

## ОБ ОТКЛОНЕНИИ ОТ УРАВНЕНИЯ КЛАПЕЙРОНА-КЛАУЗИУСА ПРИ УЧЕТЕ НЕОБРАТИМОСТИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА ПЕРВОГО РОДА

© 2013 М. Н. Магомедов

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки институт проблем геотермии Дагестанского  
Научного Центра Российской академии наук, 367030 Махачкала, Россия,  
e-mail: mahmag4@mail.ru

Поступила в редакцию 18.06.2013 г.

**Аннотация.** Исходя из факта необратимости фазового перехода первого рода (ФП-1), показано, что уравнение Клапейрона-Клаузиуса (УКК) определяет только максимально возможный наклон линии ФП-1 в координатах температура-давление. Анализ экспериментальных данных подтвердил сделанный вывод. Обнаружено, что отклонения от УКК коррелируют с эффектом фазовопереходного излучения (ФИ). Это дает возможность использовать величину отклонения от УКК для термодинамической индикации вероятности наблюдения ФИ при ФП-1 в различных веществах. Предложен метод оценки величины необратимости ФП-1, исходя из степени отклонения от УКК.

**Ключевые слова:** фазовый переход первого рода, уравнение Клапейрона-Клаузиуса, необратимость, фазовопереходное излучение.

### ВВЕДЕНИЕ

Согласно второму началу термодинамики [1], количество теплоты ( $dQ$ ), полученное системой из термостата с температурой  $T$ , приводит к изменению энтропии ( $dS$ ) системы, причем должно выполняться:

$$dQ \leq T dS. \quad (1)$$

Знак равенства имеет место только в том случае, если процесс (перехода системы из состояния с энтропией  $S$  в состояние с энтропией  $S + dS$ ) является обратимым. Обратимым же называется процесс, в котором систему можно провести в прямом и обратном направлении через последовательность одних и тех же термодинамических состояний [1, с. 73]. Ясно, что обратимый процесс представляет собой идеализацию. Возникает вопрос: **с какой точностью эта идеализация близка к реальности?**

Легко понять, что фазовый переход первого рода (ФП-1) является необратимым процессом. Во-первых, при определенной температуре ( $T_m$ ) и давлении ( $P_m$ ) энтропия системы при ФП-1 изменяется на заметную величину ( $\Delta S_m$ ), которую никак нельзя считать бесконечно малой. Во-вторых,

процесс ФП-1 в прямом и в обратном направлениях, в общем случае не проходит через последовательность одних и тех же термодинамических состояний. Реальный ФП-1 всегда имеет гистерезисное поведение [2, 3]. Например, изобарически расплавив кристалл, при последующем охлаждении жидкость начнет кристаллизовываться (или аморфизовываться), как правило, при температуре меньшей, чем температура плавления [2]. Следуя работе [3], можно сказать, что при плавлении происходит «стирание информации о системе и превращение ее в энтропию». Поэтому ФП-1 — это процесс необратимый. Возникает вопрос: **как учет необратимости ФП-1 изменит известные термодинамические равенства, полученные на основе постулата обратимости ФП-1?**

Равновесие двух фаз (с плоской поверхностью) при ФП-1 наблюдается при соблюдении: механического ( $P_1 = P_2$ ), термического ( $T_1 = T_2$ ) и химического ( $\mu_1 = \mu_2$ ) условий равновесия, где  $\mu$  — химический потенциал. Таким образом, на линии ФП-1 должно выполняться [1, с. 200]:

$$\Delta\mu = \mu_2 - \mu_1 = 0, \quad \left(\frac{\partial\Delta\mu}{\partial T}\right)_P \neq 0, \quad \left(\frac{\partial\Delta\mu}{\partial P}\right)_T \neq 0.$$

Тогда можно написать:

$$d\Delta\mu = \left(\frac{\partial\Delta\mu}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial\Delta\mu}{\partial P}\right)_T dP = 0, \text{ или} \\ -\left(\frac{\partial\Delta\mu}{\partial T}\right)_P dT = \left(\frac{\partial\Delta\mu}{\partial P}\right)_T dP.$$

