

ІІТМО

Лекция 16

Конденсированное состояние вещества

Фазой называется термодинамически равновесное состояние вещества, обладающее одинаковым химическим составом и отличающееся по физическим свойствам от других возможных равновесных состояний того же вещества

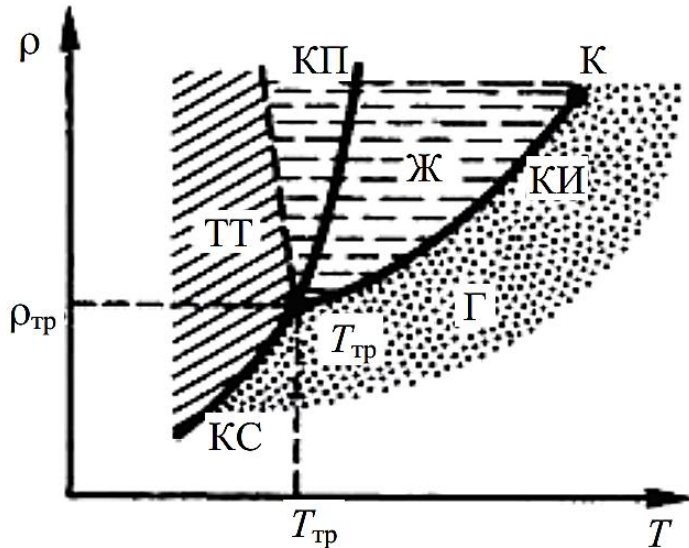
Если система является *однокомпонентной*, то понятие фазы совпадает с понятием агрегатного состояния.

Любое вещество при определенных условиях может находиться в различных агрегатных состояниях – *твердом, жидком и газообразном*

Агрегатные состояния и фазы

Переход вещества из одной фазы в другую – *фазовый переход* – всегда связан с качественными изменениями свойств веществ.

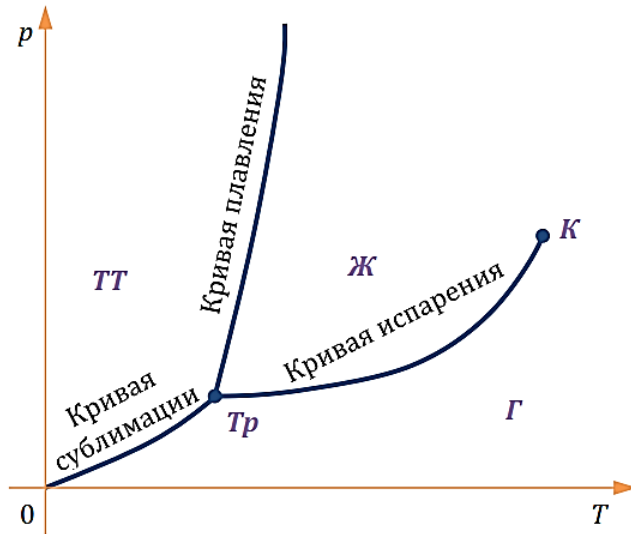
Испарение и конденсация являются примерами фазовых переходов.



Кривые на диаграмме называются кривыми фазового равновесия

Тройная точка – точка, в которой пересекаются кривые фазового равновесия и которая определяет условия (температуру $T_{тр}$ и давление $p_{тр}$) одновременного равновесного сосуществования трех фаз вещества

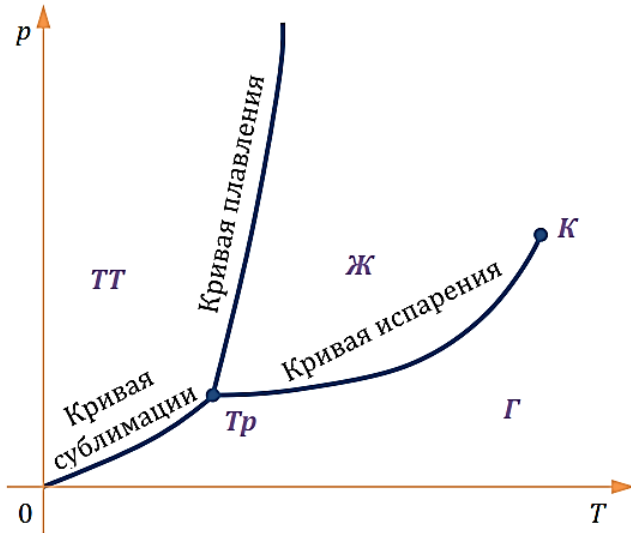
Агрегатные состояния и фазы



Вблизи тройной точки существуют метастабильные состояния, т. е. такие состояния, при которых одна фаза существует в области температур и давлений другой фазы

