

## ТЕРМОДИНАМІКА ДОКРИТИЧНОЇ ОБЛАСТИ МЕТАЛЕВОГО ЦЕРІЮ

Є. Д. Солдатова, Т. Є. Галаченко

*Дніпропетровський національний університет, фізичний факультет,  
вул. Наукова, 13, Дніпропетровськ, 49050*

(Отримано 4 серпня 2003 р.; в остаточному вигляді — 7 жовтня 2003 р.)

Методом теорії термодинамічної стійкості досліджено однокомпонентну двофазну гетерогенну систему. Знайдено рівняння, які пов'язують адіябатичні коефіцієнти стійкості, їх прирости та прирости термодинамічних координат уздовж фазової конної з формою лінії фазової рівноваги — її нахилом і кривизною. Ці результати застосовано до двофазної гетерогенної області металевго церію; показано, що вздовж фазової конної ізохорна теплоємність, адіябатні стисливість і термічне розширення не залежать від об'єму й ентропії.

Проведено обчислення й аналіз розташування бінодалі та спінодалі на фазовій  $P$ - $T$  діаграмі ізоморфного  $\gamma$ - $\alpha$  переходу церію для моделі Рейнфорда-Едвардса. Обчислені криві порівнюються з експериментальними.

**Ключові слова:** церій, лінія рівноваги, коефіцієнти стійкості, бінодаль, спінодаль.

PACS number(s): 64.60.Fr

Зацікавлення ізоморфним  $\gamma$  -  $\alpha$  переходом у металевому церії пов'язане передусім з тим, що це перша речовина у твердому стані, для якої на фазовій  $P$ - $T$  діаграмі встановлена критична точка, аналогічна до критичної точки системи рідина-пара.

Однією з основних задач термодинаміки критичного стану є з'ясувати поведінку термодинамічних величин в околі критичних точок. У загальному вигляді таку задачу розв'язано термодинамічним методом дослідження критичного стану [1–3] на базі констру-

тивного визначення критичного стану системою лінійних однорідних рівнянь, доповненого вимогами його стійкості. У цих працях доведено існування чотирьох альтернативних типів критичної поведінки термодинамічних систем, які класифікуються за адіябатичними коефіцієнтами стійкості та критичним нахилом лінії фазової рівноваги. У цьому підході визначення критичного стану поєднує граничні властивості гетерогенного та гомогенного станів. Для простої однокомпонентної  $P$ - $V$ - $T$  системи воно має вигляд [1–3]:

$$\left. \begin{aligned} dT &= \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S dV = 0 \\ d(-P) &= \left(\frac{\partial(-P)}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial(-P)}{\partial V}\right)_S dV = 0 \end{aligned} \right\} \left(\frac{dP}{dT}\right)_C = \frac{dS}{dV}. \quad (1)$$

Ця система однорідних лінійних рівнянь має ненульовий розв'язок, якщо детермінант, складений з її коефіцієнтів, дорівнює нулеві:

$$\det \begin{bmatrix} \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V & \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \\ \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S & \left(-\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S \end{bmatrix} = \frac{\partial(T, -P)}{\partial(S, V)} = D = 0.$$

Ця необхідна умова існування розв'язку системи (1) збігається з відомою умовою стійкості критичного стану Гіббса [4] і виконується на всій спінодалі. Розв'язок системи  $dS/dV$ , який є граничним нахилом лінії фазової рівноваги у критичній точці (критичний нахил  $K_C$ ), виділяє на спінодалі єдину стійку точку — критичну. У працях [1, 5] доведено, що одним із наслідків умови стійкості критичного стану є дотикання (зливання) у критичній точці бінодалі та спінодалі.

Для розгляданої системи основними характеристи-

ками стійкості є:

$$D = \frac{\partial(T, -P)}{\partial(S, V)} \geq 0,$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{C_V}, \quad \left(-\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S;$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P = \frac{T}{C_P}, \quad \left(-\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P.$$

За термінологією [6], будемо називати  $D$  детермінантом стійкості; перші три похідні — адіябатичними величинами (AB), інші три — ізодинамічними величинами (IB); похідні  $\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V$ ,  $\left(-\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S$  — адіябатичними коефіцієнтами стійкості (АКС); похідні  $\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P$ ,  $\left(-\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$  — ізодинамічними коефіцієнтами стійкості

(ІКС).

