

## Лекция 17.

*Агрегатные состояния вещества. Условия равновесия фаз. Явления на границе раздела газа, жидкости и твердого тела. Капиллярные явления. Фазовые переходы первого и второго рода. Диаграммы состояния. Критические явления при фазовых переходах.*

**Агрегатные состояния.**

Если части термодинамической системы образованы различными веществами, то на границах раздела этих частей кроме теплопередачи и обмена веществом могут быть явления, связанные с протеканием тех или иных химических реакций. Если части системы образованы одним и тем же веществом, находящимся в разных состояниях, то переход этого вещества через границы раздела не будет сопровождаться протеканием химических реакций, но при этом состояние вещества может изменяться.

Одно и то же вещество может находиться в состояниях, отличающихся друг от друга по своим физическим, в первую очередь механическим свойствам. Такие состояния одного и того же вещества называются *агрегатными состояниями*. Выделяют три основных агрегатных состояния: твердое, жидкое и газообразное. Примерами агрегатных состояний окиси водорода являются: лед, вода и водяной пар.

Четвертым основным агрегатным состоянием вещества считается *плазма*. Так называют сильно ионизированный газ с высокой относительной концентрацией заряженных частиц, который в целом электрически нейтрален. Плазма является самым распространенным состоянием вещества во Вселенной, так как из неё состоит большинство звезд. Примером низкотемпературной плазмы, наблюдаемой в земных условиях, является пламя, представляющее собой сильно разогретый, частично ионизированный газ, возникающий в процессе горения.

Кроме плазмы во Вселенной встречаются такие специфические состояния вещества как нейтронная жидкость (из неё состоят нейтронные звезды) и вырожденная плазма (состоящая из полностью ионизированных ядер и электронов). Эти состояния встречаются при сверхвысоких давлениях и температурах.

Твердое, жидкое и газообразное состояния веществ различаются, прежде всего, подвижностью атомов и молекул, из которых состоят эти вещества. В газах и жидкостях частицы совершают хаотическое поступательное движение, а в твердых веществах - колебательное движение около положений равновесия. Различие между газами и жидкостями заключается в том, что в жидкостях расстояние между молекулами сравнимо с их размерами, и поэтому потенциальная энергия взаимодействия молекул сравнима по величине с энергией их теплового движения. Это приводит к тому, что тепловое движение молекул жидкости затруднено по сравнению с молекулами газа. Но потенциальной энергии взаимодействия молекул жидкости недостаточно для сохранения устойчивой межмолекулярной структуры. Поэтому в жидкостях наблюдается только некоторое упорядочение положения близлежащих частиц, так называемый *ближний порядок*, в отличие от твердых кристаллических тел, в которых существует *дальний порядок*, - упорядоченная межатомная структура - кристаллическая решетка. По этой причине жидкость легко принимает форму сосуда, предоставленного ей.

Среди твердых тел существует особый класс - аморфные тела, занимающие промежуточное положение между кристаллическими телами и жидкостями. Для них характерно длительное сохранение формы, но при этом их атомы не образуют упорядоченную кристаллическую решетку.

Среди жидкостей так же выделяется особый класс - жидкие кристаллы, механические свойства которых близки к свойствам жидкости, но у них, так же как и у твердых кристаллических тел, характерно наличие анизотропии свойств. Такое состояние возможно у веществ с большими протяженными молекулами, например у органических соединений. Молекулы жидких кристаллов могут достаточно легко совершать поступательные перемещения, сохраняя при этом свою ориентацию в пространстве. Анизотропия жидких кристаллов особенно проявляется в их оптических свойствах, что позволяет использовать их в устройствах формирования изображения.

Одному и тому же агрегатному состоянию могут соответствовать несколько различных по своим свойствам состояний одного и того же вещества. Например, это различные модификации кристаллической решетки у твердых тел, отличающиеся симметрией, или состояния жидкого гелия - He I и He II, первое из которых обладает вязкостью, а второе - сверхтекучее.

### Условия равновесия фаз

При описании пространственно неоднородных сред их разбивают на некоторое число однородных по своему составу частей, разделенных границами раздела. Макроскопическая часть среды (вещества), имеющая однородный физико-химический состав, называется *фазой*.

Если среда однородна во всех своих точках, то такая термодинамическая система будет *однофазной*, а если система состоит из двух (или более) граничащих между собой однородных сред, то это *двухфазная* (или *многофазная*) термодинамическая система.

Примером двухфазной системы может служить стеклянный сосуд с налитой в него водой. В этом случае в системе имеется жидкая фаза (вода) и твердая фаза (стекло). Если в состав системы включить окружающий сосуд воздух, то система станет трехфазной. Третья фаза при этом будет газообразной (воздух). При этом смесь газов является однофазной системой, так как в этом случае нет границы раздела.

