

ФАЗОВІ ДІАГРАМИ У КУРСІ ФІЗИКИ ВНЗ

PHASE DIAGRAMS ARE IN COURSE OF PHYSICS OF INSTITUTE

I.O. Moroz

I. Moroz

Анотація

Розглядається методика викладення теми «Фазові діаграми» у навчальному курсі з термодинаміки.

Summary

The method of exposition of theme is examined the «Phase diagrams» in an educational course from thermodynamics.

Ключові слова: рівновага фаз, фазові перетворення, правило фаз Гіббса, фазові діаграми, потрійна та критична точки, хімічний потенціал, рівняння Клапейрона-Клаузіуса, фазова рівновага, випаровування, плавлення, сублімація.

Keywords: equilibrium of phases, phase transformations, rule phases of Gibbs, phase diagrams, triple and critical points, chemical potential, equalization of Clapeyrona-Clausius, phase equilibrium, evaporation, melting, sublimation.

Тема «Рівновага фаз та фазові перетворення», не дивлячись на відносну простоту теоретичного матеріалу, як показує досвід, викликає значні труднощі сприйняття студентами. Тому, при підготовці до розгляду цієї теми необхідно дуже ретельно підійти не лише до вибору необхідних і раціональних методичних прийомів, але й до відбору теоретичних питань, які необхідно висвітлити. На наш погляд, теоретичний мінімум повинен включати наступні питання: гомогенні й гетерогенні системи, фаза і

компонента, загальні умови термодинамічної рівноваги макроскопічних систем, умови рівноваги фаз однокомпонентної системи, умова рівноваги гетерогенної багатокомпонентної системи, правило фаз Гіббса, фазові діаграми, потрійна та критична точки, класифікація фазових перетворень, поняття про фазові перетворення другого роду.

Серед цих питань теоретичного мінімуму значні труднощі у студентів виникають при вивченні фазових діаграм термодинамічної рівноваги макроскопічних систем. Це питання ми пропонуємо викладати наступним чином.

Перш за все потрібно розглянути умови фазової рівноваги однокомпонентної системи. Це питання у методичному плані добре висвітлене в навчальній літературі і зводиться до умов термічної, механічної та хімічної рівноваги: $T_1=T_2$, $p_1=p_2$, $\mu_1=\mu_2$, або в більш загальному вигляді – $\mu_1(p,T)=\mu_2(p,T)$. Ця умова показує, що співіснування фаз можливе не при будь-яких значеннях температури й тиску¹, а лише при цілком певних значеннях останніх, причому задавання конкретних значень одного із цих параметрів за допомогою умови рівноваги фаз однозначно визначає значення іншого. Графіки залежностей $p=p(T)$, які слідують із умов рівноваги і характеризують рівновагу фаз, називаються кривими фазової рівноваги. Однак залежність хімічного потенціалу від тиску та температури, яка фігурує у вказаній умові рівноваги, відома лише для не багатьох простих речовин. У загальному випадку ця залежність невідома, тому для довільної речовини записати явний вигляд кривої фазової рівноваги $p=p(T)$ неможливо. Але виявляється, що диференціальний вираз рівняння цієї кривої можна легко одержати з умови рівноваги фаз, і це рівняння виражається через фізичні величини, які можна виміряти експериментально. Дійсно, якщо виконати

¹ Ми розглядаємо фази, які відділяються одна від одної плоскими границями. У випадку границь із вираженою кривизною потрібно врахувати лапласовий тиск, який виникає за рахунок поверхневого натягу.

диференціювання умови рівноваги фаз $\mu_1(p, T) = \mu_2(p, T)$, то одержимо:

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right) dT = \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T}\right)_p dT,$$

або

$$\left[\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial p}\right)_T\right] dp = \left[\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right)_p\right] dT.$$

Звідси знаходимо кутовий коефіцієнт кривої $p = p(T)$:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial p}\right)_T}. \quad (\text{I})$$

Рівняння (I) і є шуканим диференціальним рівнянням кривої рівноваги. Для приведення його до остаточного вигляду необхідно виразити величини, що фігурують у цьому рівнянні, через величини, які можуть бути безпосередньо виміряні експериментально.

