

## 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).

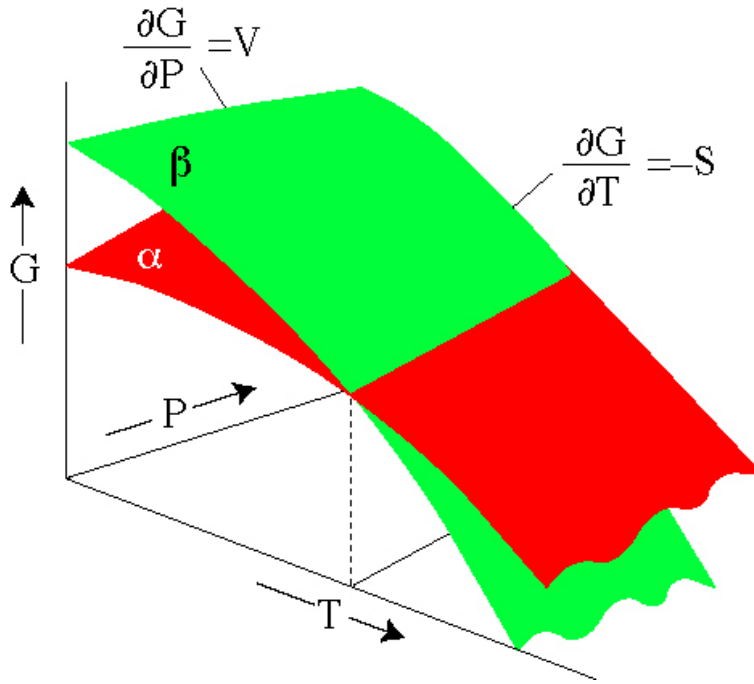


Рис. 1. Объемная фазовая диаграмма для двухфазной однокомпонентной системы.

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  $\alpha$ , а в правой – «зеленая»,  $\beta$ . 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.

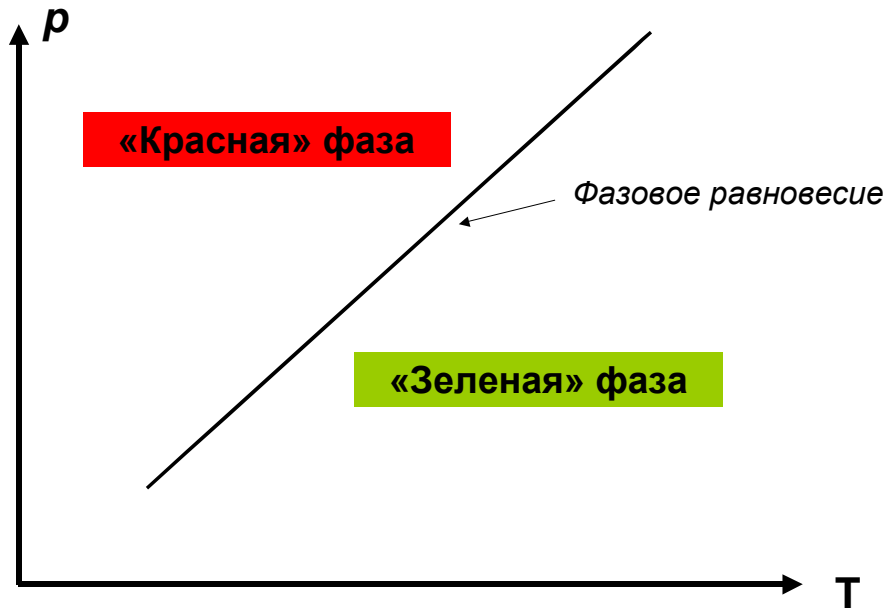


Рис. 2. Простейшая фазовая диаграмма в однокомпонентной системе. Две фазы.