Находящиеся в равновесии термодинамические системы не обязательно должны представлять собой однородную среду, то есть быть однофазными. В состоянии равновесия может находиться система, состоящая из нескольких различных по своим физико-химическим свойствам фаз, пространственно разделенных не изменяющимися с течением времени (или для квазиравновесного случая - бесконечно медленно изменяющимися) *границами раздела* фаз. Если через эти границы не происходит макроскопический перенос, а сами фазы находятся в состоянии термодинамического равновесия, то такая термодинамическая система, несмотря на свою неоднородность, будет находиться в состоянии *термодинамического равновесия*.

Для равновесия фаз необходимо, чтобы между ними наблюдалось тепловое и механическое равновесие.

**Первое** из этих условий означает равенство температур  $T_1$  и  $T_2$  с разных сторон границы раздела фаз:  $T_1 = T_2 = T$ .

**Второе** условие имеет вид:

$$p_2 = p_1 + \Delta p_{12}$$

где:  $\Delta p_{12}$  - дополнительное давление, создаваемое межфазовой границей. Если считать границы раздела фаз плоскими, то  $\Delta p_{12}=0$  и это условие станет эквивалентным предположению о равенстве давлений по обе стороны границы раздела фаз:  $p_2 = p_1 = p$ .

В случае, когда основными параметрами системы являются температура и давление, для описания системы следует применять *термодинамический потенциал Гиббса*  $G = U + pV - TS$ .

*Удельным термодинамическим потенциалом* называется отношение термодинамического потенциала Гиббса данной фазы термодинамической системы к массе этой фазы

$$\varphi(p, T) = \frac{G(p, T)}{m}.$$

Введение понятия удельного термодинамического потенциала связано с тем, что при фазовых превращениях каждая из фаз является системой с переменной массой.

Для устойчивого равновесия многофазной системы одного и того же вещества, необходимо потребовать отсутствия макроскопического переноса молекул этого вещества из одной фазы в другую. Возникновение потоков вещества через границу раздела фаз возможно при наличии различных значений удельного термодинамического потенциала  $\varphi(p, T)$  (или химического потенциала  $\mu(p, T)$ ) с разных сторон относительно этой границы.

Состояние термодинамического равновесия системы, состоящей из двух фаз, находящихся при одинаковых значениях давления и температуры, каждая из которых имеет соответственно массы  $m_1$  и  $m_2$ , характеризуется минимумом термодинамического потенциала

$$G(p, T) = m_1 \cdot \varphi_1(p, T) + m_2 \cdot \varphi_2(p, T)$$

где:  $\varphi_1(p, T)$  и  $\varphi_2(p, T)$  - удельные термодинамические потенциалы первой и второй фаз соответственно.

Так как при фазовых переходах общая масса вещества  $m = m_1 + m_2$  остается неизменной, а происходит только переход частиц из одной фазы в другую, то условие минимума термодинамического потенциала эквивалентно условию его неизменности при изменении массы фаз. Если масса первой фазы уменьшается на величину  $\Delta m$ , то одновременно возрастает масса второй фазы на эту же величину  $\Delta m$ :

$$G(p, T) = (m_1 - \Delta m) \cdot \varphi_1(p, T) + (m_2 + \Delta m) \cdot \varphi_2(p, T).$$

Если  $\varphi_1 > \varphi_2$ , то минимум функции  $G(p, T)$  достигается при равенстве нулю массы первой фазы, а при  $\varphi_1 < \varphi_2$  - соответственно, в случае равенства нулю массы второй фазы. В обоих этих случаях система переходит в однофазное состояние и условие равновесия двух фаз нарушается.

Таким образом, в дополнение к указанным выше условиям равенства в соприкасающихся фазах температуры и давления, для обеспечения устойчивого равновесия двух фаз необходимо потребовать равенства их удельных термодинамических потенциалов:

$$\varphi_1(p, T) = \varphi_2(p, T).$$

Это уравнение может быть разрешено относительно переменной  $p$  и представлено в виде:

$$p = p(T).$$

Это уравнение описывает *кривую равновесия двух фаз*. Если рассматривается граница раздела жидкости и газа, то уравнение описывает *кривую испарения*. При описании границы раздела жидкости и твердого тела - рассматриваемое уравнение дает *кривую плавления*.

Однако даже если величины удельных термодинамических потенциалов на границе раздела фаз одинаковы при фазовых превращениях, то производные этих потенциалов в различных фазах могут быть различными.

