

Лекция 8.

Обсуждение результатов, полученных на предыдущей лекции.
Правило фаз для случая фазового равновесия:

$$f = c + 2 - p$$

Правило фаз для случая мембранного равновесия

$$f = c + 2 - p + M$$

M - количество мембран. Каждая мембрана отменяет одно равенство в условиях фазового равновесия. Появляется новая свободная переменная!

При выводе условия фазового равновесия использовался Второй закон в форме

$$(dU)_{V,S,n_i} \leq 0$$

Можно использовать формулировку для систем с постоянными температурой, давлением и числами молей:

$$(dG)_{p,T,n_i} \leq 0,$$

При любом выводе получаются одни и те же условия фазового равновесия. Использование формулировки «через внутреннюю энергию» позволяет рассматривать систему, в которой в начальный момент температуры и давления в фазах – разные. В случае энергии Гиббса мы с самого начала должны предположить, что у системы одна температура и одно давление во всех фазах, и можем доказать только, что обязаны выровняться химические потенциалы компонентов во всех фазах. Задача получается более частной.

Однако, в лаборатории мы чаще имеем дело с закрытыми системами, находящимися при постоянном давлении и температуре. Поэтому, как и в случае химического равновесия, при рассмотрении задачи о фазовом равновесии удобна энергия Гиббса.

При движении к фазовому равновесию не только выравниваются температуры, давления и химические потенциалы в фазах, но и самопроизвольно исчезают какие-то фазы, появляются новые, и система неуклонно идет к минимуму внутренней энергии при постоянных S, V, n_i , к минимуму энергии Гиббса при постоянных p, T, n_i и т.д.

В результате, в состоянии равновесия будет существовать набор фаз, который соответствует, положим, минимуму энергии Гиббса системы при заданных, постоянных p, T, n_i . Для этих фаз будут выполнены условия фазового равновесия.

Фазовые диаграммы в однокомпонентных системах

Используем подобные соображения при рассмотрении фазовых диаграмм однокомпонентной системы.

Фазовая диаграмма однокомпонентной системы в координатах p (давление) – T (температура) представляет собой проекцию объемной диаграммы $G=f(p, T)$ на плоскость p - T . В простейшем случае объемная диаграмма конструируется из зависимостей $G=f(p, T)$ для двух фаз (см. рис.1).

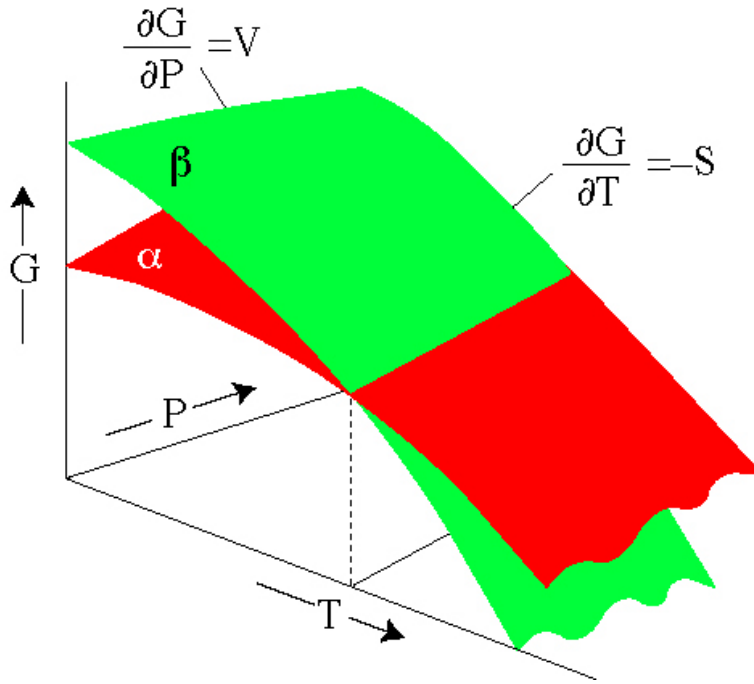


Рис. 1. Объемная фазовая диаграмма для двухфазной однокомпонентной системы.

При проектировании на плоскости p - T указывают ту фазу, которая при данных температуре T и давлении p имеет меньшую энергию Гиббса. Реализуется Второй закон термодинамики: в состоянии равновесия при постоянных температуре и давлении энергия Гиббса в системе минимальна. В левой части объемной диаграммы равновесной является «красная» фаза α , а в правой – «зеленая», β . Это отражено на плоской фазовой диаграмме. (см. рис. 2). Линия на плоской диаграмме соответствует пересечению зеленой и красной поверхностей в пространстве. В любой точке на линии энергии Гиббса (химические потенциалы!) двух фаз равны, т.е. выполняются условия фазового равновесия. Линия равновесия описывается уравнением Клаузиуса-Клапейрона.

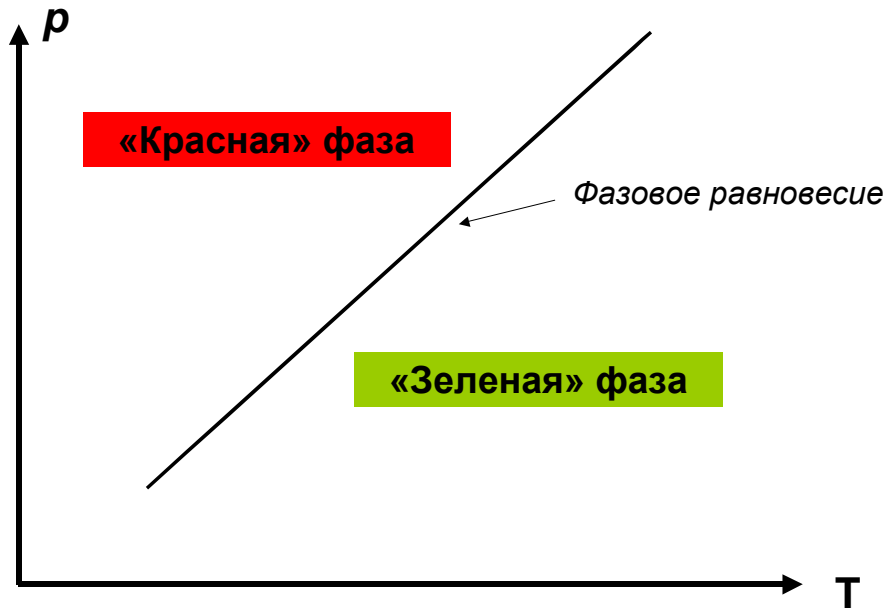


Рис. 2. Простейшая фазовая диаграмма в однокомпонентной системе. Две фазы.