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

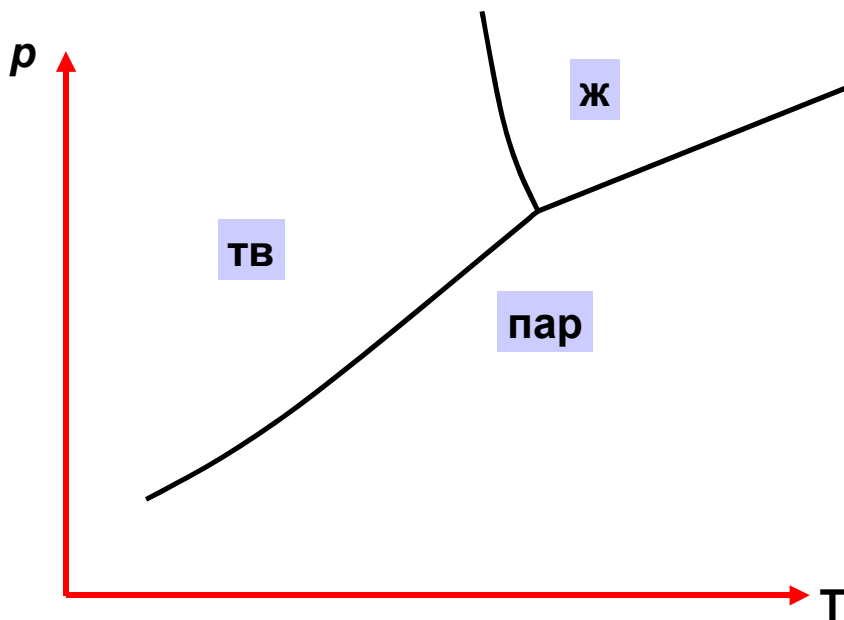


Рис. 3. Фазовая диаграмма в однокомпонентной системе с тремя фазами.

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). Здесь  $G$  – энергия Гиббса одного моля однокомпонентной системы. 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.

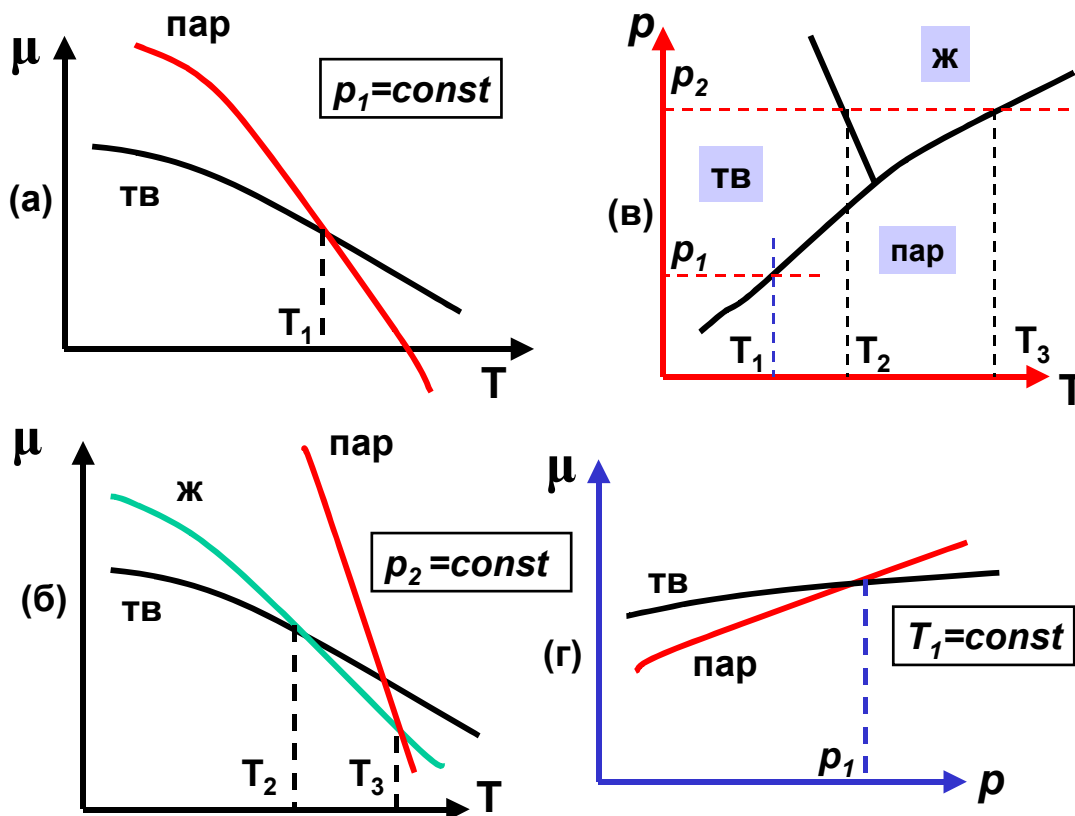


Рис. 4. Зависимость химических потенциалов твердой, жидкой и газовой фаз в однокомпонентной системе от температуры (а,б) и давления (г). Фазовая диаграмма однокомпонентной системы (в).