Правило фаз (или правило фаз Гиббса) – соотношение, связывающее число компонентов, фаз и термодинамических степеней свободы в равновесной термодинамической системе

Агрегатные состояния и фазы



Гетерогенная система – неоднородная система, состоящая из однородных частей (фаз), разделенных поверхностью раздела

Число степеней свободы (число интенсивных переменных, которым можно одновременно задать произвольные значения) i открытой многокомпонентной гетерогенной системы в состоянии равновесия находят посредством соотношения (математическая формулировка правила фаз Гиббса)

$$i = 2 + k - f \quad (i = 0, 1, 2, \dots)$$

Агрегатные состояния и фазы

$$i = 2 + k - f \quad (i = 0, 1, 2, \dots)$$

2 – число степеней свободы, соответствующих давлению и температуре; k – число компонентов системы; f – число фаз в системе

Если один из параметров – давление либо температура – фиксирован, то говорят об *условном числе степеней свободы (условной вариантности)*

$$i = 1 + k - f$$

ограничение на число сосуществующих в системе фаз

$$f \leq 2 + k$$

Для однокомпонентной системы $i = 3 - f$

Процесс превращения вещества из одного агрегатного состояния в другое, т. е. *фазовое превращение*.

Или переход вещества из одной фазы в другую – *фазовый переход*

Фазовый переход первого рода – это переход, сопровождающийся поглощением или выделением теплоты

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

$\varphi(p, T)$ – *удельный термодинамический потенциал*

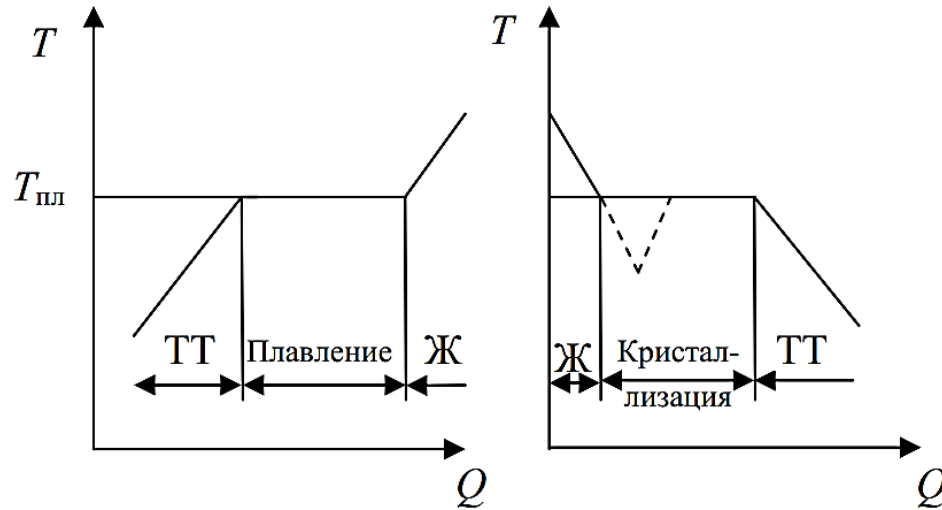
$$dU = TdS - pdV + \mu dN$$

$\mu(p, T) = m \varphi(p, T)$ – химический потенциал – термодинамическая функция, применяемая при описании состояния систем с переменным числом частиц.

Определяет изменение *термодинамических потенциалов* (например, внутренней энергии) при изменении числа частиц в системе.

Фазовые переходы

Плавением называется переход вещества из кристаллического (твёрдого) состояния в жидкое



Количество теплоты L , необходимое для расплавления 1 кг вещества, называется *удельной теплотой плавления*

Свойства

- Существует скрытая теплота перехода, а также скачок плотности.
- Типично существование метастабильных состояний: фазовый переход сопровождается существенной перестройкой вещества.
- $c_p \rightarrow \infty$: всё подводимое тепло уходит на фазовый переход вместо изменения температуры.

Примеры

- Смена агрегатных состояний
- Смена аллотропных модификаций

Фазовый переход второго рода – переход, не связанный с поглощением или выделением теплоты и изменением объема

V, S – *const*, теплоемкость меняется скачком

$$\left(\frac{\partial \varphi_1}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial \varphi_2}{\partial T}\right)_p, \quad \left(\frac{\partial \varphi_1}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial \varphi_2}{\partial p}\right)_T$$

переход ферромагнитных веществ при определенных давлениях и температуре в парамагнитное состояние;

переход металлов и сплавов при низких температурах в сверхпроводящее состояние;

