

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).

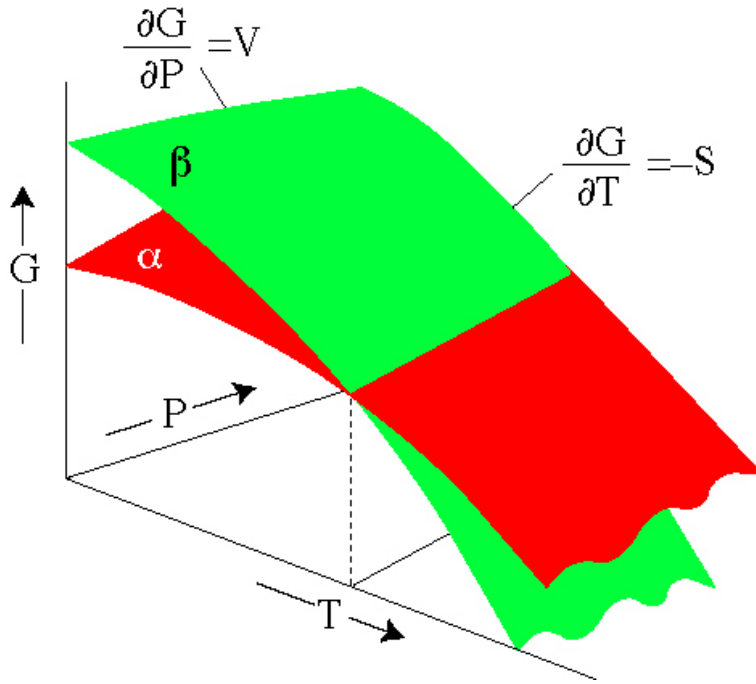


Рис. 1. Объемная фазовая диаграмма для двухфазной однокомпонентной системы.

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, а в правой – «зеленая». Это отражено на плоской фазовой диаграмме (см. рис. 2). Линия на плоской диаграмме соответствует фазовому равновесию. В любой точке на линии энергии Гиббса (химические потенциалы!) двух фаз равны. Линия равновесия описывается уравнением Клаузиуса-Клапейрона.

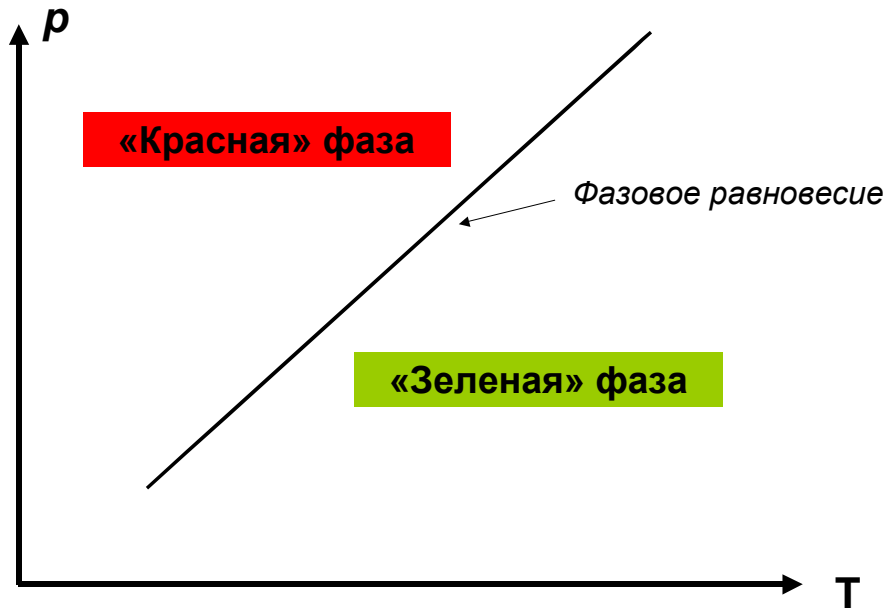


Рис. 2. Простейшая фазовая диаграмма в однокомпонентной системе. Две фазы.

