

Лекція 2.

Фазові переходи. Випаровування й конденсація.

Розглянемо приклади конкретних фазових переходів і почнемо з найбільш, мабуть, з дитинства, відомого – переходу між рідкою й газоподібною фазами, який ще називають переходом випаровування – конденсація. Цей перехід, як показано на Рис.1, відбувається за постійної температури й тиску.

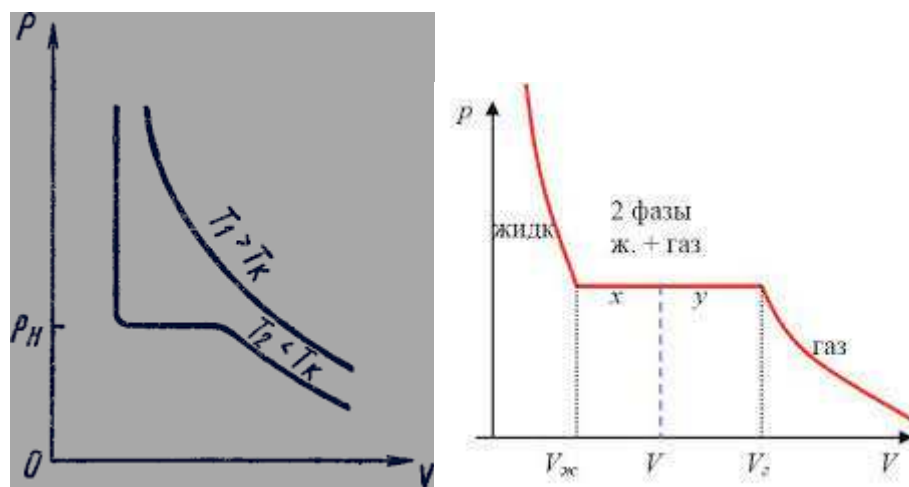


Рис.1

Цей тиск $P(T)$ називається тиском насиченої пари при температурі T . Нехай уся система знаходилась спочатку в рідкій фазі (стан 1). Якщо системі додати деяку кількість тепла (тобто, нагріти, чи підвищити температуру!), то частина рідини перейде в газовий стан, випаровування буде продовжуватися до тих пір, поки система не перейде до стану 2 – повністю газоподібний стан. Необхідно відмітити наступні важливі обставини:

а) протягом усього фазового переходу тиск і температура лишаються постійними;

б) у суміші газ – рідина стан рідини завжди співпадає зі станом у точці 1, а стан газу співпадає з його станом у точці 2.

Таким чином, для повного опису фазового переходу достатньо знати лише властивості системи у станах 1 і 2. Оскільки ці стани є термодинамічно

рівноважними, то звідси й твердження про те, що фазові переходи можна описувати в термінах і поняттях термодинаміки. Зазначимо, також, що протягом усього фазового переходу ізотерма на $P-V$ діаграмі горизонтальна. Газоподібна фаза має меншу густину, ніж рідка фаза, тому, коли деяка кількість речовини переходить у газ, повний об'єм системи збільшується, хоча тиск і температура лишаються незмінними. Такий перехід називається фазовим переходом першого роду. Ми повернемося до цього трохи нижче.

Як ми вже впевнились на минулій лекції, рівновага фаз в системі визначається, крім рівності тисків і температур,

$$T_1 = T_2 = T, \quad P_1 = P_2 = P,$$

рівністю хімічних потенціалів:

$$\mu_1(P, T) = \mu_2(P, T).$$

Хімічні потенціали є функціями стану відповідно для рідини та газу. Нагадаємо, що у відповідності із законами термодинаміки для кожної фази виконується співвідношення:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_P = -\sigma, \quad \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = -\nu,$$

де σ і ν - є, відповідно, ентропією й об'ємом на одиницю маси. Бачимо, що перші похідні функцій $\mu_1(P, T)$ і $\mu_2(P, T)$ не рівні один одному за температури й тиску фазового переходу, а відчувають певний стрибок:

$$\left(\frac{\partial(\mu_1 - \mu_2)}{\partial T}\right)_P = -(\sigma_2 - \sigma_1) < 0,$$

$$\left(\frac{\partial(\mu_1 - \mu_2)}{\partial P} \right)_T = (v_1 - v_2) > 0.$$

Тому до сьогодні саме така обставина слугувала причиною назви цього переходу фазовим переходом першого роду.

