

## Фазовый переход в четыреххлористом углероде под давлением

Составитель и ведущий преподаватель:  
Вентцель Вадим Ариевич

### ВВЕДЕНИЕ

Физика высоких давлений есть не что иное, как физика конденсированного состояния при высоком давлении. Используя высокие давления как дополнительный параметр, изменяющий расстояние между атомами в решётке, можно значительно расширить возможности экспериментального исследования свойств веществ, распространив их на всю ( $P-T$ )-плоскость.

Для проведения экспериментов под давлением требуется специальное оборудование, состоящее из пресса, создающего необходимое усилие, и камеры высокого давления, в которой находится исследуемый образец.

В данной работе студенты знакомятся с устройством пресса и камеры высокого давления типа цилиндр-поршень, в которой можно получить давление до 1 ГПа (1 ГПа = 10 кбар; приблизительно можно считать, что 1 бар равен  $1 \text{ кГ/см}^2$  и соответственно 1 атм.). В работе студенты наблюдают фазовые переходы в органической жидкости  $\text{CCl}_4$  по скачкам объёма. Целью работы является изучения явлений, связанных с полиморфизмом конденсированных тел и с описанием этих явлений в рамках традиционного термодинамического подхода.

### ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ УСТАНОВКИ

#### 1. Пресс

Пресс характеризуется своим максимальным усилием, равным произведению площади поршня пресса  $S$  и давления  $P$ , действующего на его поршень. Схематически устройство пресса представлено на рис. 1.

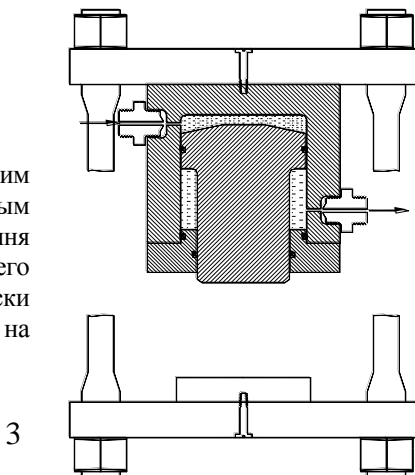


Рис. 1. Устройство пресса

Пресс имеет силовую раму, которая упруго деформируется при приложении нагрузки. Рама, изображенная на рисунке, состоит из двух массивных стальных плит, которые скреплены с помощью гаек четырьмя колоннами.

Главным элементом пресса является пара цилиндр-поршень, которую называют головкой пресса. Торец поршня, обращенный к объему со сжатой жидкостью, имеет форму усеченного конуса. В нижней части поршень проточен до меньшего диаметра. Такая кольцевая проточка нужна для возврата поршня в верхнее положение. Стрелками на рисунке показано поступление масла при увеличении усилия пресса. Масло подается под давлением через верхнее отверстие и свободно вытекает из кольцевого зазора через нижнее отверстие.

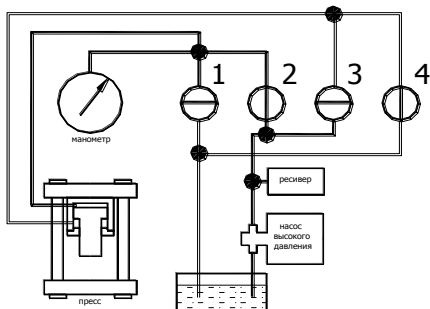
Диаметр поршня пресса равен 90 мм, диаметр проточенной части 70 мм.

Зазор между поршнем и стенками цилиндра минимальный (так называемая скользящая посадка). Для поршня диаметром 80–100 мм этот зазор не менее 0.012 мм и не более 0.05 мм. При меньшем зазоре возможно заклинивание поршня под нагрузкой, а при зазоре, большем 0.05 мм, возможна утечка масла через уплотнение. Уплотнение, изображенное на рисунке, представляет собой запрессованное с натягом в паз резиновое кольцо круглого или прямоугольного сечения. Цилиндр закрыт крышкой и уплотнен резиновыми кольцами как в неподвижном соединении, так и в сальниковом соединении подвижной проточенной части поршня.