### 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 - лед? 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.

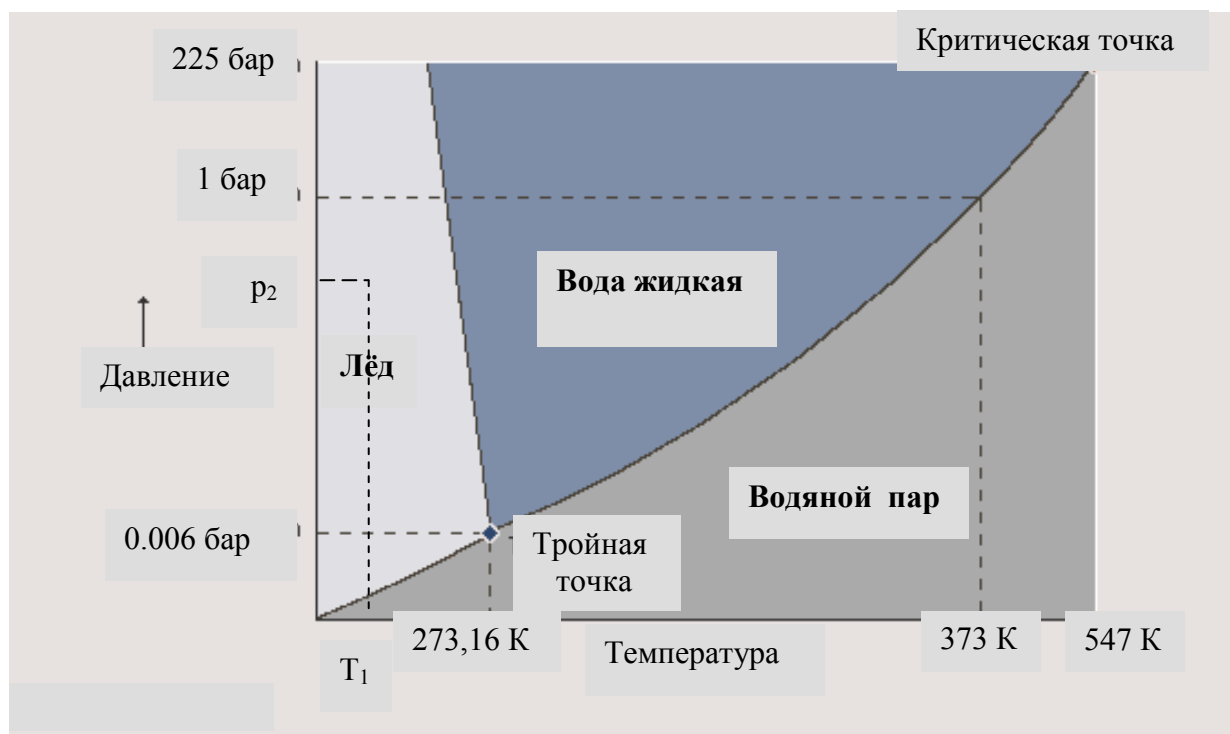


Рис.5. Диаграмма состояния воды.

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

$T=426\text{ K}$ ). 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 ( $S_{\text{ромб}}$ ,  $S_{\text{M}}$ ,  $S_{\text{пар}}$ ); ( $S_{\text{ромб}}$ ,  $S_{\text{M}}$ ,  $S_{\text{жидк}}$ ) и ( $S_{\text{жидк}}$ ;  $S_{\text{M}}$ ,  $S_{\text{пар}}$ ). Координаты тройных точек даны на рис.6.