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

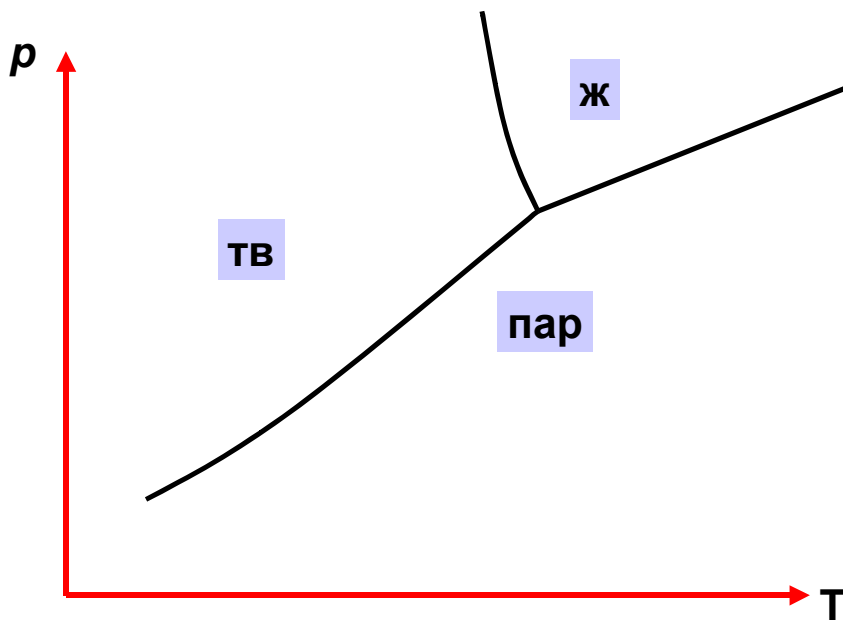


Рис. 3. Фазовая диаграмма в однокомпонентной системе с тремя фазами.

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 и температуре, соответственно.

