

05,11,19

Об учете необратимости фазовых переходов первого рода

© М.Н. Магомедов

Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики — филиал Объединенного института высоких температур РАН, Махачкала, Россия

E-mail: mahmag4@mail.ru

Поступила в Редакцию 18 сентября 2023 г.
В окончательной редакции 4 октября 2023 г.
Принята к публикации 4 октября 2023 г.

Исходя из факта необратимости реальных фазовых переходов первого рода (ФП-1), получено неравенство, которое обобщает уравнение Клапейрона–Клаузиуса (УКК) на случай наличия необратимости при ФП-1: неравенство Клапейрона–Клаузиуса. Показано, что УКК определяет только максимально возможный наклон линии ФП-1 в координатах температура–давление или температура–напряженность внешнего однородного магнитного (или электрического) поля. Анализ экспериментальных данных для различных типов ФП-1 показал, что отклонение от УКК тем заметнее, чем больше скачок объема или скачок намагниченности (или поляризованности) при ФП-1.

Ключевые слова: фазовый переход первого рода, уравнение Клапейрона–Клаузиуса, необратимость, магнитное поле.

DOI: 10.61011/FTT.2023.11.56549.207

1. Введение

Известно, что фазовый переход первого рода (ФП-1) характеризуется скачкообразным изменением объема (ΔV_m) и выделением, либо поглощением скрытой теплоты (ΔQ_m) ФП-1 при постоянном значении температуры ФП-1 (T_m) и давления (P). Уравнение Клапейрона–Клаузиуса (УКК) связывает отношение скачка объема и скрытой теплоты ФП-1 с величиной наклона линии ФП-1 в координатах температура–давление (dT_m/dP) в виде [1–6]:

$$\frac{dT_m}{dP} = T_m \frac{\Delta V_m}{\Delta Q_m} = \frac{\Delta V_m}{\Delta S_m}. \quad (1)$$

Здесь ΔS_m — изменение энтропии при ФП-1, для которой при получении (1) предполагается выполнение равенства следующего вида:

$$\Delta S_m = \frac{\Delta Q_m}{T_m}. \quad (2)$$

В случае наличия однородного магнитного (или электрического) поля напряженностью H температура ФП-1 может изменяться за счет изменения величины H . В этом случае УКК примет вид [7–10]:

$$\left(\frac{dT_m}{dH}\right)_P = -\frac{\Delta M_m}{\Delta S_m} = -T_m \frac{\Delta M_m}{\Delta Q_m}, \quad (3)$$

где M — намагниченность (или, в случае электрического поля, это поляризованность) данной фазы вещества.

Однако при экспериментальном изучении ФП-1 было замечено отклонение формулы (1) от экспериментальных данных в работах [2–6], и формулы (3) в работах [9,10]. Возникает вопрос — почему (1) и (3)

плохо описывают соотношение экспериментальных данных при ФП-1? Ответу на этот вопрос и посвящена настоящая работа.

2. Неравенство Клапейрона–Клаузиуса

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

$$dQ \leq TdS. \quad (4)$$

Знак равенства в (4) выполняется 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 [1,11]. Ясно, что обратимый процесс представляет собой идеализацию [11]. Легко понять, что реальный ФП-1 является необратимым процессом. Это вывод из следующих экспериментальных фактов.

1. При ФП-1 при определенной температуре (T_m) и давлении (P_m) энтропия системы изменяется на заметную величину (ΔS_m), которую, в общем случае, никак нельзя считать бесконечно малой [2–10,12].

2. Процесс ФП-1 в прямом и в обратном направлениях, в общем случае не проходит через последовательность одних и тех же термодинамических со-

стояний. Реальный ФП-1 всегда имеет гистерезисное поведение [12–17].

Например, изобарически расплавив кристалл при T_m , при последующем охлаждении жидкость начнет кристаллизоваться (или аморфизовываться), как правило, при температуре меньшей, чем температура плавления [12–17]. Следуя работе [11], можно сказать, что при плавлении происходит стирание информации о системе и превращение ее в энтропию. Поэтому ФП-1 — это в общем случае процесс необратимый. В связи с этим возникает вопрос: как учет необратимости ФП-1 изменит УКК в виде (1) и (3), которые получены на основе постулата обратимости ФП-1?

При равновесном сосуществовании двух макроскопических фаз при ФП-1 должны соблюдаться следующие условия равновесия [1]: $P_1 = P_2 = P_m$ — механическое, $T_1 = T_2 = T_m$ — термическое и $\mu_1 = \mu_2$ — химическое условия равновесия. Здесь μ химический потенциал. Поясним, что здесь не рассматривается кинетика ФП-1. Здесь рассматривается статическое сосуществование двух макроскопических фаз.

