

## ЛЕКЦИЯ 5

Определения. Условие фазового равновесия. Диаграммы равновесия. Простейшая термодинамическая теория фазовых переходов. Примеры применения уравнения Клапейрона-Клаузиуса. Тройные точки. Диаграммы состояния. Понятие о полиморфных переходах и примеры диаграмм состояния с ФП в твердой фазе. Термодинамическая классификация фазовых переходов.

**В узком смысле** слова под фазовым превращением понимают лишь такие изменения структуры, которые не сопровождаются каким-либо изменением состава, т.е. изменения в простых веществах.

Гораздо более широкое определение фазовых переходов включает в рассмотрение изменения структуры, сопровождаемые изменением химического состава. В этом случае до и после фазового превращения в системе может существовать больше, чем одна фаза.

**Понятие фазы** можно связать с микроскопической структурой вещества. Определенной структуре вещества соответствуют вполне определенные физические свойства. Поэтому с микроскопической точки зрения под фазой следует понимать упорядоченную структуру с соответствующей ей совокупностью физических свойств.

**Фазой называется** совокупность гомогенных (однородных) частей системы, одинаковых по составу, химическим и физическим свойствам и отделенных от других частей системы поверхностью.

Поверхности раздела фаз образуются некоторым количеством молекул, расположенных на границе области, заполненной данной фазой. Молекулы, образующие поверхностный слой, находятся в особых условиях, вследствие чего поверхностный слой обладает особыми свойствами, не присущими веществу, находящемуся в глубине фазы. Образования, составленные из небольшого числа молекул, не могут быть разделены на поверхностный слой и внутреннюю массу вещества, поэтому к образованиям с очень малым объемом понятие «фаза», вообще говоря, неприменимо.

## Определения

изменение агрегатного состояния

испарение - конденсация

сублимация (возгонка) - конденсация

плавление - затвердевание (кристаллизация)

Жидкие и твердые фазы называются конденсированными.

Твердое состояние вещества может реализоваться в различных **кристаллических модификациях**. Это явление называется **полиморфизмом**.



жидкие кристаллические гелий I и гелий II

Превращение вещества из одной кристаллической модификации в другую называется **полиморфным превращением**.

## Условие фазового равновесия

Важнейшим вопросом в учении о фазах является выяснение условий, при которых система, состоящая из двух или нескольких фаз, находится в равновесии

Имеются две фазы, но один компонент

$$S = S_1 + S_2 = \text{const} \quad \text{или} \quad ds = 0$$

Условие равновесия

Уравнения Гиббса для фаз

$$dU_k = T_k dS_k - p_k dV_k + \mu_k dN_k, \quad (1)$$

система изолированная:

$$U = U_1 + U_2 = \text{const} \quad V = V_1 + V_2 = \text{const} \quad N = N_1 + N_2 = \text{const}$$

Концентрации одного и того же вещества в разных фазах

$$dS_1 = -dS_2, \quad dU_1 = -dU_2, \quad dV_1 = -dV_2, \quad dN_1 = -dN_2 \quad (2)$$

$k = 1, 2 \Rightarrow$   
номер фазы

из (1) выразим  $dS_k$  и используем (2):

$$\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)dU_1 + \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2}\right)dV_1 - \left(\frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2}\right)dN_1 = 0 \quad (3)$$

Последнее равенство возможно, если

$$T_1 = T_2, \quad p_1 = p_2, \quad \mu_1 = \mu_2$$

или

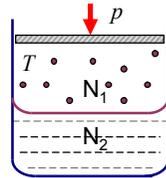
$$\mu_1(T, p) = \mu_2(T, p) \quad (4)$$

Это и есть условие равновесия двух фаз

Если система совершает работу, то условие равновесия остается тем же.