В однокомпонентной системе обычно существуют три фазы: твердая, жидкая и газообразная. Плоская фазовая диаграмма для такой системы изображена на рис. 3.

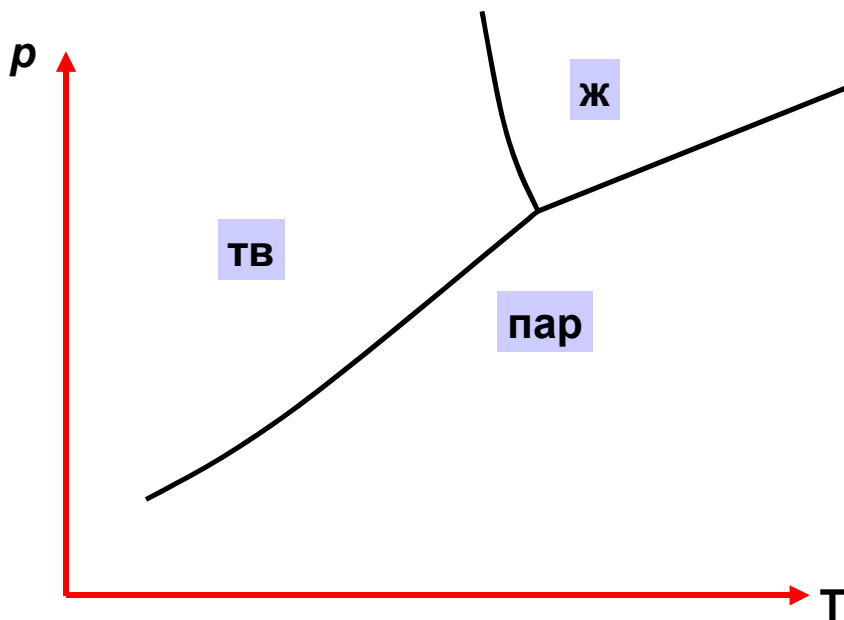


Рис. 3. Фазовая диаграмма в однокомпонентной системе с тремя фазами.

График зависимости $G = \mu = f(T, p = \text{const})$

Рассмотрим графики зависимости $G = \mu = f(T; p_1 = \text{const})$ в однокомпонентной системе для твердой фазы и пара (см. рис. 4 а). Ниже температуры T_1 минимальную энергию Гиббса имеет твердая фаза. При T_1 выполняются условия фазового равновесия, пар и твердая фаза имеют одинаковые химические потенциалы (энергии Гиббса). При дальнейшем увеличении температуры твердая фаза должна исчезнуть. Всё вещество превращается в пар, поскольку энергия Гиббса пара при температурах, больших T_1 , меньше энергии Гиббса твердого вещества. (сравни рис. 4а,в).

На рисунке (4 б) видим две точки фазового равновесия: T_2 и T_3 . Сначала твердая фаза плавится, потом жидкая фаза превращается в пар (сравни рис. 4б,в).

Построим теперь график зависимости $\mu = f(p; T_1 = \text{const})$ (рис. 4г). При давлениях p_1 , в соответствии со Вторым законом фаза пара исчезает, появляется твердая фаза. В точке фазового равновесия ($p_1; T_1$) присутствуют две фазы. (сравни рис. 4г,в).

Фазовая диаграмма p - T (рис 4в) есть проекция трехмерной диаграммы $G = \mu = f(T, p)$ на плоскость p, T . Графики $G = \mu = f(T, p = \text{const})$ (рис.4а,б) и $G = \mu = f(p, T = \text{const})$ (рис. 4г) — это сечения трехмерной диаграммы при постоянных давлении или температуре, соответственно.

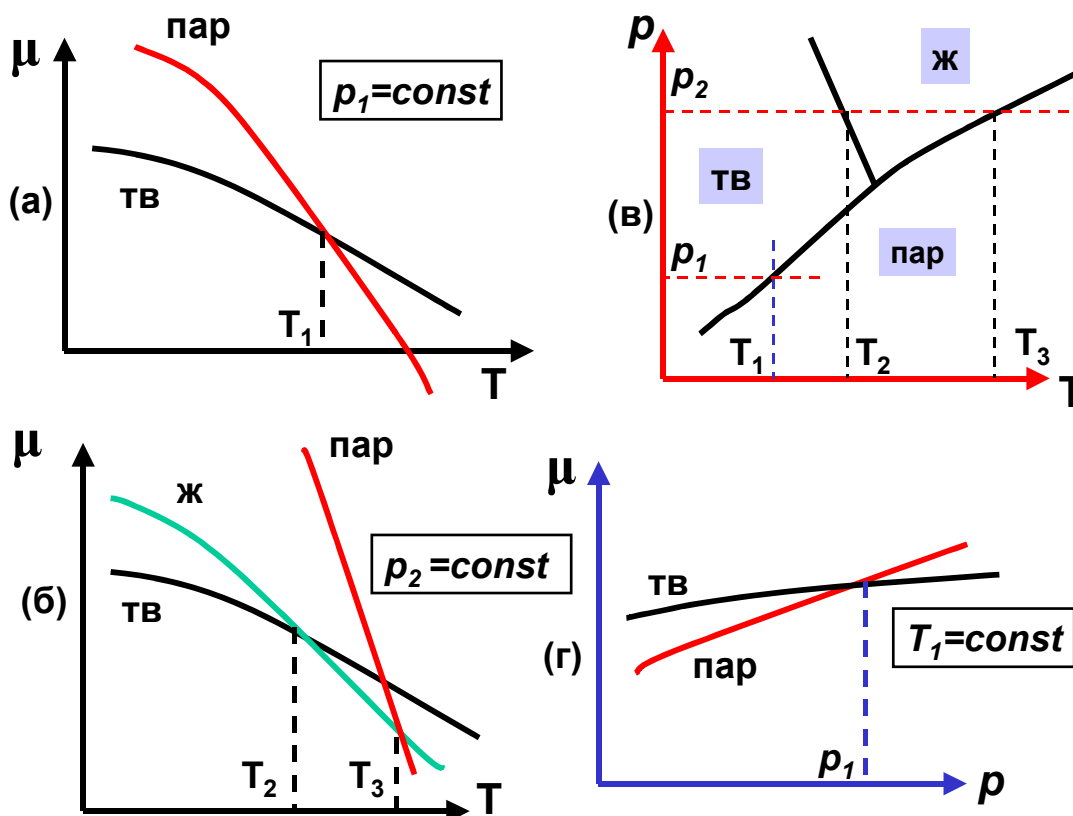


Рис. 4. Зависимость химических потенциалов твердой, жидкой и газовой фаз в однокомпонентной системе от температуры (а,б) и давления (г). Фазовая диаграмма однокомпонентной системы (в).