Для создания усилия к прессу необходимо подвести магистраль со сжатым маслом. Масло сжимается насосом высокого давления. Насос забирает масло из резервуара и нагнетает его в магистраль, к которой присоединён ресивер с объемом в несколько десятков см<sup>3</sup>.

Для того чтобы поршень пресса можно было перемещать в двух направлениях, магистраль высокого давления подсоединяется к прессу через систему вентиляй, как показано на рис. 2. При увеличении усилия пресса сжатое масло поступает от насоса через открытый вентиль 2 и сливается из кольцевого зазора через открытый вентиль 4. Вентили 1 и 3 закрыты. Установив такое положение вентиляй, студенты включают насос нажатием кнопки "пуск" магнитного пускателя, по манометру контролируют увеличение

Рис. 2. Магистрали высокого давления



давления до нужной величины, а затем кнопкой "стоп" останавливают работу насоса. Действуя таким образом, студенты ступенчато увеличивают давление в камере до максимального значения. После достижения максимального для данной работы давления необходимо провести измерения при снижении нагрузки. Для этого достаточно, не трогая вентилей 2, 3 и 4, приоткрыть и вновь закрыть вентиль 1, чтобы частично уменьшить давление в головке пресса. С помощью такой процедуры давление ступенчато снижается до нуля.

При необходимости переместить поршень пресса в верхнее положение, следует открыть вентили 1 и 3, закрыть вентили 2 и 4 и включить насос. При подъёме поршня масло должно свободно вытекать из верхней части цилиндра пресса через вентиль 1, манометр не должен показывать никакого давления.

- **Для соблюдения правил техники безопасности при работе с сосудами высокого давления пресс и камера высокого давления помещены в стальной сейф с дверцами из вязкого оргстекла.**
- **Студентам категорически запрещается работать с сосудами высокого давления при открытых дверцах сейфа.**
- **При замеченных неисправностях студентам необходимо остановить насос высокого давления и полностью открыть вентили 1 и 4.**
- **Во избежание неправильного подключения насоса к прессу студенты должны чётко представлять себе назначения всех вентилях и включать их в строгом соответствии со схемой, изображённой на рисунке 2 и табличкой над дверцами сейфа.**

## 2. Сосуд высокого давления

Для работы с высоким давлением используются камеры высокого давления типа цилиндр-поршень. Устройство камеры показано на рисунке 3. Цилиндрический корпус камеры 8 окружает рабочую полость 7, заполненную жидкостью, передающей давление на образец. Эта полость закрыта сверху подвижным поршнем 5, 6 и неподвижным обтюратором 9 снизу. Для предотвращения вытекания жидкости из сосуда поршень и обтюратор снабжены грибковым уплотнением. Принцип работы уплотнения состоит в том, что давление в прокладках, находящихся в состоянии пластического течения, всегда автоматически выше давления в рабочей жидкости. Поршень состоит из двух частей – толкателя 5 и грибка 6. Под "шляпкой" грибка расположен набор прокладок (резина, медь, сталь), а "ножка" грибка не упирается в дно углубления в толкателе. Со стороны рабочей полости сосуда на грибок действует сила  $F_1 = P_0 S_0$ , где  $P_0$  – рабочее давление в сосуде, а  $S_0$  равна площади рабочего канала сосуда. Со стороны прокладок на грибок действует сила  $F_2 = P_1(S_0 - S_1)$ , где  $P_1$  – давление в прокладке, а  $S_1$  равна площади "ножки" грибка. Из равенства сил, действующих на грибок в осевом направлении, следует, что давление в прокладках всегда выше давления в камере из-за некомпенсированной площади "ножки" грибка, не упирающейся в толкатель.

