

ТЕМА 12. ФАЗОВИ ПРЕХОДИ. ФАЗОВА ДИАГРАМА

1. Фази, фазови равновесия, фазови преходи

Фаза се нарича съвкупността от еднородни и еднакви по своите свойства макроскопични части от една термодинамична система, които са отделени от останалите части на системата с гранични повърхности могат да се извлекат от нея по механичен начин.

В една система може да има няколко твърди или течни фази, но само една газова фаза, тъй като всички газове се смесват помежду си. Например въздухът е еднофазна система, независимо, че представлява смес от различни газове. Две несмесващи се течности образуват двуфазна система, смесващите се течности след разбъркване образуват еднофазна система. Примери за различни фази са агрегатните състояния на веществото (твърдо, течно, газообразно). Фазата обаче е по-широко понятие от агрегатно състояние, защото е възможно да съществуват различни фази в границите на едно агрегатно състояние.

За някои кристални вещества твърдото състояние може да се реализира чрез различни кристални структури. Това явление се нарича **полиморфизъм**.

Всяко такова състояние представлява различна фаза, нарича се полиморфна модификация и е устойчиво при определени външни условия (налягане и температура). Свойствата на полиморфните модификации на едно вещество могат да бъдат много различни, което се обяснява с различната им кристална структура.

Свойството полиморфизъм е много разпространено. Почти всички вещества – както елементи, така и съединения, имат полиморфни модификации. Например диамантът и графитът са две различни твърди фази на въглерода, които се различават една от друга по кристалната си структура. Друг пример е ледът, който има 12 полиморфни разновидности. Важна задача на термодинамиката е да установи условията, при които система, съставена от две или повече фази на едно вещество, се намира в равновесие. С изключение на обикновения лед всички други негови модификации се получават при огромни налягания (от порядъка на хиляди атмосфери).

Фазовото равновесие включва топлинно и механично равновесие. За топлинното равновесие е необходимо всички фази от системата да имат еднаква температура. Когато две фази са разделени с плоска граница, условието за механично равновесие се свежда до изискването налягането на двете страни на границата да е еднакво. За фазово равновесие е необходимо още едно условие – масата на всяка една от фазите да не се променя с течение на времето, т.е. да не става превръщане на веществото от една фаза в друга фаза.

Различните фази на едно вещество могат да съществуват едновременно.

Състояние на две (или повече) на едно вещество, които съществуват едновременно при дадена температура и налягане и имат обща граница, като масата на една от фазите не расте за сметка на друга, се нарича фазово равновесие.

Равновесие между две фази на едно вещество може да съществува само в определен температурен интервал. На всяка стойност на температурата T в този интервал съответства точно определено налягане p , при което равновесието е възможно. На pT -диаграма състоянието на равновесие между две фази се представя с линията

$$(1) \quad p = f(T)$$

Доказва се, че:

- Три фази на едно и също вещество могат да са в равновесие само при една стойност на температурата T_m и налягането p_m . На pT -диаграмата на това равновесно състояние съответства точка с координати (T_m, p_m) , наречена **тройна точка**.
- Равновесие на повече от три фази на едно вещество изобщо не е възможно.

Тези резултати са частен случай на фазовото правило на Гибс

$$(2) \quad r \leq n + 2$$

където с n е означен броят на веществата, а с r - броят на фазите, които едновременно могат да съществуват в равновесие.

Примери за двуфазна система на едно вещество са течност и пара, кристал и стопилка, две полиморфни модификации. Система, съставена от трите агрегатни състояния на едно вещество, е пример за трифазна система.

За система, която се намира във фазово равновесие, незначителни изменения на външните условия, например на температурата или на налягането, боди до преминаване на някакво количество вещество от една в друга фаза, т.е. до фазов преход.

Преминаването на веществото от една фаза в друга се нарича фазов преход. Обикновено фазовите преходи да съпроводени с поглъщане или отделяне на определено количество топлина, наречено **скрита топлина** или само **топлина на прехода**.

