

2. ОДНОКОМПОНЕНТНІ СИСТЕМИ

2.1. Типи діаграм стану однокомпонентних систем. Побудова їх методом геометричної термодинаміки

У загальному випадку як для багатокомпонентних, так і для однокомпонентних систем рівняння стану, що описують різні фази невідомі. Винятком є тільки рівняння Клапейрона-Менделєєва, яке можна застосовувати коли компоненти газової фази підкоряються законам ідеальних газів, і ряд більш-менш вдало підібраних, але досить складних рівнянь, які описують стан реальних газів і реальних індивідуальних рідин.

Таким чином, єдиним можливим шляхом визначення залежності між значеннями змінних, що входять у рівняння стану, залишається метод безпосередніх вимірювань температури, тиску та концентрацій рівноважних систем. Одержані таблиці чисельних значень використовуються для побудови *діаграм стану*, які представляють собою графічний вираз закономірностей.

В однокомпонентній системі окремі фази являють собою одну й ту ж речовину в різних агрегатних станах. Якщо речовина може давати різні кристалічні модифікації, то кожна з них є окремою фазою. Так, вода утворює шість різних модифікацій льоду, сірка кристалізується у формах ромбічної та моноклінної тощо. Кожна з вказаних модифікацій є стійкою у визначених інтервалах тисків і температур.

За допомогою правила фаз можна знайти максимальну кількість фаз, яка перебуває в рівновазі в однокомпонентній системі. Кількість ступенів свободи для однокомпонентної системи: $f = r - k + 2 = 1 - k + 2 = 3 - k$. При $f = 0$ $k = 3$. Таким чином, жодна індивідуальна речовина не може утворювати рівноважну систему, що складається більш ніж з трьох фаз.

Якщо розглядати однокомпонентну систему, то очевидно, що вільна енергія Гіббса буде функцією тільки двох параметрів стану: тиску і температури:

$$G = f(T, p). \quad (2.1)$$

Для двофазних рівноваг (наприклад, рівновага в точці плавлення) крім інших маємо умову рівноваги:

$$G^S = G^L. \quad (2.2)$$

Оскільки $G^S = f^S(T, p)$, а $G^L = f^L(T, p)$ розв'язуючи два вищезгаданих рівняння будемо мати:

$$F(T, p) = 0. \quad (2.3)$$

Вказане рівняння являє циліндричну поверхню, на якій лежить крива a_1 - a_2 перетину поверхонь G^S та G^L . При перетині з площиною T - p ця поверхня утворює лінію a_1' - a_2' (рис. 2.1).

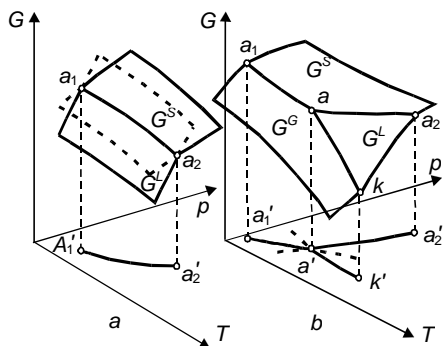


Рис. 2.1. Поверхня ізобарно-ізотермічного потенціалу однокомпонентної системи при рівновазі твердої й рідкої фаз (а) та при можливих моноваріантних і трифазному нонваріантній рівновагах (б)

Для трьох фаз однокомпонентної системи одержуємо перетин трьох поверхонь для ізобарних потенціалів відповідно рідкої, твердої та газової фаз, сліди яких проєктуються на площину p - T (рис. 2.2).

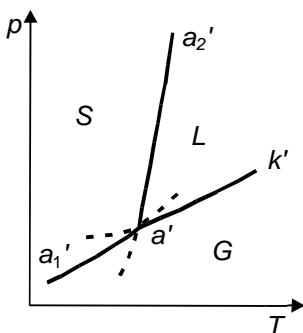


Рис. 2.2. Діаграма стану однокомпонентної системи

Оскільки при нагріванні системи ентропія завжди зростає, то:

$$(\partial^2 G / \partial T^2)_{p,x} < 0. \quad (2.4)$$

Отже, крива температурної залежності ізобарно-ізотермічного потенціалу вигнута від вісі абсцис (рис. 2.3, а).

Враховуючи те, що зі зростанням тиску об'єм завжди зменшується одержимо:

$$(\partial^2 G / \partial p^2)_{T,x} < 0. \quad (2.5)$$

Отже, залежність ізобарно-ізотермічного потенціалу від тиску теж вигнута від вісі абсцис (рис. 2.3, б).