Диаграмма состояния воды. (рис. 5)

Диаграмма в координатах $p - T$ описывает состояние равновесие вещества H_2O (1 моль) при различных температурах и давлениях. Почему, например, при температуре T_1 и давлении p_2 на диаграмме и в природе - лёд? Потому, что именно эта фаза имеет при T_1 и p_2 минимальную энергию Гиббса.

Зависимости энергии Гиббса льда и водяного пара (газа) от давления и температуры представляют собой поверхности в трехмерном пространстве

$$G_{пар} = \mu_{пар}(p, T), \quad G_{лёд} = \mu_{лёд}(p, T)$$

Вдоль линии пересечения этих поверхностей реализуется двухфазное равновесие лед-водяной пар, потому что именно такой набор фаз обеспечивает минимальную энергию Гиббса системы при данных давлениях и температурах.

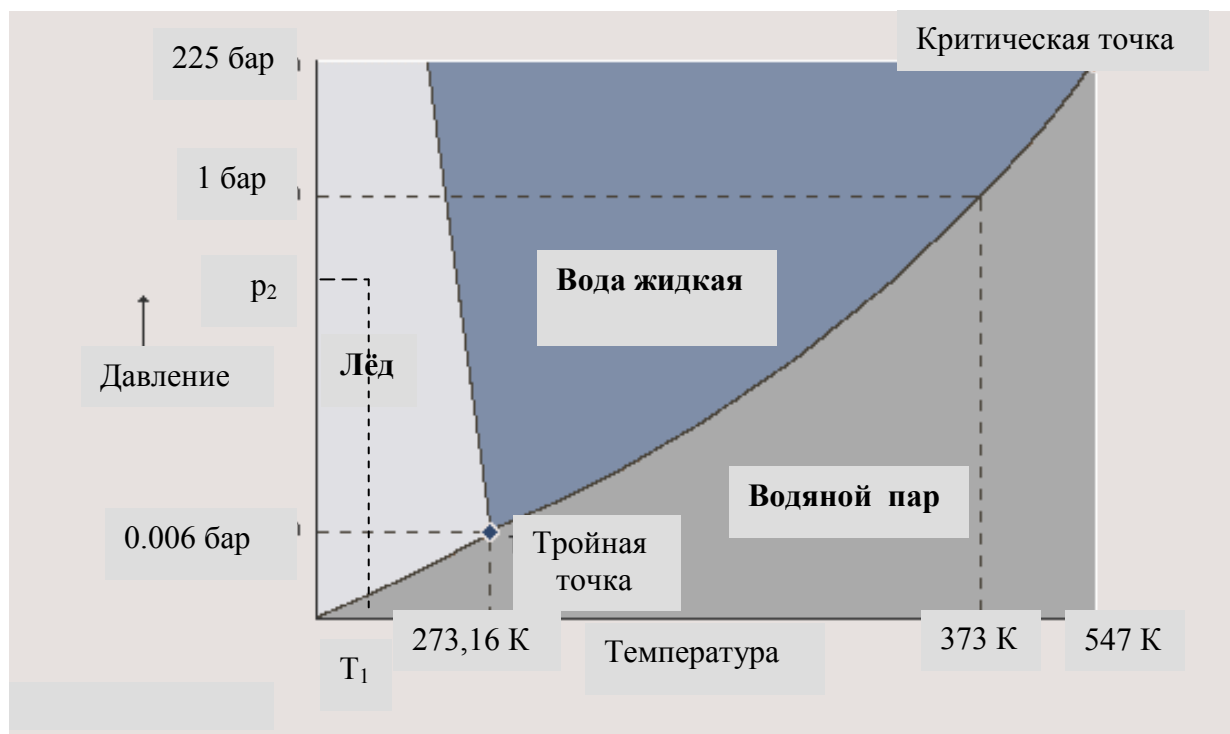


Рис.5. Диаграмма состояния воды.

На диаграмме состояния обозначены тройная точка (в ней одинаковую энергию Гиббса имеют пар, жидкость и лёд, все три фазы сосуществуют) и критическая точка воды.

Диаграмма состояния серы (рис.6)

На диаграмме состояния серы присутствуют, помимо жидкой и парообразной фаз, две твердые фазы: ромбическая сера $S_{ромб}$ и моноклинная сера S_M . Изображена линия фазового равновесия между двумя твердыми фазами (она соединяет тройные точки при $T = 368K$ и $T=426 K$). Пересечение этой линии слева направо (увеличение температуры при постоянном

давлении, пунктирная линия) приводит к превращению ромбической серы в моноклинную, а затем – к плавлению моноклинной фазы. На диаграмме есть три тройных точки, в которых сосуществуют ($S_{\text{ромб}}$, $S_{\text{М}}$, $S_{\text{пар}}$); ($S_{\text{ромб}}$, $S_{\text{М}}$, $S_{\text{жидк}}$) и ($S_{\text{жидк}}$; $S_{\text{М}}$, $S_{\text{пар}}$). Координаты тройных точек даны на рис.6.