Фазови преходи, при които се отделя или поглъща топлина, се наричат фазови преходи от първи род.

Те са свързани с промяна на обема, енергията и ентропията на веществото. Примери за фазови преходи от първи род са преходите между различните агрегатни състояния на веществото. Преходът от твърда в течна фаза се нарича топене, а обратният преход от течна в твърда фаза – втвърдяване или кристализация. При нормално атмосферно налягане кристалните твърди тела се топят при точно определена температура, наречена температура на топене. Аморфните твърди тела нямат определена температура на топене. При нагряване те се размекват и постепенно преминават в течно състояние.

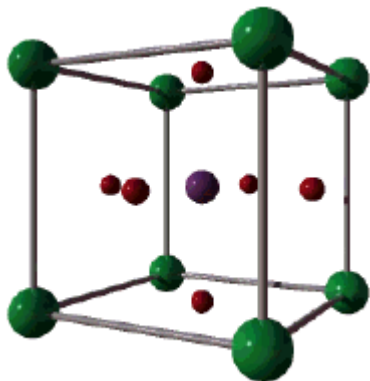
Количеството топлина, което трябва да обмени веществото при изобарно-изотермичен преход от една в друга фаза, се нарича топлина на фазов преход.

(например топлина на изпарение, топлина на топене, топлина на полиморфно превръщане). Физическата причина за съществуване на топлина на фазовия преход е различната енергия на връзката на веществото в съответните фази.

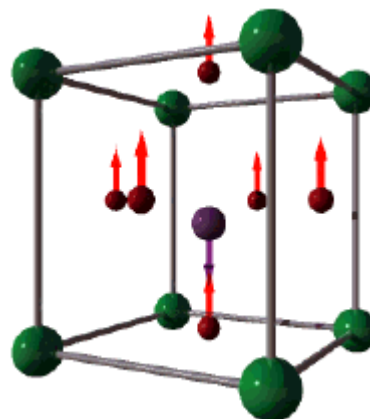
При фазови преходи от първи род става скокообразно изменение на състоянието на веществото. Например ако се нагрее до температурата на топене, кристал преминава скокообразно от твърдо в течно състояние. При полиморфните превръщания в точката на фазовия преход веществото преминава от една кристална модификация в друга, т.е. става скокообразно изменение в симетрията на подредване на атомите в кристала. Характерно за фазовите преходи от първи род е, че в точката на прехода двете фази съществуват едновременно, намират се в равновесие по мевду си и имат различно своѣства.

Съществуват и друг вид фазови преходи, при които измененията в състоянието на веществото се извършват постепенно (плавно), а не скокообразно. Например при високи температури кристалът $BaTiO_3$ има кубична структура, като във върховете на елементарния куб са разположени йони на бария (Ba^{2+}), в средата на стените – йони на кислорода (O^{2-}), а в центъра на куба – йони на титана (Ti^{4+}) – фиг. 1a). Когато

температурата намалява и достигне определена стойност T_k , йоните Ba^{2+} и Ti^{4+} започват да се изместват спрямо йоните на кислорода O^{2-} в направление на едно от ребрата на куба и се променя симетрията на кристала: кубът се деформира – фиг. 1б).



Фиг. 1а)



Фиг. 1б)

Такива плавни изменения в структурата на кристала се наричат фазови преходи от втори род. При температурата T_k на фазовия преход кубът не е деформиран и нискотемпературната фаза на бариевия титанат съвпада с кубичната високотемпературна фаза.

За разлика от фазовите преходи от първи род, преходите от втори род не са свързани с поглъщане или отделяне на топлина. В точката на прехода не се изменят също така обемът, вътрешната енергия и ентропията. Фазовите преходи от втори род обикновено са съпроводени само със скокообразно изменение на топлинните капацитети и топлинното разширение.

2. Уравнение на Клапейрон–Клаузиус

Скритата топлина на фазовите преходи от първи род може да се изрази като функция на термодинамичните параметри на веществото посредством урашнението на Клапейрон–Клаузиус:

$$(3) \quad q_{12} = (V_2 - V_1)T \frac{dp}{dT},$$

където q_{12} е специфичната топлина на прехода от фаза 1 във фаза 2, а V_1 и V_2 са специфичните обеми на веществото в двете фази.