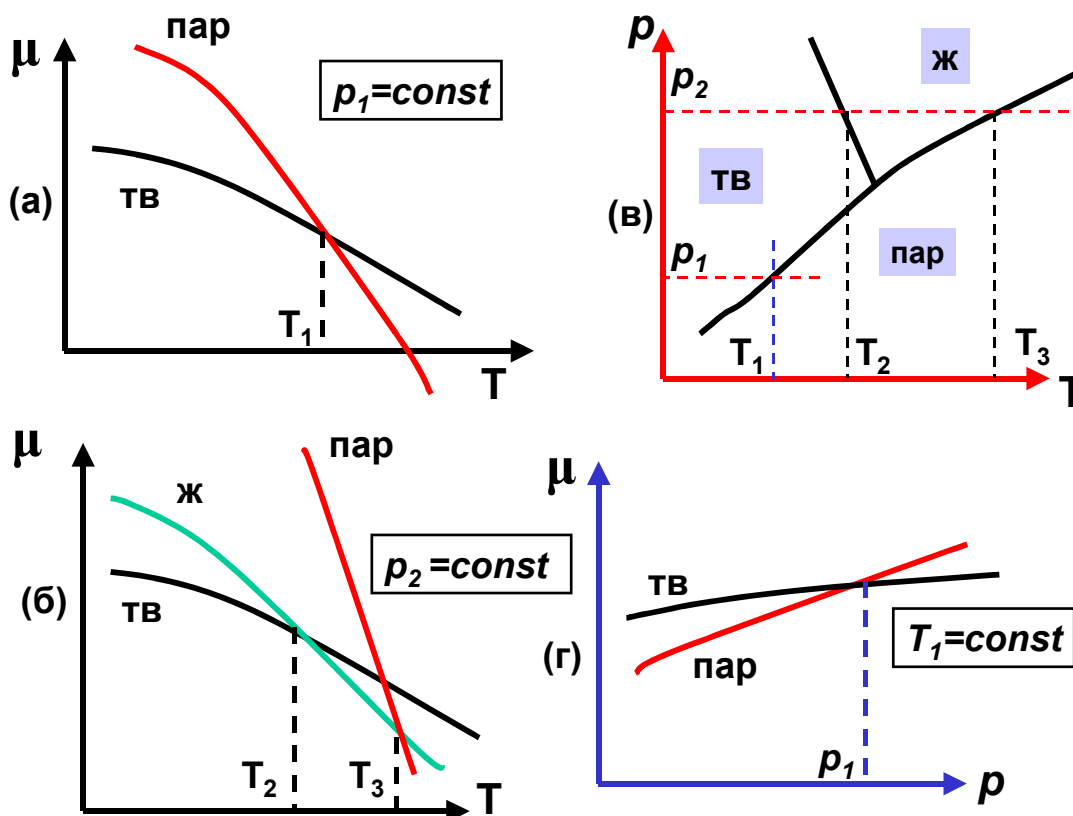


Рис. 4. Зависимость химических потенциалов твердой, жидкой и газовой фаз в однокомпонентной системе от температуры (а,б) и давления (г). Фазовая диаграмма однокомпонентной системы (в).

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.

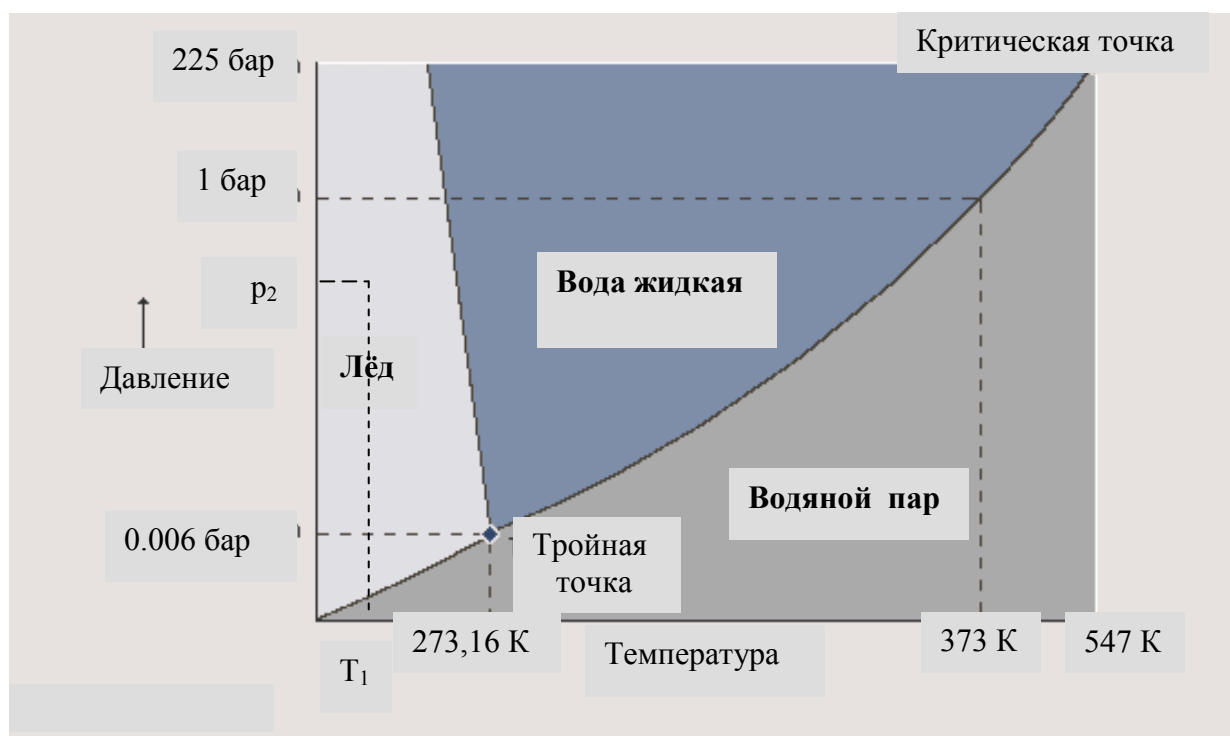


Рис.5. Диаграмма состояния воды.