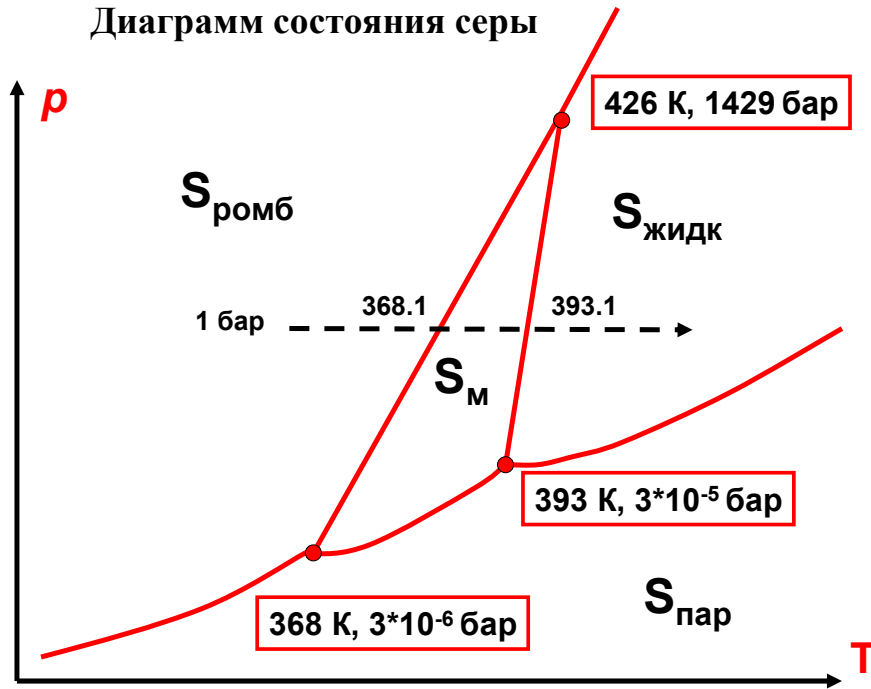


Рис.6. Диаграмма состояния серы.

Диаграмма состояния фосфора (упрощенный вариант).

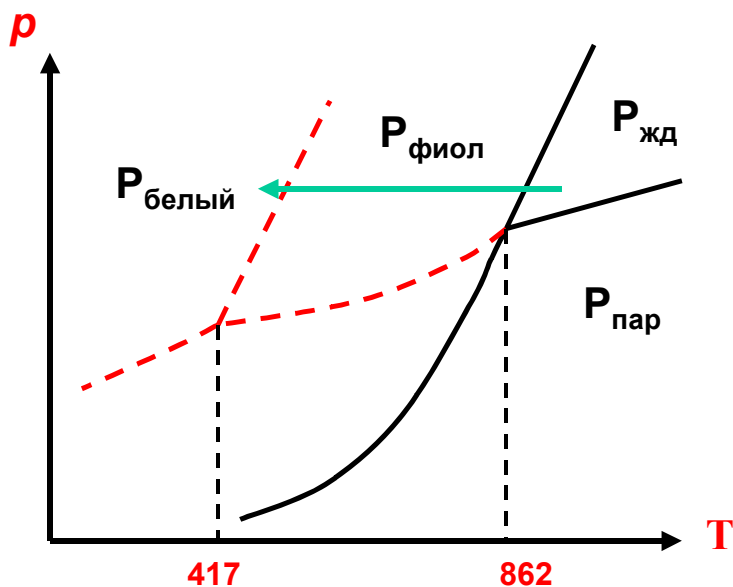


Рис. 7а. Диаграмма состояния фосфора.