превращение обыкновенного жидкого гелия в сверхтекучий

Формула Клапейрона - Клаузиуса



Для равновесия фаз необходимо, чтобы между ними наблюдалось тепловое ($T_1 = T_2$) и механическое равновесие ($p_2 = p_1 + \Delta p_{12}$)

Δp_{12} — дополнительное давление на первую фазу, создаваемое границей ее раздела со второй в случае, если ее форма не представляет собой плоскости

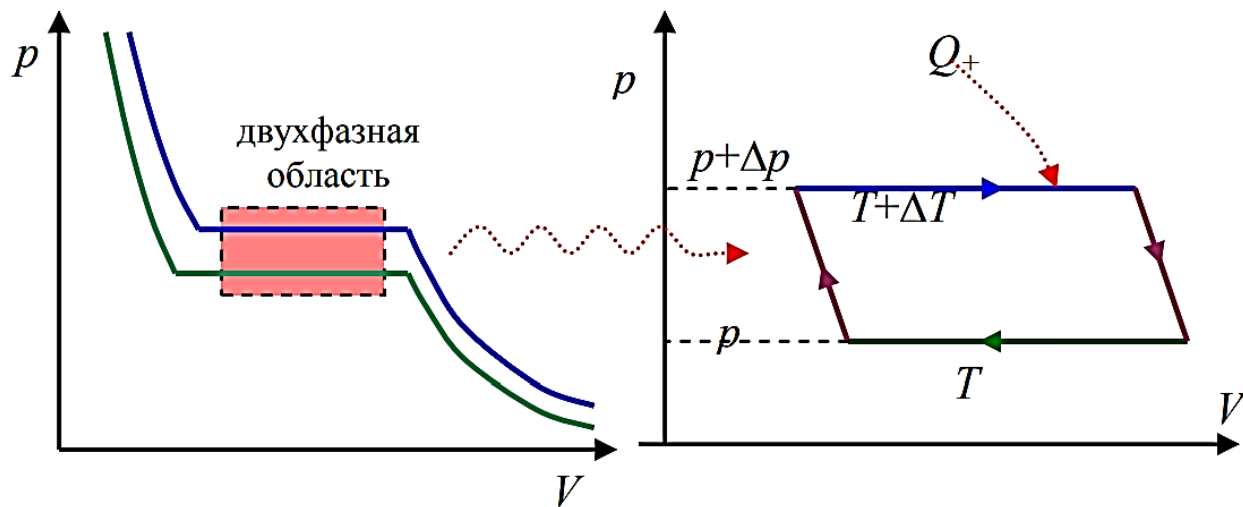
для обеспечения устойчивого равновесия двух фаз необходимо отсутствие макроскопического переноса молекул

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

Формула Клапейрона - Клаузиуса

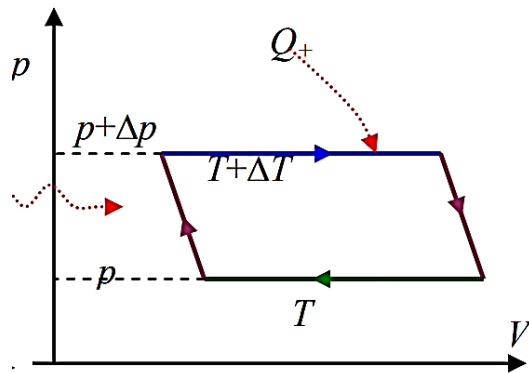
Метод цикла Карно: две близко расположенные изотермы реального газа при температурах T и $T' = T - dT$. Цикл Карно на этих изотермах

$$\frac{A}{Q} = \frac{T - T'}{T}$$



Формула Клапейрона - Клаузиуса

$$A = A_1 + A_2 = (V_2 - V_1)(p + dp) + (V_1 - V_2)p = (V_2 - V_1)dp$$



$$\frac{(V_2 - V_1)dp}{Q} = \frac{dT}{T}$$

Уравнение Клапейрона - Клаузиуса

$$\frac{dp}{dT} = \frac{Q}{T(V_2 - V_1)}$$

Формула Клапейрона - Клаузиуса



уравнение Клапейрона – Клаузиуса для фазового превращения «жидкость – газ»

$$Q = \nu L, \quad V_1 = \nu V_{\text{ж}}, \quad V_2 = \nu V_{\text{г}}$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(V_{\text{г}} - V_{\text{ж}})}$$

Поскольку $V_{\text{г}} > V_{\text{ж}}$ $\Rightarrow$ повышение температуры приводит к увеличению равновесного давления.