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 . Стрелкой показана линия фазового равновесия между двумя твердыми фазами. Пересечение этой линии слева направо

(увеличение температуры при постоянном давлении) приводит к превращению ромбической серы в моноклинную. Превращение сопровождается понижением энергии Гиббса.

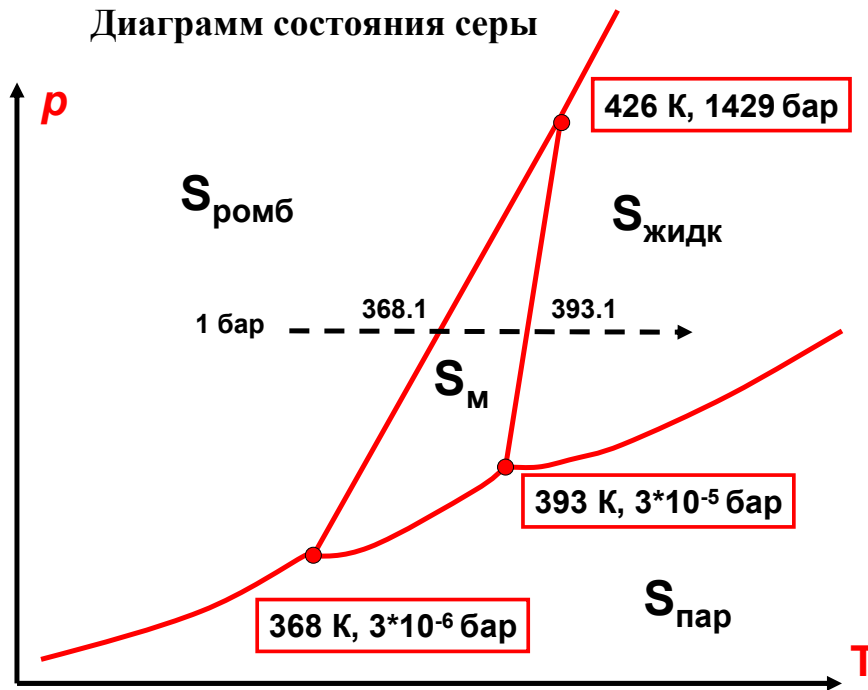


Рис.6. Диаграмма состояния серы.

Диаграмма состояния фосфора.

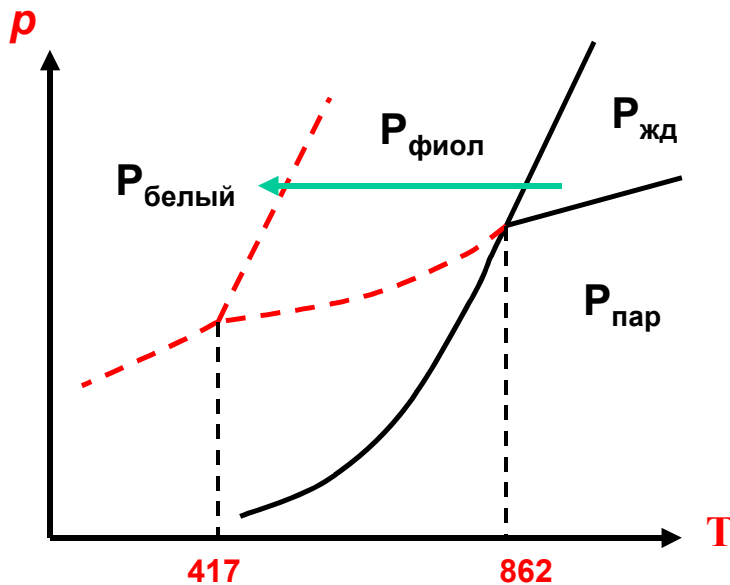


Рис. 7а. Диаграмма состояния фосфора.