Відомо, що хімічний потенціал можна розглядати як фізичну величину, яка чисельно дорівнює термодинамічному потенціалу Гіббса, віднесеного до однієї частинки або одного моля чи одиниці маси речовини. У даному випадку, коли ми розглядаємо рівновагу фаз речовини, кількісне співвідношення фаз зручно виражати не у кількості їх молекул, а в одиницях їх маси, або у кількості молів. Тому й хімічні потенціали фаз потрібно розглядати як термодинамічний потенціал Гіббса, віднесений до одного моля чи 1 кг речовини. В останньому випадку маємо:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_p = -\frac{S}{m} = -\tilde{S}, \quad \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial Z}{\partial p}\right)_T = \frac{V}{m} = \tilde{V},$$

де \tilde{S} і \tilde{V} – питомі значення ентропії та об'єму. Враховуючи ці величини, вираз (I) набуває вигляду:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\tilde{S}_2 - \tilde{S}_1}{\tilde{V}_2 - \tilde{V}_1}. \quad (\text{II})$$

Застосуємо другий закон термодинаміки стосовно рівноважного переходу одиниці маси однієї фази в іншу, наприклад: рідка фаза переходить у газоподібну або навпаки, тверда фаза – в рідку або навпаки тощо: $d\tilde{S} = \frac{d\tilde{Q}}{T} \Rightarrow \tilde{S}_2 - \tilde{S}_1 = \int \frac{d\tilde{Q}}{T} = \frac{1}{T} \lambda$, де $\lambda = \int d\tilde{Q}$ – тепло, яке необхідно витратити, або яке виділяється при вказаних фазових переходах, віднесене до одиниці маси (моля), це теплота фазового переходу. Тоді вираз (II), який дає залежність температури фазового переходу від тиску (і навпаки) запишеться у вигляді рівняння (Клапейрона-Клаузіуса):

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{T(\tilde{V}_2 - \tilde{V}_1)}. \quad (\text{III})$$

Підкреслимо, що рівняння Клапейрона-Клаузіуса (III) ми одержали, аналізуючи загальні умови рівноваги фаз довільної системи. Тому воно може бути застосоване для аналізу всіх фазових перетворень (при зміні тиску і температури), при яких відбувається скачок питомих об'ємів та ентропії, будь-якої речовини. Важливо розуміти також те, що похідна $\frac{dp}{dT}$ у рівнянні (III) не може розраховуватись із рівняння стану, тому що вона відповідає особливій зміні температури та тиску, за якої речовина знаходиться у двофазному стані, причому загальна кількість молекул не змінюється, але змінюється співвідношення кількості молекул фаз при зміні параметрів стану. Виконати інтегрування рівняння (III) у загальному випадку також неможливо, тому що як питома теплота λ , так і питомі об'єми \tilde{V}_1 і \tilde{V}_2 є невідомими функціями температури, які залежать від структури молекул та особливостей міжмолекулярної взаємодії. Але для хімічно чистих однокомпонентних речовин завжди можна зробити деякі загальні зауваження, які дозволяють побудувати якісну картину можливого ходу кривих фазових перетворень. Перш за все, відзначимо, що відоме правило фаз Гіббса накладає суттєві заборони на можливі стани такої системи. Дійсно, із цього правила слідує, що однокомпонентна система може знаходитись лише у однофазному,

двохфазному та трьохфазному станах. У першому випадку зміна двох параметрів не призводить до зміни стану. У другому випадку, тобто коли у системі в рівновазі знаходяться дві фази, зміна одного із параметрів також не порушує рівноваги. Однак у останньому випадку, коли у рівновазі одночасно знаходиться три фази, наприклад, рідка, кристалічна та газоподібна фази, система не має ступенів свободи. Це означає, що рівновага трьох фаз кожної речовини можлива лише при деяких, характерних для неї, значеннях параметрів стану. Тому криві $p = p(T)$ фазової рівноваги рідина-газ, рідина-кристал, кристал-газ повинні перетинатись в одній точці, яка одержала назву потрійна точка. Формально можна вважати, що відповідні криві фазової рівноваги $p = p(T)$ починаються та розходяться на фазовій діаграмі із цієї точки.