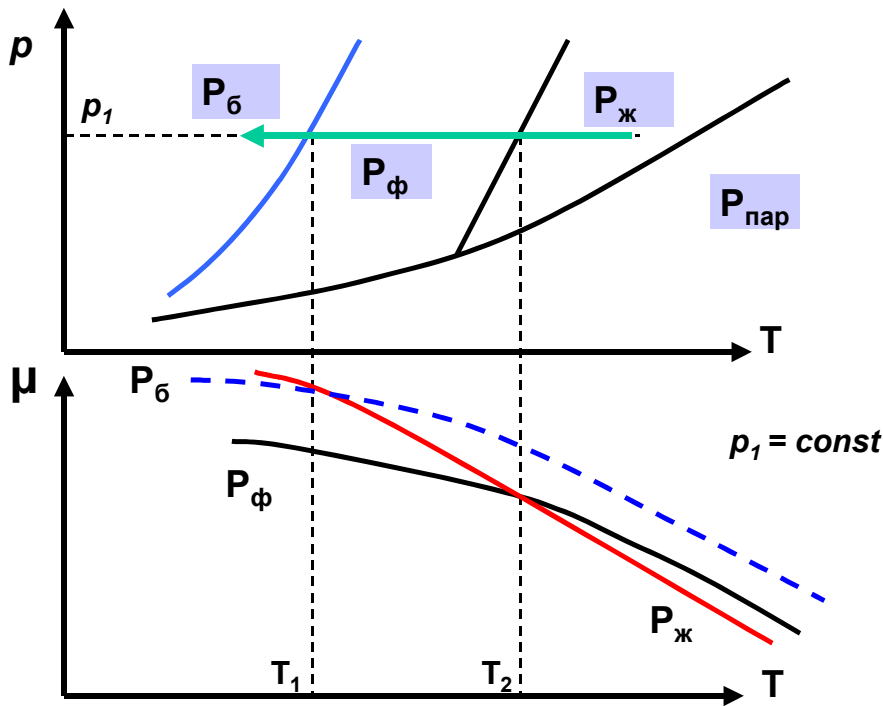


Рис. 7 б. Диаграмма состояния фосфора (верхний рисунок) и график зависимости  $\mu = f(T; p_1 = \text{const})$  и для фиолетового, белого и жидкого фосфора. (нижний рисунок).

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

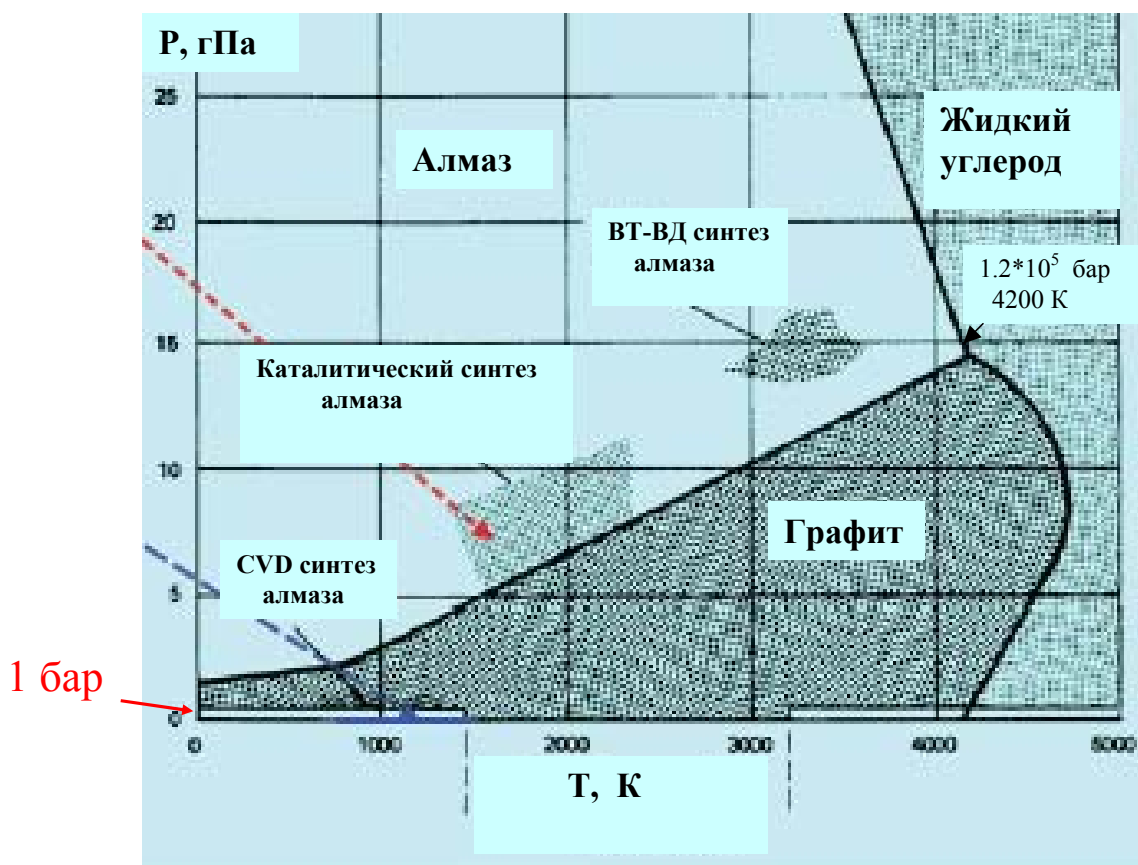


Рис. 8а. Диаграмма р-Т для углерода.