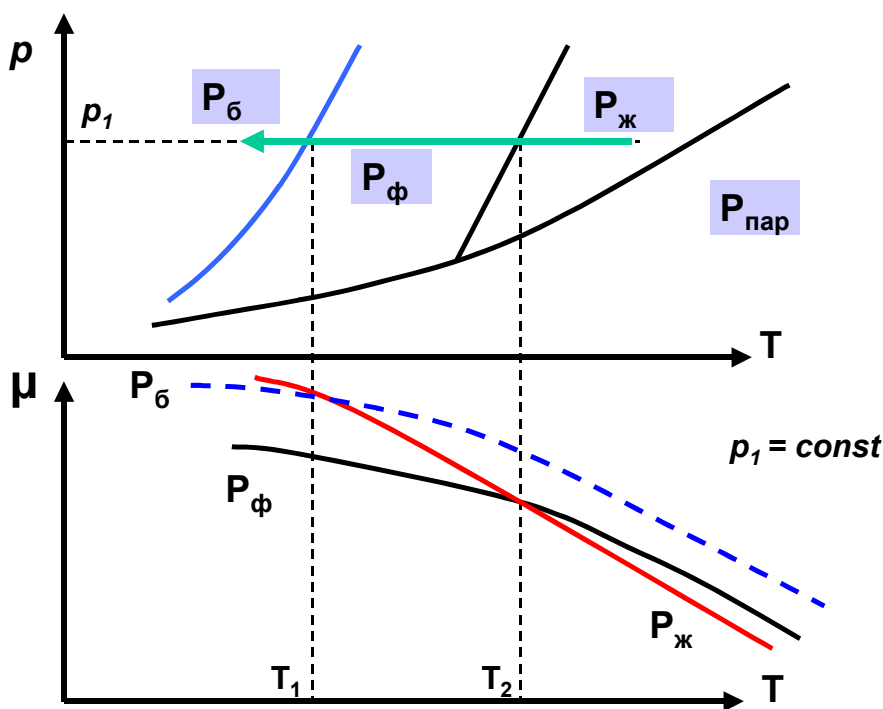


Рис. 7 б. Диаграмма состояния фосфора (верхний рисунок) и график зависимости $\mu = f(T; p_1 = \text{const})$ и для фиолетового, белого и жидкого фосфора. (нижний рисунок).

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 малой. 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.

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 у 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

