЗ. КРИВАЯ РАВНОВЕСИЯ. ТРОЙНАЯ ТОЧКА

Важнейшим вопросом в учении о фазовых переходах является выяснение условий, при которых система, состоящая из двух или нескольких фаз, находится в равновесии. Для равновесия необходимо:

- 1) чтобы все фазы системы имели одну и ту же температуру $T_1 = T_2 = T$,
- 2) чтобы давление по разные стороны границы раздела соприкасающихся фаз было одинаково $P_1 = P_2 = P$,
- 3) чтобы массы всех фаз системы оставались неизменными, т.е. чтобы масса одной из фаз не росла за счет другой $m_1 = const$, $m_2 = const$; $m_1 + m_2 = m = const$.

Рассмотрим процесс сжатия реального газа (пара). На рисунке



процесс сжатия в координатах $P-V$, например, при температуре T_1 , представлен изотермой реального газа. При сжатии до точки C давление газа повышается и газ представляет собой газообразную однородную фазу. Точка C – состояние насыщенного пара. Насыщенным паром называется пар, находящийся в динамическом равновесии со своей жидкостью. При дальнейшем сжатии газа часть его превращается в жидкость. Участок изотермы BC – это участок, характе-

ризирующий состояние двухфазной системы – жидкость-пар. В сосуде одновременно существуют две фазы, находящиеся в равновесии и разделенные границей, являющейся поверхностью жидкости. Состояние динамического равновесия наступает, если число молекул, вылетающих из жидкости в результате теплового движения, равно числу молекул, возвращающихся обратно в жидкость. В точке B весь сосуд полностью заполнен жидкостью (жидкой фазой). При дальнейшем уменьшении объема производится сжатие жидкости.

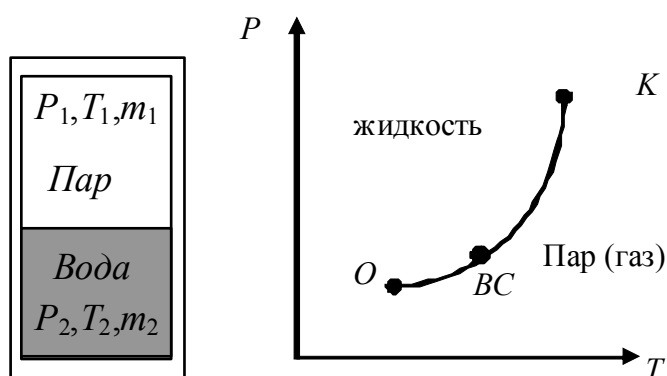
При повышении температуры участок изотермы, соответствующий двухфазному состоянию системы, участок BC , уменьшается. При критической температуре T_k этот участок изотермы превращается в точку. В этой точке исчезает разница между жидкостью и газом. Жидкость и газ имеют одинаковые физические свойства. При температуре выше критической T_k газ не может быть превращен в жидкость ни при каком давлении. Состояние системы в точке K называется критическим. При давлении больше P_k изотерма T_k разделяет жидкое и газообразное состояние реального газа. При пересечении этой изотермы (кривая KD) происходит непрерывный переход из газообразного состояния в жидкое. Кривая BK – это кривая, отделяющая жидкую фазу от двухфазного состояния. А кривая KC – это кривая, отделяющая газообразную фазу от двухфазного состояния. Значит область II на рисунке – это область жидкой фазы. Область I – это область состояния системы в двух фазах (жидкость – пар), находящихся в состоянии равновесия. Область III – это состояние существования одной фазы – газообразной. Причем, если температура газа при этом ниже критической T_k – это пар – газообразное состояние, имеющее большую плотность. При высоких температурах (больше T_k) плотность газа заметно меньше и пар имеет свойства газа.

При фиксированной температуре ($T = const$) давление в термодинамической системе может принимать любое значение в пределах от нуля до бесконечности. Однако существует единственное значение давления $P = P_{нас}$, при котором система является двухфазной. Это давление равно давлению насыщенных паров $P_{нас}$ жидкости и соответствует линии конденсации BC на изотерме реального газа. При изменении температуры системы положение линии конденсации и соответственно равновесное давление двухфазной системы изменяется. Закон изменения давления с температурой в равновесной двухфазной системе устанавливает уравнение Клапейрона-Клаузиуса.

Построим график изменения равновесного давления двухфазной системы с температурой – график кривой фазового равновесия или кривая кипения и конденсации в координатах $P-T$.

Рассмотрим в качестве примера фазовый переход: жидкость \leftrightarrow пар. Имеем закрытый сосуд, в котором при некоторой температуре T находится двухфазная система: жидкость (одна фаза) и ее насыщенный пар (другая фаза). Насыщенным паром называется пар, находящийся в динамическом равновесии со своей жидкостью. Состояние динамического равновесия наступает, если число молекул, вылетающих из жидкости в результате теплового движения, равно числу молекул, возвращающихся обратно в жидкость. Давление насыщенного пара зависит только от температуры.