Если процесс необратим, то, согласно (1) для него:  $T dS \geq dU + P dV$ , где  $U$  — внутренняя энергия. Химический потенциал определяется равенством:  $N\mu = U - T \times S + P \times V$ , где  $N$  — число частиц в системе. Откуда для необратимого процесса легко получить:  $N d\mu \leq V dP - S dT$ . Отсюда следуют неравенства (которые переходят в хорошо известные равенства при обратимом изменении функции  $d\mu$ ):

$$S \leq -N \left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_P \text{ и } V \geq N \left(\frac{\partial\mu}{\partial P}\right)_T.$$

Так как функция  $\Delta\mu$  описывает необратимый процесс (что не учитывалось в [1] при выводе уравнения Клапейрона-Клаузиуса), то для нее имеем:  $N d\Delta\mu \leq V dP - S dT$ . Отсюда следует:

$$\left(\frac{\Delta S_m}{N}\right) dT \leq -\left(\frac{\partial\Delta\mu}{\partial T}\right)_P dT = \\ = \left(\frac{\partial\Delta\mu}{\partial P}\right)_T dP \leq \left(\frac{\Delta V_m}{N}\right) dP. \quad (2)$$

После несложных преобразований из (2) и (1) получаем неравенство, которое обобщает уравнение Клапейрона-Клаузиуса (УКК.) на случай наличия необратимости при ФП-1:

$$\frac{dT_m}{dP} \leq \frac{\Delta V_m}{\Delta S_m} \leq T_m \frac{\Delta V_m}{\Delta Q_m}. \quad (3)$$

Знак равенства в (3) выполняется только, если считать ФП-1 обратимым процессом: только тогда неравенство (3) переходит в УКК (В. Клапейрон, 1834; R. Clausius, 1851). Но в общем случае ФП-1 процесс необратимый, поэтому для него вместо УКК должно выполняться именно неравенство (3).

Реально в экспериментах измеряют не скачок энтропии при ФП-1, а скрытую теплоту ФП-1 ( $\Delta Q_m$ ). При этом согласно (1), должно выполняться:

$$\Delta Q_m \leq T_m \Delta S_m. \quad (4)$$

Неравенство (4) должно еще более усилить неравенство (3) при подстановке в (3) экспериментально измеренных величин:  $dT_m/dP$ ,  $\Delta V_m$  и  $\Delta Q_m$ . Использование равенства в (3) и (4) допустимо только в пределе обратимости ФП-1, т. е. при условии:

$$\Delta V_m \rightarrow 0, \Delta S_m \rightarrow 0. \quad (5)$$

Но при реальном ФП-1 это условие явно не выполняется. Причем реальный ФП-1 необратим тем заметнее, чем больше  $\Delta S_m$ . Поэтому возникает вопрос: **каковы отклонения от УКК применительно к реальным ФП-1?**

Анализ результатов, приведенных в [4, с. 186] для плавления простых веществ, показал, что неравенство (3) выполняется как для нормально плавящихся веществ (Li, Na, K, Rb, Be, In, Pb, P, Te, Ag, Mn, Fe, Ni, Pt, U, H<sub>2</sub>, Ne, Ar, Kr, Xe), так и для веществ, плавящихся с уменьшением объема (Si, Ge, Ga, Sb, Bi, Ce). Неравенство (3) выполняется также при полиморфных ФП-1 в твердой фазе [4], как для веществ с нормальным типом ФП-1 (N<sub>2</sub>, Hg, двух полиморфных ФП-1 в Mn и Am), так и для аномальных ФП-1 (Ti, Zr). Однако следует отметить, что в [4] имеются также факты, когда неравенство (3) не выполняется как для плавления (Cs, Mg, Al, Tl, Sn, N<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>, S, Se, Cu, Au, Zn, Cd, Hg, Pu, Am), так и для полиморфных ФП-1 (Sn, Mn, Fe, Ce). Таким образом, по данным [4], число фактов, подтверждающих неравенство (3) больше, чем число фактов опровергающих его в соотношении: 32/20 = 1.6. При этом необходимо учесть, что имеющиеся в литературе данные имеют определенный разброс, ибо измерения затрудняются различными флуктуациями, заметными при ФП-1. Кроме этого необходимо учесть мощное «психологическое давление тождественности УКК», ибо никто из экспериментаторов не думал подвергать УКК сомнению. Это невольно заставляло исследователей из полученного разброса экспериментальных данных:  $dT_m/dP$ ,  $\Delta V_m$  и  $\Delta Q_m$  выбирать те, что более или менее «вписывались в УКК». Более того, именно УКК многие исследователи используют для согласования различных термодинамических данных полученных на линии плавления (см., например, [5]). Легко понять, что при  $\Delta V_m \rightarrow 0$  экспериментально обнаружить превышение правой части (3) над левой крайне трудно. Поэтому необходимо проанализировать данные для веществ с достаточно заметными скачками объема. При плавлении простых веществ относительный скачок объема наиболее