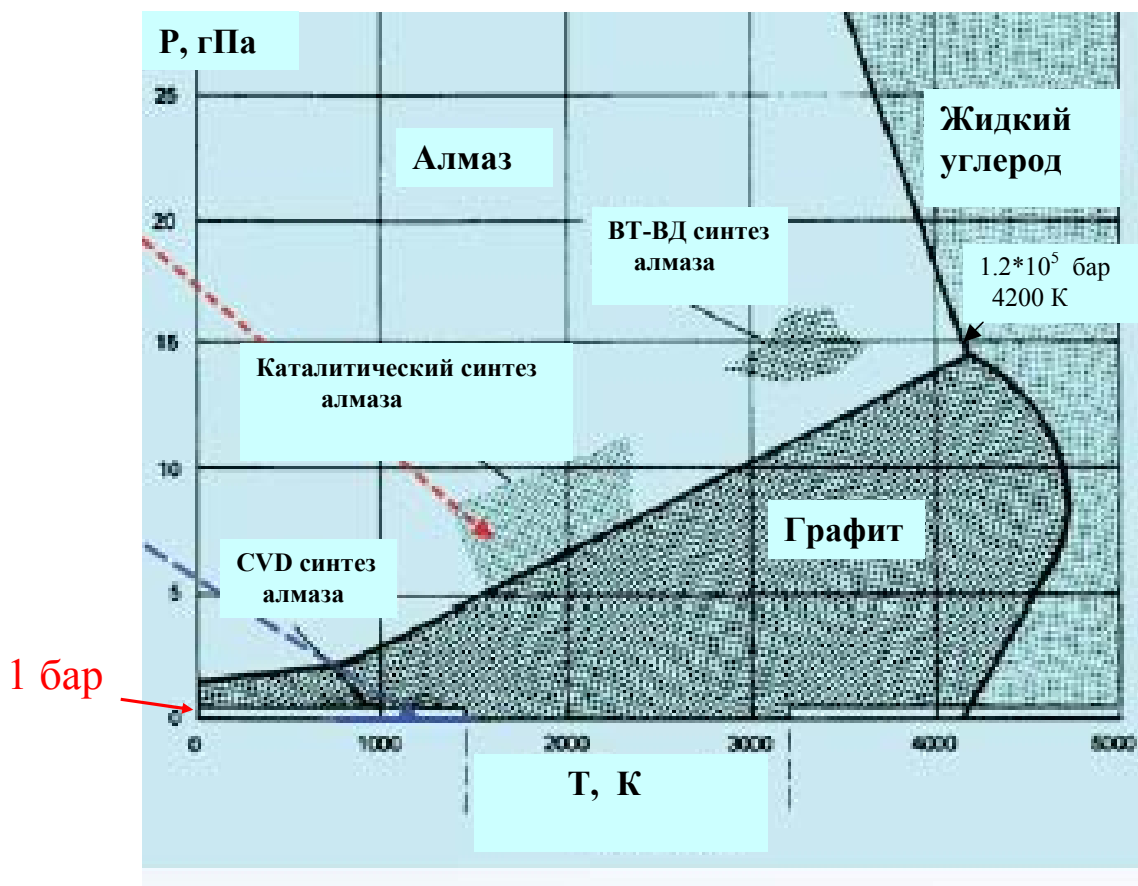


Рис. 8а. Диаграмма р-Т для углерода.

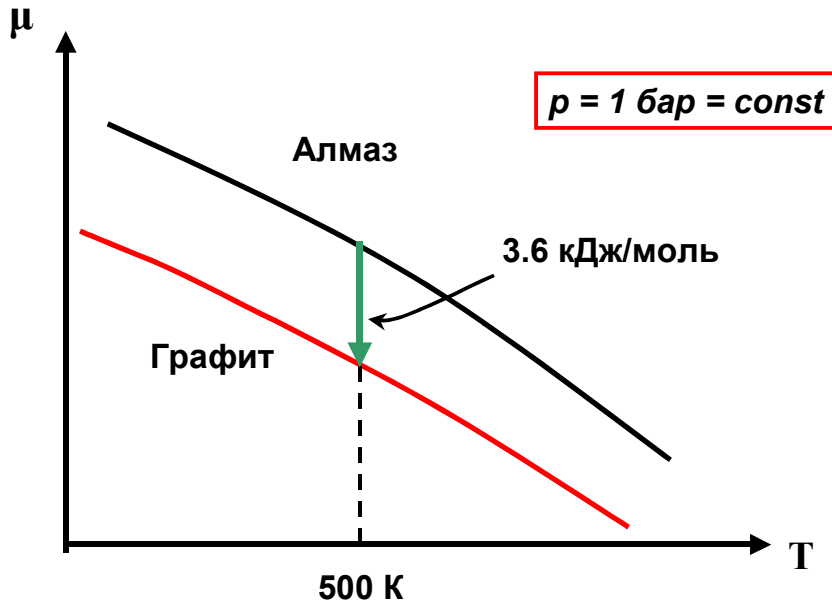


Рис. 8б. Зависимости $\mu = f(T, p = \text{const})$ для алмаза и графита.

При нормальном давлении графит является равновесной фазой при любых температурах (рис.8б). Алмаз становится равновесной фазой только при очень высоких давлениях. На рисунке 8а отмечены области температур и давлений, где работают современные методики синтеза алмазов.

