ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ И КРИВИЗНА ЛИНИЙ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ

В. В. Киселевич

Гомельский государственный технический университет имени П. О. Сухого, Беларусь

Научный руководитель Я. О. Шабловский

Кристаллографическая группа высокосимметричной структурной модификации может иметь несколько подгрупп. Вследствие этого соединение может иметь несколько различных низкосимметричных модификаций и, соответственно, несколько линий их равновесия (λ-линий), сходящихся в тройной точке. Исключая из рассмотрения критическое фазовое равновесие, будем исходить из уравнения Клапейрона-Клаузиуса

$$\frac{dT}{dX} = \frac{\Delta x}{\Delta S}, \tag{1}$$

где T – температура; S – энтропия; X – обобщенная термодинамическая сила (например, гидростатическое давление p); x – сопряженная ей обобщенная координата (например, объем V), а Δ обозначает скачки величин в точке фазового перехода (ФП).

Для подавляющего большинства элементов и полиморфных соединений кривая фазового равновесия монотонна и притом нередко весьма близка к линейной. Тем не менее, в настоящее время известен ряд элементов и полиморфных соединений (C, Cs, Ba, S, Se, Te, Eu, U, Pu, Ag2SO4, Ag8GeSe6, Ag8SiSe6, BaMnF4, BN, CuCl, Li2CrO4, NaClO3, NH4HF2, KNO2, KH2AsO4, KAg4I5, HgI2, CsH2PO4, CsH2AsO4, Ca(OH)2, [N(CH3)4]2MnCl4, C18N4S4H8, (NH2CH2COOH)3H2SO4, C18N4Se4H8, C24N4Se4H16, Sb2Te3), имеющих на линии сосуществования полиморфных модификаций экстремумы – минимум либо максимум. В этом случае

$$\frac{dT_л}{dX} = 0$$

и, как видно из (1), в точке экстремума вырождается скачок обобщенной координаты: $\Delta x = 0$. Вследствие этого в указанной точке исчезает взаимнооднозначная корреляция между формой линии фазового равновесия и величиной теплового эффекта

$$Q = (\Delta x \cdot T_л) \Big/ \frac{dT_л}{dX}, \tag{2}$$

так как в правой части этого равенства возникает неопределенность. В свою очередь, это ведет к неоднозначности взаимосвязи тепловых свойств полиморфного соединения с прочими его свойствами; в частности, это касается взаимосвязи между теплоемкостью и производными термодинамического потенциала по обобщенным силам X.

Рассмотрим наиболее распространенный случай: $X = -p$, $x = V$. С учетом этого, выражение (2) может быть приведено к виду

$$Q = (\Delta\beta \cdot T_\lambda) \Big/ \left(\frac{d^2 T_\lambda}{dp^2}\right),$$

где $\beta = -\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$ – изотермическая сжимаемость. Отсюда нетрудно получить соотношение, определяющее форму линии фазового равновесия $T_\lambda(p)$ в окрестности ее экстремума:

$$\frac{d^2 T_\lambda}{dp^2} = \frac{\Delta\beta \cdot T_\lambda}{Q}. \tag{3}$$

Возможен также случай

$$\frac{dT}{dp_\lambda} = \infty, \text{ т. е. } \frac{dp_\lambda}{dT} = 0,$$

для которого справедливо соотношение

$$\frac{d^2 p_\lambda}{dT^2} = \frac{-\Delta C_p}{T_\lambda \cdot \Delta V}. \tag{4}$$

Пока выявлены только следующие полиморфные соединения, удовлетворяющие данному случаю: MnAs, Mn_3O_4, ND_4Br, $CH_2(CN)_2$, $(CH_3)_4NMnCl_3$, CrH_x, MoH_x, TcH_x.