Можливі також переходи, при яких

$$(\sigma_2 - \sigma_1) = 0, \quad (v_1 - v_2) = 0.$$

При цьому перші похідні хімічного потенціалу виявляються неперервними у точці фазового переходу. Такий перехід уже не є фазовим переходом першого роду, його ізотерми не будуть мати горизонтальних частин на $P - V$ діаграмі.

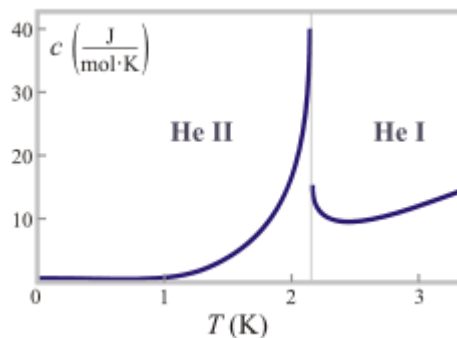
Схема Еренфеста.

У зв'язку з цим виникає «спокуса» пов'язати визначення порядку фазового переходу із розривом похідних певного порядку від термодинамічних потенціалів у точках переходу. Слідуючи такій спокусі, Еренфест увів визначення фазового переходу n - го порядку як такого, для якого в точці фазового переходу виконуються співвідношення для похідних n - го порядку:

$$\frac{\partial^n \mu_1}{\partial T^n} \neq \frac{\partial^n \mu_2}{\partial T^n}, \quad \frac{\partial^n \mu_1}{\partial P^n} \neq \frac{\partial^n \mu_2}{\partial P^n},$$

а всі похідні більш низького порядку рівні один одному. Не враховуючи добре відомого переходу газ – рідина, відомий тільки один приклад фазового переходу, який би відповідав схемі Еренфеста, - це фазовий перехід другого роду в напівпровідниках. Разом із тим є багато прикладів фазових

перетворень, які не можуть бути описані такою схемою. Найбільш відомими із них є фазовий перехід у феромагнетиках у точці Кюрі, λ - перехід у рідкому гелії:



У всіх цих випадках питома теплоємність розходиться у точці переходу. Оскільки питома теплоємність пов'язана з другою похідною хімічного потенціалу, у згаданих і подібних випадках поведінка систем не може характеризуватися похідними більш високого порядку: вони просто не існують! Таким чином, схема Еренфеста не є найбільш загальною класифікацією фазових переходів. Але вона годиться у якості певної «брехні для дітей».

Наразі обмежуються такими дещо інтуїтивними визначеннями на кшталт (див. Вікіпедію): При **фазових переходах першого роду** поглинається або виділяється прихована теплота. **Фазові переходи другого роду** відбуваються без поглинання чи виділення тепла.

Сучасні класифікації.

У сучасній схемі класифікації фазові перетворення поділяються на дві широкі категорії, названі аналогічно класам Еренфеста:

Фазові переходи першого роду – це переходи з прихованою теплою. Під час такого переходу система або поглинає, або виділяє фіксовану (і зазвичай велику) кількість енергії на одиницю об'єму. Під час цього процесу температура системи буде залишатися постійною по мірі

додавання тепла: система знаходиться у змішаному режимі, в якому деякі частини завершили перехід – інші ще ні. Знайомі приклади – розтавання льоду або кипіння води (вода не перетворюється миттєво на пару, а утворює турбулентну суміш рідкої води та бульбашок пари). Імрі й Уортис показали, що за наявності замороженого безладу перехід першого роду може бути розширеним. Тобто, перетворення завершується в скінченному діапазоні температур, але такі явища, як переохолодження й перегрів, зберігаються, а при термоциклюванні (процес різкої зміни температурного режиму, що повторюється декілька разів циклічно) спостерігається гістерезис.