Уравнението на Клапейрон-Клаузиус може да се прилага при определяне на равновесието между две фази. Така например чрез него се получава зависимостта на налягането на наситените пари на течност от температурата.

В повечето случаи интегриране на уравнението на Клапейрон-Клаузиус и получаване на аналитичен израз за кривата $p = f(T)$, описваща равновесието между две фази, е невъзможно, тъй като не са известни температурната зависимост на специфичните обеми на фазите и на специфичната топлина на прехода. Това налага тези криви да се определят експериментално.

3. Топене и сублимация на кристални твърди тела

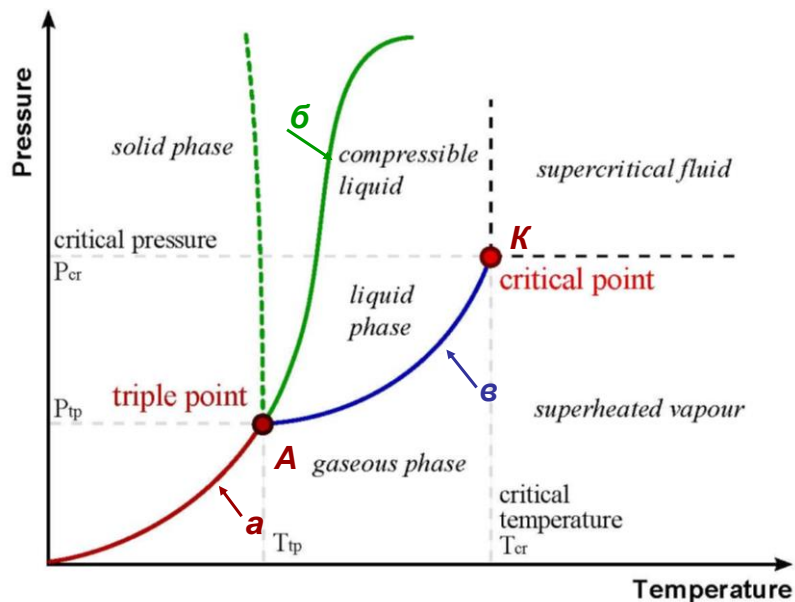
При нагряване на кристално твърдо тяло амплитудата на трептене на атомите се увеличава, така че настъпва момент, в който започва разрушаване на кристалната решетка. Далечното подреждане, характерно за кристалите, се губи. Процесът на топене, който е фазов преход от първи род, протича при постоянна температура T_t , наречена **температура (точка) на топене** при постоянното налягане, под което се

намира двуфазната система кристал-течност. След достигане на тази температура цялото количество топлина, предадено на кристала, се изразходва за разрушаване на кристалната решетка.

Количеството топлина, което трябва да се предаде на 1 mol вещество в кристално състояние при температурата на T_t , за да се разтопи то при тази температура, се нарича моларна топлина на топене λ .

4. Фазова диаграма. Тройни точки

На pT -диаграмата от фиг. 6 са показани кривите на фазовото равновесие между трите агрегатни състояния (фази) на водата. Кривата на сублимация (*a*) разделя твърдата фаза (лед) от газовата фаза (водни пари). Течната фаза и твърдата фаза са разделени от кривата на топене (*b*), а течната фаза и газовата фаза – от кривата на изпарение (*e*). Трите криви се пресичат в тройната точка *A*, в която трите фази се намират в равновесие по между си. Температурата на тройната точка на водата е $0,01^\circ\text{C}$. Кривата на изпарение се прекъсва и в критичната точка *K*.



Фиг. 6

Диаграми, подобни на показаната на фиг. 6, се наричат **фазови диаграми** или **диаграми на състоянието**. С тяхна помощ могат да се проследят фазовите преходи, които се извършват във веществото при един или друг процес.