

4.6. Фазовые переходы. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса.

4.6.1. Уравнение Клапейрона – Клаузиуса.

Рассмотрим уравнение, выражающее равновесие 2-х фаз:

$$\mu_1(p, T) = \mu_2(p, T), \quad (4.6.1)$$

т.е. имеем равенство удельных термодинамических потенциалов для этих фаз. Для определенности рассмотрим процессы испарения и конденсации. Выражение (4.6.1) в принципе может быть разрешено как функция $p = p(T)$, как это было рассмотрено в предыдущем параграфе. Найдем наклон кривой испарения, т.е. найдем производную $\frac{dp}{dT}$. При смещении вдоль кривой испарения имеем:

$$d\mu_1 = d\mu_2. \quad (4.6.2)$$

Приращение удельного термодинамического потенциала может быть записано согласно соотношению (3.6.26):

$$d\mu = -sdT + vdp, \quad (4.6.3)$$

где $s = \frac{S}{m}$ - удельная энтропия, а $v = \frac{V}{m}$ - удельный объем. Тогда получаем из (4.6.2):

$$\begin{aligned} v_1 dp - s_1 dT &= v_2 dp - s_2 dT \\ \frac{dp}{dT} &= \frac{s_1 - s_2}{v_1 - v_2} \end{aligned} \quad (4.6.4)$$

Здесь s_1, v_1 - удельные энтропия и удельный объем пара, s_2, v_2 - то же для жидкости.

Фазовые превращения, вообще говоря, сопровождаются скачкообразными изменениями энтропии, т.е. при таких превращениях поглощается или выделяется тепло. Так при переходе единицы массы из газовой фазы (состояние 1) в жидкую фазу (состояние 2) выделяется тепло, называемое иногда *скрытым теплом*:

$$q = T(s_1 - s_2) \quad (4.6.5)$$

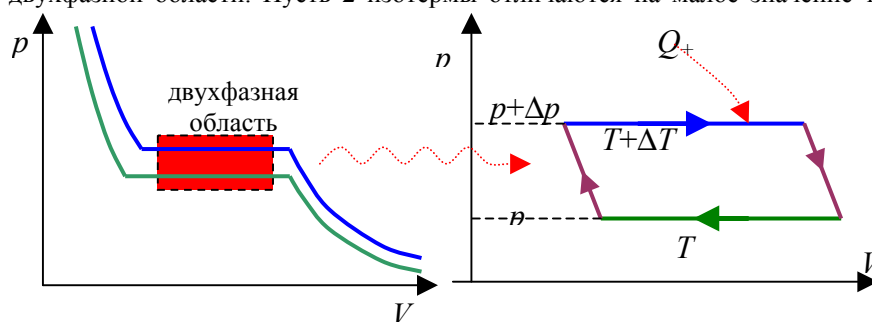
(или при переходе из жидкого состояния в газовое тепло поглощается). Переход предполагается при постоянном давлении и постоянной температуре. В уравнении (4.6.5) q - *удельная теплота испарения* (парообразования). В общем случае q - *теплота фазового превращения*.

Итак, подставляя разность удельной энтропии из (4.6.5) в (4.6.4), получаем *уравнение Клапейрона - Клаузиуса*:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q}{T(v_1 - v_2)} \quad (4.6.6)$$

Уравнение Клапейрона – Клаузиуса, определяющее наклон кривой $p(T)$ равновесия двух фаз, справедливо для всех фазовых превращений, сопровождающихся выделением или поглощением тепла.

Уравнение Клапейрона - Клаузиуса может быть получено через цикл Карно, рассматривая его в двухфазной области. Пусть 2 изотермы отличаются на малое значение температуры ΔT , они соединены между собой 2-мя



адиабатами. Проведем цикл Карно с этими близкими изотермами. На верхнем участке цикла (изотерма с $T+\Delta T$) тепло принимается, и оно равно

$$Q_+ = qm \quad (4.6.7)$$

Работа, совершенная веществом, определяется

по площади под замкнутой кривой. Пренебрегая вкладом в работу на адиабатических участках, работа приближенно может быть вычислена только по участкам изотермического расширения и сжатия:

$$A = A_1 + A_2 = (V_2 - V_1)(p + \Delta p) + (V_1 - V_2)p = (V_2 - V_1)\Delta p \quad (4.6.8)$$

Коэффициент полезного действия цикла Карно равен:

$$\eta = \frac{A}{Q_+} = \frac{\Delta T}{T} = \frac{\Delta p(V_2 - V_1)}{qm} = \frac{\Delta p(v_2 - v_1)}{q} \quad (4.6.9)$$

Откуда опять получаем уравнение Клапейрона – Клаузиуса (4.6.6).