1. Если **первые производные** удельных термодинамических потенциалов для различных фаз не равны между собой:

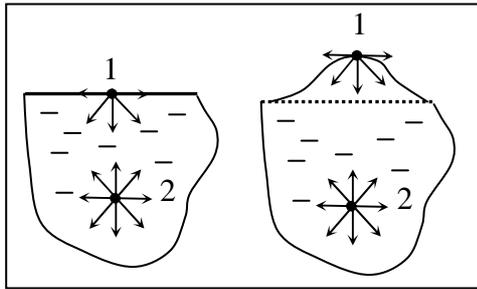
$$\left( \frac{\partial \varphi_1}{\partial T} \right)_p \neq \left( \frac{\partial \varphi_2}{\partial T} \right)_p \quad \text{и} \quad \left( \frac{\partial \varphi_1}{\partial p} \right)_T \neq \left( \frac{\partial \varphi_2}{\partial p} \right)_T$$

то такое фазовое превращение называется фазовым переходом *первого рода*. Характерной особенностью фазовых переходов первого рода является поглощение или выделение теплоты при их осуществлении. К фазовым переходам первого рода относятся превращения при испарении, конденсации, плавлении и кристаллизации вещества.

2. Если при фазовом превращении первые производные удельных термодинамических потенциалов для различных фаз одинаковы, а **вторые производные** различны, то такие превращения называются фазовыми переходами *второго рода*. При таких переходах теплота не выделяется и не поглощается, но для них характерны скачкообразные изменения теплоемкости, температурного коэффициента расширения и сжимаемости вещества. Примерами фазовых переходов второго рода являются превращение магнитного сплава из ферромагнитного состояния в парамагнитное, переход металла или сплава в сверхпроводящее состояние и переход жидкого гелия в сверхтекучее состояние.

### Явления на границе раздела газа, жидкости и твердого тела

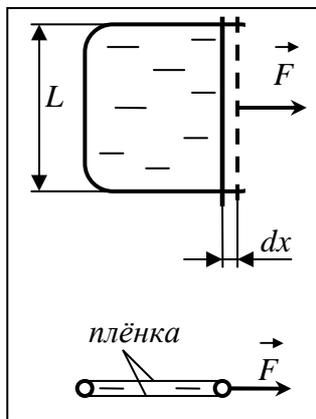
Опыт показывает, что поверхность жидкости стремится принять такую форму, чтобы иметь минимальную площадь. Это явление связано с воздействием на поверхность жидкости механических сил, стремящихся уменьшить площадь этой поверхности. Указанные силы называются силами поверхностного натяжения.



Между молекулами жидкости действуют силы взаимного притяжения. Это приводит к тому, что на молекулы, находящиеся на поверхности жидкости (1) действует усредненная результирующая сила со стороны остальных молекул жидкости, стремящаяся втянуть их внутрь. Для молекул находящихся в глубине (2) эта усредненная результирующая сила равна нулю. Если изменить форму поверхности жидкости (например, точку 1 поднять вверх), то придется совершить положительную работу против

межмолекулярных сил. Оказывается, существует прямая зависимость между величиной работы внешних сил и изменением площади поверхности жидкости:  $\delta A' = \sigma \cdot dS$ . Коэффициент пропорциональности  $\sigma$  называется *поверхностным натяжением жидкости*, единицы измерения которого Н/м.

Рассмотрим явления, возникающие на границе раздела жидкости и газа. Пусть имеется тонкая пленка жидкости (например, мыльная пленка), натянутая на рамку с одной подвижной перемычкой. При медленном перемещении перемычки под действием силы  $F$  на величину  $dx$ , площадь поверхности пленки увеличивается на величину  $dS_{нов} = 2L \cdot dx$ .



Двойка в формуле означает, что пленка жидкости имеет две поверхности (жидкость заключена между пленками) и если её толщина много больше межмолекулярного расстояния, то происходит независимое воздействие двух поверхностей пленки на перемычку. Требование медленности перемещения перемычки позволяет считать рассматриваемый процесс изотермическим и квазистатическим (обратимым).

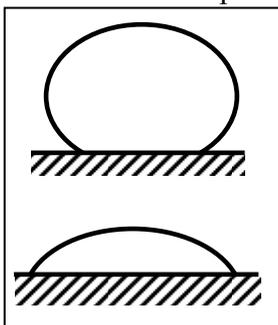
Элементарная работа  $\delta A'$ , которую необходимо совершить против сил поверхностного натяжения, тогда определяется по формуле

$$\delta A' = F \cdot dx = \sigma \cdot dS_{нов} = \sigma \cdot 2L \cdot dx$$

Из этой формулы следует, что величина силы, приложенной к рамке, определяется по формуле  $F = 2\sigma \cdot L$ .

В случае, когда имеется одна пленка жидкости сила поверхностного натяжения равна  $F = \sigma \cdot L$ .

Рассмотрим теперь явления, происходящие с каплей жидкости, помещенной на поверхность твердого тела. В этом случае имеются три границы раздела между фазами: газ-жидкость, жидкость – твердое тело и газ - твердое тело. Поведение капли жидкости будет определяться значениями поверхностного натяжения на указанных границах раздела.