Зобразимо на площині (p, T) потрійну точку (O) деякої речовини (рис. 1). Якщо, не змінюючи температуру, дещо підвищити тиск (точка A на рис. 1), то рівновага фаз порушиться (див. правило фаз Гіббса) і дана речовина повинна перейти у найбільш стійку при високому тиску – кристалічну² фазу. При зниженні тиску (точка B на рис. 1) при температурі потрійної точки

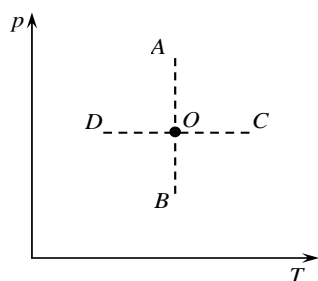


Рис. 88. Зміна станів системи при її виходу із потрійної точки

речовина перейде у найбільш стійку при низькому тиску – газоподібну фазу. Якщо ж, не змінюючи тиск, підвищити температуру (точка C), то знову ж порушиться правило фаз, тобто умови рівноваги, і речовина перейде у найбільш стійку високотемпературну фазу – газову. І навпаки, при зменшенні температури (точка D) речовина перейде у найбільш стійку при низьких температурах – кристалічну фазу. Що ж до ходу кривих, тобто до

² Із цього правила існують виключення, які будуть обговорюватись у подальшому.

кривих пароутворення, плавлення та сублімації, то їх вигляд на фазовій діаграмі визначається температурним коефіцієнтом $\frac{dp}{dT}$, який залежить від індивідуальних властивостей речовини. Причому останні підлягають експериментальному визначенню. Дійсно, для кривих випаровування, плавлення та сублімації відповідно можна записати:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda_{\text{вип.}}}{T_v (\tilde{V}_g - \tilde{V}_p)}, \quad (\text{IV})$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda_{\text{пл.}}}{T_{\text{пл}} (\tilde{V}_p - \tilde{V}_{\text{кр}})}, \quad (\text{V})$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda_c}{T_c (\tilde{V}_g - \tilde{V}_{\text{кр}})}, \quad (\text{VI})$$

де $\lambda_{\text{вип.}}$, $\lambda_{\text{пл.}}$, λ_c – заховані питомі теплоти і T_v , $T_{\text{пл}}$, T_c – температури відповідно пароутворення, плавлення та сублімації, \tilde{V}_g , \tilde{V}_p , $\tilde{V}_{\text{кр}}$ – питомі об'єми відповідно газової, рідкої та кристалічної фази.

Усі точки кривої фазової рівноваги $p = p(T)$ відповідають дотику рівноважних фаз. При температурі вищій та нижчій, ніж рівноважна при даному тиску, стійкою є та фаза, яка має менше значення хімічного потенціалу.

Використовуючи вирази (IV-VI) та наведені вище міркування про зміну стану речовини при виході її із потрійної точки (рис. 1), проведемо якісний аналіз ходу кривих $p = p(T)$ рівноваги фаз для випадку указаних трьох фазових перетворень, які є й агрегатними перетвореннями: випаровування, плавлення та сублімації.

1. Випаровування. У випадку рівноважного процесу випаровування, тобто фазового перетворення рідина-газ, що відбувається при постійній температурі, яку зазвичай називають температурою кипіння, усі величини у правій частині рівняння (IV) позитивні. Крім цього $\tilde{V}_g - \tilde{V}_p \gg 0$, тому температурний коефіцієнт dp/dT кривої $p = p(T)$ для усіх речовин додатний.

Це означає, що для всіх фазових перетворень рідина-газ крива $p = p(T)$ на площині (p, T) бере свій початок у потрійній точці і з ростом температури йде зліва-направо-вгору, але достатньо полого, оскільки знаменник правої частини виразу (IV) є дуже великим ($\tilde{V}_g \gg \tilde{V}_p$). Більш низькому тиску, тобто усім точкам, які лежать нижче кривої $p = p(T)$, відповідає газовий стан і навпаки, точкам, які розміщені вище цієї кривої відповідає рідкий стан. Із ростом температури температурний коефіцієнт тиску dp/dT буде дещо зростати, оскільки зростання температури (у знаменнику (IV)) буде компенсуватись ростом $\lambda_{\text{вип.}}$ і головне – значним зниженням різниці $(\tilde{V}_g - \tilde{V}_p)$. Останнє пов'язане з тим, що при збільшенні температури питомий об'єм рідини практично не змінюється через мале значення коефіцієнта об'ємного розширення рідин і швидке зменшення питомого об'єму пари, яке відбувається внаслідок різкого збільшення інтенсивності випаровування. Тому крива $p = p(T)$ на площині (p, T) буде обернена опуклістю в сторону вісі абсцис і в області високих температур буде мати більшу крутизну. Таким чином, на відміну від потрійної точки, яка є своєрідною характеристикою кожної речовини, температура рівноваги рідина-пар, тобто температура кипіння, залежить від тиску. Вона збільшується при збільшенні тиску і навпаки. Цікавим підтвердженням цього явища є наступний дослід. Якщо під ковпак вакуумного насосу поставити широку (для прискорення процесу) посудину з водою при кімнатній температурі, то через деякий час відкачування тиск знизиться і вода закипить, а температура води навіть зменшиться у порівнянні з початковою (кімнатною). Подальше відкачування парів води над киплячою водою призведе до її замерзання. Зниження температури при відкачуванні парів пояснюється тим, що при випаровуванні з поверхні води в пар вилітають найбільш енергійні молекули, так що середня кінетична енергія молекул рідини і відповідно температура, яка є мірою середньої кінетичної енергії молекул, знижуються.