Обтюратор 9 уплотнён таким же образом. Здесь некомпенсированной оказывается площадь стержня, проходящего через отверстие в упорной гайке обтюратора 10.

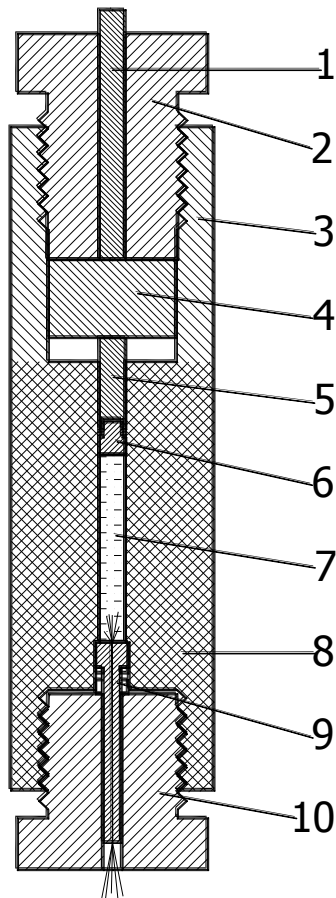


Рис. 3. Сосуд высокого давления

Если корпус камеры 8 состоит только из области, показанной на рисунке двойной штриховкой, то тогда усилие от пресса прикладывается непосредственно к поршню. С такой камерой можно работать только под прессом. Если же удлинить корпус частью 3, а поршень удлинить толкателем 1 и сухарём 4, то тогда появляется возможность зафиксировать давление в сосуде высокого давления запорной гайкой 2. Такая удлиненная камера фиксированного давления может быть вынута из пресса и помещена, например, в термостат, в магнитное поле и так далее.

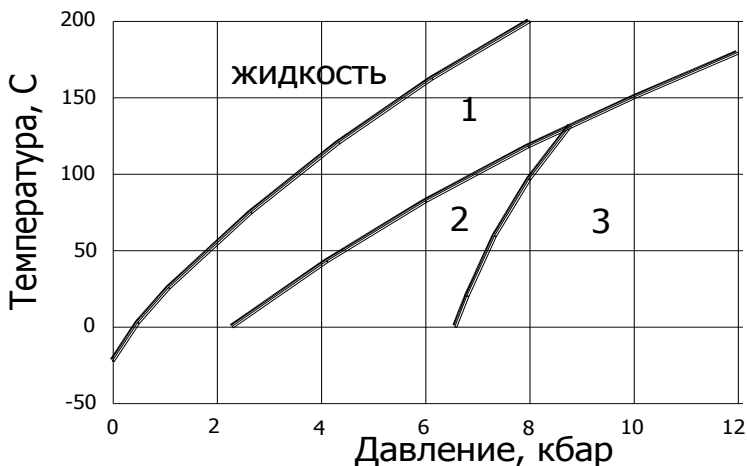


Рис. 4. Фазовая диаграмма  $\text{CCl}_4$

### 3. Фазовый переход в $\text{CCl}_4$

Органическая жидкость  $\text{CCl}_4$  при обычных условиях используется как прекрасный растворитель жиров. Без давления она замерзает при температуре около минус  $25^\circ\text{C}$ . По мере роста давления затвердевание происходит при всё более высокой температуре, и это видно из фазовой диаграммы  $\text{CCl}_4$ , представленной на рисунке 4.

Затвердевшая жидкость не является настоящим ионным кристаллом, положение молекул зафиксировано, но атомы хлора продолжают движение вокруг атомов углерода. По мере роста давления происходит твёрдотельный фазовый переход из фазы 1 в фазу 2, в которой положение всех атомов уже фиксировано. В дальнейшем фаза 2 переходит в фазу 3,

однако этот переход сопровождается очень небольшим скачком объёма, и поэтому его трудно наблюдать.

## ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Под наблюдением преподавателя установить камеру высокого давления под прессом, между поршнем пресса и толкателем камеры поместить закалённый стальной диск, включить насос и прижать поршень пресса к камере. Подвести к диску индикатор отсчёта перемещения. 1 оборот стрелки индикатора соответствует перемещению на 1 мм.

Кратковременно включая насос высокого давления, ступенчато поднимать давление в камере. Перемещение поршня, отсчитываемое с помощью индикатора, должно составлять приблизительно 0.3 мм. Показания стрелочного манометра снимать после того, как стрелка манометра перестала смещаться. Это происходит примерно через 1 минуту. Во время фазового перехода смещение стрелки манометра может продолжаться до 4 минут.

Результаты измерений давления в головке пресса и смещения поршня записывать в рабочей тетради и сразу же наносить на график для того, чтобы было легче заметить начало фазового перехода.

После наблюдения двух фазовых переходов ступенчато снижать давление, контролируя перемещения поршня с тем же шагом 0.3 мм.

По графику определить величину давления, соответствующего фазовым переходам. При расчёте величины давления исходить из того, что диаметр поршня пресса равен 90 мм, а диаметр поршня камеры высокого давления равен 8 мм.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

### ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ

Термодинамические тождества для однокомпонентных систем и смысл термодинамических функций

Одно и то же вещество может находиться в разных состояниях. Это могут быть различные агрегатные состояния (твёрдое, жидкое, газообразное), состояния с различными кристаллографическими решётками, состояния, различающиеся наличием или отсутствием спонтанного магнитного или электрического момента и так далее. Превращение одной фазы вещества в другую называется *фазовым превращением* или *фазовым переходом*. Вопрос о закономерностях фазовых превращений является до сих пор достаточно актуальным, хотя многие из вопросов уже решены, по крайней мере в принципе.

Во время фазового превращения две фазы находятся в равновесии. Естественно, что для описания фазовых равновесий и фазовых превращений необходимо привлечь аппарат термодинамических функций.

Энергия  $E$  является аддитивной функцией системы и зависит от переменных  $S$  (энтропия),  $V$  (объём) и  $N$  (число частиц в системе). Как гласит первое начало термодинамики, изменение энергии тела есть приращение тепла плюс совершённая работа:

$$dE = \delta Q + \delta A, \quad (\text{П1})$$

причём, как очень просто доказывается, в случае применимости закона Паскаля (то есть для жидкостей и газов)

$$\delta A = -PdV. \quad (\text{П2})$$

В случае твёрдого тела эта формула справедлива в так называемом гидростатическом случае (например, когда тело окружено жидкостью под давлением  $P$ ).

Приращение тепла выражается в квазиравновесном случае формулой

$$\delta Q = TdS. \quad (\text{П3})$$

Так как энтропия тела может возрастать в процессе приближения к равновесию и без подвода тепла, то в процессе эволюции в общем случае

$$TdS/dt \geq dQ/dt \quad (\text{П4})$$

(второе начало термодинамики).

Ограничиваясь гидростатическим случаем, получаем подстановкой (П2) и (П3) в (П1) термодинамическое тождество

$$dE = TdS - PdV, \quad E = E(S, V, N). \quad (\text{П5})$$

Отсюда получаются прочие тождества для новых потенциалов:  
энтальпии

$$W = E + PV = W(S, P, N),$$

$$dW = TdS + VdP, \quad (\text{П6})$$

свободной энергии (или энергии Гельмгольца)

$$F = E - TS = F(T, V, N),$$

$$dF = -SdT - PdV, \quad (\text{П7})$$

термодинамического потенциала (потенциала Гиббса)

$$\Phi = E - TS + PV = \Phi(T, P, N),$$

$$d\Phi = -SdT + VdP. \quad (\text{П8})$$

Все эти потенциалы являются аддитивными (так как аддитивны  $S$  и  $V$ ), то есть однородными функциями первого порядка по  $N$ :

