

Лекция № 2

Основные понятия термодинамики фазовых равновесий. Фазовые равновесия в однокомпонентных системах

1. Основные понятия теории фазовых равновесий.
2. Фазовые диаграммы однокомпонентных систем
3. Уравнение Клаузиса-Клайперона и его использование для анализа фазового равновесия.

- **1. Фаза (Ф)** - однородная часть системы, обладающая одинаковым составом, физическими и химическими свойствами, которая может быть удалена из системы чисто механическим путем. При $\Phi=1$ – отсутствуют поверхности раздела, поэтому систему называют гомогенная, при $\Phi=2, >2$ – система гетерогенная, т.к. будет иметь поверхности раздела фаз.
- В случае многокомпонентных систем число жидких фаз равно числу жидкостей различного состава, образующих отдельные слои или разбитых на капли. Число твердых фаз в многокомпонентных системах равно числу типов кристаллов. Газы как правило при низких давлениях смешиваются в любых соотношениях образуя одну фазу.

- **Число компонентов (K)** – наименьшее количество составляющих веществ, достаточное для определения состава любой фазы системы.
- Если система состоит из веществ, не вступающих в х.р., число компонентов равно числу составляющих веществ, т.к. все вещества должны быть использованы для построения фаз системы ($K=K_0$).
- Если в системе протекает х.р., то число компонентов определяют путем вычитания из общего числа составляющих веществ числа уравнений, связывающих концентрации этих веществ. $K=K_0-x$

Образование системы	Химическая реакция	K_0	Мат. ур-я связи	K
А. Растворение в воде NaCl	$\text{NaCl} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$	3	$[\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-]$	$3 - 1 = 2$
Б. Введение в колбу H_2 и I_2	$\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$	3	$K_p = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]}$	$3 - 1 = 2$
В. Введение в колбу HI	$2\text{HI} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{I}_2$	3	1) K_p , 2) $[\text{H}_2] = [\text{I}_2]$	$3 - 2 = 1$

- **Фазовые переходы** – переход вещества из одной фазы в другую.

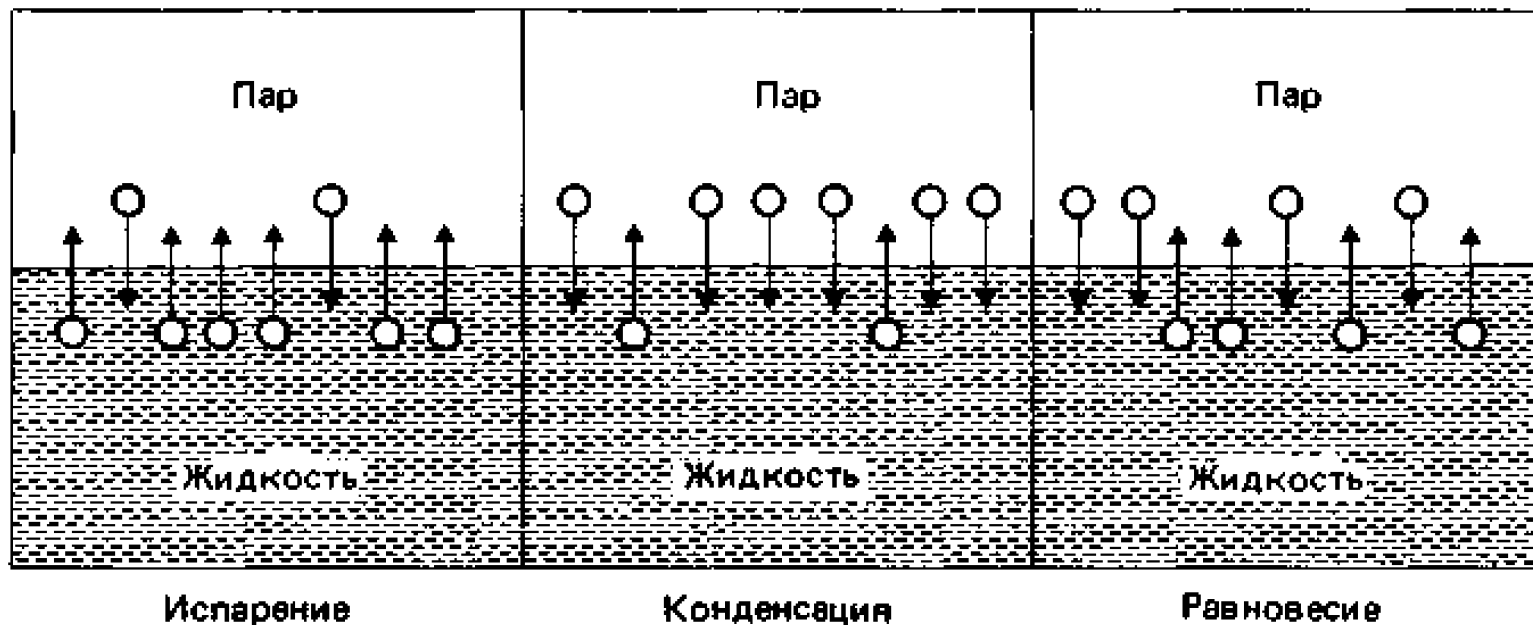
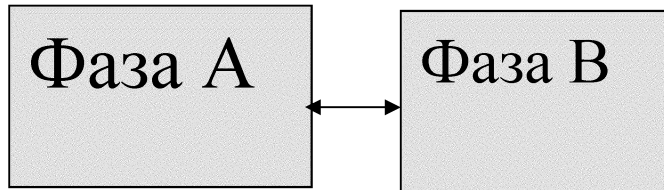
Фазовые переходы 1-го рода – характеризуются