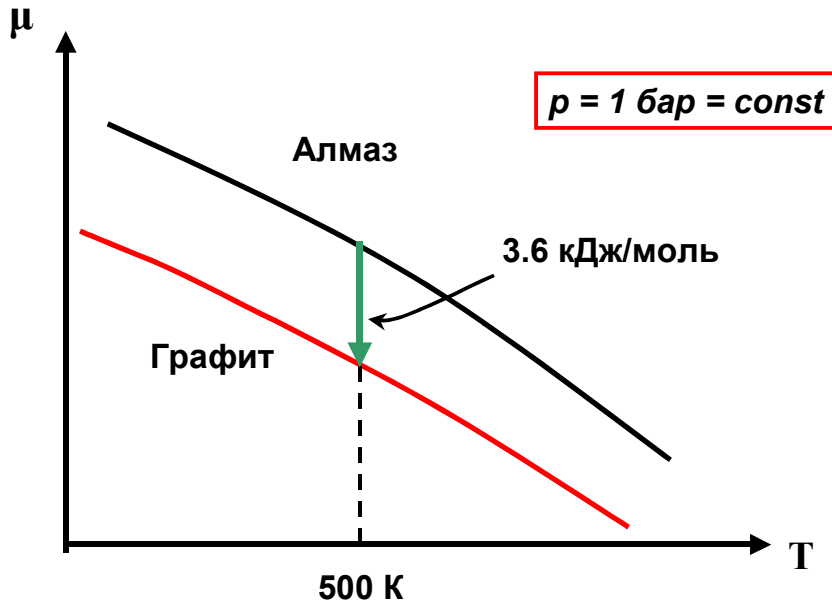


Рис. 8б. Зависимости  $\mu = f(T, p = \text{const})$  для алмаза и графита.

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 ( $p = const$ ), (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. 9а). При этом энтропия скачком меняется от значения  $S^{(I)}(T_1, p)$  до  $S^{(II)}(T_1, p)$ , (рис.9б). Объем системы изменится, соответственно, от  $V^{(I)}(T_1, p)$  до  $V^{(II)}(T_1, p)$ , (рис.9в). 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 ( $p = const$ ) 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  $c_p = f(T, p = const)$  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.  $\delta Q$  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 ( $T = const$ ).

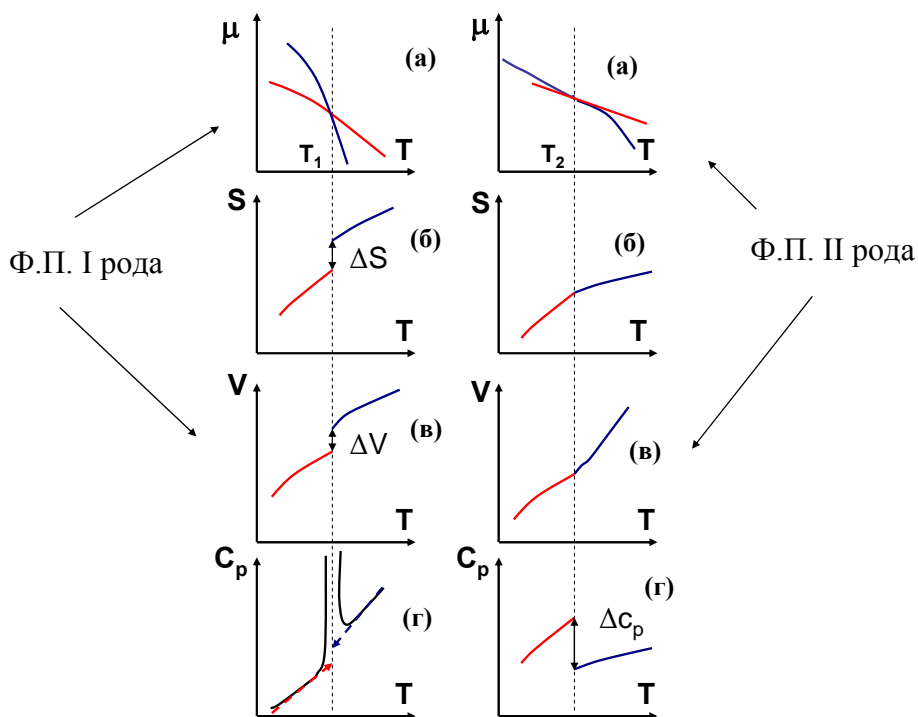


Рис. 9(а-г) и 10 (а-г). Изменение термодинамических величин при фазовых переходах первого (слева) и второго рода (справа).