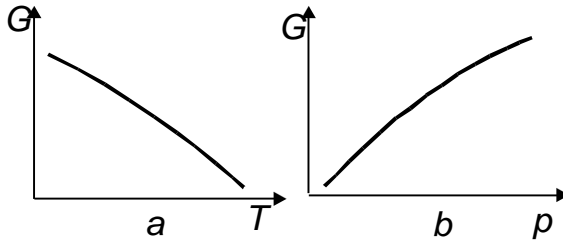


Рис. 2.3. Залежність ізобарно-ізоермічного потенціалу: а) від температури ($p = \text{const}$), б) від тиску ($T = \text{const}$)

2.2. Основні положення вчення про фазові переходи першого і другого родів. Рівняння Клапейрона-Клаузіуса

Проілюструємо визначення температур дво- і трифазних рівноваг за допомогою кривих температурної залежності ізобарно-ізоермічного потенціалу для однокомпонентної системи.

У згідно з умовами монотонних рівноваг $S \square G, S \square L$ і $L \square G$ криві ізобарно-ізоермічного потенціалу перетинають одна одну при температурах, що відповідають температурам фазових переходів при тисках p_1 і p_2 .

Для того, щоб з'ясувати нахил лінії рівноваги звернемося до рівняння Клапейрона-Клаузіуса:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T(V_2 - V_1)}. \quad (2.6)$$

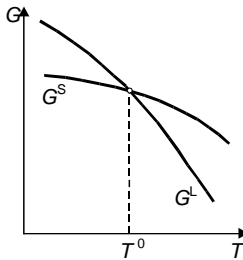


Рис. 2.4. Відносне розташування кривих температурної залежності ізобарно-ізоермічного потенціалу твердої та рідкої фаз однокомпонентної системи

Знак похідної dp/dT визначається знаком різниці $(v_2 - v_1)$. Розглянемо, наприклад, процеси, що йдуть з поглинанням теплоти, тобто для яких ΔH – позитивна, а саме плавлення, кипіння. Всі перелічені переходи в переважній більшості випадків супроводжуються збільшенням об'єму. Отже, різниця $(v_2 - v_1)$ позитивна й похідна dp/dT теж позитивна.

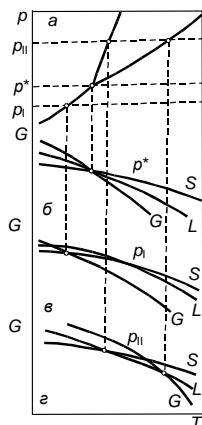


Рис. 2.5. Визначення фіксованого положення дво- і трифазних рівноваг в однокомпонентній системі

У випадку води, вісмуту, галію, чавуну питомий об'єм рідкої фази менший за питомий об'єм твердої фази і величина $(v_2 - v_1)$ виявляється негативною, отже, негативна і похідна dp/dT . Графічно це відповідає нахилу кривої плавлення вліво, що і показує діаграма стану води.

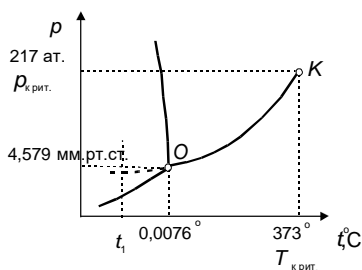


Рис. 2.6. Діаграма стану води в p, T -координатах

На рис. 2.7 представлено діаграму стану сірки. Об'ємна діаграма (рис. 2.7, а) складається з декількох поверхонь, за допомогою яких можна якісно **зіставити** мольні об'єми фаз: газової, рідкої та двох кристалічних – моноклінної і кристалічної.

Проекцію цієї діаграми на площину $p-T$ дано на рис. 2.7, б. Суцільні лінії поділяють діаграму на чотири області, які відповідають газу, рідині і двом кристалічним модифікаціям. Власне лінії описують умови, при яких можливе співіснування двох фаз. У точках A, B і C має місце рівновага між трьома фазами. Крім них існує ще одна потрійна точка. Це точка O рівноважного співіснування перегрітих кристалів сірки ромбічної, переохолодженої рідкої сірки та рівноважних з ними пари, пересиченої відносно сірки моноклінної. Така система метастабіль-

на, оскільки складається з декількох фаз, які, з одного боку, рівноважні між собою, оскільки їх хімічні потенціали однакові, з другого ж боку, всі фази термодинамічно нерівноважні, бо при цій же температурі T може існувати ще одна фаза з більш низьким хімічним потенціалом, у даному випадку це сірка моноклінна. Також метастабільними відносно моноклінної сірки є подвійні рівноваги на лініях OA , OB і OC .