Фазові переходи другого роду також називають неперервними фазовими перетвореннями. Вони характеризуються дивергентною сприйнятливістю, нескінченною довжиною кореляції й степеневим затуханням кореляцій поблизу критичності. Прикладами фазових переходів другого роду є феромагнітне впорядкування, надпровідний, надплинний переходи. Лев Ландау надав феноменологічну теорію фазових переходів другого роду. Окрім простих фазових переходів існують також лінії переходу, а також мультикритичні точки (співпадіння критичних точок не за одним зовнішнім параметром, такими, наприклад, як магнітне поле чи склад).

Деякі фазові переходи відомі як фазові переходи нескінченного роду. Вони неперервні, але не порушують симетрії. Найвідоміший приклад – перехід Костерліца – Таулеса в двовимірній XY-моделі.

Матеріал із Вікіпедії:

Перехід Костерліца-Таулеса або Березинського-Костерліца-Таулеса — [фазовий перехід](#), теоретично передбачений у двовимірній XY-системі. Це передбачення було одним із результатів, що призвели до нагородження [Девіда Таулеса](#) та [Джона Майкла Костерліца](#) [Нобелівською премією з фізики](#) за 2016 рік. [Вадим Львович Березинський](#), якому теж належить значний внесок у теорію, помер 1980 року.

Фазовий перехід проявляється у зміні характеру кореляційної функції між дефектами можливими в XY-системі, які називають вихорами, — від степеневої функції до експоненційної. При низькій температурі вихор та антивихор прагнуть триматися якомога ближче один до одного, утворюючи дипольні пари. При високій температурі вихори звільняються, формуючи невпорядкований газ.

Перехід Березинського-Костерліца-Таулесса проявляється у двовимірних твердотільних системах, які можна описати ХУ-моделлю: ґратці [контактів Джозефсона](#) та розупорядкованих [надпровідних](#) гранульованих плівках. Існування двох фаз підтвердили роботи [McBryan та Spencer, \(1977\)](#) та [Fröhlich та Spencer, \(1981\)](#).

До цього ж класу відносяться багато квантових фазових переходів (переходи за нульової температури), наприклад, у двовимірних електронних газах. Перехід рідина – скло спостерігається в багатьох полімерах та інших рідинах, які можна переохолоджувати набагато нижче точки плавлення кристалічної фази. Це нетипово в багатьох відношеннях. Це не є переходом між термодинамічними основними станами, оскільки вважається, що справжній термодинамічний стан завжди кристалічний. Скло – це загартований стан безладу, його ентропія, густина і т.д. залежать від теплової історії. Отже, склування – це перш за все динамічне явище, коли при охолодженні рідини внутрішні ступені вільності послідовно виходять із рівноваги. Деякі теоретичні моделі передбачають в основі явища фазовий перехід в гіпотетичній границі нескінченно великих часів релаксації. Але жодні прямі експериментальні дані не свідчать про існування таких переходів.

Декілька слів про квантові фазові переходи (переходи при нульових температурах). Нами вже відмічалася особлива роль флуктуацій у явищі фазового переходу. У зв'язку з цим слід узяти до уваги, що у квантово-механічній системі відбуваються квантові флуктуації. Саме вони відповідальні за фазовий перехід. Таким чином, квантові флуктуації можуть переводити систему в іншу фазу. Контролюють ці квантові флуктуації нетеплові параметри, такі як тиск, концентрація частинок.