### 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 современной 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 <sub>4</sub>	Кристалл I	Кристалл II	226	4.6
	Кристалл II	Жидкость	251	2.6
C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	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.

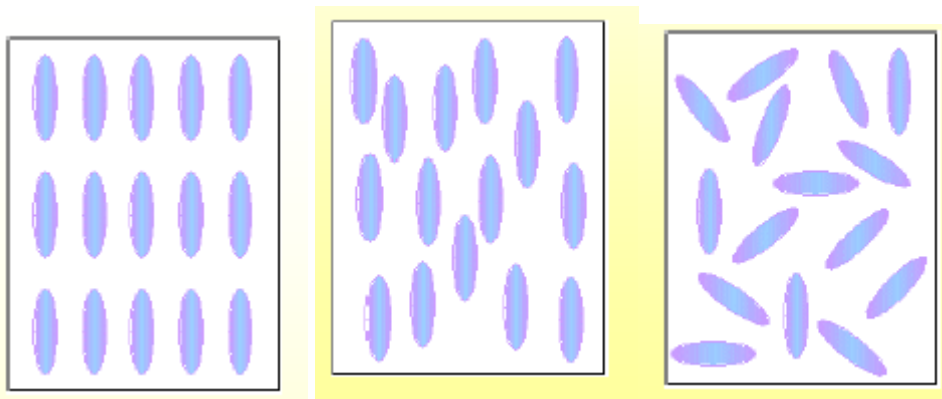


Рис. 11. Расположение молекул (слева направо) в кристалле, жидком кристалле и жидкости.

Фазовые переходы второго рода, (рисунки 10 (а-г)).

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).

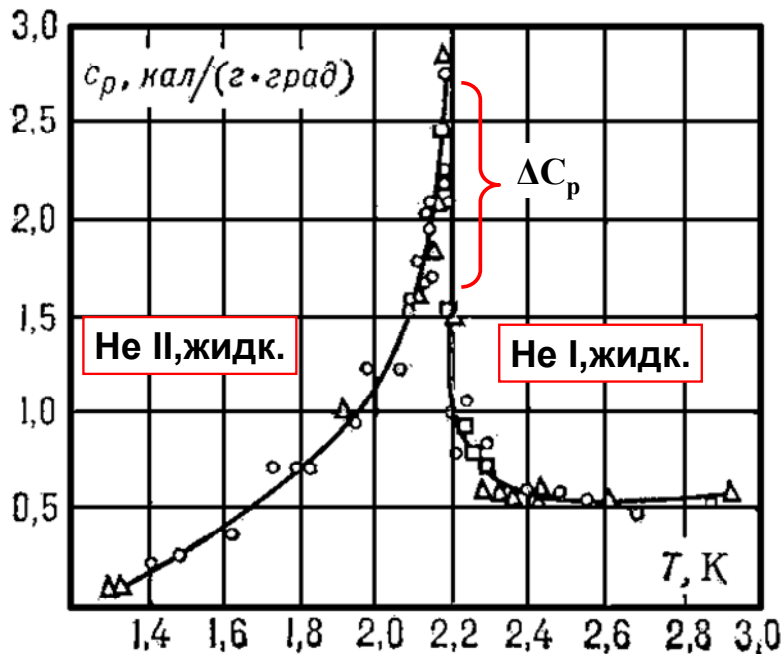


Рис. 12. Фазовый переход в жидком гелии: скачок теплоемкости при  $T = 2.2$  К. Этот переход относят к переходам второго рода по Эренфесту.

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,  $\Delta H_{fn}$ , равнялась нулю.

Рассчитаем  $dp/dT$  по правилу Лопиталья:

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

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 фазовые превращения, обладающие единственной характерной чертой – отсутствием теплоты перехода, т.е. для них должно быть  $\Delta H_{fn} = 0$ .