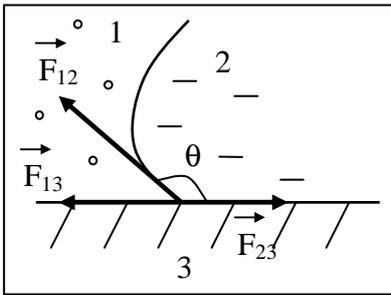


Если сила поверхностного натяжения на границе раздела жидкости и газа будет стремиться придать капле сферическую форму, то это значит, что поверхностное натяжение на границе раздела жидкости и твердого тела будет больше поверхностного натяжения на границе раздела газа и твердого тела. В этом случае наблюдается *несмачивание* поверхности твердого тела жидкостью. Форма капли будет определяться равнодействующей сил поверхностного натяжения и силы тяжести. Если капля большая, то она будет растекаться по поверхности, а если маленькая - стремиться к шарообразной форме.

Если сила поверхностного натяжения на границе раздела жидкости и твердого тела меньше поверхностного натяжения на границе раздела газа и твердого тела, то капля приобретет такую форму, чтобы уменьшить площадь поверхности границы раздела газ - твердое тело, то есть будет растекаться по поверхности тела. В этом случае наблюдается *смачивание* жидкостью твердого тела.

Если сила поверхностного натяжения на границе раздела жидкости и твердого тела меньше поверхностного натяжения на границе раздела газа и твердого тела, то капля приобретет такую форму, чтобы уменьшить площадь поверхности границы раздела газ - твердое тело, то есть будет растекаться по поверхности тела. В этом случае наблюдается *смачивание* жидкостью твердого тела.

Если сила поверхностного натяжения на границе раздела жидкости и твердого тела меньше поверхностного натяжения на границе раздела газа и твердого тела, то капля приобретет такую форму, чтобы уменьшить площадь поверхности границы раздела газ - твердое тело, то есть будет растекаться по поверхности тела. В этом случае наблюдается *смачивание* жидкостью твердого тела.



Для количественного описания смачивания жидкостью твердого тела рассмотрим равновесие сил, действующих на элемент  $dL$  контура, образованного пересечением трех границ раздела фаз: газа 1, жидкости 2 и твердого тела 3.

$$\vec{F}_{12} + \vec{F}_{13} + \vec{F}_{23} = \vec{0}.$$

Учитывая, что  $F_{12} = \sigma_{12}dL$ ,  $F_{13} = \sigma_{13}dL$ ,  $F_{23} = \sigma_{23}dL$ , где  $\sigma_{12}$ ,  $\sigma_{13}$ ,  $\sigma_{23}$  - поверхностные натяжения на границах раздела газ-жидкость, газ - твердое тело и жидкость - твердое тело, условие

равновесия вдоль горизонтальной поверхности

$$\sigma_{12} \cos \theta + \sigma_{23} - \sigma_{13} = 0.$$

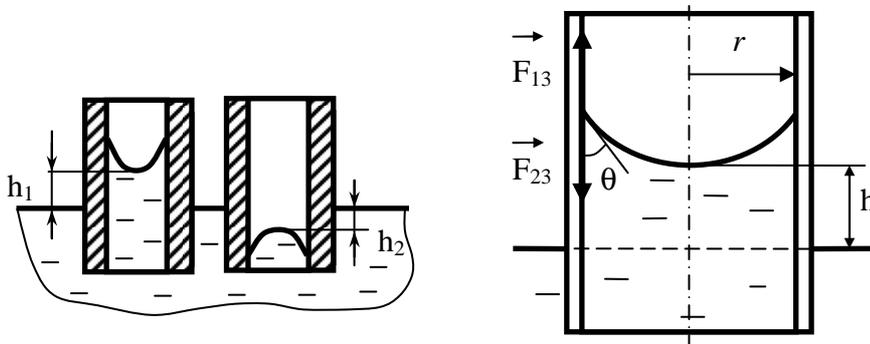
Откуда  $\cos \theta = \frac{\sigma_{13} - \sigma_{23}}{\sigma_{12}}$ .

Как следует из этой формулы, равновесию жидкости на поверхности твердого тела соответствует вполне определенный угол  $\theta$  (отсчитываемый со стороны жидкости), который называется *краевым углом*. Этот угол может принимать значения от 0 до  $\pi$ .

При  $\theta=0$  наблюдается явление *полного смачивания* твердого тела жидкостью (например, капля керосина на поверхности стекла), а при  $\theta=\pi$  - полное несмачивание (например, капля воды на поверхности парафина). Если краевой угол  $0 < \theta < \frac{\pi}{2}$ , то имеет место частичное смачивание, а при  $\frac{\pi}{2} < \theta < \pi$  - частичное несмачивание.