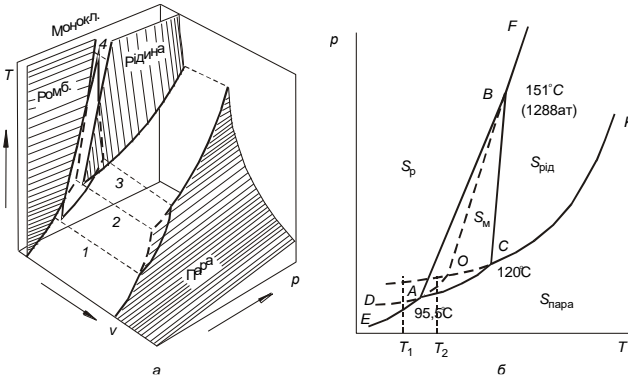


Рис. 2.7. Діаграма стану сірки: а) об'ємна, б) у координатах p - T .

Потрійним точкам відповідають пунктири: 1– пара, S_M, S_p ;

2– пара, рідина, S_p ; 3– пара, рідина, S_M

Метастабільні потрійні точки можуть давати тільки ті речовини, що утворюють кілька кристалічних модифікацій. Якщо одна кристалічна модифікація при підвищенні температури має перейти в іншу, то можливий деякий перегрів вище температури стійкої рівноваги. Це пояснюється тим, що перехід із однієї кристалічної модифікації безпосередньо в іншу не може відбуватися так легко, як плавлення. Перегріта модифікація має бути витримана деякий час при температурі, що досягнута, для того, щоб відбулася перебудова кристалічної решітки. Якщо ж кристали досягли температури плавлення, то перегрів неможливий, так як подальше підведення теплоти викликає негайне руйнування ґратки.

З подібними залежностями ми і зустрічаємося у випадку сірки. Якщо ромбічну сірку швидко нагрівати, то вона не встигає перейти в моноклінну сірку. Разом з тим кристалічна ґратка сірки ромбічної не може витримувати необмеженого перегріву. При температурах, що відповідають кривій OB , кристали розпадаються з утворенням рідкої фази, яка в даних умовах теж нестійка відносно сірки моноклінної. У свою чергу, криві OA і OC представляють собою відповідно криву сублимації перегрітої сірки ромбічної і криву кипіння переохолодженої рідкої сірки.

Крива тиску пари сірки ромбічної EAO і крива тиску пари сірки моноклінної DAC перетинаються в точці A , яка відповідає температурі $95,5^\circ\text{C}$ і розташована нижче кривої тиску пари рідина KCO . При температурі нижче $95,5^\circ\text{C}$ тиск пари сірки моноклінної вище, ніж у сірки ромбічної. Це означає, що ізобарно-ізотермічний потенціал $G = G^o + RT \ln p$ сірки моноклінної вище, ніж

сірки ромбічної, і тому, наприклад, при температурі T_1 може відбутися власнодовільний перехід $S_M \rightarrow S_P$. При температурах вище $95,5^\circ\text{C}$, наприклад, T_2 тиск пари вище у сірки ромбічної, і власнодовільне перетворення має пройти у зворотному напрямку $S_P \rightarrow S_M$. Такого типу взаємні перетворення двох кристалічних модифікацій, які можуть проходити власнодовільно і в прямому та зворотному напрямках залежно від умов, називаються *енантіотропними* перетвореннями.

Якщо виходити з рідкої сірки, переохолодженої до T_1 або до T_2 , то в першу чергу звичайно кристалізується менш стійка модифікація, яка вже після достатньої витримки при тій же температурі переходить у більш стійку модифікацію. Ця залежність являє собою ілюстрацію правила Оствальда, відповідно до якого при фазових переходах звичайно утворюється найближча більш стійка модифікація, а не найбільш стійка.