заметен для кристаллов инертных газов:  $\Delta V_m/V_s = 11 \div 12\%$  [2, 4, 6]. Это в несколько раз больше, чем при плавлении металлов. Анализ применимости

(3) к плавлению кристаллов инертных газов показал, что оно строго выполняется для всех них без исключения (см. таблицу).

**Таблица.** Сопоставление экспериментальных значений наклона линии плавления (при  $P = 1$  бар) с отношением измеренных скачков объема и энтропии плавления. Кристалл  $H_2$  имеет ГПУ структуру, кристаллы инертных газов — ГЦК. ЩГК все кроме CsCl имеют структуру типа NaCl. В последнем столбце приведены значения  $NQ$ , рассчитанные по формуле (7).

Кристалл	$T_m$ К	$D$	$D$	$dT_m/dP$ К/кбар	$D$	$NQ$ из (7) %
$H_2$ [4]	13.95	2.01	2.89	30	34.3	12.5
Ne [4]	24.54	3.26	2.25	12.9	16.5	21.8
Ar [4]	83.81	3.39	3.50	24	24.7	2.8
Kr [4]	115.7	3.39	4.50	29	31.7	8.5
Xe [4]	161.3	3.40	5.56	38	39.1	2.8
LiCl [7]	878	3.6 ÷ 5.6	5.88	24.2	24.8 ÷ 39	2.4 ÷ 38
NaF [7]	1265	5.5 ÷ 6.2	4.15 ÷ 4.64	16.1	16 ÷ 20	(-0.6) ÷ 19.5
NaCl [7]	1073.5	6.3 ÷ 6.7	7.55	23.8	27 ÷ 28	12 ÷ 18
NaBr [7]	1014	5.9 ÷ 6.0	8.07	28.7	32 ÷ 33	10 ÷ 13
NaI [7]	928	5.6	8.58	32.7	37	11.6
KF [8]	1124	5.8	4.45	22.6	18.3	(-23.5)
KCl [8]	1043	5.8 ÷ 6.2	7.2 ÷ 8.35	26.5 ÷ 29.1	28 ÷ 34	(-4) ÷ 22
KBr [8]	1006	4.9	7.98 ÷ 10.1	37.9	39 ÷ 49	2.8 ÷ 22.7
KI [8]	957	4.3	9.3	64.6	51.7	(-25)
RbF [9]	1071	3.9	2.5	15	15.3	2
RbCl [9]	990.7	4.4	6.72	25 ÷ 26	36.5	28.8 ÷ 31.5
RbBr [9]	950	3.9	7.26	32	45	28.9
CsCl [7]	917	3.9	5.5 ÷ 5.69	17	35 ÷ 34	50 ÷ 51.4

Значительный скачок относительного объема при плавлении наблюдается также у щелочно-галогидных кристаллов (ЩГК):  $\Delta V_m/V_s = 0.105$  (CsCl) ÷ 0.294 (LiF) [2, 4, 6]. И именно для ЩГК было давно замечено, что наклон линий плавления, вычисленный из УКК (по отношению экспериментальных данных  $\Delta V_m/\Delta S_m$ ) «большой частью бывает больше, чем вычисленный из экспериментальной зависимости  $T_m(P)$ » [2, с. 180; 7].