Помимо точек экстремума, у магнитных материалов зависимость $T_\lambda(p)$ может иметь также и точку перегиба. Из таких точек особый интерес представляют точки, в которых не только

$$\frac{dT_\lambda}{dp} = 0, \tag{5}$$

(так же, как и в точках экстремума), но и

$$\Delta\beta = 0. \tag{6}$$

Такая точка удовлетворяет уравнению

$$\frac{d^3 T_\lambda}{dp^3} = T_\lambda \cdot \Delta\left(\frac{\partial\beta}{\partial p}\right) \Big/ Q. \tag{7}$$

Аналогично для точек перегиба зависимости $p_\lambda(T)$, в которых

$$\frac{dp_\lambda}{dT} = 0,\ \Delta C_p = 0, \tag{8}$$

справедливо уравнение

$$\frac{d^3 p_\lambda}{dT^3} = -\Delta\left(\frac{\partial C_p}{\partial T}\right)\Big/(T_\lambda \cdot \Delta V). \tag{9}$$

Возможность реализации на линии фазового равновесия точек экстремума и точек перегиба имеет исключительное значение. Фазовые превращения, происходящие в таких точках, сочетают в себе черты сразу двух разновидностей ФП: в точках экстремума имеет место ФП, обнаруживающий одновременно свойства переходов первого рода (скачок энтропии) и переходов второго рода (отсутствие скачка удельного объема), а в точках перегиба – ФП, сопровождающийся, наряду с характерным для переходов первого рода скачком энтропии, явлениями, которые следует отнести к ФП третьего рода [см. (6), (8)].

Записывая уравнение (1) для парных равновесий трех фаз, сосуществующих в тройной точке (X_0, T_0), и исключая из этих уравнений недоступные для прямого измерения величины скачков энтропии в точках переходов, находим: кривизны линий ФП в окрестности тройной точки удовлетворяют соотношению

$$\frac{\left(\frac{dX}{dT}\right)^{(1,2)} - \left(\frac{dX}{dT}\right)^{(1,3)}}{\left(\frac{dX}{dT}\right)^{(1,2)} - \left(\frac{dX}{dT}\right)^{(2,3)}} = \frac{\ddot{x}_3 - \ddot{x}_2}{\ddot{x}_3 - \ddot{x}_1}, \tag{10}$$

где $\ddot{x}_j$ – предельное значение обобщенной координаты для *j*-й фазы, а верхний индекс (i, j) обозначает предельное значение наклона *λ*-линии *i*-й и *j*-й фаз при $(X, T) \to (X_0, T_0)$, $i, j = 1, 2, 3,\ i \neq j$. Аналогичное уравнение устанавливает взаимосвязь величин тепловых эффектов парных равновесий *i–j* в окрестности тройной точки:

$$\frac{\left(\frac{dT}{dX}\right)^{(1,2)} - \left(\frac{dT}{dX}\right)^{(1,3)}}{\left(\frac{dT}{dX}\right)^{(1,2)} - \left(\frac{dT}{dX}\right)^{(2,3)}} = \frac{Q_{3-2}}{Q_{3-1}}. \tag{11}$$

Для случая $\ddot{x}_1 = \ddot{x}_2 = \ddot{x}_3$ имеем следующие выражения: для линии $X_\lambda(T)$

$$\frac{\left(\frac{dX}{dT}\right)^{(1,2)} - \left(\frac{dX}{dT}\right)^{(1,3)}}{\left(\frac{dX}{dT}\right)^{(1,2)} - \left(\frac{dX}{dT}\right)^{(2,3)}} = \frac{\ddot{\alpha}_3 - \ddot{\alpha}_2}{\ddot{\alpha}_3 - \ddot{\alpha}_1}; \tag{12}$$

для линии $T_\lambda(X)$

$$\frac{\left(\frac{dX}{dT}\right)^{(1,2)}-\left(\frac{dX}{dT}\right)^{(1,3)}}{\left(\frac{dX}{dT}\right)^{(1,2)}-\left(\frac{dX}{dT}\right)^{(2,3)}}=\frac{\ddot{\beta}_3-\ddot{\beta}_2}{\ddot{\beta}_3-\ddot{\beta}_1}, \qquad (13)$$

где $\tilde{\alpha}_j$ – предельное значение обобщенного термического коэффициента $\alpha=\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_X$; $\ddot{\beta}_j$ – предельное значение обобщенной податливости $\beta=\left(\frac{\partial x}{\partial X}\right)_T$.

Полученные соотношения между наклонами кривых равновесия граничащих фаз в окрестности тройной точки (10)-(13) количественно уточняют геометрическую интерпретацию изменений, возникающих при фазовых превращениях. Знание этих соотношений позволяет установить возможность осуществления ФП при определенных значениях обобщенной термодинамической силы и температуры для того или иного многоступенчатого процесса. Выражения (10)-(11) справедливы для любых тройных точек. Соотношения (12)—(13) применимы только для тройной точки линий равновесия полиморфных модификаций твердых веществ.