Таким образом, в случае наличия однородного магнитного (или электрического) поля напряженностью H на линии ФП-1 должно выполняться условие [1, с. 200]:

$$\Delta\mu = \mu_2 - \mu_1 = 0,$$

$$\left(\frac{\partial\Delta\mu}{\partial T}\right)_{P,H} \neq 0, \quad \left(\frac{\partial\Delta\mu}{\partial P}\right)_{T,H} \neq 0, \quad \left(\frac{\partial\Delta\mu}{\partial H}\right)_{T,P} \neq 0.$$

Из данных выражений можно получить следующее равенство:

$$d\Delta\mu = \left(\frac{\partial\Delta\mu}{\partial T}\right)_{P,H} dT + \left(\frac{\partial\Delta\mu}{\partial P}\right)_{T,H} dP + \left(\frac{\partial\Delta\mu}{\partial H}\right)_{T,P} dH = 0. \quad (5)$$

Отсюда при $H = \text{const}$ получим

$$-\left(\frac{\partial\Delta\mu}{\partial T}\right)_{P,H} dT = \left(\frac{\partial\Delta\mu}{\partial P}\right)_{T,H} dP. \quad (6)$$

Из (5) при $P = \text{const}$ получим

$$-\left(\frac{\partial\Delta\mu}{\partial T}\right)_{P,H} dT = \left(\frac{\partial\Delta\mu}{\partial H}\right)_{T,P} dH. \quad (7)$$

При $T = \text{const}$ из (5) получим

$$-\left(\frac{\partial\Delta\mu}{\partial P}\right)_{T,H} dP = \left(\frac{\partial\Delta\mu}{\partial H}\right)_{T,P} dH. \quad (8)$$

Для необратимого процесса, согласно (4), должно выполняться

$$TdS \geq dU + PdV - HdM, \quad (9)$$

где M — намагниченность (или, в случае электрического поля, это поляризованность) данной фазы вещества,

U — внутренняя энергия, которая связана с химическим потенциалом системы из N частиц равенством [1]:

$$N\mu = U - TS + PV - MH.$$

Отсюда при $N = \text{const}$ получим

$$d\mu = \frac{dU}{N} - T \frac{dS}{N} - \frac{S}{N} dT + P \frac{dV}{N} + \frac{V}{N} dP - \frac{M}{N} dH - H \frac{dM}{N}.$$

Из данного равенства, используя (9), для необратимого процесса получим

$$d\mu \leq -\frac{S}{N} dT + \frac{V}{N} dP - \frac{M}{N} dH. \quad (10)$$

Из (10) для необратимого процесса легко получить следующие выражения:

$$\frac{S}{N} \leq -\left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_{P,H}, \quad \frac{V}{N} \geq \left(\frac{\partial\mu}{\partial P}\right)_{T,H}, \quad \frac{M}{N} \leq -\left(\frac{\partial\mu}{\partial H}\right)_{P,T}.$$

Знак равенства в этих выражениях выполняется только для обратимого процесса. При этом эти выражения переходят в хорошо известные равенства [1].

Так как функция $\Delta\mu$ описывает ФП-1, т.е. необратимый процесс, что не учитывалось при выводе УКК, то для нее получим соотношение

$$d\Delta\mu \leq -\frac{\Delta S_m}{N} dT + \frac{\Delta V_m}{N} dP - \frac{\Delta M_m}{N} dH = 0. \quad (11)$$

Из (11) при $H = \text{const}$, легко получить два неравенства

$$\left(\frac{\Delta S_m}{N}\right) dT \leq -\left(\frac{\partial\Delta\mu}{\partial T}\right)_{P,H} dT,$$

$$\left(\frac{\partial\Delta\mu}{\partial P}\right)_{T,H} dP \leq \left(\frac{\Delta V_m}{N}\right) dP.$$

Отсюда, с учетом (6), получим

$$\begin{aligned} \left(\frac{\Delta S_m}{N}\right) dT &\leq -\left(\frac{\partial\Delta\mu}{\partial T}\right)_{P,H} dT \\ &= \left(\frac{\partial\Delta\mu}{\partial P}\right)_{T,H} dP \leq \left(\frac{\Delta V_m}{N}\right) dP. \end{aligned} \quad (12)$$