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 первого рода - это процесс перехода вещества из одной фазы в другую, при котором претерпевают скачки первые производные химического потенциала. Фазовый переход первого рода происходит 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

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

Фазовый переход первого рода 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. 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,

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

следовательно, они и должны измениться «скачком». Очевидно, что

$$\mu^{(II)} - \mu^{(I)} = (H^{(II)} - H^{(I)}) - T_1 (S^{(II)} - S^{(I)}) = 0;$$

$$\frac{(H^{(II)} - H^{(I)})}{T_1} = \frac{\Delta H_{trs}}{T_1} = (S^{(II)} - S^{(I)})$$

Фазовый переход первого рода сопровождается скачком энтальпии ΔH_{trs} , т.е. поглощением (выделением) тепла. Энтальпия перехода, ΔH_{trs} , – важнейшая характеристика перехода первого рода.

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. 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 ($T = const$).

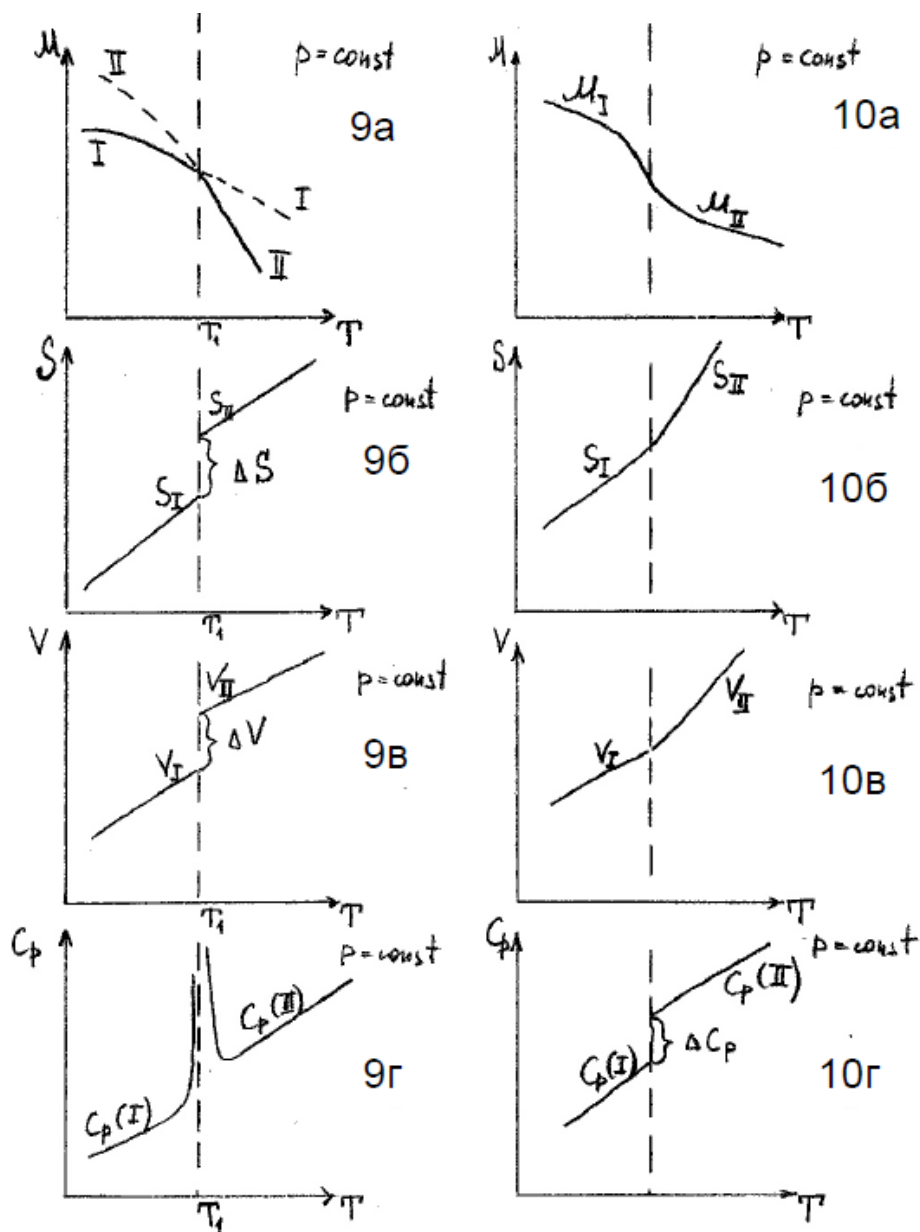


Рис. 9(а-г) и 10 (а-г). Изменение термодинамических величин при фазовых переходах первого (слева) и второго рода (справа).

Примеры фазовых переходов первого рода

Какие фазовые переходы первого рода мы знаем?

Прежде всего - это плавление, испарение, сублимация. Мы видим линии этих переходов на диаграмме состояния воды. Отметим, однако, что термин «фазовый переход первого рода» используется для описания самых разнообразных фазовых превращений. В современной литературе часто встречаются примеры изучения переходов типа «*твердое-твердое*». На диаграмме состояния серы - две твердых фазы. У многих органических веществ по три-четыре твердых 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	ΔH_{trs} (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 → Кристалл II.