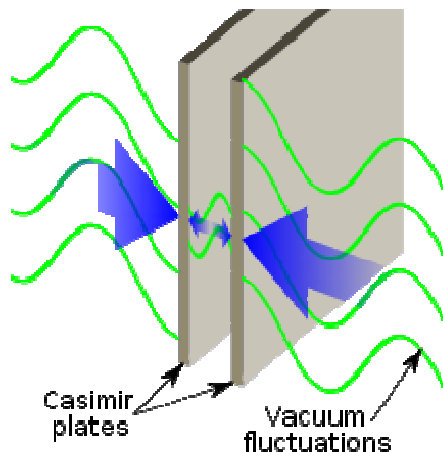
Матеріал із Вікіпедії

У [квантовій фізиці](#) **квантова флуктуація** (також відома як **флуктуація стану вакууму** або **флуктуація вакууму**) — це тимчасова випадкова зміна кількості енергії в точці простору, ^[2] згідно з [принципом невизначеності Вернера Гейзенберга](#). Флуктуації являють собою дрібні довільні коливання значень полів, які представляють елементарні частинки. Наприклад [електричних](#) та [магнітних полів](#), які представляють [електромагнітну взаємодію](#), що переноситься [фотонами](#), [полів бозонів W і Z](#) - елементарних частинок, що

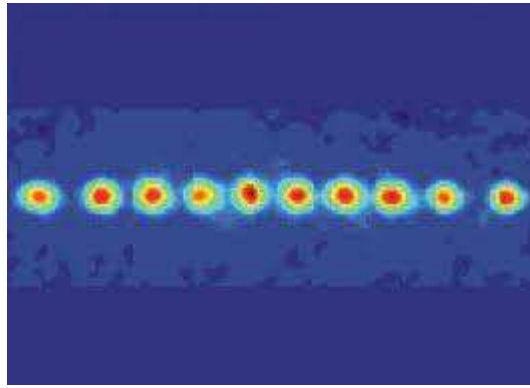
переносять [слабку ядерну взаємодію](#), і полів [глюонів](#), які несуть [сильну ядерну взаємодію](#).
[3] Флуктуації вакууму виглядають як [віртуальні частинки](#), які завжди створюються в парах частинка–античастинка. [4] Оскільки вони створюються спонтанно без джерела енергії, вважається, що флуктуації вакууму та віртуальні частинки порушують закон [збереження енергії](#). Теоретично це допустимо, оскільки частинки [анігілюють](#) одна одну в межах часу, встановленого [принципом невизначеності](#), тому їх неможливо спостерігати безпосередньо. [4] [3]

[Принцип невизначеності](#) стверджує, що невизначеність [енергії](#) та [часу](#) можна пов'язати наступною формулою: [5] , де h 5.27286×10^{-35} Js.

Це означає, що пари віртуальних частинок з енергією і терміном існування коротше ніж постійно створюються і знищуються в порожньому просторі. Хоча частинки не можна безпосередньо виявити, [кумулятивний ефект](#) цих частинок можна виміряти. Наприклад, без квантових флуктуацій «гола» маса (коли енергія зіткнення частинок прагне до нескінченності) і заряд елементарних частинок були б нескінченними; з теорії [перенормування ефект екранування](#) хмари віртуальних частинок відповідає за скінченну масу та заряд елементарних частинок. Іншим наслідком є [ефект Казимира](#).



Одним із перших спостережень, яке засвідчило флуктуації вакууму, був [Лембів зсув](#) у водні. У липні 2020 року вчені повідомили, що флуктуації квантового вакууму можуть впливати на рух макроскопічних об'єктів людського масштабу, вимірюючи кореляції нижче стандартної квантової межі між невизначеністю позиції та імпульсу дзеркал [LIGO](#) та невизначеністю числа та фази фотонів світла, які вони відбивають.