Формула Клапейрона - Клаузиуса

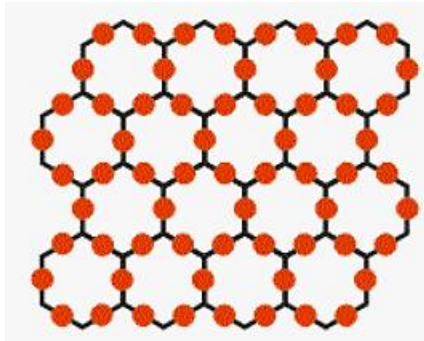


уравнение Клапейрона – Клаузиуса для фазового превращения «твердое тело – жидкость»

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{T(V_{\text{ж}} - V_{\text{т}})}$$

Обычно $V_{\text{ж}} > V_{\text{т}}$ $\Rightarrow$ повышение температуры приводит к увеличению равновесного давления.

Для некоторых веществ наоборот



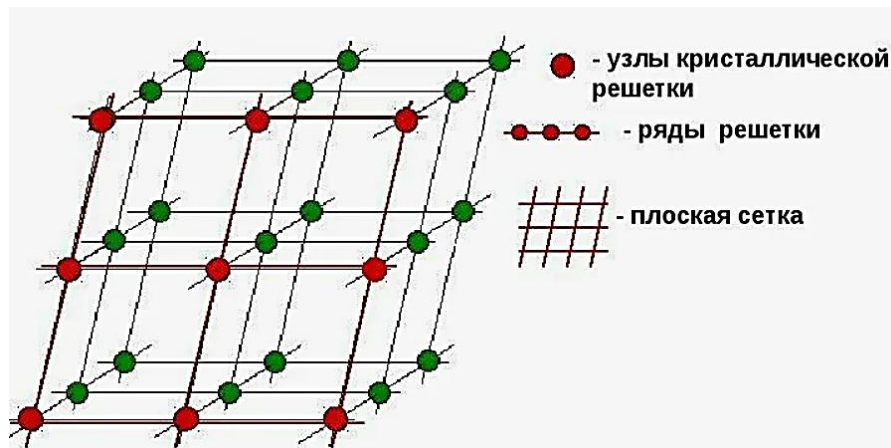
Твердым телом называется агрегатное состояние вещества, характеризующееся постоянством формы и объема, причем тепловые движения частиц в них представляют собой хаотические колебания частиц относительно положений равновесия.



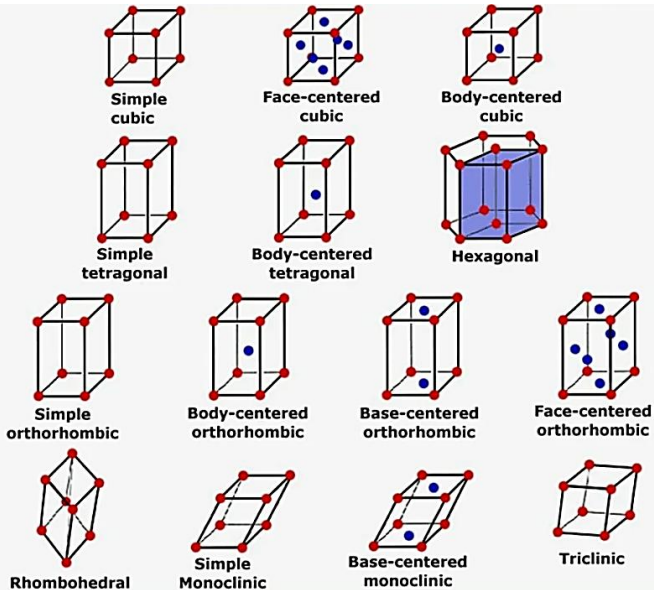
Твердые тела подразделяются на *кристаллические* и *аморфные*.

Кристаллические тела – это твердые тела, имеющие упорядоченное, пространственно периодически повторяющееся расположение частиц во всем объеме (*дальний порядок*)

Структура, для которой характерно регулярное расположение частиц с периодической повторяемостью в трех измерениях, называется *кристаллической решеткой*



Средние равновесные положения, около которых частицы совершают колебания, называются *узлами кристаллической решетки*.



В каждой пространственной решетке можно выделить структурный элемент минимального размера, который называется *элементарной ячейкой (ячейкой Браве)*.

Вся кристаллическая решетка может быть построена путем параллельного переноса (*трансляции*) элементарной ячейки по некоторым направлениям.

Характерной особенностью кристаллов является их *анизотропность* – зависимость физических свойств (механических, тепловых, электрических, магнитных, оптических) от направления.



Если кристаллическое тело состоит из единственного кристалла, оно называется *монокристаллом*.

Если твердое тело состоит из множества беспорядочно ориентированных сросшихся кристаллических зерен (кристаллитов), оно называется *поликристаллом*.