$$E = N\varepsilon(S/N, V/N) = N\varepsilon(s, v),$$

$$W = Nw(S/N, P) = Nw(s, P),$$

$$F = Nf(T, V/N) = Nf(T, v),$$

$$\Phi = N\mu(T, P)$$

( $T$  и  $P$  – функции нулевого порядка по  $N$ , то есть так называемые интенсивные величины, как и  $\varepsilon$ ,  $w$ ,  $f$ ,  $\mu$ ,  $s$ ,  $v$ , в отличие от экстенсивных  $E$ ,  $W$ ,  $F$ ,  $\Phi$ ,  $S$ ,  $V$ ).

В формулах (П5) – (П8)  $N$  фиксирована, если же считать число частиц переменным, то вместо (П8) получим

$$d\Phi = Nd\mu + \mu dN = N(-sdT + vdP) + \mu dN =$$

$$= -SdT + VdP + \mu dN. \quad (\text{П8a})$$

Поскольку преобразований над парой  $\mu$ ,  $T$  в (П5) – (П8) не производится, это же слагаемое появляется и в остальных тождествах, что проверяется непосредственным дифференцированием по  $N$ :

$$dE = TdS - PdV + \mu dN, \quad (\text{П5a})$$

$$dW = TdS + VdP + \mu dN, \quad (\text{П6a})$$

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN. \quad (\text{П7a})$$

Потенциал  $\mu = \Phi/N$  носит название химпотенциала и играет важнейшую роль в физике конденсированного состояния. В частности, в металлах химпотенциал совпадает с уровнем Ферми.



Эти формулы справедливы только в квазиравновесном случае, то есть тогда, когда система успевает среагировать на производимые над ней изменения. В общем же случае вместо (П5а) надо написать

$$dE = \delta Q - PdV + \mu dN,$$

а процесс эволюции в соответствии со вторым началом термодинамики (П4) описывается выражением

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{dE}{dt} + \frac{PdV}{dt} - \frac{\mu dN}{dt} \leq \frac{TdS}{dt}. \quad (\text{П9})$$

При фиксированных  $S$ ,  $V$  и  $N$  в процессе приближения к равновесию отсюда вытекает, что

$$\frac{dE}{dt} \leq 0,$$

и, следовательно, в равновесии энергия минимальна. Если же фиксированы  $P$ ,  $T$  и  $N$ , то тогда их можно внести под знак производной и из (П9) получается условие минимальности в состоянии равновесия термодинамического потенциала  $\Phi$ :

$$\frac{d(E + PV - TS)}{dt} = \frac{d\Phi}{dt} \leq 0.$$

Таким образом, смысл каждого из термодинамических потенциалов состоит в том, что он минимален в равновесии в условиях, когда фиксированы его собственные аргументы (термодинамические переменные).

### Фазовые переходы 1 рода

По феноменологической классификации Эренфеста фазовые переходы первого рода сопровождаются скачками первых производных термодинамических потенциалов. При фазовых переходах второго рода первые производные остаются непрерывными, а скачком меняются вторые производные. При этом существенно, что при переходе 1 рода непрерывен только один потенциал, тот, аргументы которого контролируются. Например, при заданных  $P$ ,  $T$  и  $N$  непрерывен потенциал  $\Phi$ , а при заданных  $V$ ,  $T$  и  $N$  — потенциал  $F$ .