Розв'язок системи (1) можна записати так:

$$K_C = \left[ \text{sign} \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S \right] \sqrt{\frac{\left( -\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S}{\left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_V}}. \quad (2)$$

Рівняння (1), (2) дають змогу зробити висновок, що основними величинами, які визначають критичний стан, є АКС і пов'язаний з ними нахил лінії рівноваги у критичній точці  $K_C$ .

Можна чекати, що зв'язок між АКС і критичним нахилом  $K_C$  успадковується критичною точкою від гетерогенної системи, тобто цікаво дослідити термодинамічну стійкість гетерогенного стану. Таку задачу розв'язано в [1] для однокомпонентної системи в загальному вигляді.

Ми ставимо за мету дослідити методами праць [1–3] термодинамічні властивості двофазної однокомпонентної  $P$ – $V$ – $T$  системи, знайти зв'язок АКС з характеристиками фазової діаграми та поширити отримані результати на докритичну ділянку ізоморфного  $\gamma$ – $\alpha$  переходу металевго церію; розрахувати рівняння лінії фазової рівноваги (бінодалі) та лінії зникнення стійкості (спінодалі) і визначити їх положення на фазовій  $P$ – $T$  діаграмі Се.

**I.** Розглянемо однокомпонентну двофазну систему, що перебуває під дією тиску  $P$ , не конкретизуючи форму лінії рівноваги. Для внутрішньої енергії  $U$  фаз, що перебувають у рівновазі, виконуються основні рівняння термодинаміки

$$dU_1 = TdS_1 - PdV_1 + \mu dN_1,$$

$$dU_2 = TdS_2 - PdV_2 + \mu dN_2,$$

де  $\mu$  – хемічний потенціал фаз, а індекс в екстенсивних величинах визначає фазу. Додамо ці рівняння, маючи на увазі, що загальна кількість частинок системи  $N = \text{const}$ :

$$dU = TdS - PdV. \quad (3)$$

Тут величини  $U = U_1 + U_2$ ,  $S = S_1 + S_2$ ,  $V = V_1 + V_2$  визначають повну внутрішню енергію, повну ентропію та повний об'єм гетерогенної системи.

Умови стійкості гетерогенної системи, коли  $P = P(T)$ , визначені в [1], мають вигляд:

$$D = \frac{\partial(T, -P)}{\partial(S, V)} = \left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_V \left( -\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S - \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S^2 = 0, \quad (4)$$

$$\left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_V \geq 0, \quad \left( -\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S \geq 0.$$

Тут  $D$  є детермінантом стійкості, а похідні  $\left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_V$

і  $\left( -\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S$  – адіябатичними коефіцієнтами стійкості (АКС) усієї гетерогенної системи. Оскільки в ділянці фазового переходу  $\left| \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S \right| = \sqrt{\left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_V \left( -\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S}$ , то можна вважати, що стійкість гетерогенної системи, подібно до гомогенної, визначається АКС.

Дослідимо, як впливають АКС на вигляд  $P$ – $T$  діаграм. Оскільки в ділянці переходу  $P = P(T)$ , то (3) можна записати так:

$$dU = T [P(S, V)] dS - P [T(S, V)] dV.$$

З цього рівняння знаходимо:

$$\left( \frac{\partial P}{\partial S} \right)_V = \frac{dP}{dT} \left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_V.$$

З іншого боку,  $\left( \frac{\partial P}{\partial S} \right)_V = -\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = \frac{dT}{dP} \left( -\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S$ . Порівнюючи ці співвідношення, маємо

$$\left( -\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = K \left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_V = \frac{1}{K} \left( -\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S, \quad (5)$$

де  $K = dP/dT$  – нахил лінії рівноваги (бінодалі) у будь-якій її точці.

Зі співвідношення (5) для будь-яких приростів  $\Delta$  вздовж конноди фазового переходу (горизонтальної ділянки ізотерми або ізобари) можна записати

$$\Delta \left( -\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = K \Delta \left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_V = K^{-1} \Delta \left( -\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S. \quad (6)$$

Для вільної енергії  $F$  в ділянці фазового переходу маємо

$$dF = -S(V, T)dT - P(T)dV,$$

$$F(V, T) = -P(T)(V - V_0) + F(V_0, T),$$

де  $V_0$  – будь-яке значення  $V$  на конноді. Диференціюючи  $F(V, T)$  по  $T$ , маємо

$$S(V, T) = K(V - V_0) + S(V_0, T), \quad \Delta S = K \Delta V. \quad (7)$$

Зі співвідношень (4), (5) і (7)

$$K = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{\left( -\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S}{\left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_V} = \frac{\left( -\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S}{\left( -\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S} = \left[ \text{sign} \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S \right] \frac{\left( -\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S^{1/2}}{\left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_V^{1/2}}. \quad (8)$$

Отже, ми одержали зв'язок АКС гетерогенної системи з нахилом лінії фазової рівноваги на діаграмі  $P$ – $T$ .