В поликристаллах анизотропия наблюдается только для отдельных кристаллитов. В целом поликристаллические тела *изотропны*.

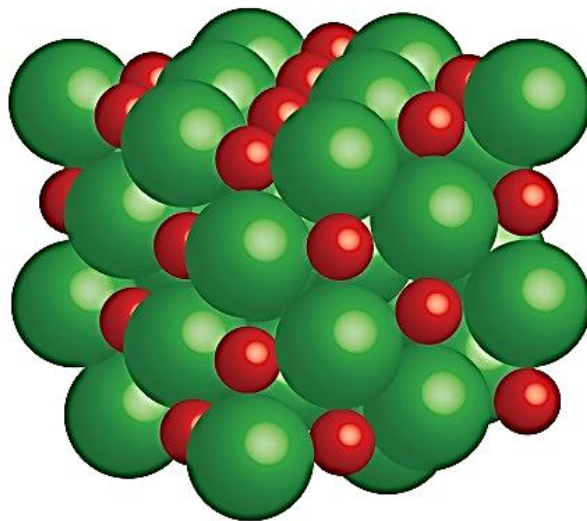
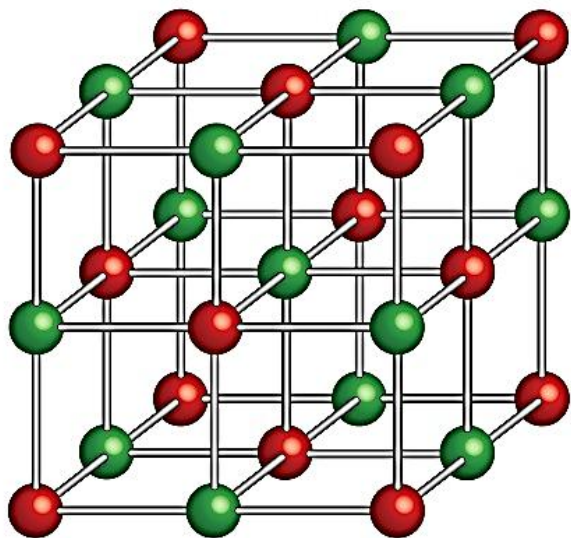
Изотропность также является характерной особенностью твердых тел, называемых *аморфными*.

Для аморфных тел, как для жидкостей, характерен *ближний порядок* в расположении частиц