- постоянной температурой ($T = \text{const}$)
- скачкообразным изменением S и V
- Примеры: *возгонка или сублимация* ($T \rightarrow \Gamma$); *испарение, кипение* ($J \rightarrow \Gamma$); *плавление* ($T \rightarrow J$), ($\Gamma \rightarrow J, T$); *кристаллизация* ($J \rightarrow T$)),
- , полиморфные превращения $S_{\text{мон}} \rightarrow S_{\text{ромб}}$.

Фазовые переходы 2-го рода характеризуются

- ($S, V = \text{const}$)
- скачкообразным изменением теплоемкости
- Примеры: полиморфные превращения $\alpha\text{Fe} \rightarrow \gamma\text{Fe}$

- **Фазовые равновесия** – равновесия в гетерогенных системах, в которых происходят фазовые переходы. В момент равновесия наблюдается:
 - равенством температур ($T_A = T_B$);
 - равенством давлений ($P_A = P_B$);
 - равенством химических потенциалов ($\mu_A = \mu_B$).



- **Температура плавления $T_{пл}$, К** - температура, которая соответствует фазовому равновесию $T \rightleftharpoons Ж$, при постоянном давлении она устанавливается от появления первой капли жидкости до полного перехода вещества в жидкое состояние
- **Температура кипения $T_{кип}$, К** - температура, которая соответствует фазовому равновесию $Ж \rightleftharpoons Г$, при постоянном давлении она устанавливается при появлении первых пузырьков газа, до полного перехода жидкости в газ.
- **Давление насыщенного пара P , кПа** - давление пара, при котором при данной температуре в системе $Ж \rightleftharpoons Г$ или $T \rightleftharpoons Г$ наступает динамическое равновесие.
- Возможности перехода вещества из одного фазового состояния в другое определяется **правилом фаз Гиббса**, которое является выражением II закона термодинамики в приложении к фазовым равновесиям.
- **число степеней свободы равновесной термодинамической системы, на которую влияют температура и давление (2 фактора), равно числу независимых компонентов системы минус число фаз плюс n :**
- **$C = K - \Phi + 2$** , где C — число степеней свободы; K — число компонентов; Φ — число фаз; 2 — число внешних условий, которые определяют число фаз системы.