Як зазначалось, крива рівноваги рідина-пар починається у потрійній

точці. Що ж до можливого існування кінцевої точки кривої $p = p(T)$ рівноваги рідина-пар, то відповідні висновки можуть бути зроблені лише на основі результатів експериментальних досліджень. І ці результати дійсно підтверджують, що крива фазового перетворення рідина-газ має кінцеву точку. Ця кінцева точка одержала назву критична точка.

Параметри $(p_{кр}, T_{кр}, \tilde{v}_{кр})$ які відповідають цій точці, називаються критичними. Вони є важливими характеристиками речовини. Крива $p = p(T)$ рівноваги рідина-пар зображена на рис. 2. При всіх значеннях тиску та температури, які лежать нижче критичних (рис. 2) при перетині кривої $p = p(T)$ відбувається перетворення від рідкої фази до газової, чи навпаки. Усі точки фазової діаграми, які лежать вище критичної точки, відповідають однорідному стану речовини, який не можна віднести ні до рідкого стану, ні до газоподібного. Тут не існує ніяких поверхонь розділу, які звичайно відділяють одну фазу речовини від іншої. У залежності від тиску та температури, речовина у цій «закритичній» області може мати і велику, і малу густину. Цікаво, що перехід між двома фазами речовини, які зображені на рис. 2 точками (а) і (б), можна здійснити з перетином кривої $p = p(T)$, при цьому на кривій $p = p(T)$ здійснюється фазове перетворення рідина-газ (чи навпаки) з поглинанням (або виділенням) теплоти. Але такий же перехід між фазами можна здійснити й в обхід критичної точки, наприклад по шляху a - v - $б$ (рис. 2). У такому випадку, незважаючи на те, що початкова й кінцева точки відповідають різним агрегатним станам, не можна вказати, де відбулось фазове перетворення. Це перетворення проходило неперервно на усьому шляху a - v - $б$. Як показує досвід, при наближенні до критичної точки властивості рідини та її пари зближуються, і різниця зовсім зникає у критичній точці. Це вказує на те, що між рідиною та її паром існує лише кількісна відмінність: і той, й інший стан речовини є ізотропним станом, який відрізняється лише кількісно – відстанню між молекулами та величиною їх

взаємодії, що проявляє себе при параметрах, які нижче критичних. При температурах вищих критичної, ніяким збільшенням тиску, тобто зміною питомого об'єму, не можна змінити газоподібний стан речовини на конденсований. При температурах нижчих, ніж критична, речовини можуть знаходитись у газовій, рідкій і твердій фазі або у довільній комбінації цих фаз.

Положення критичної точки, тобто значення параметрів (тиску $p_{кр}$, $V_{кр}$ та температури $T_{кр}$) можна розрахувати із наступних міркувань. По-перше, значення величин $p_{кр}$ та $T_{кр}$ повинні задовольняти рівнянням стану, тобто для конкретної речовини повинно бути відоме рівняння стану. По-друге, в усіх точках кривої фазової рівноваги $p = p(T)$ тиск та температура обох фаз однакові, що можна записати у вигляді рівняння: $p(V_1, T) = p(V_2, T)$, де V_1 і V_2 – питомі об'єми фаз.

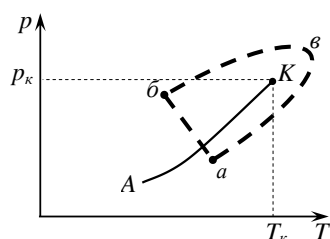


Рис. 2. Крива рівноваги рідина-пар. Перехід із області газового стану в рідкий; (аб) – неперервний, (а) – з фазовим перетворенням

Далеко від критичної точки властивості фаз, у тому числі й питомі об'єми, значно відрізняються, але при наближенні до критичної точки відмінності властивостей рідкої та газоподібної фази стають дуже малими. Тому для точки на кривій $p = p(T)$, яка знаходиться поблизу від критичної точки останній вираз можна записати у вигляді:

$$p(V, T) = p(V + \delta V, T),$$

де δV – мала, але ще скінченна різниця питомих об'ємів фаз.