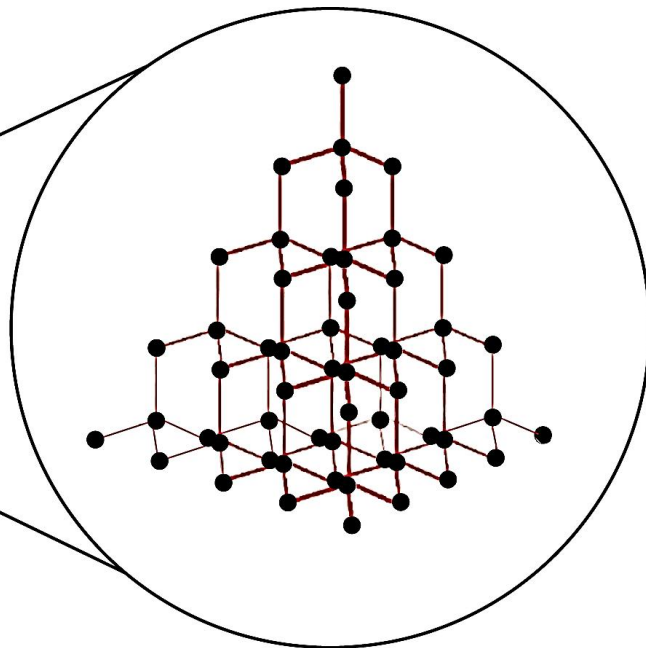
Твердое тело

ИТМО

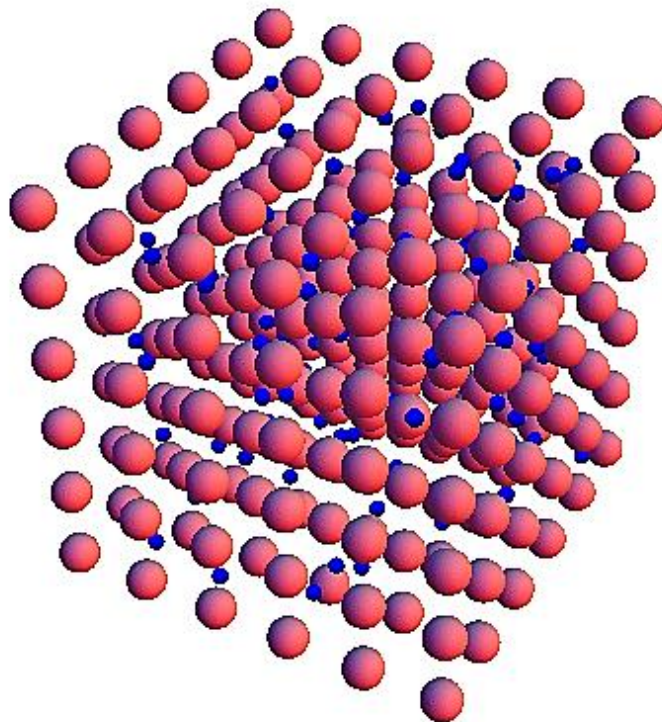
Ионные кристаллы



Атомные кристаллы (ковалентная связь квантового-механического происхождения)



Металлические кристаллы



Твердое тело

ИТМО

Молекулярные кристаллы



Дефектами кристаллической решетки называются отклонения от упорядоченного расположения частиц в узлах решетки.

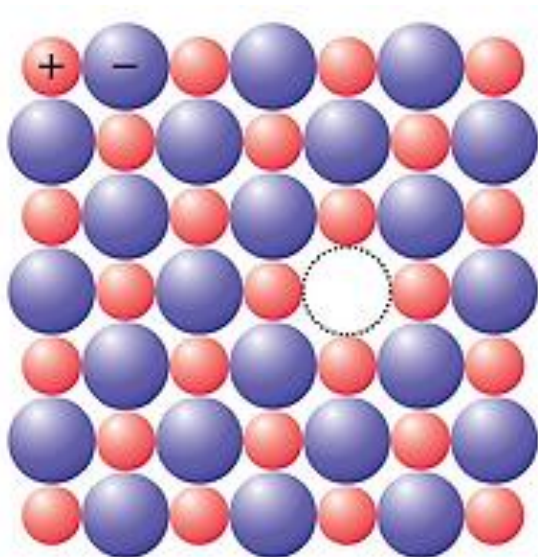
Макроскопические, возникающие в процессе образования и роста кристаллов:

- трещины,
- поры,
- инородные макроскопические включения

Микроскопические, обусловленные микроскопическими отклонениями от периодичности.

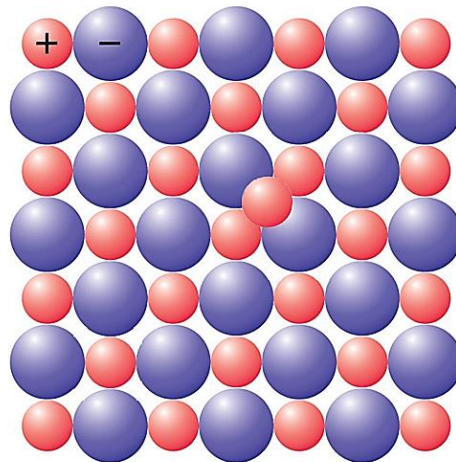
Микродефекты делятся на точечные и линейные

Вакансия



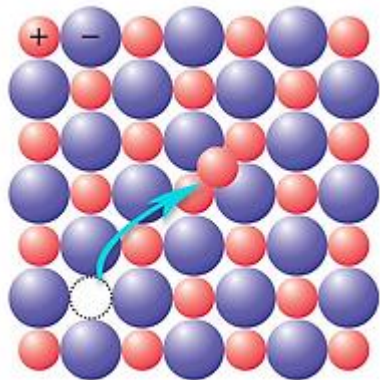
Отсутствие частицы на
положенном месте решетки

Междоузельная частица



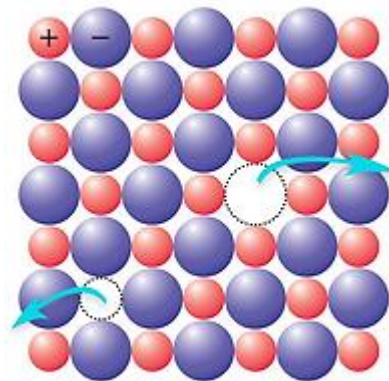
Присутствие частицы
собственного вещества в пустом
пространстве между узлами

Дефект по Френкелю



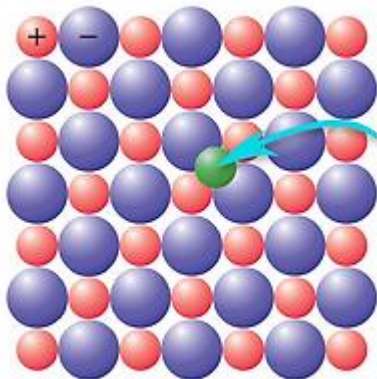
Перемещение собственной частицы из узла в междоузельное пространство решетки