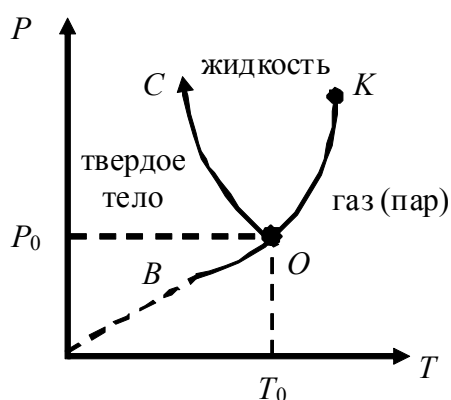
На рисунке кривая OK – это кривая равновесия жидкости и ее насыщенного пара или кривая испарения (кривая конденсации).



Любая точка этой кривой дает значения давления и температуры, при которых жидкость и пар находятся в динамическом равновесии друг с другом.

Точка K соответствует критической температуре T_k , при T_k пар становится неотличимым от жидкости (плотность пара равна плотности жидкости), поэтому кривая равновесия заканчивается в точке K .

В точке O жидкость охлаждается настолько, что начинается ее затвердевание. Точки лежащие левее кривой OK , изображают жидкое состояние вещества, а точки, лежащие правее кривой OK , – газообразное состояние вещества.



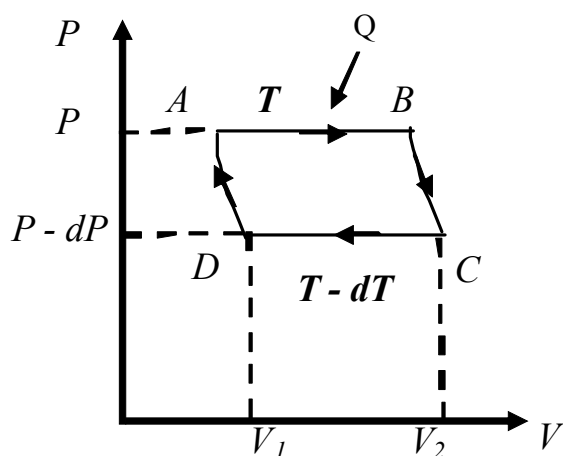
Точки же самой кривой OK отвечают состояниям, в которых существуют одновременно обе фазы вещества, находящиеся в состоянии динамического равновесия. При дальнейшем отнятии теплоты, затвердевание жидкости, начавшееся в точке O , будет продолжаться до тех пор, пока вся масса жидкости не перейдет в твердое состояние, причем

давление P_0 и температура T_0 будут оставаться неизменными все это время.

Когда вся жидкость перейдет в твердое состояние, то над твердым телом будет по-прежнему насыщенный пар. Если дальше отнимать тепло у этой системы, давление насыщенного пара будет падать. Кривая OB – это кривая равновесия фазового перехода: твердое тело \leftrightarrow пар (газ). Кривая равновесия OB твердого тела с газом (паром) уходит в начало координат, так как при абсолютном нуле ($T = 0^0 K$) температуры, согласно представлениям классической физики, вещество при любом давлении находится в твердом состоянии. Исключение составляет только гелий, остающийся после своего сжижения жидким при всех температурах вплоть до абсолютного нуля. Необъяснимое с точки зрения классических представлений поведение гелия связано с квантовыми явлениями.

В точке O сомкнулись уже две кривые равновесия для двух фазовых переходов: кривая равновесия OK для фазового перехода жидкость \leftrightarrow пар (газ) и кривая OB для фазового перехода: твердое тело \leftrightarrow пар (газ). Кривая равновесия для последнего фазового перехода: жидкость \leftrightarrow твердое тело, тоже пройдет через точку O . Это кривая плавления OC , она может продолжаться неограниченно. В точке O сомкнулись уже три кривые равновесия для трех фазовых переходов. Точка O – тройная точка, в ней все три фазы: жидкая, твердая и газообразная находятся в равновесии. P_0 и T_0 различны для различных веществ, например, для воды $P_0 = 4,62$ мм рт.ст. и $t = +0,01^0 C$. Плоскость T – P с указанными тремя кривыми равновесия называется диаграммой состояния. Диаграмма состояния позволяет судить о фазовых превращениях при том или ином процессе.

22.3. УРАВНЕНИЕ КЛАПЕЙРОНА-КЛАУЗИУСА



Пусть под поршнем в цилиндре находится двухфазная система, а именно жидкость и над ней ее насыщенный пар. Проведем с этой системой цикл Карно. Цикл Карно состоит из двух изотерм и двух адиабат. Пусть исходное состояние системы на графике PV изображается точкой A . Изотермически расширяясь,

система переходит из состояния A в состояние B . При изотермическом расширении двухфазной системы (жидкость – пар) происходит испарение жидкости. Поэтому AB – прямая линия, так как давление насыщенного пара P зависит только от температуры, а температура при переходе от A к B не меняется. Затем проведем бесконечно малое расширение по адиабате BC , при котором температура системы понизится на бесконечно малую величину dT , а давление на бесконечно малую величину dP . Далее следует изотермическое сжатие CD при температуре $(T - dT)$ и постоянном давлении $(P - dP)$, потом бесконечно малое сжатие по адиабате DA .