В таблице сопоставлены экспериментальные значения наклона линии плавления (при  $P = 1$  бар) с отношением измеренных скачков объема и энтропии плавления. Кристалл  $H_2$  имеет ГПУ структуру, кристаллы инертных газов — ГЦК; все ЩГК (кроме CsCl) имеют структуру типа NaCl. Приведенные в таблице результаты подтверждают справедливость неравенства (3): оно выполняется для всех инертных газов, а из 13 ЩГК оно нарушается только для KF и KI (при этом для них нарушается также и УКК).

При исследовании ФП-1 типа жидкость-газ неравенство (3), следуя методу работы [10, с. 171], преобразуем к виду:

$$\frac{dP_{vp}}{dT} \geq \frac{\Delta Q_{vp}}{T \Delta V_{vp}} = \left( \frac{\Delta Q_{vp}}{R \Delta Z_{vp}} \right) \frac{P_{vp}}{T^2}, \quad \Delta Z_{vp} = \frac{P_{vp} \Delta V_{vp}}{RT},$$

где  $R$  — газовая постоянная,  $\Delta Q_{vp}$  — скрытая теплота ФП-1 жидкость-газ.

Отсюда, предполагая, как и в [10], что величина:  $B = \Delta Q_{vp} / (R \Delta Z_{vp})$ , не зависит от температуры, получим выражение:  $d(\ln P_{vp}) / d(1/T) \leq -B$ , интегрируя которое, имеем:

$$\ln P_{vp} \leq A - \frac{B}{T}. \quad (6)$$

Здесь  $P_{vp}$  — давление паров на линии ФП-1,  $A$  и  $B$  — постоянные [10].

Если процесс ФП-1 обратимый, то в (6) остается знак равенства, и оно переходит в уравнение Клапейрона (УК) для ФП-1 типа жидкость-газ [10]. Анализ применимости УК показал, что оно «обычно дает завышенные результаты по давлению паров при температурах ниже нормальной температуры кипения» [10, с. 171]. Таким образом, неравенство:  $P_{vp}(\text{опыт}) \leq P_{vp}(\text{расчет по (6)})$ , наблюдается именно в той области температур, где имеется относительно заметный скачок объема. Этот результат также подтверждает справедливость именно неравенства (3) и то, что ФП-1 является процессом необратимым.

Таким образом, степень необратимости ФП-1 можно оценить величиной:

$$NQ = \left( \frac{\Delta V_m}{\Delta S_m} - \frac{dT_m}{dP} \right) / \frac{\Delta V_m}{\Delta S_m}. \quad (7)$$

Величина  $NQ$  будет характеризовать точность расчета с помощью УКК одного из трех параметров ФП-1 ( $dT_m/dP$ ,  $\Delta V_m$ ,  $\Delta Q_m$ ), если измерены два других. Очевидно, что  $NQ$  будет характеризовать также и точность применения термодинамических формул, полученных на основе постулата обратимости, к реальным ФП-1. Как видно из таблицы, ошибка при таком расчете может достигать 50%. Можно полагать, что именно поэтому авторы [11, с. 107], рассчитав с помощью УКК скачок энтропии при полиморфном ФП-1 в ЩГК, обнаружили, что он оказался меньше экспериментального значения  $\Delta S_m$ . В работе [12] с помощью УКК была рассчитана барическая зависимость температуры плавления

для Si и Ge. И здесь получилось несоответствие (легко проясняемое с помощью (3)): рассчитанная зависимость  $T_m(P)$  легла выше экспериментальных точек для обоих веществ.

Необратимость ФП-1 подтверждает и наблюдаемый при ФП-1 эффект «фазово-переходного излучения» (ФПИ) [13—15]. Суть его состоит в том, что при конденсации или кристаллизации ряда веществ (воды, металлов, и особенно заметно у ЩГК) наблюдается яркая вспышка инфракрасного излучения. Как указано в [14], наличие данного ФПИ не учитывается ни одной теорией ФП-1. Между тем, энергия вспышки излучения может быть больше (при кристаллизации ЩГК) или сравнимой со скрытой теплотой ФП-1. Легко понять, что для тех веществ, где обнаружен эффект ФПИ процесс ФП-1 в прямом и в обратном направлении не проходит через последовательность одних и тех же состояний. В связи с этим, представляет интерес использовать обнаруживаемое в экспериментах отклонение от УКК в качестве термодинамической индикации наличия ФПИ при ФП-1.

