

Фазовые переходы 2-го рода

Студентка 1-го курса

Долгопрудный, 2019

Содержание

| | | |
|---|--|---|
| 1 | Введение | 2 |
| 2 | Фазовые переходы первого рода | 2 |
| 3 | Изменения величин при фазовых переходах второго рода | 2 |
| 4 | Механизм фазового перехода | 3 |
| 5 | Соотношения Эренфеста | 4 |
| 6 | Пример. Переход He I \rightarrow He II | 5 |
| 7 | Заключение | 6 |
| | Список литературы | 6 |

1 Введение

Фазой называется термодинамически равновесное состояние вещества, отличающееся от других возможных равновесных состояний того же вещества. Переход вещества от одной фазы в другую – фазовый переход – всегда связан с качественными изменениями свойств вещества и сопровождается скачкообразными изменениями каких-то величин, характеризующих свойства вещества. Тем не менее остается непрерывным удельный термодинамический потенциал $\varphi(T, P)$

Различают фазовые переходы двух типов. Фазовые превращения, при которых первые производные термодинамического потенциала меняются скачком, называются фазовыми переходами первого рода. Фазовые превращения, при которых первые производные остаются непрерывными, а вторые – меняются скачком, называются фазовыми переходами второго рода.

2 Фазовые переходы первого рода

Рассмотрим фазовые переходы первого рода. Так как они характеризуются скачкообразным изменением одной или нескольких величин:

$$s = - \left(\frac{\partial \varphi}{\partial T} \right)_P, \quad v = - \left(\frac{\partial \varphi}{\partial P} \right)_T$$

Скачкообразное изменение удельной энтропии означает, что фазовое превращение происходит с выделением или поглощением тепла: $q = T(s_2 - s_1)$ – теплота фазового перехода отлична от нуля.

3 Изменения величин при фазовых переходах второго рода

При фазовом превращении второго рода удельная энтропия и объем остаются непрерывными. Это значит, что переход происходит без выделения или поглощения тепла, но скачкообразно меняются вторые производные φ :

$$c_p = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_P = -T \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial T^2} \right)_P$$

$$\alpha = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{v} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial P \partial T}$$

$$\gamma = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial P^2} \right)_T$$

Тут мы использовали соотношение $\varphi(T, P) = -s dT + v dP$, из которого следуют выражения для частных производных φ .

Таким образом, при фазовых превращениях второго рода происходит скачкообразное изменение таких величин:

- удельная теплоемкость c_p
- температурный коэффициент объемного расширения $\alpha = \frac{1}{v_0} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P$

· изотермический коэффициент сжатия вещества $\gamma = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T$

Рассмотрим ещё одну отличительную черту фазовых переходов второго рода. Как мы знаем, при фазовом превращении первого рода сначала образуются зародыши новой фазы, которые растут, заполняя весь объем. При фазовом переходе второго рода превращение происходит сразу во всем объеме в результате непрерывного изменения кристаллической решетки, т.е. взаимного расположения частиц в решетке. Таким образом, может измениться симметрия решётки. Например, решетка с низкой симметрией может перейти в решётку с более высокой симметрией.

4 Механизм фазового перехода

Основную роль в фазовых превращениях играют флуктуации физических величин. Вдали от точки фазового перехода они (флуктуации энергии, плотности и других связанных с ними физических величин) возникают в малых объемах и сразу же рассасываются, но если температура и давление в веществе близки к критическим, то в объеме флуктуаций становится возможным возникновение новой фазы, которая будет являться зародышем, и в последствии увеличиваться. Это является одной из причин сложности создания метастабильных состояний. Например, переохлажденная чистая вода может существовать при температуре -10°C длительное время, но на более низких температурах возникающие флуктуации будут слишком высоки, и такие состояния оказываются труднодоступными, либо невозможными.

При фазовых переходах флуктуации могут развиваться по разному:

- При фазовом переходе первого рода флуктуации (энергии и плотности) происходят все чаще при приближении к точке перехода, и несмотря на то, что каждая флуктуация охватывает малый объем, они могут привести к образованию макроскопического зародыша новой фазы.
- При фазовом переходе второго рода, как мы отмечали ранее, новая фаза образуется сразу во всем объеме, а значит, микроскопические флуктуации не могут привести к переходу сами по себе. Но их механизм в данном случае устроен по-другому, флуктуации охватывают все большую часть при приближении к критической температуре и происходят во всем объеме, когда достигают её. Когда новая фаза установилась, они начинают затухать и снова становятся микроскопическими и кратковременными.

5 Соотношения Эренфеста

Так как превращения второго рода происходят при непрерывных s и v , то $\frac{s_1-s_2}{v_1-v_2}$ вообще говоря не определено, а значит уравнение Клапейрона-Клаузиуса:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{q}{T(v_1 - v_2)},$$

где $q = T(s_1 - s_2)$, которым можно пользоваться при рассмотрении фазовых превращений первого рода, теряет смысл.