- **Число степеней свободы (С)** определяется как число параметров системы (температура, давление и др.), которые могут быть произвольно изменены в некоторых пределах без изменения числа и природы фаз в системе. По числу степеней свободы различают следующие виды систем: инвариантные ($C=0$), моновариантные ($C=1$), дивариантные ($C=2$) и т.д.).
- Правило фаз Гиббса позволяет
- определить максимальное число фаз в момент равновесия;
- определить наименьшее число параметров, необходимых для описания любого состояния системы.

- **Фазовые диаграммы** – графическое изображение условий фазовых равновесий. Фазовые диаграммы изображают в координатах $P—T—x$, где x — мольные доли компонентов. Такой выбор координат обусловлен переменными в уравнении состояния, а также тем, что давление и температура — реальные параметры, которые влияют на состояние равновесия и которые можно непосредственно изменять. В случае однокомпонентных систем $x = 1$ и фазовые диаграммы представляются в координатах $P—T$.
- В связи с трудностями теоретического расчета диаграмм для их построения используют экспериментальные данные.
- В основе анализа диаграмм лежат два принципа:
- 1) принцип непрерывности: при непрерывном изменении параметров, определяющих состояние системы, свойства отдельных фаз также меняются непрерывно, свойства же всей системы в целом меняются непрерывно только до тех пор, пока не меняется число или природа фаз. При образовании новых фаз или исчезновении старых свойства системы меняются скачкообразно;
- 2) принцип соответствия: на диаграмме состояния каждому комплексу фаз и каждой фазе в отдельности соответствует свой геометрический образ: плоскость, линия, точка.

- **2.** Примером однокомпонентной системы может служить простое вещество или химическое соединение, обладающее строго определенным составом во всех агрегатных состояниях (H_2O , S , CO_2).
- $K=1$, $n=2$, следовательно $C = 3 - \Phi$.
- Если $\Phi=1$, то $C = 2$, то в такой системе можно произвольно менять любые два параметра, при этом фазовое состояние системы изменяться не будет.
- Если $\Phi=2$, то $C = 1$, следовательно для сохранения фазового равновесия можно менять либо T , либо только p , а второй параметр будет принимать некоторое зависимое значение.
- Если $\Phi=3$, то $C=0$, следовательно изменение любого параметра выводит систему из такого состояния.