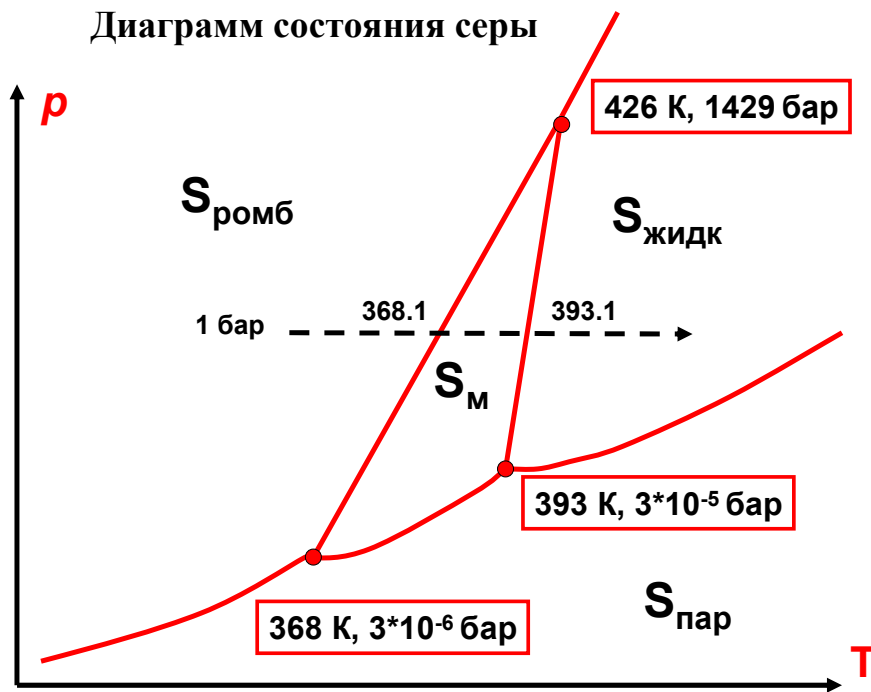


Рис.6. Диаграмма состояния серы.

Диаграмма состояния фосфора (упрощенный вариант).

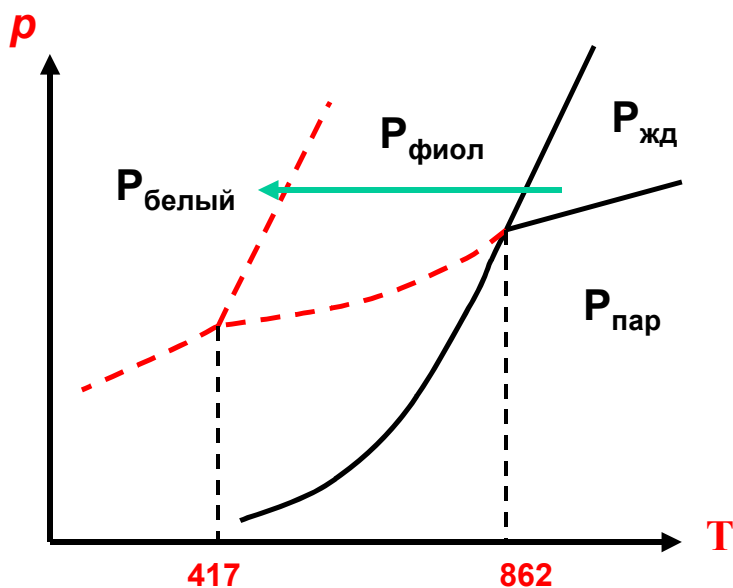


Рис. 7а. Диаграмма состояния фосфора.

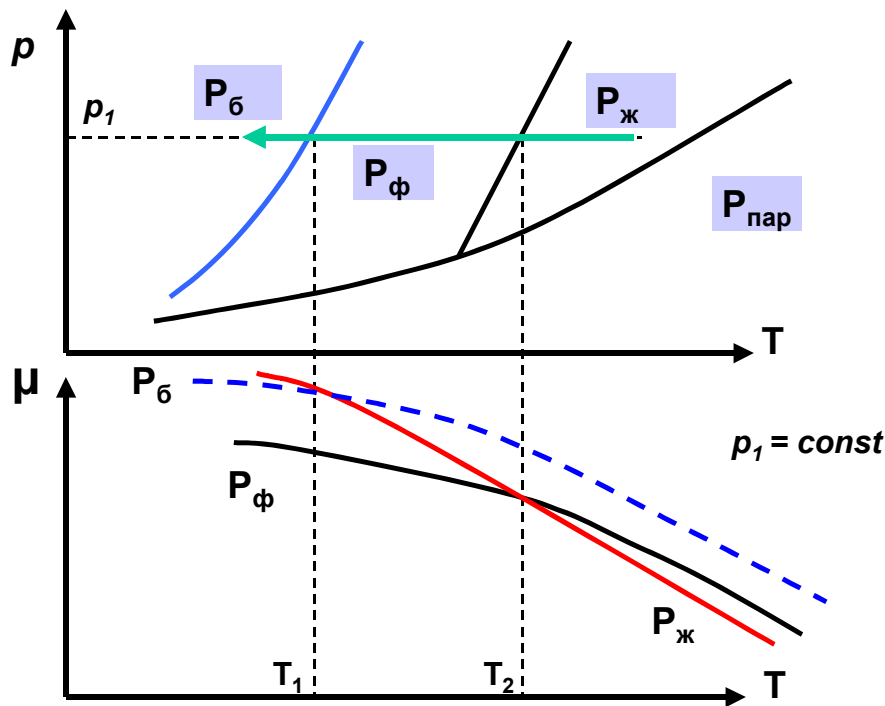


Рис. 7 б. Диаграмма состояния фосфора (верхний рисунок) и график зависимости $\mu = f(T; p_1 = \text{const})$ и для фиолетового, белого и жидкого фосфора. (нижний рисунок).

На диаграмме состояния фосфора (рис 7а) присутствуют, помимо жидкости и пара, две твердых фазы – фосфор фиолетовый и фосфор белый.