Физическое содержание уравнения Клапейрона – Клаузиуса состоит в том, что оно определяет изменение температуры фазового перехода в зависимости от давления. При положительном знаке скрытой теплоты q (подогреваем), знак производной $\frac{dp}{dT}$ определяется изменением удельных объемов $(v_2 - v_1)$.

Так при испарении $(v_2 - v_1) > 0$, и отсюда давление повышается с ростом температуры или, что то же самое, температура испарения растет с повышением давления. Пример: в горах, где давление меньше, температура кипения воды также ниже 100°C .

Подобная картина наблюдается и при плавлении, когда плотность жидкой фазы 1 меньше плотности твердой фазы 2 и тогда объем жидкого состояния больше $(v_2 - v_1) > 0$. При этом с увеличением давления температура плавления также растет. Такое происходит для большинства веществ. Однако, существует ряд веществ, у которых удельный объем в жидком состоянии меньше (плотность больше), чем в твердом состоянии. Наиболее распространенный пример – вода и лед. Лед занимает больший объем, и для перехода лед \rightarrow вода получаем $(v_2 - v_1) < 0$. Это означает, что при повышении давления температура плавления льда уменьшается.

4.6.2. Фазовые переходы 1-го и 2-го рода.

Изменения агрегатных состояний вещества, такие как кипение, плавление, возгонка и обратные им процессы, а также многие превращения одной кристаллической модификации в другую, являются *фазовыми переходами первого* (1-го) *рода*. Они сопровождаются теплотой фазового перехода, при этом удельные термодинамические потенциалы фаз остаются постоянными. Первые производные от удельного термодинамического потенциала $\mu(p, T)$, связанные с удельным объемом и удельной энтропией соотношениями

$$v = \left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T \quad \text{и} \quad s = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p, \quad (4.6.10)$$

меняются при таком переходе скачком. Уравнение Клапейрона – Клаузиуса (4.6.6) описывает эти переходы. С микроскопической точки зрения при структурных фазовых переходах 1-го рода атомы вещества перемещаются на большие расстояния порядка размеров постоянной решетки. При этом изменение симметрии решетки происходит скачком.

Однако в природе существуют и другие фазовые переходы, при которых остается непрерывным не только удельный термодинамический потенциал $\mu(p, T)$, но и его первые производные (4.6.10). Откуда следует, что удельный объем и удельная энтропия при таком фазовом превращении не изменяются. Эти переходы не требуют скрытой теплоты фазового перехода. Зато другие физические параметры, такие как теплоемкость, упругие постоянные, коэффициент теплового расширения и другие, являющиеся вторыми производными от термодинамических функций, меняются вблизи точки перехода скачком. Чтобы такой переход произошел, достаточно малых флуктуаций плотности вещества, которые всегда имеют место. Такие фазовые переходы называют *фазовыми переходами второго рода*.

С микроскопической точки зрения в фазовых переходах второго рода перемещение атомов происходит незначительное, не требующее больших затрат энергии. Однако обычно такие перемещения меняют симметрию кристалла и в этом и состоит суть этих переходов.

Примеры. Переходы из парамагнитного состояния вещества в ферромагнитное. Появление сверхпроводимости и сверхтекучести.

Свойства вещества в точке фазового перехода второго рода нельзя описать средними значениями физических величин, как это обычно делается в статистическом рассмотрении. В точке перехода крайне велики флуктуации этих физических величин. Физика фазовых переходов второго рода было прояснена в работах Л.Д. Ландау (советский физик-теоретик, 1908-1968, Нобелевская премия 1962) и позже К.Г. Вильсона (американский физик-теоретик, 1936, Нобелевская премия 1982). Вильсон понял, что флуктуации вблизи точки фазового перехода не полностью беспорядочны. Он установил, что они взаимодействуют друг с другом, если только имеют близкие размеры, в то время как флуктуации сильно различающихся масштабов не влияют друг на друга. Это устанавливает “иерархию” взаимодействия флуктуаций: самые крупные флуктуации взаимодействуют с самыми маленькими не непосредственно, а через последовательность флуктуаций всех промежуточных размеров. При этом предполагается, что характер взаимодействия на больших масштабах подобен характеру взаимодействия на малых масштабах.

Последнее приводит к универсальной зависимости, например, теплоемкости от температуры вблизи точки фазового перехода второго рода. Теплоемкость определяется множителем $C_p \sim |T - T_C|^{-\alpha}$, где

степень α одинакова для всех кристаллов. В точке перехода теплоемкость имеет острый максимум. Похожими свойствами обладают вещества в критическом состоянии, поэтому все явления такого рода принято называть *критическими*.

(см Ипатова, Мастеров, Уханов. Курс физики, 1-й том, стр.347-351)