Аналогично, при $P = \text{const}$ из (11) и (7) получим

$$\begin{aligned} \left(\frac{\Delta S_m}{N}\right) dT &\leq -\left(\frac{\partial\Delta\mu}{\partial T}\right)_{P,H} dT \\ &= \left(\frac{\partial\Delta\mu}{\partial H}\right)_{T,P} dH \leq -\left(\frac{\Delta M_m}{N}\right) dH. \end{aligned} \quad (13)$$

При $T = \text{const}$ из (11) и (8) получим

$$\begin{aligned} -\left(\frac{\Delta V_m}{N}\right) dP &\leq -\left(\frac{\partial\Delta\mu}{\partial P}\right)_{T,H} dP \\ &= \left(\frac{\partial\Delta\mu}{\partial H}\right)_{T,P} dH \leq -\left(\frac{\Delta M_m}{N}\right) dH. \end{aligned} \quad (14)$$

Из (12) получаем неравенство, которое обобщает УКК (1) на случай необратимого ФП-1 в виде

$$\left(\frac{dT_m}{dP}\right)_H \leq \frac{\Delta V_m}{\Delta S_m} \leq T_m \frac{\Delta V_m}{\Delta Q_m}. \quad (15)$$

Из (13) получаем неравенство, которое обобщает УКК (3) на случай необратимого ФП-1 в виде

$$\left(\frac{dT_m}{dH}\right)_P \leq -\frac{\Delta M_m}{\Delta S_m} \leq -T_m \frac{\Delta M_m}{\Delta Q_m}. \quad (16)$$

Из (14) получаем неравенство для изменения давления ФП-1 (P_m) при изотермическом изменении напряженности однородного магнитного (или электрического) поля при необратимом ФП-1:

$$\left(\frac{dP_m}{dH}\right)_T \geq \frac{\Delta M_m}{\Delta V_m}. \quad (17)$$

Однако, в экспериментах измеряют не скачок энтропии при ФП-1, а скрытую теплоту ФП-1, т.е. ΔQ_m . При этом, согласно (4), для процесса общего типа должно выполняться не равенство (2), а неравенство вида

$$\Delta Q_m \leq T_m \Delta S_m. \quad (18)$$

Неравенство (18) должно еще более усилить неравенства (15) и (16) при подстановке в них экспериментально измеренных величин: dT_m/dP , ΔV_m , dT_m/dH , ΔM_m и ΔQ_m . Использование знака равенства в (15)–(18) допустимо только в пределе обратимости ФП-1, т.е. когда систему можно провести в прямом и обратном направлении через последовательность одних и тех же термодинамических состояний, т.е. при условиях

$$\begin{aligned} &\text{для случая } H = \text{const} : \Delta V_m \rightarrow 0 \text{ и } \Delta S_m \rightarrow 0 \\ &\text{при } \Delta V_m/\Delta S_m = \text{const}, \\ &\text{для случая } P = \text{const} : \Delta M_m \rightarrow 0 \text{ и } \Delta S_m \rightarrow 0 \\ &\text{при } \Delta M_m/\Delta S_m = \text{const}, \\ &\text{для случая } T = \text{const} : \Delta V_m \rightarrow 0 \text{ и } \Delta M_m \rightarrow 0 \\ &\text{при } \Delta V_m/\Delta M_m = \text{const}. \end{aligned} \quad (19)$$

При этом выражения (15) и (16) переходят в хорошо известные УКК (1) и (3). Ранее нами в работе [18] был получен вывод неравенства (15) несколько иным путем. Там же было показано, что неравенство (15) четко проявляется при экспериментальном изучении таких ФП-1, при которых происходит заметный скачок объема

при плавлении кристаллов инертных газов :

$$\Delta V_m/V_s = 11\text{--}12\%,$$

при плавлении щелочно-галогидных кристаллов :

$$\Delta V_m/V_s = 10.5 \text{ (CsCl)} - 29.4 \text{ (LiF)\%, для ФП-1}$$

при ФП-1 типа жидкость–газ.