Квантові флуктуації збільшили ефективність передачі енергії по ланцюжку спінів

Прикладом системи, яка зазнає квантовий фазовий перехід першого роду, є гелій ^4He : при атмосферному тиску він не переходить у тверду фазу, навіть при абсолютному нулі температури, як уже нами зазначалося. Однак при тисках вище 25 атмосфер гелій кристалізується в гексагональну упаковку. Найбільш яскравим представником матеріалів, у яких відбувається квантовий фазовий перехід другого роду, є гелікоїдальний феромагнетик MnSi .

Симетрія. Фазові переходи часто пов'язані з порушенням симетрії. Як мною вже згадувалося на попередній лекції, охолодження рідини до кристалічного твердого тіла порушує неперервну трансляційну симетрію. Справді, кожна точка в рідині має однакові властивості, тоді як кожна точка кристалу не має однакових властивостей (якщо не розглядати точки із вузлів кристалічної ґратки). Зазвичай високотемпературна фаза містить більше симетрій, ніж низькотемпературна фаза із-за спонтанного порушення симетрії.

Актуальність у космології!!!! Фазові переходи, що порушують симетрію, відіграють важливу роль у космології. По мірі розширення й охолодження Всесвіту в вакуумі відбулася серія фазових переходів, що порушують симетрію. Наприклад, електрослабкий перехід порушив симетрію $\text{SU}(2) \times \text{U}(1)$ електрослабкого поля на симетрію $\text{U}(1)$ сучасного електромагнітного поля. Цей перехід важливий для пояснення асиметрії між

кількістю речовини й антиречовини у сучасному Всесвіті, згідно з теорією електрослабкого баріогенеза (народження баріонів).

Фазовий перехід - https://ru.qaz.wiki/wiki/Phase_transition

Рівняння ван дер Ваальса

Як ми вже бачили, у випадку фазового переходу рідина-газ на $P-V$ діаграмі повинне спостерігатися плато. Як ми знаємо, звичайні ізотерми для ідеального газу таких горизонтальних частин не мають (**Рис. 1**). Отже, поява таких плато пов'язана з наявністю взаємодії між частинками. Ван дер Ваальс спробував знайти простий якісний спосіб урахування міжмолекулярної взаємодії в рівнянні стану розрідженого газу. І як наслідок отримав рівняння стану, яке носить назву рівняння ван дер Ваальса.

Для більшості речовин потенціальна енергія взаємодії двох молекул як функція міжмолекулярної відстані може бути зображена у вигляді, представленому на **Рис. 2**.

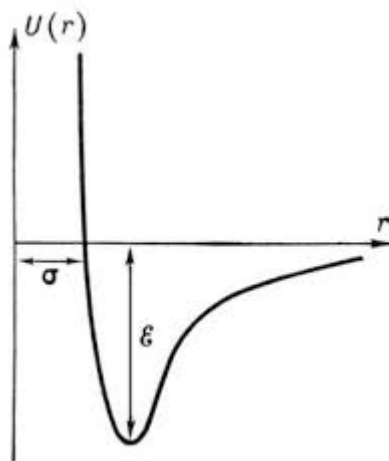


Рис.2

Частина потенціальної енергії, яка відповідає притягання, зумовлена електричною поляризацією двох молекул, а частина, відповідальна за відштовхування на близьких відстанях, обумовлена кулонівським

відштовхуванням електронних оболонок, що перекриваються. Ван дер Ваальс дещо ідеалізував задачу, замінивши потенціал відштовхування реальних молекул нескінченно великим потенціалом відштовхування твердих кульок, **Рис. 3.**



Рис.3

Таким чином, кожна молекула розглядається як тверда пружна кулька діаметром d , оточена полем сил притягання. Тому з'явилася змога роль сил протягування й відштовхування обговорювати незалежно

Основний ефект, пов'язаний зі взаємною непроникністю молекул, полягає в тому, що деякий об'єм навколо кожної молекули виявляється недоступним для проникання інших молекул. Якщо V - повний об'єм, який займає система, то ефективний об'єм, в якому можуть знаходитися молекули, буде меншим на деяку величину, що визначається сумою всіх об'ємів, недосяжних для проникнення молекул

$$V_{eff} = V - b,$$

де b - характерна для даної речовини постійна, що залежить від діаметра молекул та їх числа.