Способы измерений давления пара

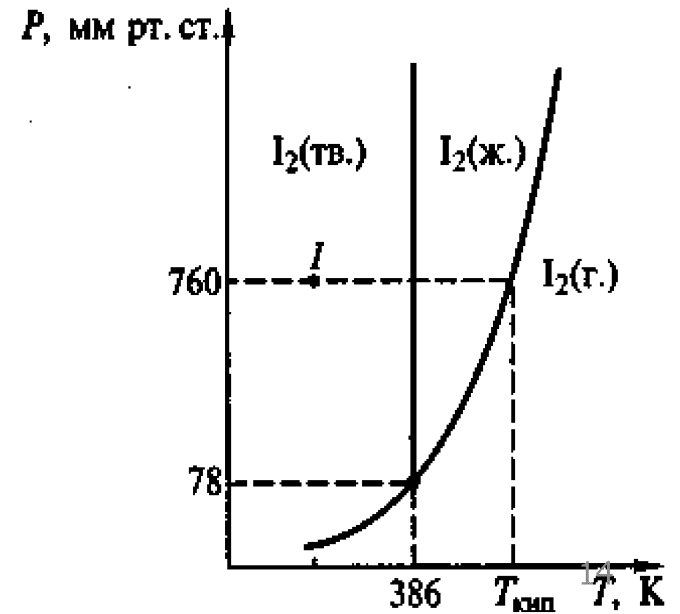
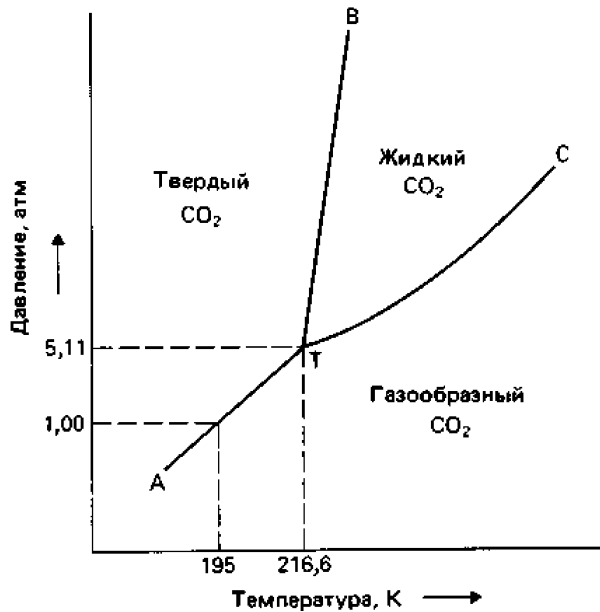
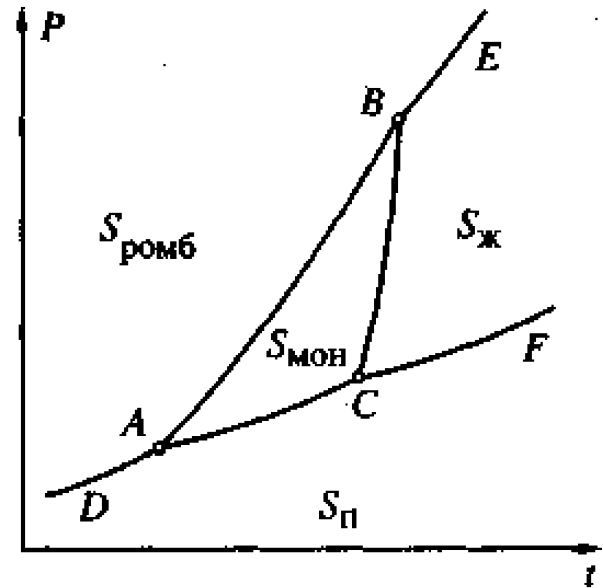
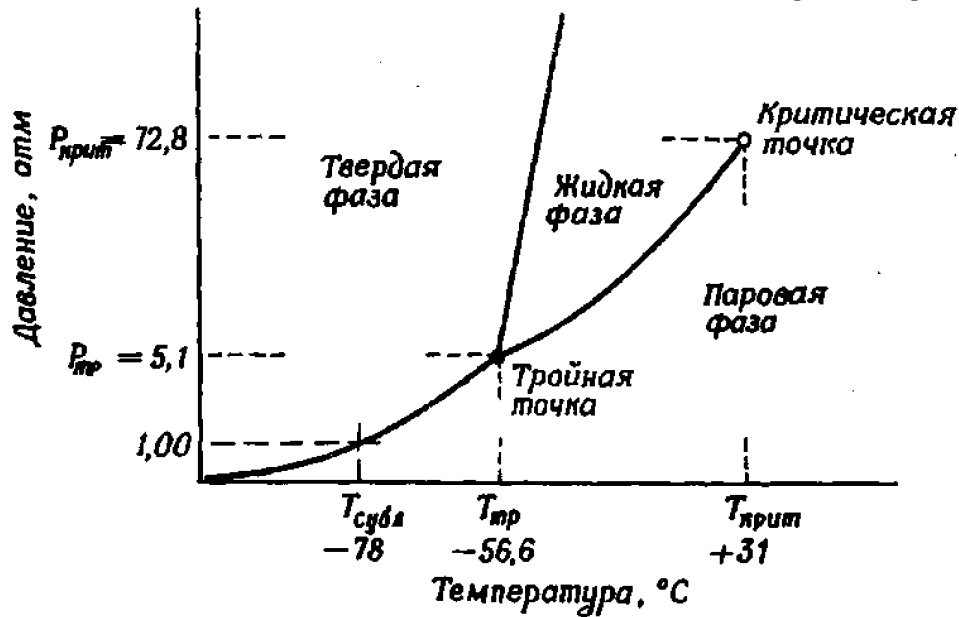
- 1) Для малолетучих веществ часто пользуются *методом увлечения*, заключающимся в том, что над поверхностью жидкости медленно пропускают сухой газ, например, воздух, который при этом насыщается парами. Увлеченные газом пары улавливают подходящим способом (пары воды, например, хлоридом кальция), а по объему пропущенного газа и массе уловленного пара вычисляют давление пара по уравнению Менделеева — Клапейрона.
- 2) Для летучих веществ применяют **статический способ**, который состоит в измерении манометром давления пара над жидкостью в замкнутом пространстве, откуда предварительно удалены посторонние газы и пары.
- 3) К веществам средней летучести применяют **динамический метод**, основанный на том, что давление насыщенного пара при температуре кипения равно внешнему давлению. Зависимость между p и T получают, доводя жидкость до кипения при различных внешних давлениях и определяя температуры кипения. В этом случае независимой переменной, устанавливаемой по желанию экспериментатора, является внешнее давление, а зависимой – $T_{\text{кип}}$, устанавливающаяся без вмешательства экспериментатора.
- 4) Для очень труднолетучих веществ применяют высокочувствительные мембранные или ионизационные манометры.