Продиференціюємо (7) по  $T$  при  $V = \text{const}$

$$\Delta \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = K' \Delta V. \quad (9)$$

Величина  $K' = \frac{d^2 P}{dT^2}$  визначає кривизну лінії фазової рівноваги на  $P$ - $T$  діаграмі.

З виразу для ентальпії  $d\mathcal{H} = T(P)dS + V(P,S)dP$  одержуємо

$$\Delta V = K^{-1} \Delta S, \quad \Delta \left( -\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S = K' K^{-3} \Delta S. \quad (10)$$

В останньому співвідношенні використано математичне правило, яке пов'язує кривизну прямої й оберненої функції:  $d^2 T / dP^2 = K' K^{-3}$ .

Вирази (6), (7), (9), (10) дають змогу записати такі рівняння:

$$\begin{aligned} \Delta \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V &= K' \Delta V = \frac{K'}{K} \Delta S, \\ \Delta \left( -\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S &= \frac{K'}{K^2} \Delta V = \frac{K'}{K^3} \Delta S, \\ \Delta \left( -\frac{\partial V}{\partial T} \right)_S &= \frac{K'}{K} \Delta V = \frac{K'}{K^2} \Delta S. \end{aligned} \quad (11)$$

Ці рівняння пов'язують довільні прирости адіябатичних величин уздовж фазової конноди та відповідні прирости координат з нахилом і кривизною лінії фазової рівноваги на діаграмі  $P$ - $T$ .

Отже, співвідношення (5)–(8) і (11) описують вплив адіябатичних коефіцієнтів стійкості та їх приростів на форму лінії фазової рівноваги на  $P$ - $T$  діаграмі, яка є зовнішнім проявом фазового переходу. З іншого боку, якщо відомі  $K$  і  $K'$  рівноважної діаграми, можна судити про прирости величин, що розглядаються.

Ці висновки чинні для будь-якої однокомпонентної двофазної системи в зоні фазового переходу.

**II.** Отримані загальні результати застосуємо до вивчення адіябатичних величин металевого церію в ділянці фазового ізоморфного  $\gamma$ - $\alpha$  переходу.

Експерименти, зокрема [7–9], встановлюють, що лінія фазової рівноваги  $\text{Ce}$  на діаграмі  $P$ - $T$  є прямою лінією зі сталим нахилом, який зберігається й у критичній точці. Такий вигляд лінії рівноваги  $\text{Ce}$  наводиться і в довіднику [10]. Зазначимо також, що до прямої лінії фазової рівноваги приводять також і моделі, зокрема [11].

Тобто для лінії фазової рівноваги  $\gamma$ - і  $\alpha$ -фаз церію  $K = \text{const}$ , а його похідна (кривизна)  $K' = 0$ . Рівняння (11) для  $\text{Ce}$  набирають вигляду:

$$\Delta \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{\Delta C_V}{T} = 0,$$

$$\Delta \left( -\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S = 0, \quad \Delta \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_S = 0. \quad (12)$$

Отже, у двофазній ділянці церію вздовж фазової конноди ізохорна теплоємність, адіябатні стисливість і термічне розширення та пов'язані з ними величини не залежать від об'єму й ентропії.

На жаль, експериментальні дані, що ілюстрували б поведінку  $\text{Ce}$  у гетерогенній ділянці вздовж конноди, відсутні. Проведення таких експериментів було б дуже корисним для подальшого вивчення термодинамічних властивостей  $\text{Ce}$  в ділянці  $\gamma$ - $\alpha$  переходу.

При фазовому  $\gamma$ - $\alpha$  переході  $\text{Ce}$ , на підтвердження аналогії із системою рідина–пара, в експериментах [7, 8] спостерігаємо гістерезис по  $T$  і  $P$ . Це пояснюється тим, що кожна з фаз при фазовому переході проходить ділянку метастабільних станів і перехід відбувається при досягненні фазами ліній повного зникнення стійкості — спінодальних ліній. Положення та форму двох гілок спінодалі на  $P$ - $T$  діаграмах уточнювали в багатьох експериментальних працях, зокрема в [7, 9]. Метод теорії термодинамічної стійкості дає змогу обчислити та визначити на  $P$ - $T$  діаграмі бінодаль і спінодальні лінії. Для цього дослідження ми обрали модель Рейнфорда–Едвардса [11], яка дає змогу описати термодинамічні властивості  $\text{Ce}$  в широкому інтервалі  $T$  і  $P$ . Зазначимо, що в праці [12] на основі моделі Рейнфорда–Едвардса термодинамічним методом [1–3] розраховано і проаналізовано поведінку всього комплексу характеристик стійкості (АВ й ІВ) у критичній і закритичній ділянках і виявлено узгодження з експериментом. Установлено також відповідність критичних властивостей  $\text{Ce}$  першому типові критичної поведінки за термодинамічною класифікацією.