Примером может служить система «газ-жидкость», поместив ее в цилиндр под поршнем, зафиксировав температуру, одинаковые давления всюду и общее число частиц. Условие равновесия такой системы следует из простейшей вариационной задачи с условием, связывающим количества вещества в фазах (Каждая из фаз находится при одинаковых температуре и давлении):

$$\begin{cases} (\delta G)_{T,p,N} = \delta(\mu_1(T,p)N_1 + \mu_2(T,p)N_2) = 0, \\ \delta N = \delta(N_1 + N_2) = 0. \end{cases} \quad (5)$$

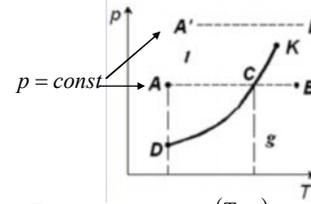


Следовательно, общим условием равновесия двухфазной системы является условие равенства химических потенциалов фаз в фиксированных условиях.

## Диаграммы равновесия

Если аналитические выражения для химических потенциалов фаз известны, то разрешая эти уравнения относительно давления или температуры, получим **на плоскости**  $p$ - $T$  кривую сосуществования фаз  $p = p(T)$

$p = p(T)$  - уравнение кривой ДК



При пересечении изобарой АВ кривой ДК наблюдается ФП

При изобарическом нагревании или охлаждении выше точки К ФП не происходит

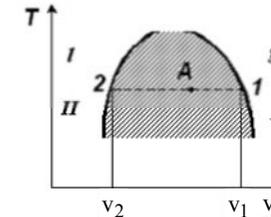
Такую диаграмму называют **диаграммой фазового равновесия**

Если уравнения  $\mu_k(T, p)$  - заданы, то в силу уравнений Гиббса для фаз

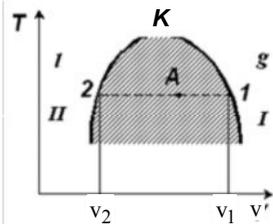
$$d\mu_k = -s_k dT + v_k dp$$

нам известны удельные объемы чистых фаз и их уравнения состояния

$$p = p(T, v_1), \quad p = p(T, v_2)$$



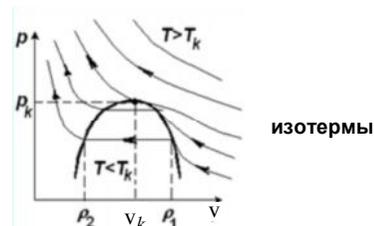
Поэтому в  $p$ - $v$  (или  $T$ - $v$ ) плоскости после исключения температуры (или давления) мы получим не одну, а две линии



Точки в областях I и II по обе стороны от заштрихованной области соответствуют однородным первой и второй фазам. Заштрихованная же область изображает состояния, в которых обе фазы находятся в равновесии друг с другом: в какой-либо точке А находятся в равновесии фазы и с удельными объемами, определяемыми абсциссами точек 1 и 2, лежащих на горизонтальной прямой, проходящей через точку А. Непосредственно из баланса количества вещества легко заключить, что количества фаз 1 и 2 при этом обратно пропорциональны длинам отрезков А1 и А2.

Критическую точку К можно определить как точку перегиба изотермы реального газа, в которой касательная к изотерме горизонтальна

Понятие критической точки на кривой равновесия «жидкость-газ» было введено Менделеевым в 1860 году. Критическая точка на диаграмме состояния характеризуется критическими значениями  $T_k, p_k, v_k$  и представляет собой частный случай точки фазового перехода. В этой точке система характеризуется потерей термодинамической устойчивости по плотности или составу вещества. В окрестности критической точки наблюдается целый ряд критических явлений.



## Простейшая термодинамическая теория фазовых переходов

Простейшие термодинамические теории фазовых переходов исходят из законов термодинамики и условий равновесия фаз.