График зависимости химических потенциалов от температуры ($p_1 = \text{const}$) показывает, что из твердых фаз в равновесии должна существовать только фаза фиолетового фосфора (рис.7б, нижний). На рис.7б нет температур, при которых белый фосфор имел бы наименьшую энергию Гиббса. При температурах, меньших T_1 , его энергия Гиббса меньше, чем у жидкого фосфора. Однако, кривая для фиолетового фосфора лежит ещё ниже. В эксперименте наблюдаются обе твердые фазы. Является ли это нарушением Второго закона термодинамики? Нет. Фаза с большей энергией Гиббса (белый фосфор) должна разрушиться и перейти в равновесную фазу с минимальной возможной энергией Гиббса для данной системы при данных условиях, утверждает Второй закон. Но как скоро? На этот вопрос у равновесной термодинамики нет ответа. Скорость превращения неравновесной фазы в равновесную может быть очень медленной. Фактически, неравновесная фаза становится *кинетически стабильной*. Существование подобных фаз – очень распространенное явление. Белый фосфор, можно получить, быстро охлаждая жидкость до температур, меньших T_1 (см. рис. 7б, нижний). Уже при температуре T_2 должно начаться образование фиолетового фосфора. Это, однако, медленный процесс. Жидкость продолжает существовать и охлаждается до T_1 , где становится возможным её превращение в белый фосфор. Получить белый фосфор из фиолетового нельзя. Такой процесс противоречил бы Второму закону. На рис. 7а,б приводится упрощенная диаграмма состояния фосфора. Полная диаграмм

включает в себя еще фазу высокого давления, т.н. черный фосфор и, возможно, фосфор красный.

Если в системе существует несколько твердых фаз (как у серы и фосфора), то это явление называется *полиморфизмом*. Если равновесной является только одна из твердых фаз (как на рис. 7б для фосфора), то между твердыми фазами возможен переход только в одну сторону (белый фосфор → фиолетовый фосфор). Говорят о явлении *монотропии*. Если существует несколько равновесных твердых фаз и, следовательно, возможен фазовый переход «в обе стороны», фазовое равновесие (как у серы!), то говорят об *энантиотропии*.

Фазовая диаграмма углерода

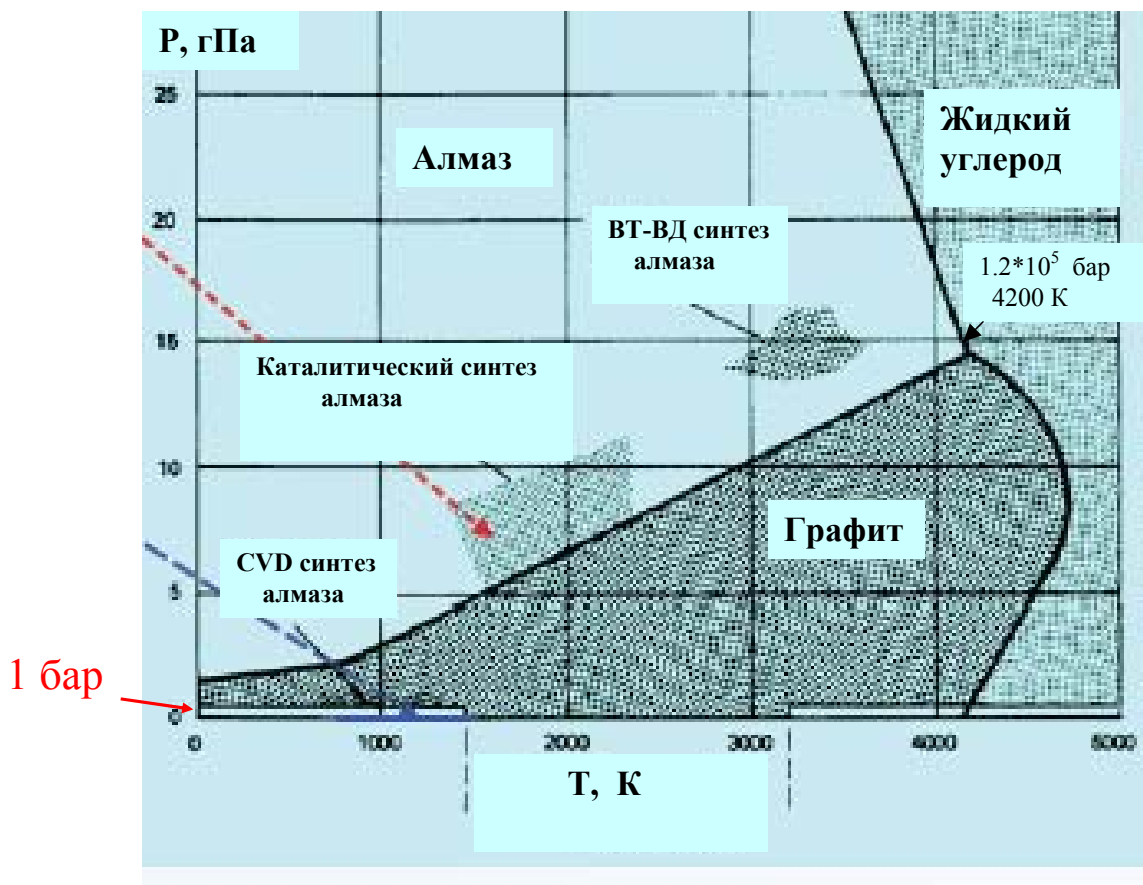


Рис. 8а. Диаграмма р-Т для углерода.

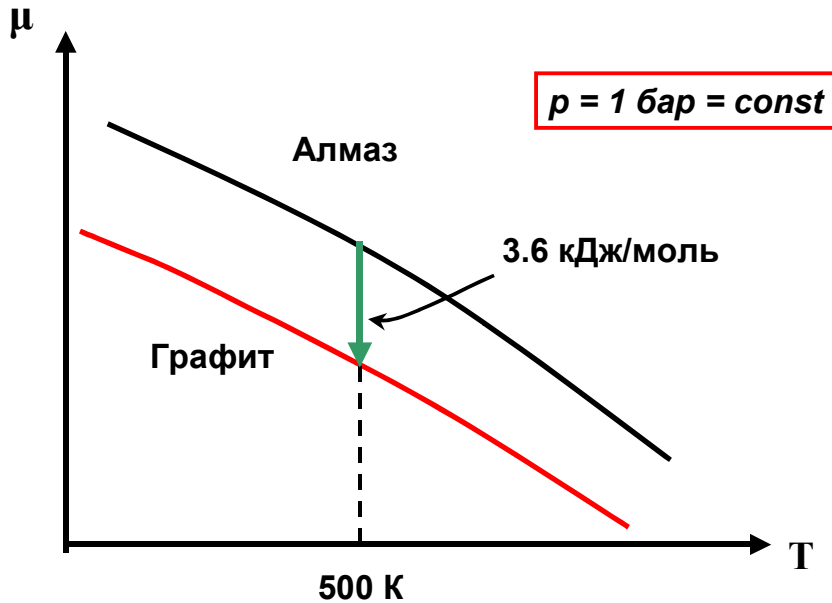


Рис. 8б. Зависимости $\mu = f(T, p = \text{const})$ для алмаза и графита.