Соотношениями Эренфеста называются следствия непрерывности s и v при фазовых переходах второго рода. Рассмотрим $s = s(T, P)$:

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial s}{\partial P} \right)_T dP$$

Воспользовавшись соотношениями из предыдущего пункта, получим

$$ds = \frac{c_P}{T} dT - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P dP$$

Запишем это выражение для каждой фазы и рассмотрим точки (T, P) и $(T + dT, P + dP)$ на кривой фазового равновесия:

$$ds_1 = \frac{c_{1P}}{T} dT - \left(\frac{\partial v_1}{\partial T} \right)_P dP, \quad ds_2 = \frac{c_{2P}}{T} dT - \left(\frac{\partial v_2}{\partial T} \right)_P dP$$

Из непрерывности удельной энтропии $ds_1 = ds_2$:

$$(c_{2P} - c_{1P}) \frac{dT}{T} = \left(\left(\frac{\partial v_2}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial v_1}{\partial T} \right)_P \right) dP$$

Обозначив $\Delta c = c_{2P} - c_{1P}$ и $\Delta \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial v_2}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial v_1}{\partial T} \right)_P$ получим другую форму записи

$$\Delta c_P = T \Delta \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \frac{dP}{dT}$$

Это соотношение называется первым соотношением Эренфеста.

Рассмотрев $s = s(T, v)$, аналогичным образом получим второе соотношение Эренфеста:

$$\Delta c_v = -T \Delta \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \frac{dv}{dT}$$

Из рассмотрения $s = s(v, P)$

$$\Delta \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P = \Delta \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \frac{dv}{dP}$$

Наконец, рассмотрев $v = v(T, P)$, из непрерывности v :

$$\Delta \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P = -\Delta \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T \frac{dP}{dT}$$

Следует заметить, что соотношения Эренфеста имеют ограниченную область применимости. Не всегда вторые производные термодинамического потенциала в точках фазовых превращений остаются конечными. Например, при переходе вещества из ферромагнитного в парамагнитное состояние c_P стремится к бесконечности, когда температура стремится к температуре перехода. А это означает стремление к бесконечности также производной $\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_P$, а с ней и производной $\left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial T^2} \right)_P$.

6 Пример. Переход He I \rightarrow He II

Рассмотрим один из примеров фазовых переходов второго рода: превращение гелия из обыкновенного жидкого состояния (гелий I) в его жидкую модификацию (гелий II). Характерная особенность фазовой диаграммы гелия - отсутствие кривой возгонки. Это значит, что ни при каких условиях твердый гелий не может быть в равновесии со своим паром. При охлаждении жидкого гелия при определенной температуре (зависящей от внешнего давления), называемой λ -точкой он испытывает фазовый переход второго рода и переходит в гелий II (при давлении < 25 атм.). Эта модификация продолжает оставаться жидкой до абсолютного нуля. Все прочие вещества при абсолютном нуле могут находиться в твердом состоянии.

Жидкий гелий II обладает удивительным свойством сверхтекучести (нулевая вязкость), открытым П.Л.Капицей.

Отметим, что понижая температуру, гелий невозможно перевести в твердое состояние при атмосферном давлении, для этого требуются давления выше 25 атм, причем оно зависит от температуры. При 50K гелий твердеет при 7000 атм.

Объяснение многих свойств гелия вытекают из квантовой физики. Согласно квантовой теории частицы при абсолютном нуле обладают энергией (называемой нулевой энергией), тем больше, чем меньше масса атомов. Так, атомы гелия обладают наибольшей, после водорода, нулевой энергией. С другой стороны, благодаря особенностям строения атома гелия силы взаимодействия между ними очень малы. Таким образом, при малых силах взаимодействия нулевая энергия оказывается достаточной для того, чтобы препятствовать атомам гелия образовать кристаллическую решетку. Только с помощью колоссального давления это становится возможным. Таким образом, при низких температурах именно нулевая энергия, а не энергия теплового движения, определяет поведение. Водород не обладает такими свойствами, хотя его нулевая энергия ещё больше, потому что энергия взаимодействия между атомами водорода много больше, чем у гелия: в твердом водороде нулевая энергия составляет половину полной энергии, а в гелии 80%. В лёгком изотопе гелия He^3 нулевая энергия составляет 95% полной энергии.

$$\Delta = \det \begin{vmatrix} \alpha_{11} & \dots & \alpha_{1r} & \alpha_{1j} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \alpha_{r1} & \dots & \alpha_{rr} & \alpha_{rj} \\ \alpha_{i1} & \dots & \alpha_{ir} & \alpha_{ij} \end{vmatrix},$$

Другие примеры: переходы металлов (Fe, Co, Ni) из парамагнитного состояния в ферромагнитное, переходы параэлектрик-сегнетоэлектрик, переходы металлов из обычного состояния в сверхпроводящее.

7 Заключение

Фазовые переходы второго рода - очень сложное и интересное явление. Процессы, происходящие в непосредственной близости точки перехода, ещё не исследованы до конца, и полная картина поведения физических величин в условиях больших флуктуаций ещё только создается. Также экспериментально не подтверждено существование фазовых переходов третьего рода. Вещества, претерпевшие фазовый переход второго рода, обладают уникальными свойствами, такими как сверхтекучесть и сверхпроводимость, которые активно используются в промышленности.

Список литературы

- [1] Кикоин А.К., Кикоин И.К. Общий курс физики. Молекулярная физика. Издание второе, переработанное - М.: 1976. - 480 с.
- [2] Сивухин Д. В. Общий курс физики: Учеб. пособие для вузов В 5 т. Т. 2. Термодинамика и молекулярная физика — 6-е изд., стереот. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2016. — 544 с.
- [3] Гуфан Ю.М. Структурные фазовые переходы. М.: Наука, 1982. 302 с.