

4.6. Фазовые переходы. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса.

4.6.1. Уравнение Клапейрона – Клаузиуса.

Условие равновесия двух фаз определяется равенством удельных термодинамических потенциалов для этих фаз. Рассмотрим уравнение, выражающее равновесие 2-х фаз:

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

Для определенности рассмотрим процессы испарения и конденсации. Выражение (4.6.1) в принципе может быть разрешено относительно давления p , при этом получаем давление как функцию температуры $p = p(T)$, как это было рассмотрено в предыдущем параграфе. Найдем *наклон кривой испарения*, т.е. найдем производную $\frac{dp}{dT}$. При смещении вдоль кривой испарения имеем равенство приращения удельных термодинамических потенциалов, так как должно выполняться уравнение (4.6.1):

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

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

$$\begin{aligned} dG &= -SdT + Vdp \\ dG &= \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT \\ d\mu &= -sdT + vdp, \end{aligned} \quad (4.6.3)$$

где $s = S/m$ – *удельная энтропия*, а $v = V/m$ – *удельный объем*. Тогда получаем из (4.6.2):

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

Здесь для определенности ввели обозначения: s_2, v_2 – удельные энтропия и удельный объем пара, соответственно, а s_1, v_1 – то же для жидкости.

Фазовые превращения, вообще говоря, сопровождаются изменениями энтропии, т.е. при таких превращениях поглощается или выделяется тепло. При равновесном процессе имеем, как и ранее

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T}.$$

Так при переходе единицы массы из газовой фазы (состояние 2) в жидкую фазу (состояние 1) выделяется тепло, называемое иногда *скрытым теплом*:

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

Соответственно, при переходе из жидкого состояния в газовое это же тепло поглощается. Фазовый переход происходит при постоянном давлении и постоянной температуре. В рамках рассматриваемого случая 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*:

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

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 также получено через цикл Карно, если его рассмотреть в двухфазной области, изображенной на рисунке 6.1 в координатах (p, V) . Пусть 2 изотермы отличаются на малое значение температуры ΔT , они соединены между собой 2-мя адиабатами. Проведем цикл Карно с этими близкими изотермами. На рис. 6.1 стрелками показано направление рассматриваемых процессов. На верхнем участке цикла (изотерма с $T+\Delta T$ на рис. 6.1), где часть жидкости массы m переходит в пар, тепло принимается, и оно равно

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

Работа, совершенная веществом, определяется по площади под замкнутой кривой. Пренебрегая разностным вкладом в работу на адиабатических участках (или, что, то же, вычисляя площадь параллелограмма на рис. 6.1), работа приближенно может быть вычислена только по участкам изотермического расширения и сжатия:

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

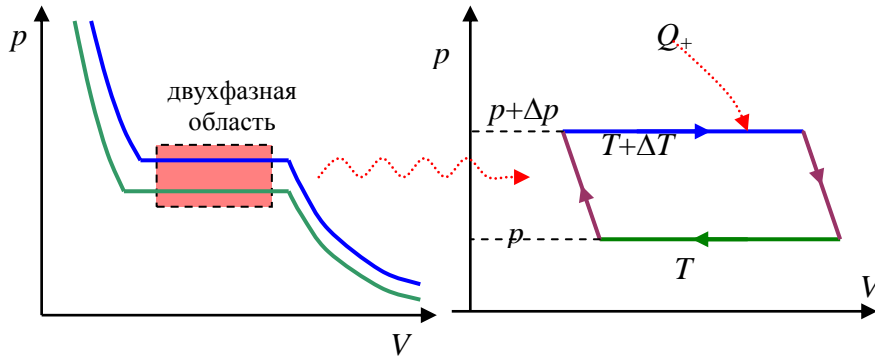


Рис. 6.1.

Коэффициент полезного действия цикла Карно равен:

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

Отсюда 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 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. Уменьшая давление, понижаем температуру кипения. Так, например, в горах, где давление меньше, чем у подножья, температура кипения воды ниже 100°C .

Подобная картина наблюдается и при плавлении, когда плотность жидкой фазы 2 меньше плотности твердой фазы 1, и тогда объем жидкого состояния больше объема твердой фазы $(v_2 - v_1) > 0$. 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. Этим, например, объясняется скольжение железных полозьев (коньков) по льду: под давлением между полозьями и льдом появляется тонкая прослойка растаявшей воды, которая и обеспечивает скольжение.

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. Скачкообразное изменение удельной энтропии означает, что фазовое превращение сопровождается выделением или поглощением тепла – теплотой фазового превращения q (4.6.5): $q = T(s_2 - s_1)$.