- Линия ОС — *линия испарения* (Ж \rightleftharpoons Г). она выражает зависимость давления насыщенного пара над жидкой водой от температуры :чем выше температура, тем больше давление насыщенного пара.
- Линия АО — *кривая возгонки* (Т \rightleftharpoons Ж), она показывает зависимость давления насыщенного пара над льдом при повышении температуры: чем выше температура, тем выше давление насыщенного пара над льдом.
- Линия ОВ — *кривая плавления* (Т \rightleftharpoons Ж). При $p=760$ мм. рт. ст. плавление льда начинается при 0°C (точка К). Наклон этой линии показывает, что с ростом P температура плавления воды несколько понижается. Следовательно кривая выражает зависимость $T_{\text{пл}}$ от P .
- Точка О — тройная точка. Ее координаты $T=0,01^{\circ}\text{C}$, $P=4,6$ мм.рт. ст.
- (Ж \rightleftharpoons Т \rightleftharpoons Г)

Анализ на основе правила фаз Гиббса:

- Если фигуративная точка лежит в плоскости между линиями, то система однофазна: $K=1; \Phi=1$.
- Если фигуративная точка лежит на линии, то система двухфазна (равновесие тех двух фаз, которые разделяются этой линией): $K = 1; \Phi = 2. C = 1 - 2 + 2 = 1$
- Если фигуративная точка лежит в точке O — тройной точке, то система трехфазна: $K=;1; \Phi=3; C=1-3+2=0;$
- В некотором смысле различие между жидкостью и паром является скорее условным, чем реальным. Когда жидкость превращается в пар, нам кажется привычным видеть две разные фазы вещества, отделенные друг от друга мениском жидкости. Но при высоких температурах и давлениях плотность пара достигает плотности жидкости и различие между фазами пропадает. Условия, при которых это происходит, называются **критическим давлением**, $P_{\text{крит}}$, и **критической температурой**, $T_{\text{крит}}$. При давлениях, больших $P_{\text{крит}}$, твердое вещество при плавлении переходит во флюид (текучую фазу) и при дальнейшем повышении температуры второго фазового перехода уже не происходит

Фазовые диаграммы воды, серы, диоксида углерода и йода



- 3. Уравнение Клаузиуса-Клайперона – уравнение, которое описывает ход кривых на диаграмме состояния однокомпонентных систем.

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{ф.н.}}}{T_{\text{ф.н.}} \Delta V} = \frac{\Delta H_{\text{ф.н.}}}{T_{\text{ф.н.}} (V_2 - V_1)}$$

где ΔH — теплота фазового перехода при температуре T и давлении p ; V_2 и V_1 — молярные объемы сосуществующих фаз.