При нормальном давлении графит является равновесной фазой при любых температурах (рис.8б). В этих условиях алмаз является кинетически стабильной неравновесной фазой. Алмаз не превращается в графит, хотя имеет более высокую энергию Гиббса.

Алмаз становится равновесной фазой только при очень высоких давлениях. На рисунке 8а отмечены области температур и давлений, где работают современные методики синтеза алмазов из графита. Помещая графит в подобные условия, можно добиться самопроизвольного превращения графита в алмаз. Затем алмаз переводят в область комнатных температур и атмосферного давления, где он продолжает существовать как кинетически стабильная неравновесная фаза.

Методика CVD позволяет получать наноалмазы в условиях, когда наименьшую энергию Гиббса в системе имеет графит. Предполагают, что химический потенциал наноалмаза ниже, чем у объёмной фазы, и выполняется условие

$$\mu(\text{наноалмаз}) < \mu(\text{графит}) < \mu(\text{алмаз})$$

На диаграмме состояния углерода пока нет места для двух новых фаз: фуллеренов и углеродных нанотрубок.

Э. стр. 251-253

Фазовый переход в однокомпонентной системе - это изменение природы фазы под действием внешних параметров: температуры, давления и т.д. (ИЮПАК). Под изменением природы фазы понимают и превращение одной фазы в другую, например, жидкой фазы в твердую, и т.п.

П. Эренфест предложил термодинамическую классификацию фазовых переходов. Фазовые переходы *первого рода* по Эренфесту происходят при пересечении линии фазового равновесия. Эта линия описывается уравнением Клаузиуса-Клапейрона

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S^{(II)} - S^{(I)}}{V^{(II)} - V^{(I)}}$$

В точке фазового перехода первого рода выполняются условия фазового равновесия

$$T^{(I)} = T^{(II)} = T_1, p^{(II)} = p^{(I)}, \mu_1^{(II)} = \mu_1^{(I)};$$

Такой переход чаще всего наблюдают при изменении температуры и постоянстве давления ($p = \text{const}$), (см. рисунок 9а-г).

Ниже температуры T_1 существует фаза I , а выше T_1 - фаза II . Химический потенциал системы «переходит» с кривой для фазы I на кривую для фазы II (рис. 6а). При этом энтропия скачком меняется от значения $S^{(I)}(T_1, p)$ до $S^{(II)}(T_1, p)$, (рис.6б). Объем системы изменится, соответственно, от $V^{(I)}(T_1, p)$ до $V^{(II)}(T_1, p)$, (рис.6в). Энтропия и объем – первые производные химического потенциала,

$$\left(\frac{d\mu}{dT}\right)_p = -S, \left(\frac{d\mu}{dp}\right)_T = V$$

Отсюда и происходит название – «переходы первого рода». При фазовых переходах первого рода первые производные химического потенциала по естественным переменным, T и p , должны измениться «скачком». Очевидно, что

$$\begin{aligned} \mu^{(II)} - \mu^{(I)} &= (H^{(II)} - H^{(I)}) - T_1(S^{(II)} - S^{(I)}) = 0; \\ \frac{(H^{(II)} - H^{(I)})}{T_1} &= \frac{\Delta H_{\phi n}}{T_1} = (S^{(II)} - S^{(I)}) = \Delta S_{\phi n} \end{aligned} \quad (1)$$

Фазовый переход первого рода сопровождается скачком энтальпии $\Delta H_{\phi n}$, т.е. поглощением (выделением) тепла. Энтальпия перехода, $\Delta H_{\phi n}$, – важнейшая характеристика перехода первого рода. Соотношение (1) связывает энтальпию $\Delta H_{\phi n}$ и энтропию $\Delta S_{\phi n}$ фазового перехода с температурой перехода T_1 . При фиксированном давлении ($p = \text{const}$) фазовый переход происходит при температуре (в точке!) перехода T_1 , а не в интервале температур. Из рисунка 9а понятно, что переход первого рода обратим, т.е., если при повышении температуры в точке фазового перехода T_1 фаза I превращается в фазу II , при понижении температуры произойдет обратный переход - из II в I .

График зависимости теплоемкости $c_p = f(T, p = \text{const})$ вблизи фазового перехода первого рода приводится на рисунке 9г. Поскольку в точке фазового перехода энтропия

терпит разрыв, а теплоемкость - это производная энтропии по температуре, то C_p должна уходить на бесконечность. Этот эффект наблюдается в эксперименте. При температуре фазового перехода вы подаете в систему тепло, но не можете изменить температуру системы, пока фаза I целиком не перейдет в фазу II . Формально

$$c_p = \frac{\delta Q}{dT} \rightarrow \infty$$

т.к. δQ не равно нулю, а $dT = 0$.

Пересечь линию фазового равновесия (осуществить фазовый переход первого рода) можно и при ином способе движения по плоскости $p - T$. Например, можно менять давление при ($T = const$).