Дефект по Шоттки



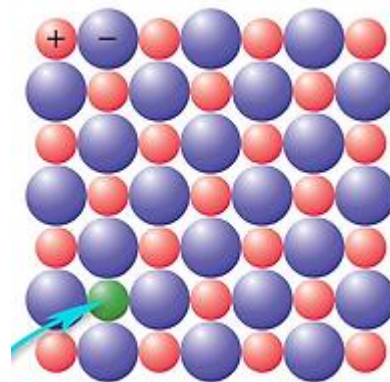
Перемещение пары разноименно заряженных собственных частиц из узлов без образования междоузельной дислокации (в ионных соединениях)

Примесь внедрения



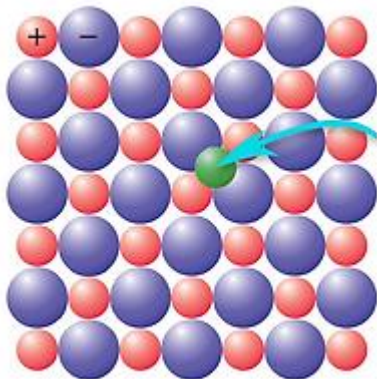
Частица примесного вещества попала в пространство между узлами решетки

Примесь замещения



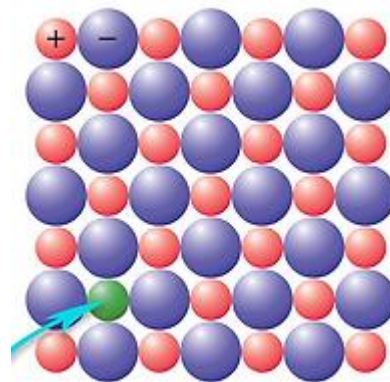
Частица примесного вещества заменила частицу собственного вещества в узле решетки

Примесь внедрения



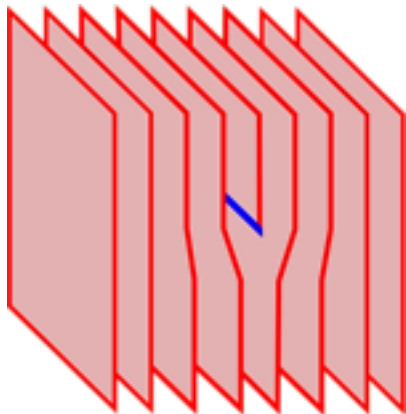
Частица примесного вещества попала в пространство между узлами решетки

Примесь замещения



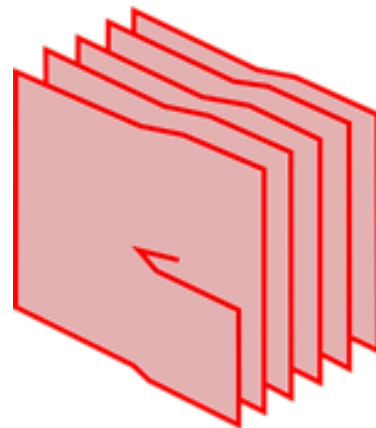
Частица примесного вещества заменила частицу собственного вещества в узле решетки

Продольная дислокация



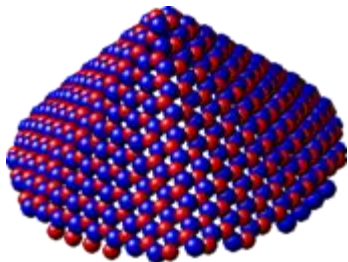
Отсутствие части плоскости, ее место огибается соседними плоскостями

Винтовая дислокация



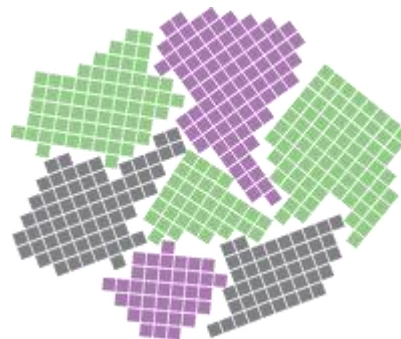
Частичный сдвиг плоскостей в продольном направлении при сохранении связи между ними

Дисклинация



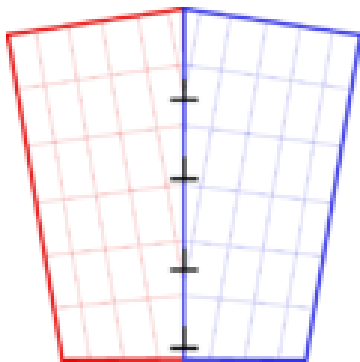
Вклинивание дополнительной части решетки, приводит к скручиванию плоскостей в конусы