$$\mu_1(T, p) = \mu_2(T, p) \quad (4)$$

Пусть произошло отклонение температуры и давления от равновесных значений:

$$\mu_1(T + \Delta T, p + \Delta p) = \mu_2(T + \Delta T, p + \Delta p) \quad (6)$$

$$\mu_1(T, p) + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right)_p \Delta T + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial p}\right)_T \Delta p = \mu_2(T, p) + \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T}\right)_p \Delta T + \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial p}\right)_T \Delta p \quad (7)$$

$$d\mu_k = -s_k dT + v_k dp: \quad \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial T}\right)_p = -s_k, \quad \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial p}\right)_T = v_k$$

$$\Rightarrow -(s_2 - s_1)\Delta T = (v_2 - v_1)\Delta p \quad (8)$$

Отсюда получаем уравнение Клапейрона-Клаузиуса

$$\frac{dT}{dp} = \frac{\Delta v_{ph}}{\Delta s_{ph}} = \frac{\Delta v_{ph} \cdot T}{Q_{ph}} \quad (9)$$

$$\Delta v_{ph} = v_1 - v_2, \quad \Delta s_{ph} = s_1 - s_2, \quad Q_{ph} = h_1 - h_2 = T_{ph}(s_1 - s_2) \quad (10)$$

Рассмотрим некоторые примеры применения уравнения Клапейрона-Клаузиуса

**1. Проверим корректность формулы**, предложенной в 1849 году Ренкиным для давления насыщенного пара:

$$\ln p(T) = \alpha - \frac{\beta}{T} - \frac{\gamma}{T^2} \quad (16)$$

Для начала запишем нужные уравнения, используя другую температурную шкалу, которая мы использовали на предыдущих лекциях (температуру можно измерять в Джоулях):  $\theta = kT$

Тогда уравнение Клапейрона-Клаузиуса примет вид  $\frac{dp}{d\theta} = \frac{Q_{ph}}{\theta(v_p - v_L)}$

Пар вдали от критической точки хорошо подчиняется уравнению состояния идеального газа  $pV = \nu RT$

$\nu$  - число молей, содержащихся в объеме  $V$ :  $\nu = N / N_A$

$$pV = N \frac{R}{N_A} T = Nk_B T \quad \text{или} \quad p\nu = \theta$$

$\nu = V/N$  - удельный объем или объем, приходящийся на одну частицу

Предположим, что вдали от критической точки  $\theta \ll \theta_k$  можно считать скрытую теплоту перехода  $Q_{ph}$ , газ (пар) - близким к идеальному, т.е.  $\nu_p = \theta/p$

Плотность жидкости  $\gg$  плотности пара:  $\nu_p \gg \nu_L$ , жидкость - несжимаемая

Из этих трех формул получаем:  $\theta = \theta_0 \left( 1 + \frac{mgh\theta_0}{Q_{ph}\theta_{atm}} \right)^{-1}$

$$\frac{\theta_0 - \theta}{\theta_0} = \frac{mgh\theta_0}{Q_{ph}\theta_{atm}} \left( 1 - \frac{mgh\theta_0}{Q_{ph}\theta_{atm}} + \dots \right) \approx \frac{mgh\theta_0}{Q_{ph}\theta_{atm}}$$

Или

$$\frac{T_0 - T}{T_0} \approx \frac{mghT_0}{Q_{ph}T_{atm}}$$

Для получения численной оценки можно использовать следующие данные:

$$T_0 = 373 \text{ K}, T_{atm} = 300 \text{ K}; Q_{ph} = 580 \text{ (кал/г)} \cdot 18 \text{ г/}N_A; m = 29/N_A = 6 \cdot 10^{23}$$

$$\frac{T_0 - T}{T_0} \approx 0,0092h$$

Это соответствует понижению температуры кипения на 1 градус каждые 291 м подъема в гору

$$\frac{dp}{p} \approx \frac{Q_{ph}}{\theta^2 - \theta p \nu_L} = \frac{Q_{ph}}{\theta^2(1 - p \nu_L / \theta)} = \frac{Q_{ph}}{\theta^2 \left( 1 - \frac{\nu_L p \nu_p}{\theta} \right)}$$

Вторым слагаемым в скобках в первом приближении пренебрегаем.

$$\frac{dp}{p} \approx Q_{ph} \frac{d\theta}{\theta^2} \quad \rightarrow \quad \ln p = \ln p_c - \frac{Q_{ph}}{\theta}$$

Учитывая поправочное слагаемое, найдем (подставляем в него  $p \approx p_c(1 - Q_{ph}/\theta + \dots) \approx p_c$ )

$$\ln p = \ln p_c - \frac{Q_{ph}}{\theta} - \frac{Q_{ph} p_c \nu_L}{2\theta^2} + \dots$$

$p_c$  - постоянная интегрирования

2. Полагая  $\theta \ll \theta_k$ ,  $\nu_L \ll \nu_p = \theta/p$ , оценим характер зависимости температуры кипения воды  $\theta$  от высоты над уровнем моря.