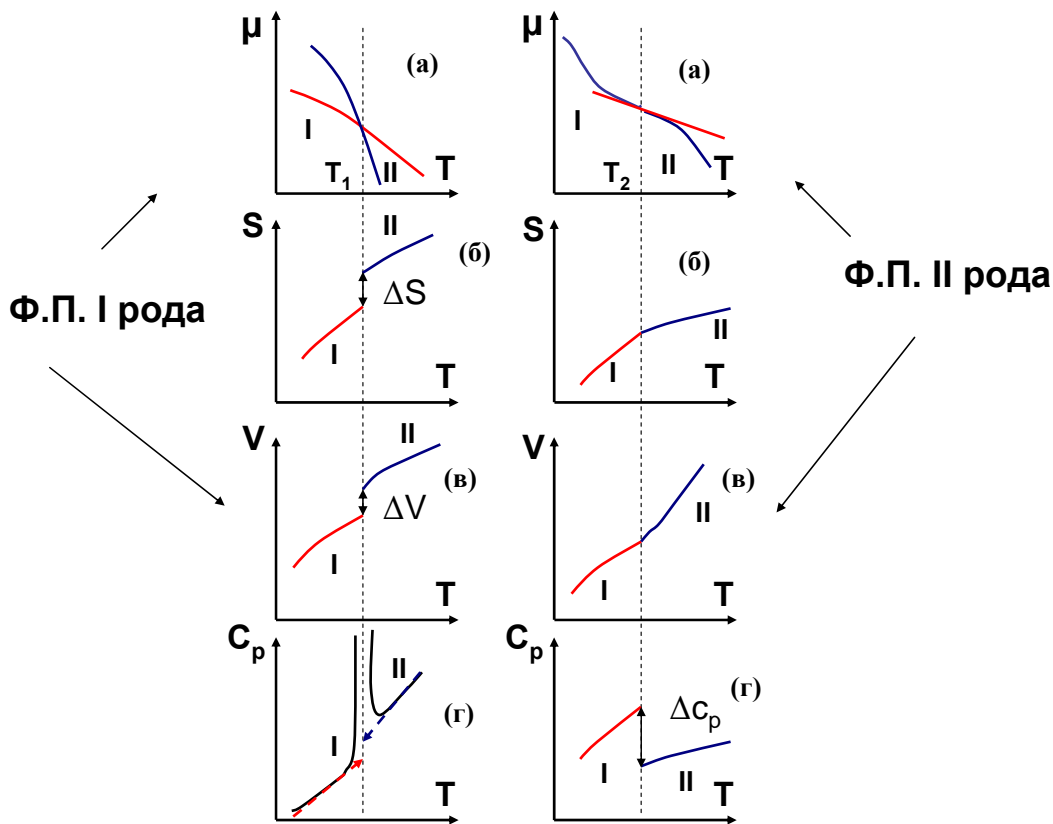


Рис. 9(а-г) и 10(а-г). Изменение термодинамических величин при фазовых переходах первого (слева) и второго рода (справа).

Примеры фазовых переходов первого рода.

Модель фазового перехода первого рода достаточно точно описывает такие фазовые превращения, как плавление, испарение, сублимация. Линии этих переходов есть на диаграмме состояния воды, серы и фосфора. Неплохо описываются и превращения одной твердой модификации в другую, например, обратимое превращение ромбической серы в моноклинную. В сегодняшней литературе часто встречаются примеры подобных

превращений. У многих органических веществ бывает по три-четыре кристаллических модификации.

Для органических соединений существуют понятия “пластический кристалл” и «жидкий кристалл» (см. Таблицу). Мы видим, что у серы энтальпия фазового перехода между двумя кристаллическими модификациями существенно меньше энтальпии плавления.

Таблица. Характерные энтальпии фазовых переходов I рода

| Вещество | Фаза I | Фаза II | T, К | $\Delta H_{\text{фп}}$ (kJ/mol) |
|---|-------------|-------------|-------|------------------------------------|
| S | Ромбическая | Моноклинная | 368.1 | 0.4 |
| | Моноклинная | Жидкость | 393.1 | 1.7 |
| CCl ₄ | Кристалл I | Кристалл II | 226 | 4.6 |
| | Кристалл II | Жидкость | 251 | 2.6 |
| C ₁₄ H ₁₄ N ₂ O ₃ | Кристалл I | Жидк. кр. | 387 | 30.6 |
| | Жидк. кр. | Жидкость | 409 | 0.78 |

Кристалл II у четыреххлористого углерода – пример пластического кристалла. Энтальпия перехода в состояние пластического кристалла существенно выше энтальпии плавления.

Кристалл II мягок и пластичен. Значительная часть пути от кристалла к жидкости пройдена в точке перехода *Кристалл I* → *Пластический кристалл II*.

С термодинамической точки зрения жидкий кристалл выглядит как предельный случай кристалла пластического. Из таблицы видно, что переходу *Кристалл I* – *Жидкий кристалл* соответствует значительно большая энтальпия, по сравнению с энтальпией плавления жидкого кристалла.

На рис. 11 показано, как можно себе представить на молекулярном уровне переход от твердого состояния к жидкому через жидкокристаллическую фазу. Жидкий кристалл - это упорядоченная структура из вытянутых вдоль одной оси молекул, например, п-азокси-анизола (в таблице) или производных холестерина. В жидкокристаллическом состоянии сохраняется лишь вертикальная ориентация молекул. Дальний порядок отсутствует. Энтальпия плавления жидкого кристалла может быть в тридцать – пятьдесят раз ниже энтальпии перехода в жидкокристаллическое состояние.

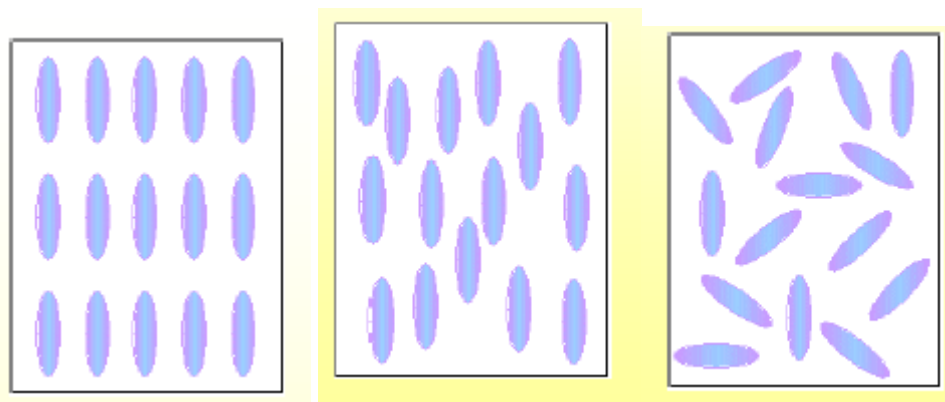


Рис.11. Расположение молекул (слева направо) в кристалле, жидком кристалле и жидкости.

П. стр.129-132.

В жидком гелии при 2,2К впервые наблюдался фазовый переход, в котором не было скачков энтропии и объема, но наблюдался скачок теплоемкости, т.е. первые производные химического потенциала были непрерывны, а вторая производная менялась скачком (см. рис.12).