Мають місце випадки, коли криві тиску пари двох кристалічних модифікацій, наприклад, бензофенона, перетинаються вище кривої тиску пари над рідкою фазою (рис. 2.8). Оскільки кристали не можна перегріти вище їх точки плавлення, обидві модифікації плавляться відповідно при температурах $48,5^\circ\text{C}$ і $26,5^\circ\text{C}$. Діаграма рис. 2.8 показує, що у всій області існування кристалів тиск пари модифікації β вище за тиск пари модифікації α , і власнодовільні перетворення можливі тільки у напрямі $\beta \rightarrow \alpha$, наприклад, після того, як з рідкої фази, переохолодженої до температури T_3 , виділиться модифікація β .

Точка перетину O не може бути одержана експериментально. Вона знаходиться графічно шляхом продовження дослідних кривих AB і CD . Перетворення твердих фаз, які можуть проходити власнодовільно тільки в одному напрямі, називаються *монотропними*.

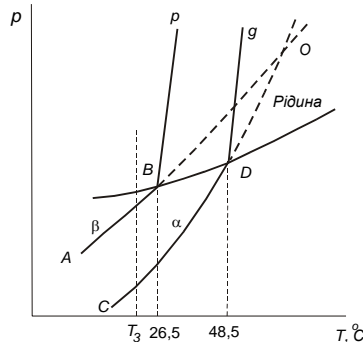


Рис. 2.8. Діаграма стану бензофенона в координатах p - T

Фазові переходи першого роду (плавлення, випаровування, перехід кристалів з однієї модифікації в іншу) характеризуються неперервною зміною ізобарно-ізотермічного потенціалу і стрибкоподібною зміною його перших похідних, тобто об'єму та ентропії, і, отже, супроводжуються тепловим ефектом.

Фазові переходи другого роду характеризуються неперервною зміною G , $V = (\partial G / \partial p)_T$ і $S = -(\partial G / \partial T)_p$, але стрибкоподібною зміною **других** похідних фун-

кції G , як теплоємності $[(\partial^2 G / \partial T^2)_p = -C_p / T]$, коефіцієнта стисливості $[(\partial^2 G / \partial p^2)_T = (\partial V / \partial p)_T]$, коефіцієнта теплового розширення $[\partial^2 G / \partial p \partial T = (\partial V / \partial T)_p]$. Такі перетворення не супроводжуються тепловим ефектом. При фазових переходах другого роду співіснуючі фази відрізняються не об'ємом, не енергією, а значеннями похідних цих величин.

Фазові переходи другого роду відбуваються в кристалах при переході від одного ступеня симетрії до іншого (процес впорядкування), при переході феромагнітних речовин (наприклад заліза) у парамагнітний стан, при переході металів у надпровідний стан, при перетворенні гелію I у гелій II.

2.3. Рівноважні p, T -діаграми вуглецю та нітриду бору

У 1939 р. О.І.Лейпунський виконав термодинамічний розрахунок залежності температури рівноваги графіт–алмаз ($\Gamma \square A$) від тиску. Інші дослідники в цілому підтвердили та уточнили ці результати. Визначені умови плавлення вуглецю: під тиском більшим за 60 ГПа передбачається існування металевого вуглецю. На рис. 2.9 представлено сучасний вигляд p - T -діаграми фазових рівноваг вуглецю. Лінія рівноваги $\Gamma \square A$ описується рівнянням $p = 0,6865 + 0,01441T$, де p – тиск, ГПа; T – абсолютна температура, К.

Мольні об'єми фаз описані з такими припущеннями: лінійними є залежності ізотермічного коефіцієнта стисливості від температури ($k = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p} = k_1 + k_2 T$) та ізотермічного модуля стискання від тиску ($B = 1/k + np$), а коефіцієнт термічного розширення залежить від температури таким чином $\alpha_T = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} = \alpha_0 + \alpha_1 T - \alpha_2 T^{-2}$. Тоді термодинамічний потенціал фаз змінюється під впливом тиску на величину:

$$\int_0^p V_m^i dp = V_0^i \frac{\exp(\alpha_0^i T + 0,5\alpha_1^i T^2 + \alpha_2^i T^{-1})}{(k_0^i + k_1^i T + k_2^i T^2)(n^i - 1)} \left\{ \left[1 + n^i p (k_0^i + k_1^i T + k_2^i T^2) \right]^{1 - \frac{1}{n^i}} - 1 \right\}, \quad (2.7)$$

де V_m^i – мольний об'єм фази при 0 К.