Завжди можна зробити формальний розклад правої частини останньої рівності у ряд за малими ступенями δV в околі критичної точки, і тоді цей вираз набуває вигляду:

$$p(V_{кр}, T_{кр}) = p(V_{кр}, T_{кр}) + \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T_{кр}} \delta V + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \right)_{T_{кр}} (\delta V)^2 + \dots$$

Звідси

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T_{кр}} \delta V + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \right)_{T_{кр}} (\delta V)^2 + \dots = 0.$$

Вважаючи δV нескінченно малими, можна опустити старші члени розкладу, тому в критичній точці маємо:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{T_{кр}} = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_{T_{кр}} = 0. \quad (\text{VII})$$

Аналіз відомих експериментальних даних дійсно показує, що дотична до кривої залежності $p = p(V)$ при $T = \text{const}$ на критичній ізотермі проходить паралельно вісі об'ємів, і що на ізотермі критична точка являється точкою перегину кривої $p = p(V)$. Це означає, що дійсно у критичній точці перша та друга похідні (VII) дорівнюють нулю. Тому умови, які дозволяють знайти параметри критичного стану (критичні параметри) речовини, для якого відоме рівняння стану $f(p, V, T) = 0$, можна записати у вигляді:

$$f(p_{кр}, V_{кр}, T_{кр}) = 0, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T_{кр}} = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \right)_{T_{кр}} = 0. \quad (\text{VIII})$$

Тут доцільно застосувати умови (VIII) для газу, який описується рівнянням Ван-дер-Ваальса.

У тих випадках, коли не потрібна дуже велика точність при побудові кривої $p = p(V)$, у рівнянні Клапейрона-Клаузіуса можна знехтувати залежністю питомої теплоти випаровування від температури та питомим об'ємом рідини у порівнянні з питомим об'ємом пари, і виконати інтегрування цього рівняння.

2. Плавлення. Крива рівноваги кристал-рідина починається у потрібній точці. Усі величини у правій частині рівняння Клапейрона-Клаузіуса (V) додатні, тому для них криві $p = p(T)$ рівноваги кристал-рідина на площині (p, T) йдуть вгору з нахилом вправо. Проте числове значення похідної dp/dT

буде значно більшим, ніж для кривої рівноваги рідина-пара, оскільки різниця ($\tilde{V}_p - \tilde{V}_{kp}$) при плавленні у багато разів менша, ніж при випаровуванні, при приблизно рівних значеннях інших величин, які входять у склад цієї похідної. Тому крива плавлення $p = p(V)$ йде угору крутіше, ніж крива випаровування (крива 2 на рис. 3). Відзначимо також, що в природі існує декілька чистих речовин та сплавів (вода, вісмут, талій, германій, парафін, чавун), які мають аномальні властивості: питомий об'єм рідкої фази менший, ніж твердої ($\tilde{V}_p < \tilde{V}_{kp}$). Для таких речовин крива $p = p(T)$, йдучи вгору від потрійної точки, відхиляється вліво (крива 1 на рис. 3). Це означає, що у таких речовин при збільшенні тиску температура плавлення не підвищується, як у більшості речовин, а зменшується. Крива фазової рівноваги кристал-рідина, починаючись у потрійній точці, може прямувати до нескінченності, але практично закінчується в точках з максимальними тисками, які можна експериментально досягнути. У речовин, які у кристалічному стані володіють поліморфними властивостями, ці криві закінчуються у точці перетину з іншими кривими рівноваги.