Якісно наявність потенціалу притягання приводить до того, що система прагне до утворення зв'язаного стану. Якщо притягання досить сильне, то система N тіл буде знаходитися у зв'язаному стані, який не потребує для свого утримання зовнішньої оболонки. Отже, можна припустити, що

притягання приводить до зменшення тиску на зовнішні стіни. Ступінь зменшення тиску пропорційна числу пар молекул, які знаходяться поблизу стінки в шарі, товщиною порядку радіуса взаємодії. Ця величина приблизно пропорційна N^2/V^2 (квадрат густини!). Оскільки число частинок і радіус дії міжмолекулярних сил постійні, то істинний тиск P в системі може бути розкладено на дві частини

$$P = P_{kin} - \frac{a}{V^2},$$

де a - друга характерна постійна системи і P_{kin} - тиск, що визначається рівнянням стану газу.

Ван дер Ваальс припустив, що для моля речовини справедливе наступне рівняння стану

$$V_{eff} P_{kin} = RT,$$

де R - газова константа. Отже, рівняння стану має вигляд:

$$(V - b) \left(P + \frac{a}{V^2} \right) = RT. \quad (0.1)$$

Це й є так зване рівняння ван дер Ваальса. Декілька ізотерм, які відповідають цьому рівнянню стану, показано на **Рис.4**

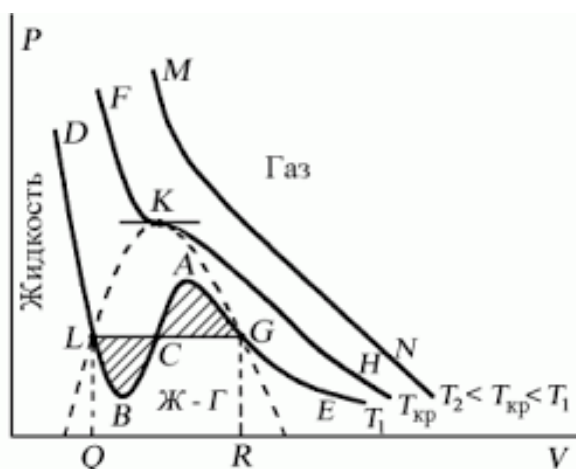


Рис. 4.

За деякої температури T_c , яку називають критичною температурою, вигин на ізотермах пропадає. Точка перегину C називається критичною точкою.

Відповідний їй тиск P_c та об'єм V_c , а також температура T_c можуть бути виражені через сталі a і b наступним чином:

$$RT_c = \frac{8a}{27b}, \quad P_c = \frac{8a}{27b^2}, \quad V_c = 3b.$$

Останні формули витікають саме із тієї обставини, що C є точкою перегину, а значить в ній похідні першого й другого порядку мають занулятися. Уводячи до розгляду безрозмірні величини

$$\bar{P} = \frac{P}{P_c}, \quad \bar{T} = \frac{T}{T_c}, \quad \bar{V} = \frac{V}{V_c},$$

рівняння Ван дер Ваальса можна переписати у вигляді:

$$\left(\bar{V} - \frac{1}{3}\right)\left(\bar{P} + \frac{3}{\bar{V}^2}\right) = \frac{8}{3}\bar{T}.$$

Це рівняння чудове тим, що воно не містить жодної постійної, яка б характеризувала дану речовину. Якби припущення Ван дер Ваальса було справедливим, то рівняння виконувалось би для всіх систем. Твердження, що рівняння стану, записане в термінах приведених величин $\bar{P} = \frac{P}{P_c}$, $\bar{T} = \frac{T}{T_c}$, $\bar{V} = \frac{V}{V_c}$, є універсальним рівнянням для всіх систем, називається **законом відповідних станів**.