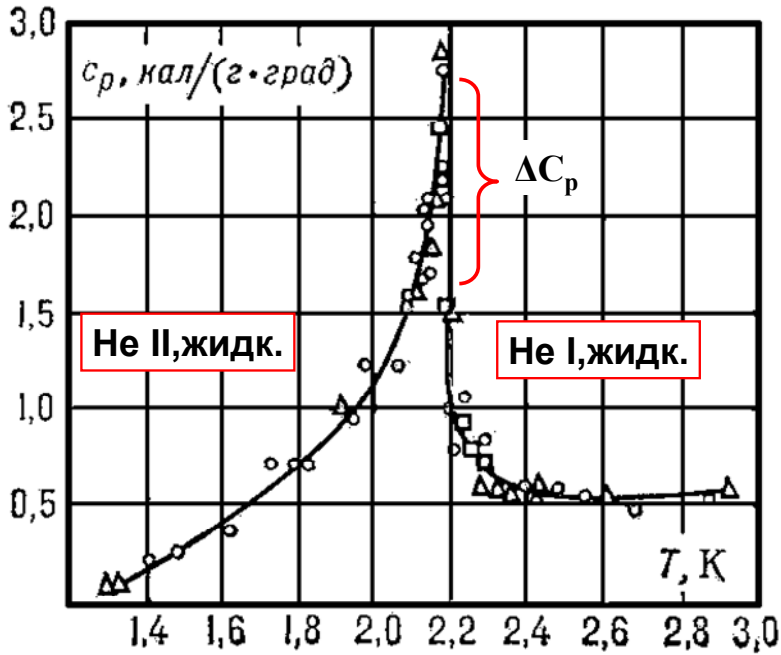


Рис. 12. Фазовый переход в жидком гелии: скачок теплоемкости при T = 2.2 К. Этот переход относят к переходам второго рода по Эренфесту.

Согласно модели Эренфеста, переход происходил при пересечении линии фазового равновесия (см. рис. 10а-г). Как и в случае переходов первого рода, в точке перехода существовало равновесие между фазами:

$$T^{(I)} = T^{(II)}, p^{(II)} = p^{(I)}, \mu_1^{(II)} = \mu_1^{(I)}$$

и выполнялось соотношение,

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S^{(II)} - S^{(I)}}{V^{(II)} - V^{(I)}}$$

но числитель и знаменатель в уравнении Клаузиуса-Клапейрона равнялись нулю (не было скачков энтропии и объёма!). Энтальпия перехода, ΔH_{fn} , равнялась нулю.

Рассчитаем dp/dT по правилу Лопиталя:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\left(\frac{\partial S^{(II)}}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial S^{(I)}}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial V^{(II)}}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial V^{(I)}}{\partial T}\right)_p} = -\frac{\left(\frac{\partial^2 \mu^{(II)}}{\partial T^2}\right) - \left(\frac{\partial^2 \mu^{(I)}}{\partial T^2}\right)}{\left(\frac{\partial^2 \mu^{(II)}}{\partial p \partial T}\right) - \left(\frac{\partial^2 \mu^{(I)}}{\partial p \partial T}\right)} = \frac{\Delta c_p}{T} \times \frac{1}{V \Delta \alpha_V} \quad (2)$$

В числителе стоит скачок теплоемкости, деленный на температуру перехода. В знаменателе - скачок коэффициента теплового расширения, умноженный на объем, причем объем фаз одинаков (нет скачка объема!). Это - скачки вторых производных химического потенциала. Дифференцируя по давлению, получим:

$$\begin{aligned} \frac{dp}{dT} &= \frac{\left(\frac{\partial S^{(II)}}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial S^{(I)}}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial V^{(II)}}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial V^{(I)}}{\partial p}\right)_T} = -\frac{\left(\frac{\partial V^{(II)}}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial V^{(I)}}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial V^{(II)}}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial V^{(I)}}{\partial p}\right)_T} = \\ &= -\frac{V \Delta \alpha_V}{-V \Delta k} = \frac{\Delta \alpha_V}{\Delta k} = \frac{\left(\frac{\partial^2 \mu^{(II)}}{\partial T \partial p}\right) - \left(\frac{\partial^2 \mu^{(I)}}{\partial T \partial p}\right)}{\left(\frac{\partial^2 \mu^{(II)}}{\partial p^2}\right) - \left(\frac{\partial^2 \mu^{(I)}}{\partial p^2}\right)} \end{aligned} \quad (3)$$

Объединяя (2) и (3), получаем для скачка $\{\Delta c_p\}$ в точке фазового перехода второго рода:

$$\frac{\Delta c_p}{T} \times \frac{1}{V \Delta \alpha_V} = \frac{\Delta \alpha_V}{\Delta k}; \quad \Delta c_p = \frac{(\Delta \alpha_V)^2 T V}{\Delta k} \quad (4)$$

Соотношения (2) - (4) называются уравнениями Эренфеста для фазовых переходов второго рода. Отметим, что в литературе практически нет примеров успешного использования уравнений Эренфеста.

Обсуждение возражения Юсти и Лауэ.

В современной литературе термины «переход первого рода», «переход второго рода» сохраняются, однако, их понимают иначе, чем в классификации Эренфеста.

Переходами первого рода называют фазовые превращения, сопровождающиеся выделением/поглощением тепла (фиксируются обычно методом дифференциально-сканирующей калориметрии ДСК) и изменением объема (фиксируются методами дилатометрии и рентгено-фазового анализа). Переходы первого рода обратимы, т.е. наблюдаются как при нагревании, так и при охлаждении. Однако, превращение может происходить в интервале температур (у Эренфеста – при строго фиксированной температуре!), что никак не согласуется с логикой модели (см. рис.9а). В таких случаях уравнение (1) все-таки используют для расчета энтропии перехода, а в качестве температуры берут среднюю температуру интервала, в котором наблюдается выделение или поглощение тепла.

Определение перехода первого рода стало более расплывчатым. К переходам первого рода относят разнообразные явления, например, денатурацию белка. Появилось выражение «переход типа первого рода».

Переходы второго рода – еще менее определенное понятие. Соотношение (4) не находит практического применения. Переходами второго рода часто называют превращения, которые никак нельзя отнести к роду первому, например, **переход в стеклообразное состояние, сопровождающийся резким изменением теплоемкости в небольшом интервале температур.** Переходами второго рода часто называют фазовые превращения, обладающие единственной характерной чертой – отсутствием теплоты перехода, т.е. для них должно быть $\Delta H_{\phi n} = 0$.