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 (см. таблицу).

Примером фазового перехода *типа* первого рода может служить и *денатурация белка*.

Ещё раз напомним, что отличительной чертой переходов первого рода служит энтальпия превращения. Эта энтальпия поглощается (выделяется) при температуре перехода.

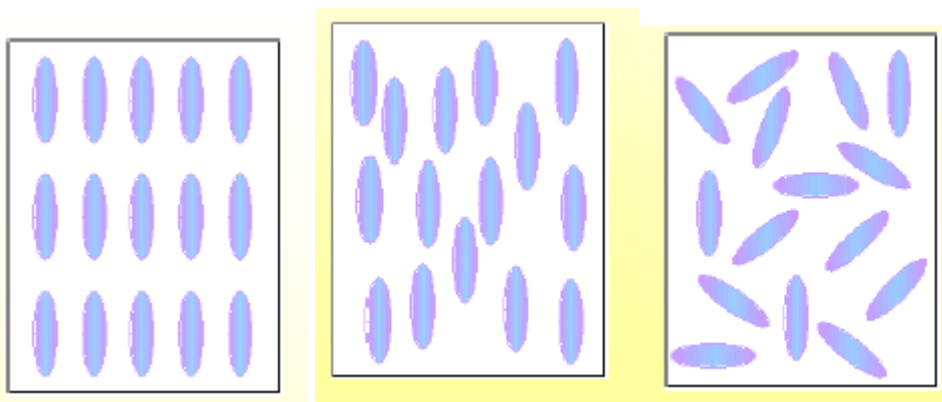


Рис.11. Расположение молекул (слева направо) в кристалле, жидком кристалле и жидкости.

Фазовые переходы второго рода, (рисунки 7 (а-г)).

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 были непрерывны, а вторая производная менялась скачком. Согласно модели Эренфеста, переход происходил при пересечении линии фазового равновесия (см. рис. 10а-г). В точке перехода, существовало равновесие между фазами:

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

и выполнялось соотношение,

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S^{(II)} - S^{(I)}}{V^{(II)} - V^{(I)}} \quad (1)$$

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

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

Объединяя обе формы, получаем для скачка $\{\Delta c_p\}$ в точке фазового перехода второго рода:

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

Соотношения (2) - (4) называются уравнениями Эренфеста для фазовых переходов второго рода. Отметим, что в литературе практически нет примеров успешного использования уравнений Эренфеста. Переходами второго рода часто называют фазовые превращения, обладающие единственной характерной чертой – отсутствием теплоты перехода, т.е. для них должно быть $\Delta H_{trs} = 0$.

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. Превращение происходит в узком интервале температур (у Эренфеста – при строго фиксированной температуре!). 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.