Явление смачивания (или несмачивания) твердого тела жидкостью приводит к появле-

нию капиллярного эффекта. *Капилляром* называется тонкая трубка, вставленная в сосуд с жидкостью.



нию капиллярного эффекта. *Капилляром* называется тонкая трубка, вставленная в сосуд с жидкостью. Капиллярный эффект связан с тем, что в зависимости от того, смачивает жидкость стенки капилляра или нет, внутри капилляра поверхность жидкости приобретает соответственно вогнутую или выпуклую форму (мениск). В первом случае давление внутри жидкости уменьшается по сравнению с внешним, и она поднимается внутри капилляра. А во втором - это давление возрастает, что приводит к опусканию уровня жидкости в капилляре по отношению к её уровню в сосуде.

Подъем жидкости в капилляре и дополнительное давление могут быть определены из условия равновесия жидкости в капилляре

$$F_{13} - F_{23} = mg.$$

Здесь:  $F_{13} = \sigma_{13}L$ ,  $F_{23} = \sigma_{23}L$ , где  $L$  - длина периметра границы мениска. Масса жидкости в капилляре  $m = \rho V$ . Для цилиндрического капилляра радиуса  $r$ :  $L = 2\pi r$ . Объем жидкости можно приближенно оценить  $V = \pi r^2 h$ , поэтому

$$(\sigma_{13} - \sigma_{23}) 2\pi r = \rho \pi r^2 h g$$

Но  $\sigma_{13} - \sigma_{23} = \sigma_{12} \cos \theta$ , где  $\sigma_{12}$  - поверхностное натяжение на границе раздела газа и жидкости. Отсюда следует, что высота подъема жидкости в капилляре определяется выражением

$$h = \frac{2\sigma_{12} \cos \theta}{\rho g r}.$$

Из этой формулы следует, что при частичном смачивании уровень жидкости в капилляре повышается, а при несмачивании - соответственно понижается.

Так как капилляр сообщается с основной жидкостью, то на уровне поверхности основной жидкости  $p_0 = p_1 + \rho g h$ , где  $p_1$  - давление под мениском. Поэтому дополнительное давление, создаваемое искривлённой поверхностью жидкости

$$p_0 - p_1 = \rho g h = \rho g \frac{2\sigma_{12} \cos \theta}{\rho g r} = \frac{2\sigma_{12} \cos \theta}{r}.$$

Если ввести радиус сферической поверхности жидкости (мениска)  $R = \frac{r}{\cos \theta}$ , то

$$\Delta p = \frac{2\sigma_{12}}{R}.$$

Эта формула называется *формулой Лапласа*.

В случае если поверхность имеет произвольную форму и характеризуется двумя главными радиусами  $R_1$  и  $R_2$ , то получаем обобщение формулы Лапласа

$$\Delta p = \sigma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right).$$

### Фазовые переходы первого рода

Для описания фазового перехода первого рода необходимо определить зависимость давления от температуры в точках фазового перехода:  $p = p(T)$ , то есть форму кривой равновесия двух фаз. Применение методов равновесной термодинамики позволяет определить первую производную этой зависимости, или наклон кривой равновесия.

Предположим, что при подводе к одной из фаз двухфазной среды некоторого количества теплоты  $Q_1$ , происходит переход части вещества, массой  $M$ , из первой фазы во вторую. Так как рассматриваемый переход считается квазиравновесным, то давление и температура при его осуществлении постоянны:  $p = \text{const}$  и  $T = \text{const}$ . Удельный объем, определяемый как отношение объема фазы к её массе для первой фазы равен  $v_1$ , а для второе - соответственно  $v_2$ . Количество вещества массой  $M$  занимает в первой фазе объем  $V_1 = v_1 M$ , а во второй - объем  $V_2 = v_2 M$ .

Фазовые переходы первого рода количественно характеризуются *величиной удельной теплоты фазового перехода*, которая численно равна количеству теплоты сообщаемой единице массы вещества для осуществления фазового перехода  $q = \frac{Q}{M}$ .

Так как производные удельного термодинамического потенциала для обеих фаз в этом случае одинаковые, то при изменении параметров на малые величины  $dp$  и  $dT$

$$d\phi_1(p, T) = d\phi_2(p, T) \text{ или } -s_1 dT + v_1 dP = -s_2 dT + v_2 dP$$

где:  $s_1$  и  $s_2$  - удельные энтропии первой и второй фаз соответственно. Откуда

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1}.$$

Так как процесс перехода вещества из одной фазы в другую считается равновесным и происходящим при постоянной температуре, то разность удельных энтропий этих фаз можно определить следующим образом  $s_2 - s_1 = \frac{q_{12}}{T}$ . Откуда

$$\frac{dP}{dT} = \frac{q_{12}}{T(v_2 - v_1)}.$$

Это выражение называется *уравнением Клапейрона-Клаузиуса*. Оно позволяет определить производную давления от температуры при равновесном фазовом переходе первого рода в зависимости от удельной теплоты перехода, его температуры и удельных объемов начальной и конечной фаз.