Воспользуемся решением предыдущей задачи и барометрической формулой:

$$\ln \frac{p}{p_c} = -\frac{Q_{ph}}{\theta} \quad \text{и} \quad p = p_0 \exp \left\{ -\frac{mgh\theta_0}{\theta_{atm}} \right\}$$

На уровне  $h=0$  температура кипения равна  $100^\circ\text{C} = \theta_0$ . Тогда  $\ln \frac{p_0}{p_c} = -\frac{Q_{ph}}{\theta_0}$

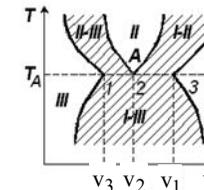
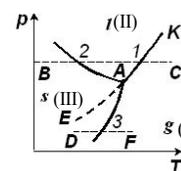
### Тройные точки. Диаграммы состояния

Допустим, что число фаз химически однородного вещества, находящихся в равновесии друг с другом, равно трем

$$\mu_2(p, T) = \mu_1(p, T) \quad (1)$$

$$\mu_2(p, T) = \mu_3(p, T) \quad (2)$$

$$\mu_3(p, T) = \mu_1(p, T) \quad (3)$$



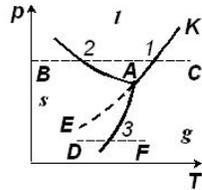
Первое уравнение изображает **кривую испарения**; второе – **кривую плавления**; третье – **кривую сублимации или возгонки**.

Три фазы могут находиться в равновесии между собой, вообще говоря, лишь в одной точке, которую называют **тройной точкой**, т.е. при вполне определенных значениях давления и температуры

Кривые испарения, плавления и возгонки делят плоскость на три области, соответствующие твердому (3), жидкому (2) и газообразному состояниям (1). Плоскость с указанными кривыми называется **диаграммой состояния**. Диаграмма состояния позволяет судить о том, какие будут происходить превращения при том или ином процессе.

- Нагревание вдоль изобары  $BC$  – 2 ФП - плавление, а затем испарение
- Нагревание вдоль  $DC$ : произойдет непосредственное превращение твердого тела в газообразное

В тройной точке кривая возгонки всегда круче кривой испарения.



$$\frac{dT_{ph}}{dp} = \frac{\Delta v_{ph}}{\Delta s_{ph}} = \frac{\Delta v_{ph} \cdot T_{ph}}{Q_{ph}}$$

$$\Delta v_{ph} = v_2 - v_1$$

$$\Delta s_{ph} = s_2 - s_1$$

$$Q_{ph} = h_2 - h_1 = T_{ph}(s_2 - s_1)$$

Наклоны кривых испарения и возгонки:

$$\frac{dp_{21}}{dT} = \frac{Q_{21}}{T(v_1 - v_2)} \quad \frac{dp_{31}}{dT} = \frac{Q_{31}}{T(v_1 - v_3)} \quad v_2 \approx v_3$$

в тройной точке (закон сохранения энергии)  $Q_{31} = Q_{32} + Q_{21}$

$$Q_{31} > Q_{32} \implies \frac{dp_{31}}{dT} > \frac{dp_{21}}{dT}$$

### Примеры диаграмм состояния

Если число фаз, в которых может находиться химически однородное вещество при всевозможных давлениях и температурах, превышает три, то все равновесные состояния системы можно по-прежнему изобразить на плоскости  $(T, p)$ , также называемой диаграммой состояния. Области, разделенные кривыми равновесия фаз, соответствуют какой-либо одной фазе, а сами кривые – двухфазным состояниям вещества. Кривые равновесия могут пересекаться по три в отдельных точках (тройных точках).