Модель являє собою спрощену зонну модель  $\gamma$ - $\alpha$  переходу, доповнену аналогією з теорією бінарних розчинів.

$$\begin{aligned} F &= \frac{1}{2} B(V - V_\alpha)^2 - \frac{b(V - V_0)}{V_\alpha} x \\ &+ RT[x \ln x + (1 - x) \ln(1 - x) - x \ln(2j + 1)], \end{aligned} \quad (13)$$

де  $x$  — ефективна концентрація збуджених атомів та йонів.

У цьому виразі перший доданок — пружна енергія кристалічної ґратки ( $B$  — модуль пружності); другий доданок — енергія збуджених рівнів, яка залежить від об'єму  $V$ ; третій доданок — ентропійний член. Величини  $B$ ,  $V_\alpha$ ,  $V_0$ ,  $b$  — сталі даної моделі, спин  $f$ -електронів йонів церію  $j = 5/2$ .

У статті [12] знайдено термічне рівняння церію, у якому для зручності здійснено перехід від сталих моделі до параметрів критичної точки  $T_c$ ,  $V_c$ ,  $P_c$ ,  $a = \frac{R \ln(2j+1)}{2K_c}$ , де  $K_c$  — критичний нахил лінії фазової рівноваги:

$$P - P_c = \frac{RT_c}{a} \left[ \frac{V_c - V}{a} + \tanh \varphi(V, T) \right],$$

$$\varphi(V, T) = \frac{T_c}{T} \frac{V - V_c}{a} + \frac{\ln(2j + 1)}{2} \left( 1 - \frac{T_c}{T} \right). \quad (14)$$

З (14) знаходимо рівняння бінодалі

$$P = P_c + \frac{R \ln(2j + 1)}{2a} (T - T_c) = P_c + K_c (T - T_c). \quad (15)$$

Рівняння спінодалі отримуємо з умови, що коефіцієнт стійкості  $(-\frac{\partial P}{\partial V})_T = 0$ . Рівняння двох гілок спінодалі мають вигляд:

$$V_1 = V_c + \frac{a}{T_c} \left[ \frac{\ln(2j + 1)}{2} (T_c - T) - T \operatorname{arcsech} \left( \frac{T}{T_c} \right) \right], \quad (16)$$

$$V_2 = V_c + \frac{a}{T_c} \left[ \frac{\ln(2j + 1)}{2} (T_c - T) + T \operatorname{arcsech} \left( \frac{T}{T_c} \right) \right].$$

Результати розрахунків бінодалі та спінодалі наведено на рис. 1. Критичні параметри взято за експериментами [7, 8]:  $T_c = 480$  К,  $P_c = 14.5$  кбар,  $V_c = 1.84 \cdot 10^{-5}$  м<sup>3</sup>/моль;  $K_c^{-1} = 24.5$  К/кбар.

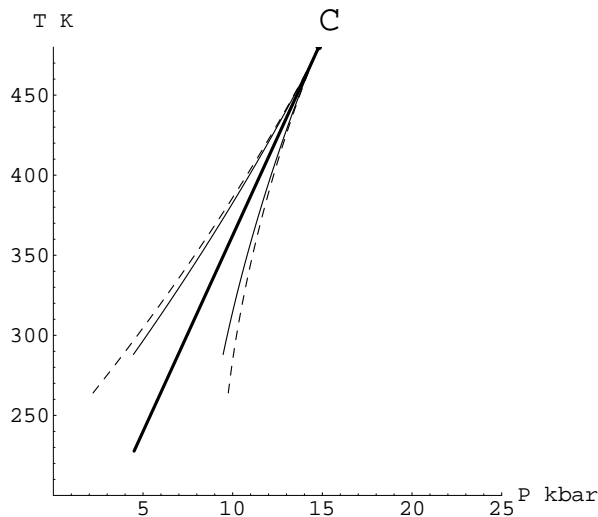


Рис. 1. Розташування бінодалі та спінодалі на фазовій  $P$ - $T$  діаграмі ізоморфного  $\gamma$ - $\alpha$  переходу у металевому церії за розрахунками моделі Рейнфорда-Едвардса. Жирна лінія на рисунку — бінодаль. Дві гілки спінодалі (суцільні лінії відповідають експерименту, пунктирні — моделі) і бінодаль сходяться у критичній точці С.