Площадь петли цикла выражает бесконечно малую работу dA , совершенную во время цикла. Так как цикл бесконечно узкий, то петлю цикла можно считать прямоугольником и

$$dA = (V_2 - V_1)dP. \quad (22.1)$$

С другой стороны КПД цикла

$$\eta = \frac{dA}{Q},$$

где Q – количество теплоты, подводимое к системе на участке AB . Для цикла Карно

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1},$$

в данном случае $T_1 = T$, а $T_2 = T - dT$, т.е.

$$\eta = \frac{T - (T - dT)}{T} = \frac{dT}{T}.$$

Тогда

$$dA = \eta Q = \frac{dT}{T} Q. \quad (22.2).$$

Приравнивая (22.1) и (22.2), получим:

$$(V_2 - V_1)dP = Q \frac{dT}{T}$$

или

$$\frac{dP}{dT} = \frac{Q}{T(V_2 - V_1)}. \quad (22.3)$$

Уравнение (22.3) – это уравнение Клайперона–Клаузиуса, оно определяет наклон кривой фазового равновесия. В формуле (22.3) Q – количество тепла, которое подведено на участке AB . Это тепло пошло на испарение жидкости. Значит $Q = mq$, где m – масса испарившейся части жидкости на участке $A \rightarrow B$, а q – удельная теплота испарения (удельная

теплота фазового перехода). Уравнение можно записать в общем виде:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{Q}{T(V_2 - V_1)} = \frac{mq}{T(V_2 - V_1)} = \frac{q}{T(V_{2\text{yd}} - V_{1\text{yd}})}.$$

Уравнение Клапейрона – Клаузиуса $\frac{dP}{dT} = \frac{q}{T(V_{2\text{yd}} - V_{1\text{yd}})}$, как ясно

из вывода, справедливо не только для испарения, но и для других фазовых превращений, сопровождающихся поглощением или выделением тепла, например для плавления, сублимации (возгонки) и т.п.

Итак, уравнение Клапейрона–Клаузиуса связывает между собой давление P и температуру T находящихся в состоянии равновесия двух фаз вещества – жидкости и пара, твердой фазы и жидкости, твердой фазы и пара и т.д. Это уравнение справедливо для фазовых переходов первого рода, которые сопровождаются поглощением или выделением теплоты. Величина q – это удельная теплота фазового перехода (испарение, плавление, сублимация, и т.д.), $V_{1\text{yd}}$ и $V_{2\text{yd}}$ – удельные объемы вещества в первой и во второй фазах.

На координатной плоскости T – P уравнение Клапейрона–Клаузиуса задает линию, называемую **кривой фазового равновесия** (кривая испарения, кривая плавления, кривая сублимации и т.д.). Координатная плоскость T – P с нанесенными на нее кривыми фазового равновесия называется *диаграммой состояния*. Кривые фазового равновесия делят координатную плоскость на области, которым соответствуют различные фазовые состояния вещества, например, твердое, жидкое и газообразное.

22.4. ПОНЯТИЕ О ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ ВТОРОГО РОДА

Фазовые переходы второго рода – это фазовые превращения, происходящие без поглощения или выделения скрытой теплоты перехода и без изменения удельного объема.

К фазовым переходам второго рода относятся:

- 1) явление сверхтекучести, а именно переход гелия I в гелий II;
- 2) переход металлов в сверхпроводящее состояние;
- 3) переход вещества при определенной температуре из ферромагнитного состояния в парамагнитное.

Фазовые превращения (переходы) второго рода происходят сразу во всем объеме, поэтому нельзя говорить о равновесии двух разных фаз. Фазовые переходы второго рода всегда связаны с появлением у тела (системы) какого-либо нового качественного свойства. Например, когда жидкий гелий I переходит в жидкий гелий II, то жидкость остается жид-

костью, но она приобретает принципиально новые свойства. Гелий II течет как жидкость, вообще не имеющая вязкости, это явление получило название сверхтекучести. Фазовые переходы второго рода – очень сложные и интересные явления. Для понимания таких явлений недостаточно представлений классической физики. Понять их можно только на основе квантовых представлений.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Что Вы понимаете под фазой?
2. Какие Вы знаете фазовые переходы первого рода?
3. Какие Вы знаете характерные особенности фазовых переходов первого рода?
4. Перечислите условия, необходимые для равновесия фаз двухфазной системы.
5. Какая точка называется тройной точкой?
6. Напишите уравнение Клапейрона–Клаузиуса.
7. Какие фазовые переходы называются фазовыми переходами второго рода?
8. Приведите примеры фазовых переходов второго рода.