Границы зерен



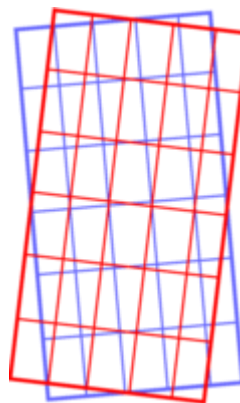
Поверхность столкновения множества зон роста с различным взаимным положением решеток, решетки не соединены

Перегиб



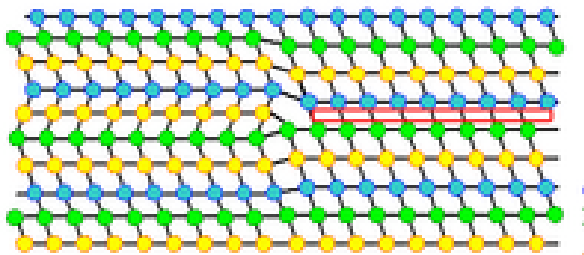
Множество продольных дислокаций в пределах нескольких соседних плоскостей

Кручение



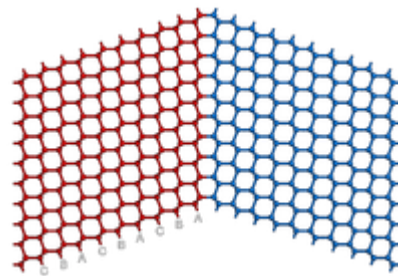
Множество винтовых дислокаций в пределах нескольких соседних плоскостей

Дефект упаковки



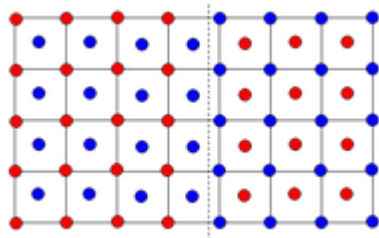
Множество вакансий в одной плоскости, приводит к нарушению порядка следования слоев, иногда частичному

Двойниковая граница



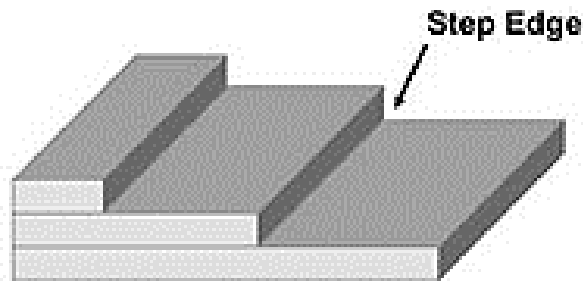
Поверхность столкновения зон роста с зеркально-симметричным положением решеток, решетки объединены перешейком или общими частицами

Межфазная граница



Поверхность столкновения зон роста с обратным порядком расположения частиц или слоев, решетки не соединены

"Ступеньки"

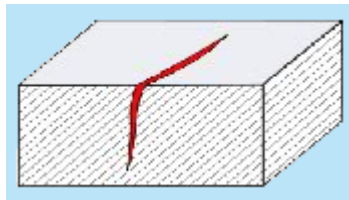


Появление над ровным поверхностным слоем кристалла дополнительного, имеющего меньшую площадь

Дефекты

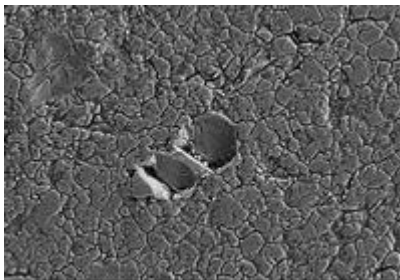
ИТМО

Трещины



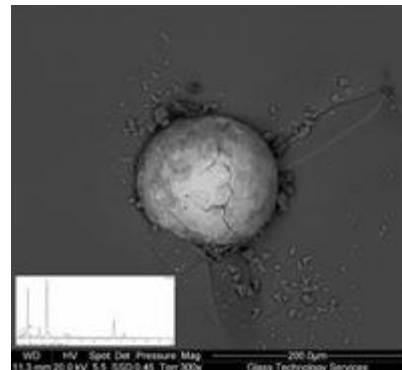
Разрыв решетки в больших масштабах

Поры



Локальный разрыв решетки

Включения



Внедрение пузырьков и макроскопических примесей



ТВЕРДОЕ ТЕЛО



ЖИДКОСТЬ



ГАЗ

Спасибо
за внимание!

it's **MO** *re than a*
UNIVERSITY

nnkhvastunov@itmo.ru