В соответствии с уравнением Клапейрона-Клаузиуса знак производной  $\frac{dP}{dT}$  зависит от соотношения удельных объемов фаз. Если при подводе теплоты жидкость переходит в газообразное состояние, что сопровождается увеличением удельного объема:  $v_2 > v_1$ , то производная  $\frac{dP}{dT} > 0$ . Поэтому при таком переходе повышение давления приводит к увеличению температуры кипения. Аналогичная зависимость наблюдается и при плавлении большинства твердых тел.

Исключение составляют вещества, для которых плавление сопровождается уменьшением их удельного объема:  $v_2 < v_1$ . Примером такого вещества является вода, которая при переходе из замерзшего состояния в жидкое уменьшает свой удельный объем (плотность воды больше плотности льда). Для таких веществ характерно понижение температуры плавления при повышении давления.

### Диаграммы состояния

При описании состояния вещества и его фазовых переходов обычно используются переменные  $p$  и  $T$ , в которых изображаются кривые равновесия при фазовых переходах данного вещества. Диаграмма, построенная в этих переменных, называется *диаграммой состояния*.

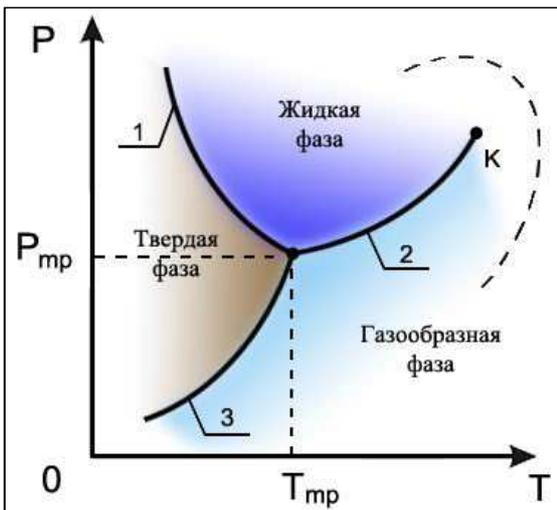
Рассмотрим случай термодинамической системы, в которой в равновесии находятся сразу три фазы однородного по физико-химическим свойствам вещества (например: лед, вода и пар). Равновесие такой системы будет наблюдаться при одновременном выполнении трех условий, соответствующих равновесию этих фаз между собой. Эти условия в общем виде можно записать в форме

$$\varphi_1(p, T) = \varphi_2(p, T) = \varphi_3(p, T).$$

Эти равенства приводят к системе из двух независимых уравнений

$$\varphi_1(p, T) = \varphi_2(p, T), \quad \varphi_2(p, T) = \varphi_3(p, T).$$

Решение этой системы уравнений при условии отсутствия химических превращений дает совершенно определенные значения давления  $p_{тр}$  и температуры  $T_{тр}$ , при которых три фазы могут существовать одновременно.



Точка на диаграмме состояния в переменных  $p$  и  $T$ , соответствующая указанным значениям давления и температуры, называется *тройной точкой*. В этой точке встречаются **кривая плавления 1**, разделяющая твердую и жидкую фазы, **кривая испарения 2**, разделяющая жидкую и газообразную фазы, и **кривая возгонки 3**, разделяющая твердую и газообразную фазы. Кривая испарения 2 заканчивается критической точкой (К), в которой исчезают отличия жидкой и газообразной фаз. Если фазовый переход осуществляется в обход критической точки, как показано пунктирной линией на рисунке, то пересечения с кривой испарения не происходит и фазовое превращение проходит путем непрерывных изменений без образования границы раздела фаз.

Для однородного по своим физико-химическим свойствам вещества в равновесии одновременно могут находиться не более трех фаз. Это означает, что для равновесной системы могут существовать только точки, в которых сходятся **три фазы вещества**, например, соответствующие трем его агрегатным состояниям. Точки, в которых могли бы одновременно существовать более трех фаз, **не реализуемы**.

Вещество в трех различных агрегатных состояниях может наблюдаться и при значениях температуры и давления, не соответствующих тройной точке. Например, в природе при различ-

ных погодных условиях наблюдаются одновременно лед, вода и водяной пар (последний, как правило, косвенным образом). Однако, в отличие от состояния в тройной точке, указанные состояния не являются равновесными, и для них характерен постоянный переход вещества из одной фазы в другую.