При фазовом переходе 1 рода сосуществуют две фазы, разделённые границей. При этом частицы могут переходить из фазы в фазу так, чтобы установился минимум  $\Phi$ . Если 1 и 2 — сосуществующие фазы, то  $N = N_1 + N_2$  фиксировано, а  $\Phi = \Phi_1 + \Phi_2$ . Равновесие достигается правильным выбором единственной переменной  $N_1$ :

$$\frac{\partial \Phi}{\partial N_1} = 0 = \frac{\partial \Phi_1}{\partial N_1} + \frac{\partial \Phi_2}{\partial N_1} = \frac{\partial \Phi_1}{\partial N_1} - \frac{\partial \Phi_2}{\partial N_2} = \mu_1 - \mu_2.$$

Линия  $P(T)$  фазового равновесия (то есть граница сосуществования фаз на  $(P-T)$ -плоскости) определяется, таким образом, из уравнения

$$\mu_1(P, T) = \mu_2(P, T). \quad (\text{П10})$$

Если продифференцировать это уравнение по  $T$  (вдоль линии равновесия), то из (П8а) получается

$$-s_1 + v_1 \frac{dP}{dT} = -s_2 + v_2 \frac{dP}{dT}$$

или

$$\frac{dP}{dT} = \frac{(s_2 - s_1)}{v_2 - v_1} = \frac{q}{T(v_2 - v_1)}, \quad (\text{П11})$$

где  $q$  – теплота перехода. Это выражение есть известное уравнение Клайперона–Клаузиуса.

Проследим за поведением  $F(V)$  и  $\Phi(P)$ , полагая для простоты, что  $T = 0$ . В этом случае  $E = F$ . На рисунке 5 изображена зависимость  $F(V)$  для двух различных фаз. При нормальных условиях реализуется фаза 1, поскольку свободная энергия для неё минимальна. По мере роста давления объём тела уменьшается до величины  $V$ , соответствующей давлению  $P = -(\partial F / \partial V)_T$ .

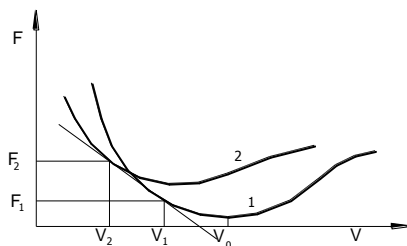


Рис. 5. Зависимость  $F(V)$  для двух фаз

Дальнейшее увеличение давления соответствует смещению влево по кривой  $F(V)$  и всё большему углу наклона касательной к этой кривой вплоть до того состояния, при котором кривые, соответствующие фазам 1 и 2, могут быть соединены общей касательной. Наклон этой касательной определяет величину давления при фазовом переходе  $P_0$ , а точки касания – удельные объёмы фаз  $v_1$  и  $v_2$ . Видно, что в точке фазового перехода скачком меняется и сама свободная энергия. Экспериментально при фазовом переходе определяется скачок  $\Delta V$ , и его можно связать как с теплотой перехода, так и с наклоном границы фазового равновесия (П11).

В экспериментах, проводимых под давлением, активной переменной является давление, и поэтому уместно рассмотреть поведение функции  $\Phi(P)$ . Так как  $\Phi = F + PV$ , то из графика на рисунке 5 можно определить

$$\Phi(P) = F - V(dF/dV).$$

При нормальном давлении  $F_1 = \Phi_1$  и  $F_2 = \Phi_2$ , хотя равновесные удельные объёмы двух фаз не равны друг другу. С ростом давления термодинамические потенциалы фаз возрастают, и при определённой величине  $P_k$  кривые пересекаются. Такая зависимость  $\Phi(P)$  изображена на рисунке 6. Скачку объёма на этом графике соответствует разный наклон кривых, поскольку  $V = d\Phi/dP$ .

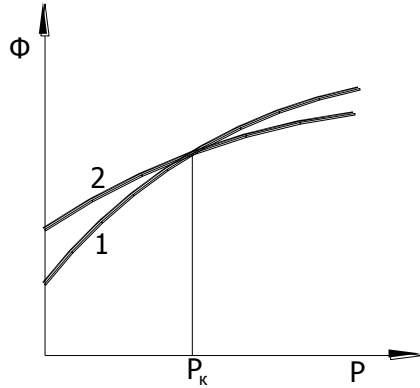


Рис. 6. Зависимость  $\Phi(P)$  для двух фаз