С микроскопической точки зрения при структурных фазовых переходах 1-го рода атомы вещества перемещаются на относительно 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 $\mathbf{v} = V/m$ и удельная энтропия $s = S/m$ при таком фазовом превращении не изменяются. Эти переходы не требуют скрытой теплоты фазового перехода. Зато другие физические параметры, такие как удельная теплоемкость, упругие постоянные, коэффициент теплового расширения и другие, являющиеся вторыми производными от термодинамических функций, меняются вблизи точки перехода скачком.

$$\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2}\right)_p = -\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial q}{T \partial T}\right)_p = -\frac{c_p}{T} \quad (4.6.11)$$

Здесь мы воспользовались выражением для удельной энтропии $ds = dq/T$ и определением удельной теплоемкости $c_p = dq/dT$. Далее получаем:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial T \partial p}\right) &= \frac{\partial^2 \mu}{\partial p \partial T} = \left(\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial T}\right)_p \\ \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial p^2}\right)_T &= \left(\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial p}\right)_T \end{aligned} \quad (4.6.12)$$

Коэффициенты теплового расширения и изотермического коэффициента сжатия вещества определяются соответственно через соотношения (4.6.12):

$$\alpha = \frac{1}{\mathbf{v}} \left(\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial T}\right)_p \quad \text{и} \quad \gamma = -\frac{1}{\mathbf{v}} \left(\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial p}\right)_T \quad (4.6.13)$$

Чтобы такой фазовый 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 состоит суть этих переходов.

В качестве примеров фазовых переходах второго рода можно привести следующие: переходы из парамагнитного состояния вещества в ферромагнитное, появление сверхпроводимости в металлах и явление сверхтекучести в жидком гелии.

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 и позже К.Г. Вильсона. 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.

Такой характер взаимодействия флуктуаций приводит к универсальной зависимости, например, теплоемкости от температуры вблизи точки фазового перехода второго рода. Теплоемкость определяется множителем

$$C_p \sim |T - T_c|^{-\alpha}, \quad (4.6.14)$$

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*.

Несколько слов о гелии. Жидкий гелий – *бозе-жидкость*, то есть жидкость, частицы которой являются *бозонами*. Выше температуры 2,17 К гелий-4 ведёт себя как обычная *криожидкость*, то есть кипит, выделяя пузырьки газа. При достижении температуры 2,17 К (при давлении паров 0,005 МПа — так называемая *λ -точка*) жидкий ^4He претерпевает фазовый переход второго рода, сопровождающийся резким изменением

ряда свойств: теплоёмкости, вязкости, плотности и других. В жидком гелии при температуре ниже температуры перехода одновременно сосуществуют две фазы, He I и He II, с сильно различающимися свойствами. Состояние жидкости в фазе гелия-II в некоторой степени аналогично состоянию *бозе-конденсата* (однако, в отличие от конденсата атомов разреженного газа, взаимодействие между атомами гелия в жидкости достаточно сильно, поэтому теория бозе-конденсата неприменима впрямую к гелию-II).

Фазовый переход в гелии хорошо заметен, он проявляется в том, что кипение прекращается, жидкость становится совершенно прозрачной. Испарение гелия продолжается, но оно идёт исключительно с поверхности. Различие в поведении объясняется необычайно высокой теплопроводностью сверхтекучей фазы (во много миллионов раз выше, чем у He I). При этом вязкость нормальной фазы остаётся практически неизменной, что следует из измерений вязкости методом колеблющегося диска. С увеличением давления температура перехода смещается в область более низких температур. Линия разграничения этих фаз называется λ -линией.

Жидкий гелий-3 — это *ферми-жидкость*, то есть жидкость, частицы которой являются *фермионами*. В таких системах сверхтекучесть может осуществляться при определённых условиях, когда между фермионами имеются силы притяжения, которые приводят к образованию связанных состояний пар фермионов — так называемых *куперовских пар*. Силы притяжения между квазичастицами в ^3He очень малы, лишь при температурах порядка нескольких милликельвинов в ^3He создаются условия для образования куперовских пар квазичастиц и возникновения сверхтекучести. Переход нормальной ферми-жидкости в фазу А представляет собой фазовый переход II рода (теплота фазового перехода равна нулю). В фазе А образовавшиеся куперовские пары обладают спином 1 и отличным от нуля моментом импульса. В ней могут возникать области с общими для всех пар направлениями спинов и моментов импульса. Поэтому фаза А является анизотропной жидкостью.

Примечание 1. *Лев Давидович Ландау, советский физик-теоретик, 1908-1968*, Нобелевская премия 1962 за исследования по теории конденсированных сред и особенно жидкого гелия;
Кеннес Геддес Вильсон, американский физик-теоретик, 1936 - 2013, Нобелевская премия 1982 за теорию критических явлений в связи с фазовыми переходами