#### Диаграмма состояния воды

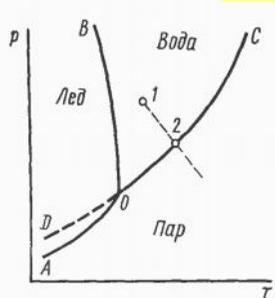


Диаграмма состояния воды в области средних давлений

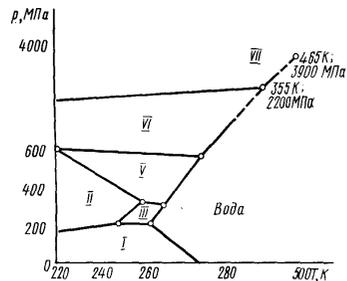


Диаграмма состояния воды при высоких давлениях

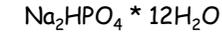
Лед имеет шесть модификаций I-VI (ранее предполагалось существование модификации лед IV, что в дальнейшем не подтвердилось). Наименьшей плотностью обладает обычный лед I, устойчивый при невысоких давлениях. Его плотность меньше плотности воды

### Полиморфные переходы

#### Исторические сведения

**Полиморфизм** называют существование различных кристаллических структур одного и того же вещества при разных термодинамических условиях. Различные кристаллические фазы называют **полиморфными модификациями**.

Хотя отдельные примеры полиморфных разновидностей были известны минерологам еще в конце XVIII века, представления о полиморфизме проникали в науку с трудом. Так, в 1798 году из существования в природе двух разновидностей карбоната кальция  $CaCO_3$  (кальцита и арагонита), двух разновидностей дисульфида железа  $FeS_2$  (пирита и марказита), двух разновидностей двуоксида титана  $TiO_2$  (рутила и анатаза) не было сделано никаких выводов общего характера.



Честь открытия полиморфизма принадлежит Э.Митчерлиху, который экспериментально обнаружил диморфизм кристаллов фосфорно-кислого натрия (1821), а затем – фосфора и серы (1823). Однако сам Митчерлих считал полиморфизм довольно случайным и редким явлением. К 1844 году было известно лишь 15 примеров полиморфизма, а через 4 года Пастер сообщает о 30 подобных случаях. Признание широкого распространения полиморфизма принадлежит М.Франкенгейму, заслуги которого получили высокую оценку в трудах Вернадского В.И. Сам Вернадский насчитывал в 1890 году 3-4 сотни полиморфных модификаций разных веществ, но смело утверждал, что это число должно быть сильно увеличено.

В XX веке рентгеноструктурный анализ выявил, что полиморфное превращение связано с перестройкой атомного строения кристалла, а изменение кристаллической формы есть следствие перестройки пространственной конфигурации атомов.

#### Упрощенная диаграмма состояния серы



Сплошные линии соответствуют устойчивым двухфазным равновесиям. Точки  $S, T, L$  являются тройными, так как изображают устойчивое равновесие в трехфазной системе. Пунктирные линии  $SO, TO, LO$  соответствуют метастабильным двухфазным равновесиям ( $SO, TO$  – состояния, пересыщенные относительно моноклинной серы;  $LO$  – переохлажденная сера). Однофазные области внутри  $SLT$  соответствуют переохлажденной ромбической сере (область  $SOL$ ); переохлажденной жидкости (область  $LOT$ ) и газу, пересыщенному относительно моноклинной серы (область  $SOT$ ).

Кривая испарения оканчивается в критической точке. Благодаря этому возможен непрерывный переход из жидкого состояния в газообразное, который не сопровождается фазовыми превращениями. Т.е., выше критической точки различия между этими состояниями явно не прослеживаются. Это связано с тем, что различие между газом и жидкостью чисто количественное – газ и жидкость отличаются друг от друга только большей или меньшей ролью взаимодействия между молекулами. Оба эти состояния изотропны и характеризуются одинаковой симметрией внутреннего строения. Совсем другой характер имеет различие между кристаллической и жидкой (или газом) или между двумя кристаллическими фазами. Фазы отличаются друг от друга симметрией внутреннего строения.