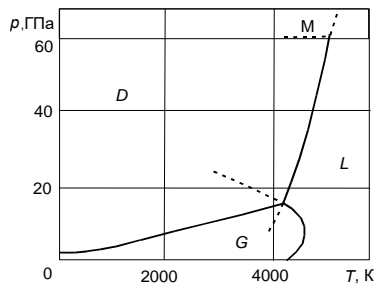


Рис. 2.9. Фазова діаграма вуглецю: G – графіт, D – алмаз, L – рідина, M – металевий вуглець

Згідно з діаграмою стану вуглецю (рис. 2.9), під атмосферним тиском термодинамічно стабільною формою вуглецю є графіт. Однак при кімнатній і більш низьких температурах алмаз зберігається практично необмежений час внаслідок кінетичних ускладнень перетворення алмаз–графіт. Для початку графітизації алмаз необхідно нагріти до 1300–2100 К. Графіт з підвищенням тиску до значень, які відповідають області термодинамічної стабільності алмазу, також не перетворюється негайно в алмаз. Для такого переходу необхідний тиск, що істотно перевищує рівноважне значення. До того ж, чим нижче температура, тим більше перевищення тиску над рівноважним необхідне для реалізації переходу $\Gamma \rightarrow A$.

На діаграмі не знайшли відображення інші відомі кристалічні модифікації вуглецю (ромбодричний графіт, лонсдейліт, фулерен, карбін та ін.). Усі ці модифікації, крім вказаних на діаграмі, – метастабільні.

Ізоелектронна будова та кристалографічна аналогія вуглецю й нітриду бору обумовлює схожість p - T -діаграм цих речовин. До останнього часу використовували діаграму стану нітриду бору, що була запропонована Банді та Венторфом (рис. 2.10, пунктирні лінії). При тисках нижчих за лінію 1 стабільним є hBN , при високих тисках – cBN (у вуглеці відповідно – графіт і алмаз). Лінія 2 відповідає плавленню гексагонального BN . Ромбодричні модифікації BN і графіту, а також вюрцитний нітрид бору (wBN) і лонсдейліт – метастабільні і на діаграмі не зображені. Діаграма Банді–Венторфа побудована на основі вивчення p , T -параметрів плавлення гексагональної графітоподібної модифікації BN та взаємних перетворень поліморфних модифікацій нітриду бору. Однак для твердофазних перетворень унаслідок кінетичних факторів можливе значне відхилення параметрів перетворення від лінії рівноваги. Коректне визначення параметрів рівноваги можливе тільки в межах термодинамічного підходу.

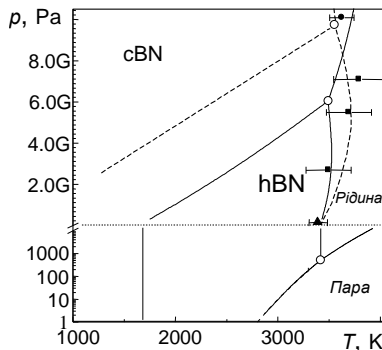


Рис. 2.10. Фазова діаграма нітриду бору: результати Банді та Венторфа, результати Соложенка

У 1989 р. на підставі результатів визначення ентальпій утворення різних поліморфних модифікацій нітриду бору методом фторної калориметрії, а також ретельних вимірювань їх питомої теплоємності, модуля ізотермічної стисливості та коефіцієнта термічного розширення Соложенко запропонував нову рівноважну фазову діаграму BN (рис. 2.10, суцільні лінії). Діаграма Соложенка принципово відрізняється від діаграми Банді–Венторфа, оскільки відбиває стабільність кубічного нітриду бору при стандартних умовах. На відміну від

алмазу кубічна модифікація BN під атмосферним тиском залишається стабільною до високих температур (1600 K) у той час як алмаз метастабільний при 0,1 МПа у всьому температурному діапазоні. Багато інших вчених підтвердили цей результат у своїх експериментах. Але й досі спроби синтезувати cBN під атмосферним тиском не були успішними, незважаючи на те, що рівноважна фазова діаграма нітриду бору дозволяє такий синтез. Причина цього полягає в кінетичних ускладненнях синтезу cBN в області його термодинамічної стабільності.

Останнім часом зусилля багатьох вчених зосереджені на спробах синтезу нових надтвердих матеріалів у системі B-C-N. Вже одержані зразки щільних речовин із стехіометрією BC_2N та BC_4N , які можна розглядати як гібрид алмазу та кубічного нітриду бору. Аналіз фазових перетворень, що відбуваються з цими речовинами вказує на їх метастабільність, тобто більш стабільною у порівнянні з борнітридами вуглецю є суміш алмазу та cBN.