3. Сублімація. Як уже зазначалось, криві $p = p(V)$ рівноваги рідина-пар та кристал-рідина починаються у потрійній точці і на площині (p, T) йдуть вгору, тобто область рідкого стану речовини обмежена цими кривими. Тому при температурі й тиску, які менші за їх значення у потрійній точці, рідкий стан речовини неможливий. При цих умовах можлива рівновага лише твердого й газоподібного стану та їх взаємне перетворення. Температурний

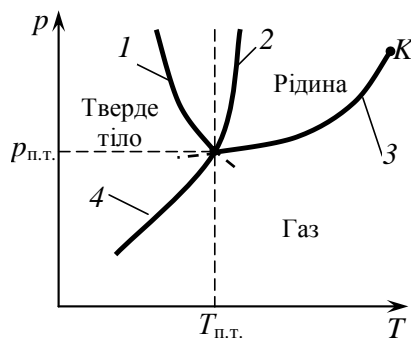


Рис. 3. Фазова діаграма однокомпонентної системи. 1 - крива рівноваги тверде тіло-рідина для аномальної речовини; 2 - така ж крива для нормальної речовини; 3 і 4 - криві рівноваги рідина-газ та тверде тіло-газ відповідно

коефіцієнт кривої рівноваги кристал-газ dp/dT завжди позитивний. Дійсно, $(\tilde{V}_2 - \tilde{V}_{кр} > 0, \lambda_c > 0, T_c > 0)$, тому ця крива, починаючись у потрійній точці, йде вниз до абсолютного нуля, при якому тиск газу зникає (крива 4 на рис. 3). Як видно із рис. 3, температура сублімації підвищується при зростанні тиску і навпаки. Це повністю підтверджується дослідом.

Таким чином, фазова площина (p, T) відповідними кривими рівноваги ділиться на три області, у межах яких існує лише один стан речовини (рис. 3), а на лініях, які розділяють ці області, існує рівноважне співіснування фаз.

Із фазової діаграми (рис. 3) видно, що при незмінному тиску, який вище «потрійного», нагрівання речовини, яка перебувала у твердому стані, призводить спочатку до її плавлення, а потім до випаровування рідини. Якщо ж початковий тиск менший, ніж тиск, який відповідає потрійній точці, то нагрівання кристалічної речовини призводить лише до сублімації на кривій рівноваги кристал-газ і навпаки – охолодження газу при такому тиску призводить до його конденсації у тверду фазу. Прикладом такого процесу є дроселювання вуглекислоти із балона з тиском ≈ 100 атм в атмосферу через вентиль. При цьому газоподібна вуглекислота охолodиться до температури нижче, ніж її температура потрійної точки ($-56,6^\circ\text{C}$) і, оскільки тиск у потрійній точці вуглекислоти (4,8 атм) більший атмосферного, то вуглекислота із газоподібного стану переходить відразу до твердого, тобто замерзає.

Слід зазначити, що криві фазової рівноваги рідина-газ та рідина-кристал можуть не закінчуватись у потрійній точці, що показано на рис. 3 короткими пунктирними лініями, які продовжують відповідні криві фазової рівноваги. Ці пунктирні лінії зображають область метастабільних станів. У зв'язку з різкою відмінністю кристалічної фази речовини (анізотропна фаза) і рідкої чи газоподібної (ізотропна фаза) на кривих кристал-рідина та кристал-газ метастабільних станів у звичайних умовах не спостерігається. Однак на

кривих, які зображають рівновагу твердої аморфної фази і рідини та на кривих рідина-газ, вони доволі часто спостерігаються (наприклад, на ізотермах вандерваальсівського газу).

Фазові діаграми речовин будуються за результатами експериментальних досліджень і можуть мати досить складний вигляд.

Побудова фазових діаграм за результатами експериментальних досліджень дуже широко використовується у фізичному матеріалознавстві та має дуже важливе наукове й прикладне значення. Це пояснюється тим, що аналіз фазових діаграм дозволяє встановити граничні фізичні параметри, за яких існує та чи інша фаза, отже й граничні значення фізичних величин, які характерні для даних фаз тої чи іншої речовини. Таким чином можна визначити інтервали температур і тисків, у межах яких фізичні властивості даної речовини можуть задовольняти технологічні потреби.

Як показує досвід викладання термодинаміки, розглянута методика дозволяє сформувати у студентів достатньо глибоке й стійке розуміння процесів взаємного перетворення фаз.

Ключові слова: рівновага фаз, фазові перетворення, правило фаз Гіббса, фазові діаграми, потрійна та критична точки, хімічний потенціал, рівняння Клапейрона-Клаузіуса, фазова рівновага, випаровування, плавлення, сублімація.

Література

1. Базаров И.П. Термодинамика. – М.: Высшая школа, 1991. - 447 с.
2. Мороз І.О. Основи термодинаміки. Навчальний посібник для студентів вищих навчальних закладів. – Суми: Видавництво «МакДен», 2011. – 352 с.
3. Квасников А.И. Термодинамика. – М.: Едиториал УРСС, 2002. – 280 с.