В работе [16] было сообщено «об аномальном характере фазовой диаграммы аммиака» (хотя аналогичная «аномальность» в работе [16] была обнаружена и у диоксида углерода). Для обнаружения данной «аномальности» в [16] к ФП-1 сублимации аммиака было применено УКК в общепринятом виде. Между тем, данная «аномальность» легко проясняется, если для описания сублимации аммиака (а также и диоксида углерода) использовать не УКК, а именно неравенство (3).

В заключении отметим, что получаемые из УКК уравнения Эренфеста, которые описывают фазовый переход второго рода (ФП-2) [1], могут быть легко получены и из неравенства (3). При этом необходимо учесть, что при ФП-2 всегда выполняются условия (5):  $\Delta V_m \rightarrow 0$ ,  $\Delta S_m \rightarrow 0$ , т. е. ФП-2 всегда является обратимым процессом.

*Автор благодарит Д. Н. Кобзаренко, К. Н. Магомедова, З. М. Сурхаеву и М. М. Гаджиеву за плодотворные дискуссии и помощь в работе.*

*Работа выполнена при поддержке Программы Президиума РАН (проект № П-2.1) и РФФИ (гранты № 12-08-96500-р-юг-а и № 10-02-00085-а).*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кубо Р. Термодинамика. М.: Мир, 1970. 304 с. (Kubo R. Thermodynamics. Amsterdam: North-Holland Publishing Comp., 1968.)
2. Уббеллоде А. Р. Плавление и кристаллическая структура. М.: Мир, 1969. 420 с. (Ubbelohde A. R. Melting and Crystal Structure. Oxford: Clarendon Press, 1965.)

3. *Кадо́мцев Б. Б.* // Успехи физ. наук. 1995. Т. 165. № 8. С. 967—973.
4. *Тонков Е. Ю.* Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении. М.: Наука, 1979. 192 с.
5. *Фокин Л. Р.* // Мониторинг. Наука и технологии. 2011. № 4 (9). С. 103—107.
6. *Савин В. Д.* // Журн. физ. химии. 1974. Т. 48. № 8. С. 1931—1936.
7. *Clark S. P.* // J. Chem. Phys. 1959. V. 31. № 6. P. 1526—1531.
8. *Pistorius C. W.* // J. Phys. Chem. Solids. 1965. V. 26. № 9. P. 1543—1548.
9. *Pistorius C. W.* // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. № 5. P. 1557—1562.
10. *Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982. 592 с. (*Reid R. C., Prausnitz J. M., Sherwood T. K.* The Properties of Gases and Liquids. 3th edition, N. — Y.: McGraw-Hill, Inc., 1977.)
11. *Базаров И. П., Геворкян Э. В., Котенок В. В.* Статистическая теория полиморфных превращений. М.: Изд-во МГУ, 1978. 118 с.
12. *Глазов В. М., Щеликов О. Д.* // Теплофизика Высоких Температур. 2000. Т. 38. № 3. С. 429—436.
13. *Mestvirishvili A. N., Directovich J. G., Grigoriev S. J. et al.* // Phys. Lett. 1977. V. A60. № 2. P. 143—144.
14. *Салль С. А., Смирнов А. П.* // ЖТФ. 2000. Т. 70. Вып. 7. С. 35—39.
15. *Tatartchenko V. A.* // J. Cryst. Grow. 2008. V. 310. № 3. P. 525—529.
16. *Мосиенко Б. А.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 8. С. 1521—1524.

---

*Магомедов Махач Насрутдинович* — д. ф.-м. н., главный н.с, ФГБУН Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН; тел.: (8722) 634217, e-mail: mahmag4@mail.ru

*Magomedov Mahach N.* — Dr. Sci. (Phys.), Chief Researcher, FSBES Institute for Geothermal Research, Dagestan Scientific Center RAS; tel.: (8722) 634217, e-mail: mahmag4@mail.ru