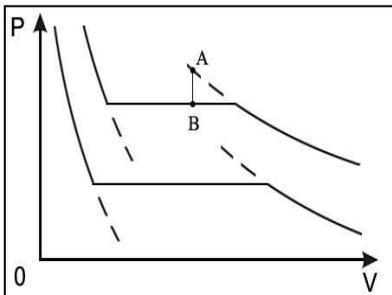
Значения давления и температуры в тройной точке для различных веществ очень стабильны, что позволяет использовать тройную точку для калибровки различных температурных шкал. Тройная точка воды используется в качестве основной реперной точки для температурных шкал Кельвина и Цельсия.

Как правило, все твердые вещества имеют несколько фазовых состояний, обусловленных различными кристаллическими модификациями, структурно отличающимися между собой. Эти фазы могут точно так же находиться в состоянии равновесия между собой, как и фазы, связанные с различными агрегатными состояниями. На диаграмме состояния условиям равновесия этих фаз соответствуют кривые равновесия при фазовых переходах. Существуют тройные точки, в которых могут одновременно находиться в равновесии три фазы, две из которых представляют собой кристаллические модификации, а одна либо жидкая, либо газообразная. У некоторых веществ тройные точки наблюдаются при равновесии трех различных кристаллических модификаций.

Свойство вещества иметь несколько кристаллических модификаций называется *полиморфизмом*. Этим свойством, например, обладают сера, углерод, олово и железо. Лед имеет несколько кристаллических модификаций. Фазовый переход из одной кристаллической модификации в другую называется *полиморфным превращением*, которое в большинстве случаев является фазовым переходом первого рода и сопровождается поглощением или выделением теплоты.

Для различных кристаллических модификаций характерно существование *метастабильных состояний*, то есть таких состояний, при которых одна фаза существует в области температур и давлений другой фазы. Такие же метастабильные состояния существуют и для фазовых переходов из одного агрегатного состояния в другое вблизи тройной точки.

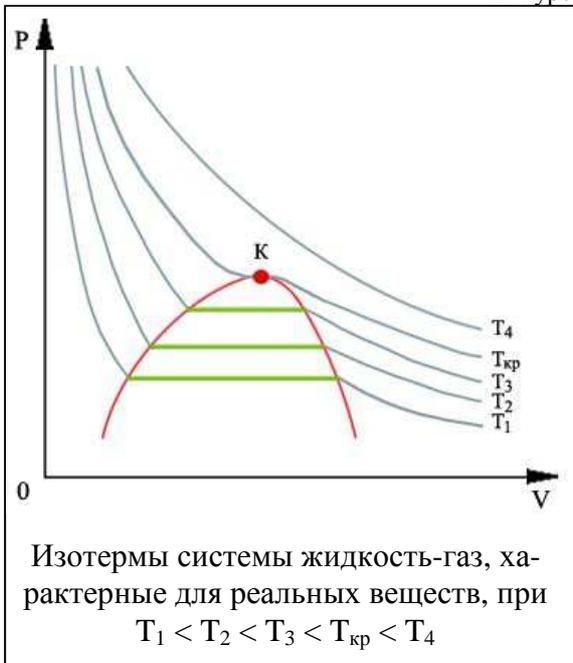
Если изобразить изотермы двухфазной системы жидкость-газ, то горизонтальная часть



изотерм будет соответствовать фазовому переходу вещества, справа от горизонтальной части лежат изотермы газовой фазы, а слева - жидкой. Пунктирные линии соответствуют метастабильным состояниям. Справа - переохлажденный пар, слева - перегретая жидкость. Эти состояния будут возникать в том случае, если зародыши другой фазы (капли и пузырьки соответственно) отсутствуют или у них имеется тенденция к исчезновению. Так как образованию зародышей способствуют всякого рода примеси и неоднородности, то метастабильные состояния свойственны

хорошо очищенным веществам.

Метастабильные состояния системы жидкость-газ наблюдаются в областях параметров, близких к кривой испарения. С повышением температуры плотность насыщенного пара возрастает и при некоторой температуре плотность пара становится равной плотности жидкости. Как в 1860 году установил Менделеев, при достижении этой температуры поверхностное натяжение обращается в нуль. Температура, при которой это происходит, называется температурой *абсолютного кипения*. При этом исчезает различие между жидкой и газообразной фазами, и кривая испарения заканчивается критической точкой К. Такое состояние, которое характеризуется определенным набором значений температуры  $T_{кр}$ , давления  $p_{кр}$  и объема  $V_{кр}$ , получило название *критического состояния*.



На рис. изображены изотермы системы жидкость-газ, характерные для реальных веществ и подтвержденные многочисленными опытами. Горизонтальный участок этих изотерм, соответствующий одновременному существованию жидкой и газообразной фаз, с ростом температуры уменьшается. Точка, где длина горизонтального участка обращается в нуль и есть критическая точка К, а соответствующая ей температура - критическая температура  $T_{кр}$ .