Отметим, что в работе [19] было предложено обобщение УКК на случай ФП-1, имеющего область сосуществования двух фаз $\alpha + \beta$, т.е. имеющего область гистерезиса ФП-1. Примером такой области авторы [19] привели область solidus-liquidus для двухкомпонентного сплава замещения. Для описания этой области гистерезиса ФП-1 авторы [19] ввели дополнительные степени свободы: зависимости величины магнитного поля на границах области гистерезиса (H^α и H^β) от величины внешнего магнитного поля. Таким образом в [19] для магнитной системы было получено обобщение УКК следующего вида [19, Eq. (8)]:

$$-(S^\alpha - S^\beta) \frac{dT}{dH} = M^\beta \frac{dH^\beta}{dH} - M^\alpha \frac{dH^\alpha}{dH}.$$

Однако при наличии гистерезиса ФП-1 необходимо признать и необратимость этого ФП-1. Поэтому применять к такому ФП-1 формулы обратимой термодинамики не вполне корректно. Кроме того, введенные в [19] дополнительные степени свободы определяются в эксперименте с большой погрешностью, что затрудняет использование этого метода. Например, в статье [20] было изучено изменение энтропии монокристаллического тербия (Тб) в магнитном поле. Используя экспериментальные данные по теплоемкости и магнитострикции, а также метод из [19], в статье [20] было оценено изменение энтропии при сложном магнитоструктурном переходе в Тб. Однако полученное значение ($0.7 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$) оказалось на 40% больше, чем значение, полученное из данных по намагниченности ($0.5 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$). Результаты из [19,20] также указывают на нарушение УКК применительно к магнитным системам.

Таким образом, отмеченное в вышеуказанных работах нарушение УКК (1) и (3) есть следствие необратимости изученных в данных работах различных видов ФП-1. Необратимость ФП-1 подтверждает и наблюдаемый при ФП-1 эффект фазово-переходного излучения (ФПИ) [21–25]. Суть его состоит в том, что при конденсации или кристаллизации ряда веществ (воды, металлов, и особенно заметно у щелочно-галогидных кристаллов) наблюдается яркая вспышка инфракрасного излучения. Как указано в [22], наличие данного ФПИ не учитывается ни одной теорией ФП-1. Между тем, энергия вспышки излучения может быть 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 (1) в качестве термодинамической индикации наличия ФПИ при ФП-1. Можно полагать, что и при ФП-1, в которых обнаруживалось отклонение от УКК (1) должно наблюдаться ФПИ.

Отметим, что получаемые из УКК (1) уравнения Эренфеста (Ehrenfest equations), которые описывают фазовый переход второго рода (ФП-2) [1], могут быть легко

получены и из неравенства (15). При этом необходимо учесть, что ФП-2 всегда является обратимым процессом, т. е. при ФП-2 всегда выполняются условия (19).

3. Выводы

1. Уравнение Клапейрона–Клаузиуса (УКК) обобщено на случай наличия необратимости при ФП-1: неравенство Клапейрона–Клаузиуса. Данное неравенство переходят в УКК только в случае обратимого ФП-1.

2. Исходя из факта необратимости реальных ФП-1 показано, что УКК определяет только максимально возможный наклон линии ФП-1 в координатах температура–давление или температура–напряженность внешнего однородного магнитного (или электрического) поля.

3. Анализ экспериментальных данных для различных типов ФП-1 показал, что отклонение от УКК тем заметнее, чем больше скачок объема или скачок намагниченности (или, в случае электрического поля, поляризованности) при ФП-1.

4. Указано, что отклонения экспериментальных данных от УКК (1) коррелируют с эффектом наличия фазовопереходного излучения при ФП-1. Это дает возможность использовать величину отклонения от УКК (1) для термодинамической индикации вероятности наблюдения фазовопереходного излучения при ФП-1 в различных веществах.

Благодарности

Автор выражает благодарность С.П. Крамынину, Н.Ш. Газановой, З.М. Сурхасовой и М.М. Гаджиевой за плодотворные дискуссии и помощь в работе.

Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] R. Tahir-Kheli. General and Statistical Thermodynamics. Springer Nature Switzerland AG, Cham (2020). DOI: 10.1007/978-3-030-20700-7
- [2] И.Б. Сладков, М.С. Недошивина. ЖПХ **74**, 3, 384 (2001). [I.B. Sladkov, M.S. Nedoshivina. Russ. J. Appl. Chem. **74**, 3, 390 (2001)]. DOI: 10.1023/A:1012716805509
- [3] D. Koutsoyiannis. Eur. J. Phys. **33**, 2, 295 (2012). DOI: 10.1088/0143-0807/33/2/295
- [4] В.А. Мосиенко. Z. Physik. Chem. **222**, 10, 1533 (2008). DOI: 10.1524/zpch.2008.5316
- [5] I.A. Stepanov. Physica B: Condens. Matter **349**, 1–4, 251 (2004). DOI: 10.1016/j.physb.2004.03.177
- [6] S. Raju. Metallurg. Mater. Transact. A **52A**, 5274 (2021). DOI: 10.1007/s11661-021-06466-4
- [7] М.Н. Магомедов. ПЖТФ **28**, 3, 73 (2002). [M.N. Magomedov. Technical Physics Letters **28**, 2, 116 (2002)]. DOI: 10.1134/1.1458508
- [8] N.V.R. Rao, M.M. Raja, S.E. Muthu, S. Arumugam, S. Pandian. J. Appl. Phys. **116**, 22, 223904 (2014). DOI: 10.1063/1.4903958
- [9] A.V. Mashirov, A.P. Kamantsev, A.V. Koshelev, E.A. Ovchenkov, E.T. Dilmieva, A.S. Los, A.M. Aliev, V.V. Koledov, V.G. Shavrov. IEEE Transact. Magn. **53**, 11, 1 (2017). DOI: 10.1109/TMAG.2017.2697205
- [10] K. Takenaka, T. Sugiura, Y. Kadowak, M. Ozeki, Y. Okamoto, A. Fujita. J. Phys. Soc. Jpn **90**, 4, 044601 (2021). DOI: 10.7566/JPSJ.90.044601
- [11] Б.Б. Кадомцев. УФН **165**, 8, 967 (1995). DOI: 10.3367/UFNr.0165.199508e.0967 [B.B. Kadomtsev. Phys.-Usp. **38**, 8, 923–929 (1995)]. DOI: 10.1070/PU1995v-038n08ABEH000102
- [12] D. Frenkel. Physica A **263**, 1–4, 26 (1999). DOI: 10.1016/S0378-4371(98)00501-9
- [13] Q. Jiang, X.H. Zhou, M. Zhao. J. Chem. Phys. **117**, 22, 10269 (2002). DOI: 10.1063/1.1520145
- [14] R. Kalyanaraman. J. Appl. Phys. **104**, 3, 033506 (2008). DOI: 10.1063/1.2961329
- [15] М.Н. Магомедов. ФММ **105**, 2, 127 (2008). [M.N. Magomedov. Phys. Met. Metallography **105**, 2, 116 (2008)]. DOI: 10.1134/S0031918X08020038
- [16] M. Özvolt. Mater. Lett. **64**, 4, 555 (2010). DOI: 10.1016/j.matlet.2009.12.005
- [17] J. Coppock, Q. Waxter, R. Wolle, B.E. Kane. J. Phys. Chem. C **126**, 42, 17990 (2022). DOI: 10.1021/acs.jpcc.2c04014
- [18] М.Н. Магомедов. Конденсированные среды и межфазные границы **15**, 4, 418 (2013). [M.N. Magomedov. Condens. Matter Interphases **15**, 4, 418 (2013)]. <https://journals.vsu.ru/kcmf/article/view/928> (in Russia)
- [19] S. Gama, A. De Campos, A.A. Coelho, C.S. Alves, Y. Ren, F. Garcia, D.E. Brown, L.M. da Silva, A.M.G. Carvalho, F.C.G. Gandra, A.O. dos Santos, L.P. Cardoso, P.J. von Ranke. Adv. Functional Mater. **19**, 6, 942 (2009). DOI: 10.1002/adfm.200801185
- [20] V.I. Zverev, R.R. Gimaev. Physica B: Condens. Matter **502**, 187 (2016). DOI: 10.1016/j.physb.2016.09.005
- [21] A.N. Mestvirishvili, J.G. Directovich, S.J. Grigoriev, M.E. Perelman. Phys. Lett. A **60**, 2, 143 (1977). DOI: 10.1016/0375-9601(77)90409-1
- [22] С.А. Салль, А.П. Смирнов. ЖТФ **70**, 7, 35 (2000). [S.A. Sall', A.P. Smirnov. Tech. Phys. **45**, 7, 849 (2000)]. DOI: 10.1134/1.1259737
- [23] M.E. Perel'man, V.A. Tatartchenko. Phys. Lett. A **372**, 14, 2480 (2008). DOI: 10.1016/j.physleta.2007.11.056
- [24] V.A. Tatartchenko, P.V. Smirnov, Y. Wu. Opt. Photon. J. **3**, 8A, 1 (2013). DOI: 10.4236/opj.2013.38A001
- [25] A.A. Fedorets, D.N. Medvedev, V.Y. Levashov, L.A. Dombrovsky. Int. J. Thermal Sci. **188**, 108222 (2023). DOI: 10.1016/j.ijthermalsci.2023.108222

Редактор Т.Н. Василевская