На рисунку суцільні лінії відповідають експериментові [7, 8], а пунктирні — моделі [11]. З рисунка видно, що бінодаль і дві гілки спінодалі сходяться у критичній точці, що відповідає умовам стійкості критичного стану.

Біля критичної точки модельні й експериментальні гілки спінодалі майже збігаються; відхилення, яке починається з  $T \simeq 400$  К, збільшується зі зменшенням температури. Можливо, це пояснюється тим, що модель не відповідає температурам, значно нижчим за  $T_c$ .

Отже, результати роботи такі:

1. Досліджено гетерогенну двофазну ділянку простої однокомпонентної  $P$ - $V$ - $T$  системи. Показано, що залежність між адіябатичними коефіцієнтами і критичним нахилом  $K_C$  успадковує критична точка від гетерогенної системи.

2. Одержано співвідношення, які пов'язують адіябатичні коефіцієнти стійкості, їх прирости та прирости  $S$ ,  $V$  з формою лінії фазової рівноваги на  $P$ - $T$  діаграмі (нахилом лінії рівноваги та її кривизною).

3. Доведено, що для двофазної ділянки металевого церію, для якого  $K = \text{const}$ ,  $K' = 0$ , ізохорна теплоємність, адіябатна стисливість і термічне розширення не залежать від об'єму й ентропії.

4. За моделлю Рейнфорда-Едвардса обчислено бінодаль, спінодаль і їхні положення на фазовій діаграмі  $P$ - $T$ , проведено порівняння з експериментом. Показано, що на значній ділянці біля критичної точки експериментальні та модельні гілки спінодалі майже збігаються.

- [1] Є. Д. Солдатова, доктор. дисерт., Київський державний університет ім. Т. Шевченка, Київ (1991).
- [2] E. D. Soldatova, *Condens. Matter Phys. (Lviv)* **2**, 603 (1999).
- [3] Є. Д. Солдатова, *Укр. фіз. журн.* **38**, 1434 (2000).
- [4] Дж. Гиббс, *Термодинамика. Статистическая механика* (Наука, Москва, 1982).
- [5] Є. Д. Солдатова, М. В. Мажаров, *Изв. вузов, физика* **11**, 93 (1988).
- [6] В. К. Семенченко, *Кристаллография* **2**, 611 (1964).
- [7] А. Р. Кутсар, *Докл. Акад. Наук СССР* **245**, 1360 (1979).
- [8] A. R. Kutsar, *Proc. Conf. High Pressure Reserach* **4**, 369 (1990).
- [9] D. C. Koskenmaki, K. A. Gschneider, *Handbook on the Physics and Chemistry of the Rare Earths* (North-Holland Publ. Comp., 1978).
- [10] Е. Ю. Тонков, в *Фазовые превращения соединений при высоком давлении. Кн. 1* (Москва, 1988), с. 266.
- [11] B. D. Rainford, D. M. Edwards, *J. Magn. Magn. Matter.* № 63&64, 557 (1987).
- [12] Є. Д. Солдатова, М. Г. Снегірьов, *Укр. фіз. журн.* **46**, 1111 (2001).

### THERMODYNAMICS OF THE SUBCRITICAL AREA OF THE METALLIC CERIUM

E. D. Soldatova, T. E. Galachenko,  
*Dnipropetrovsk National University, Physical Faculty,*  
*13 Naukova St., Dnipropetrovsk, UA-49050, Ukraine,*  
*e-mail: soldat@ff.dsu.dp.ua*

A two-phase one-component heterogeneous system is studied with the method of thermodynamical stability theory. Equations connecting adiabatic coefficients of stability, their increments as well as those of the thermodynamical coordinates along a phase connode with the form of the phase equilibrium curve, i. e., its inclination and curvature have been formed. These results are applied to two-phase one-component heterogeneous area of metallic cerium; it is proved that isochoric thermic capacity, adiabatic compressibility and thermic expansion along the phase connode do not depend upon volume and entropy. According to the Rainford–Edwards model, the calculation and analysis of the position of binodal and spinodal on the  $\gamma$ – $\alpha$  phase diagram of cerium are carried out. The results are compared with experimental data.