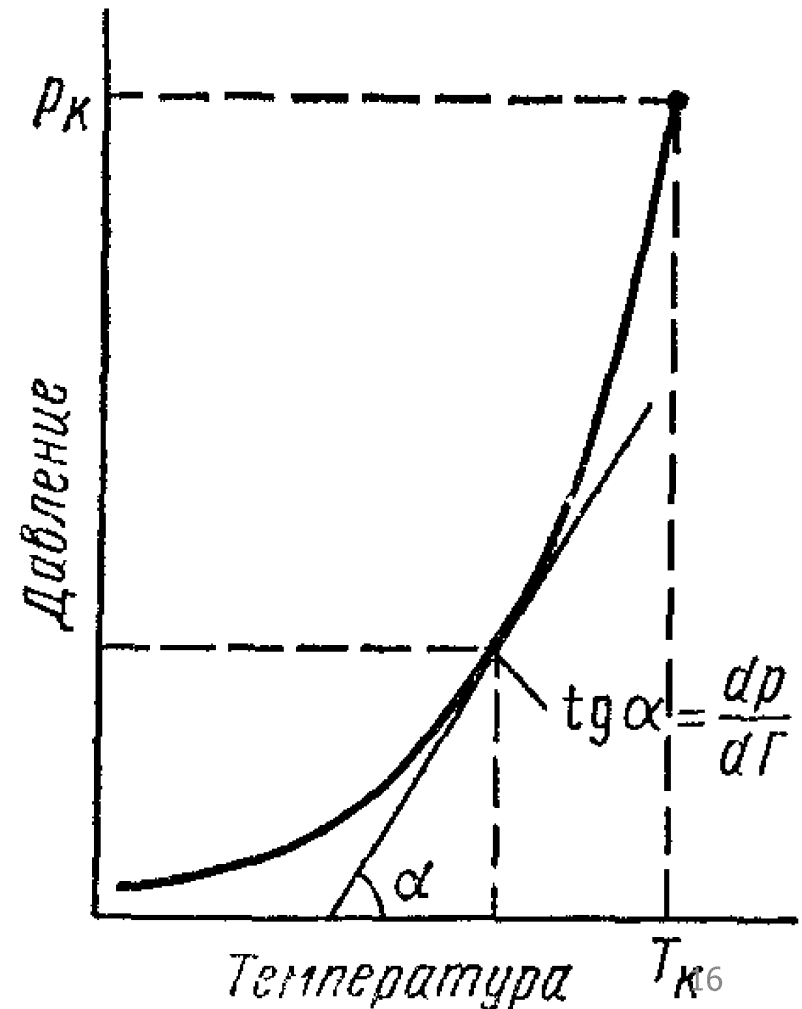
- Уравнение Клайперона- Клаузиуса позволяет определять наклоны кривых равновесия. Наклон задается знаком $(V_2 - V_1)$, так как ΔH и T положительны.
- При испарении жидкостей и сублимации объем вещества всегда возрастает, поэтому $dp/dT > 0$, т.е. в этих процессах повышение температуры приводит к увеличению давления и наоборот.
- При плавлении большинства веществ объем, как правило, возрастает, т.е. $dp/dT > 0$; следовательно, увеличение давления приводит к повышению температуры плавления. Для некоторых веществ (вода и др.) объем жидкой фазы меньше объема твердой фазы, т.е. $dp/dT < 0$; следовательно, увеличение давления сопровождается понижением температуры плавления. Кривая в этом случае имеет отрицательный наклон

Применение уравнения Клаузиуса – Клайперона к равновесиям Ж⇌Г, Т⇌Г

- При изучении процессов испарения и возгонки в первую очередь возникает
- вопрос: как влияет повышение
- температуры на давление
- насыщенного пара над
- конденсированной фазой.