При температурах выше критической происходит постепенный переход одной фазы в другую без образования двухфазной системы.

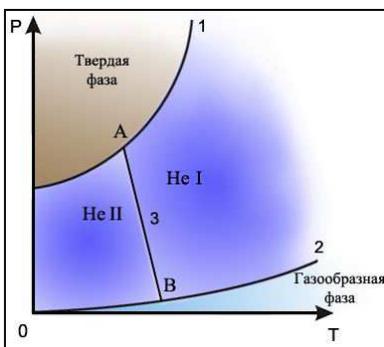
Переход из жидкого состояния в газообразное (или, наоборот, из газообразного в жидкое) может быть осуществлен по траектории, огибающей критическую точку без пересечения кривой испарения. В этом случае фазового перехода первого рода

с характерным для него скачком первых производных удельного термодинамического потенциала наблюдаться **не будет**. Переход из жидкого в газообразное состояние будет происходить путем непрерывных изменений без образования границы раздела фаз. При этом среда представляет собой однородную структуру, которая постепенно превращается из жидкости в газ или наоборот. То есть свойства фазы в этом случае меняются непрерывным образом.

Однако между твердыми телами и жидкостями существует принципиальная разница. Твердые тела обладают упорядоченной, как правило, анизотропной структурой. В твердом агрегатном состоянии, как указывалось выше, возможны фазовые переходы, обусловленные изменением кристаллической решетки. Вследствие такого принципиального различия **не может** существовать непрерывного перехода из жидкого в твердое состояние, и, поэтому, критической точки для кривой плавления не существует.

При переходе жидкости в твердое состояние может наблюдаться метастабильное состояние - переохлажденная жидкость. В таком состоянии в частности может находиться вода, охлажденная до температуры ниже  $0^\circ\text{C}$ . Если в таком состоянии в воде возникают зародыше твердой фазы, например, вследствие резкого изменения внешнего давления (при ударе по сосуду, в котором находится переохлажденная вода), то наблюдается очень быстрое превращение воды в лед.

Кривая возгонки стремится к точке с нулевыми значениями давления и температуры (начало координат диаграммы состояния). Это означает, что вещества отвердевают при стремлении к абсолютному нулю температуры. В качестве исключения можно привести гелий, у которого твердое состояние реализуется только при достаточно большом внешнем давлении.



### Фазовые переходы второго рода

Примером фазового перехода второго рода является превращение жидкого He I в жидкий He II при температуре 2,2 К и ниже. С этим фазовым переходом связано квантовое явление сверхтекучести, возникающее в He II. Отсутствие вязкости приводит к тому, что He II может проникать даже через **очень** узкие капилляры.

К фазовым переходам второго рода относятся также переход некоторых веществ в сверхпроводящее состояние при низких температурах. Такой переход сопровождается падением до нуля электрического сопротивления сверхпроводников.

Примером фазового перехода второго рода является переход железа из ферромагнитного в парамагнитное состояние в точке Кюри. К ним относятся также переходы, связанные с изме-

нением симметрии кристаллической решетки, в тех случаях, когда тип симметрии решетки при переходе становится другим (например, переход от кубической к тетрагональной решетке).

При фазовом переходе второго рода все свойства вещества изменяются непрерывным образом во всем объеме вещества. Поэтому при фазовых переходах второго рода невозможно существование метастабильных состояний, характерных для фазовых переходов первого рода.

### Критические явления при фазовых переходах

Как показывают экспериментальные данные при приближении к критической точке при фазовом переходе жидкость-газ, наблюдается резкое возрастание флуктуаций, что приводит к неограниченному увеличению вторых производных удельного термодинамического потенциала. Указанные аномально большие флуктуации реально наблюдаются на опыте, например, путем исследования рассеяния света средой, находящейся в критическом состоянии. Аналогичное стремление к бесконечности вторых производных удельного термодинамического потенциала характерно и для переходов второго рода, например, для перехода железа из ферромагнитного состояния в парамагнитное.

Происходящие при таких переходах явления получили названия *критических явлений*. Экспериментальные и теоретические исследования критических явлений позволили сделать вывод о том, что в малой окрестности критической точки поведение параметров, характеризующих термодинамические свойства вещества, описывается простой степенной зависимостью

$$f(x) \sim |x|^\lambda$$

где малая величина  $x$  описывает близость температуры к критическому значению:

$$x = \frac{T - T_{кр}}{T_{кр}}$$

а показатель степени  $\lambda$  называется *критическим индексом*.

Экспериментально определенные значения критических индексов для различных веществ близки между собой. Между этими индексами для различных термодинамических величин, описывающих среду, установлены соотношения, позволяющие определять индексы одних величин через индексы других.