## Термодинамическая классификация фазовых переходов

Классификация фазовых переходов по поведению термодинамических функций была предложена П. Эренфестом в 1933 году и стала классической

$$G = g_1 N_1 + g_2 N_2 \quad (1)$$

При **фазовом переходе первого рода** (ФП1) претерпевают скачок первые производные энергии Гиббса

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p, \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T \quad (2)$$

В точке фазового перехода первого рода имеем  $\Delta S = S_2 - S_1 \neq 0$ ,  $\Delta V = v_2 - v_1 \neq 0$  (3)

Не обязательно, чтобы высокотемпературная модификация имела больший удельный объем, чем низкотемпературная

Испарение и конденсация, плавление и затвердевание, сублимация и конденсация в твердую фазу; некоторые структурные переходы в твердых телах

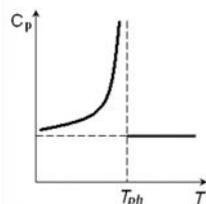
Обычные ФП1 легко регистрируются экспериментально: изменение объема - визуально или dilatометрически. Например  $ZrO_2$ , белое олово - серое олово - растрескивание

Можно охарактеризовать и поведение различных физических свойств в точке ФП1:

Определение:  $C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \quad (8)$

Так как энтропия терпит разрыв, то

$$C_p \rightarrow \infty, T \rightarrow T_{ph}$$



Аналогично, в точке фазового перехода первого рода к бесконечности стремятся коэффициент изотермической сжимаемости и коэффициент термического расширения (разрыв претерпевает удельный объем)

$$\beta_T = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T, \quad \alpha_T = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (9)$$

Подчеркнем, что при ФП1 выделяется (или поглощается) определенное количество теплоты. Если фазовый переход происходит при повышении температуры (прямой переход), то в простой термодинамической системе тепло всегда поглощается. Это правило является **принципом Ле-Шателье**, которое можно сформулировать так

**«Нагревание стимулирует процессы, сопровождающиеся поглощением тепла и тем самым как бы противодействующие внешнему воздействию».**

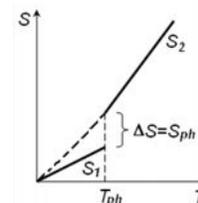
При ФП1 скачком меняется внутренняя энергия

$$dU = TdS - pdV: \quad \Delta U = T\Delta S - p\Delta V = T(S_2 - S_1) + p(V_2 - V_1) \neq 0 \quad (4)$$

Обычно изменение объема сопровождается изменением энтальпии

$$H = U + pV: \quad \Delta H = \Delta U + p\Delta V \quad (5)$$

Это регистрируется экспериментально. Прямое измерение изменения энтропии проводить менее удобно, но возможно по «косвенным» данным



$$G = H - TS:$$

$$\Delta G = -T_{ph}\Delta S + \Delta H = 0 \quad (6)$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} = \frac{Q_{ph}}{T_{ph}} \quad (7)$$

В случае фазовых переходов первого рода типа «порядок-беспорядок» зафиксировать превращение можно рентгенографическими, акустическими, оптическими и другими (например, рассеянием медленных нейтронов, аннигиляцией позитронов) методами.

**Фазовые переходы второго рода** (ФП2) рода характеризуются наличием в точке превращения конечного скачка вторых производных свободной энергии Гиббса - теплоемкости при постоянном давлении, коэффициентов термического расширения и изотермической сжимаемости

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = -\frac{C_p}{T}, \quad \left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \beta V_0, \quad (10)$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \alpha_T V_0 = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$$

Объем и энтропия в этом случае меняются непрерывно. Отсутствие скачка энтропии приводит к тому, что при ФП2 в простых системах не выделяется и не поглощается тепло

Температуру, соответствующую ФП2, часто называют **λ-точкой или точкой Кюри**. Температура фазовых переходов второго рода зависит от условий, при которых они происходят. Иногда условия (внешнее давление, электрические и магнитные поля и т.д.) могут так существенно влиять на процесс фазового превращения, что меняется характер самого фазового перехода: ФП2 становится ФП1 и наоборот. Температура, при которой происходит такое изменение, называется **критической точкой Кюри или критической λ-точкой**

Экспериментально обнаружить ФП2 несколько сложнее