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{T_{\text{исп}} \Delta V}$$

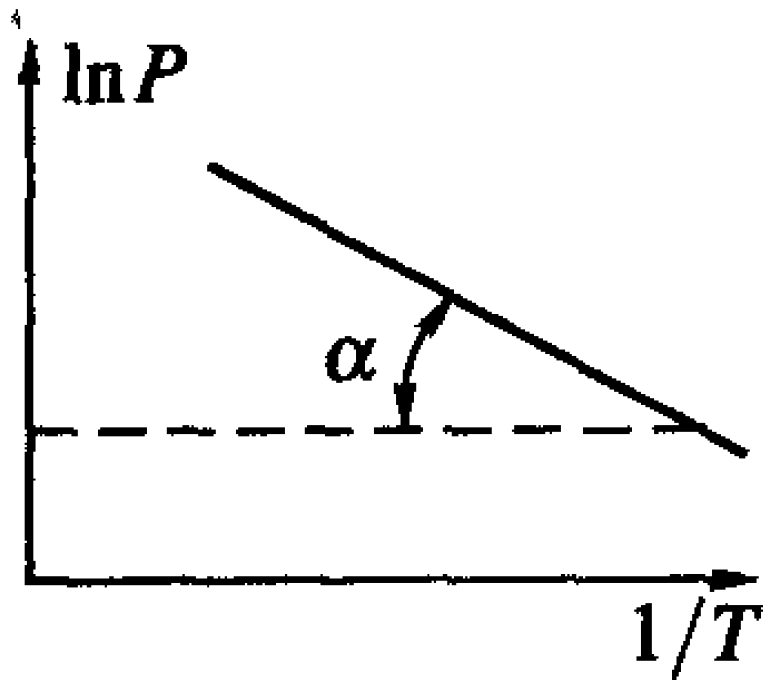
- В любой точке линии равновесия
- любых двух фаз, начерченной
- в координатах Т- р **тангенс**
- **угла наклона касательной к**
- **оси температур равен dp/dT**



- Для количественных расчетов уравнение Клаузиса – Клайперона интегрируют и получают следующее уравнение в интегральной форме. Для этого делают два допущения:
- 1) система находится при температурах, много меньших критической температуры. В этих условиях $V_{\text{пар}} \gg V_{\text{ж}}$, следовательно $V_2 - V_1 \approx V_{\text{пар}}$;
- 2) считать, что давление насыщенного пара мало, а следовательно описывается уравнением Менделеева – Клайперона. Откуда $V_{\text{пар}} = RT/p$.
- Интегрируя это уравнение в не очень широком интервале температур, будем считать, что в этом интервале $\Delta H_{\text{ф.п.}} \approx \text{const}$.
- 1) Неопределенное интегрирование дает нам следующее выражение:

$$\ln p = -\frac{\Delta H}{RT} + \text{const}; \text{const} = \frac{\Delta S}{R};$$

Формула означает линейную зависимость логарифма насыщенного пара от обратной температуры. Ее часто преобразуют в выражение: $\ln p = A - B/T$, где $A = \text{const}/2,3$; $B = \Delta H/2,3R = \Delta H/19,15$



$$\text{tg} \alpha = - \frac{\overline{\Delta H}_{\text{исп}}}{R}$$
$$\text{tg} \alpha = - \frac{\overline{\Delta H}_{\text{суб}}}{R}$$

2). Определенное интегрирование

$$\int_{p_1}^{p_2} d \ln p = \frac{\Delta H}{R} \int_{T_1}^{T_2} d\left(-\frac{1}{T}\right);$$
$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right);$$

На основе интегрированного уравнения можно определить:

➤ давление насыщенного пара при различных температурах, если известно давление насыщенного пара хотя бы при одной температуре;

➤ ΔH , если известны p_1, p_2, T_1, T_2 .

Если тепловой эффект фазового перехода зависит от температуры

$\Delta H_{\text{ф.п.}} = f(T)$, то применяют уравнение Кирхгоффа.

Применение уравнения Клаузиуса –Клайперона к равновесиям Т⇌Ж

- В этом случае уравнение Клаузиуса-Клайперона примет вид:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T_{\text{пл}} \Delta V}{\Delta H}$$

$\Delta V = V_{\text{ж}} - V_{\text{тв}}$ где V -
мольные объемы

$\Delta H_{\text{пл}} > 0$, $\Delta T_{\text{пл}} > 0$, $\Delta V > 0$ (для большинства веществ), $\Delta V < 0$
(для воды)

$\Delta H_{\text{пл}}$ графически не вычисляется. При температуре тройной точки по закону Гесса получим $\Delta H_{\text{пл}} = \Delta H_{\text{суб}} + \Delta H_{\text{исп}}$, где соответственно $\Delta H_{\text{суб}}$ и $\Delta H_{\text{исп}}$ - соответственно теплота сублимации и теплота испарения, вычисленные при температуре тройной точки.