

# Лекция 4

Термодинамика фазовых  
превращений

Однокомпонентные системы

# План лекции

- Классификация фазовых переходов
- Понятие о числе независимых компонентов
- Правило фаз Гиббса
- Уравнение Клайперона-Клаузиуса
- Фазовая диаграмма воды
- Применение фазовых диаграмм однокомпонентных систем

# Фазовые превращения

Фазовые превращения – переходы вещества из одной фазы в другую, происходящие при изменении температуры, давления или под действием каких-либо других внешних факторов (в том числе – магнитных или электрических полей)

# Классификация фазовых переходов

## Фазовые переходы первого рода

В точке фазового перехода наблюдается выделение или поглощение строго определённого количества тепла и изменение объема, то есть, скачкообразное изменение экстенсивных параметров; к ним относятся – *испарение, конденсация, плавление, кристаллизация, сублимация и десублимация.*

# Классификация фазовых переходов

## Фазовые переходы второго рода

В точке фазового перехода не наблюдается изменение экстенсивных параметров, но происходит изменение их первых производных по температуре или давлению (например, теплоёмкости:  $C_V = (\delta Q/dT) = (\partial U/\partial T)_V$ ).

**Пример.** При температуре ниже точки Кюри ферромагнетики обладают самопроизвольной (спонтанной) намагниченностью. В точке Кюри интенсивность теплового движения атомов ферромагнетика оказывается достаточной для разрушения его самопроизвольной намагниченности, в результате ферромагнетик становится парамагнетиком. В отсутствие внешнего магнитного поля парамагнетик не намагничен.

# Основные понятия и определения

Системы бывают гомогенными (однородными) и гетерогенными (неоднородными). Гомогенная система состоит из одной фазы, а гетерогенная – из нескольких фаз (двух и более).

Фаза – это совокупность всех гомогенных частей системы, имеющих одинаковый состав, химические и физические свойства, и отделенных от других частей системы поверхностью раздела.

В гетерогенной системе может быть только одна газовая фаза (поскольку газы, как правило, хорошо смешиваются) и несколько твердых или жидких фаз (если жидкости не смешиваются между собой).

Равновесие в гетерогенной системе, состоящей из нескольких фаз, называется гетерогенным или фазовым.

**Составляющие вещества системы** (иногда их называют компонентами) – *это все те химические вещества, которые могут быть выделены из данной системы, существовать вне её длительное время и из которых затем можно составить данную систему.*

**Пример:** NaCl в воде. Здесь два составляющих вещества: NaCl и H<sub>2</sub>O, хотя в системе присутствуют молекулы воды и ионы Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, H<sup>+</sup>, OH<sup>-</sup>.

**Общее число компонентов ( $K_t$ )** равно числу составляющих веществ системы.

**Независимые компоненты** – это те вещества, наименьшее число которых необходимо и достаточно для образования всех возможных фаз данной системы, находящейся в равновесии.

**Число независимых компонентов ( $K_n$ )** – это наименьшее количество составляющих веществ, с помощью которых можно выразить состав каждой фазы. Чаще всего состав выражают в массовых или мольных долях.



**Общее число компонентов ( $K_t$ ) и число независимых компонентов различаются в тех случаях, когда между составными веществами системы происходят химические взаимодействия и устанавливается равновесие.**

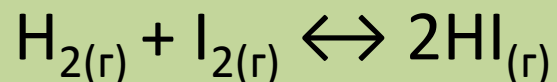
$$K_n = K_t - q,$$

**где  $q$  – число уравнений связи между составными веществами системы.**

*«Число независимых компонентов равно общему числу компонентов минус число химических реакций между составными веществами системы, связывающих между собой концентрации веществ в равновесной системе».*

# Пример

Смесь трех газов ( $\text{H}_2$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{HI}$ ), находящаяся в равновесии, это гомогенная однофазная система. Здесь есть три составляющих вещества:  $\text{H}_2$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{HI}$  ( $K_t = 3$ ). Для данного примера возможна единственная реакция, характеризующаяся единственной константой равновесия при данных условиях:



$$K_c = \frac{C^2(\text{HI})}{[C(\text{H}_2) \cdot C(\text{I}_2)]}, \text{ или } K_p = \frac{p^2(\text{HI})}{[p(\text{H}_2) \cdot p(\text{I}_2)]}$$

То есть, зная концентрации двух любых исходных веществ, можно найти концентрацию третьего вещества. Поэтому в системе будет два независимых компонента:

$$K_n = K_t - q = 3 - 1 = 2$$

# Пример

Гетерогенная система, полученная при неполном термическом разложении твердого хлорида аммония:



Здесь есть три составляющих вещества:  $\text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{ТВ})}$ ,  $\text{NH}_{3(\text{Г})}$  и  $\text{HCl}_{(\text{Г})}$ .

В равновесии выполняются следующие соотношения:

$$K_c = C(\text{NH}_3) \cdot C(\text{HCl}), \text{ или } K_p = p(\text{NH}_3) \cdot p(\text{HCl}),$$

а также  $C(\text{NH}_3) = C(\text{HCl})$ , или  $p(\text{NH}_3) = p(\text{HCl})$ .

Это два уравнения связи. Число независимых компонентов равно единице:

$$K_n = K_t - q = 3 - 2 = 1.$$

Этим независимым компонентом является твердый  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

Число термодинамических степеней свободы (С) – это число свойств системы (температура, давление, концентрация), которые ***можно произвольно менять в определенных пределах***, не изменяя этим числа или вида фазовой системы.

# Закон равновесия фаз (правило фаз Гиббса)

*«Число степеней свободы равновесной термодинамической системы (С), на которую из внешних факторов влияют только температура и давление, равно числу независимых компонентов системы (Кн) минус число фаз (Ф) плюс два»:*

$$C = K_n - \Phi + 2$$

Правило фаз показывает, что число степеней свободы возрастает с увеличением числа компонентов и уменьшается с увеличением числа фаз системы. Двойка в формуле появилась вследствие принятого допущения о том, что из внешних факторов только два (**температура** и **давление**) могут влиять на состояние равновесия в системе.

$$K=1$$

Правило фаз Гиббса для однокомпонентной системы

$$C = 3 - \Phi$$

Для однофазных однокомпонентных систем  $C=2$ ,

для двухфазных –  $C=1$ ,

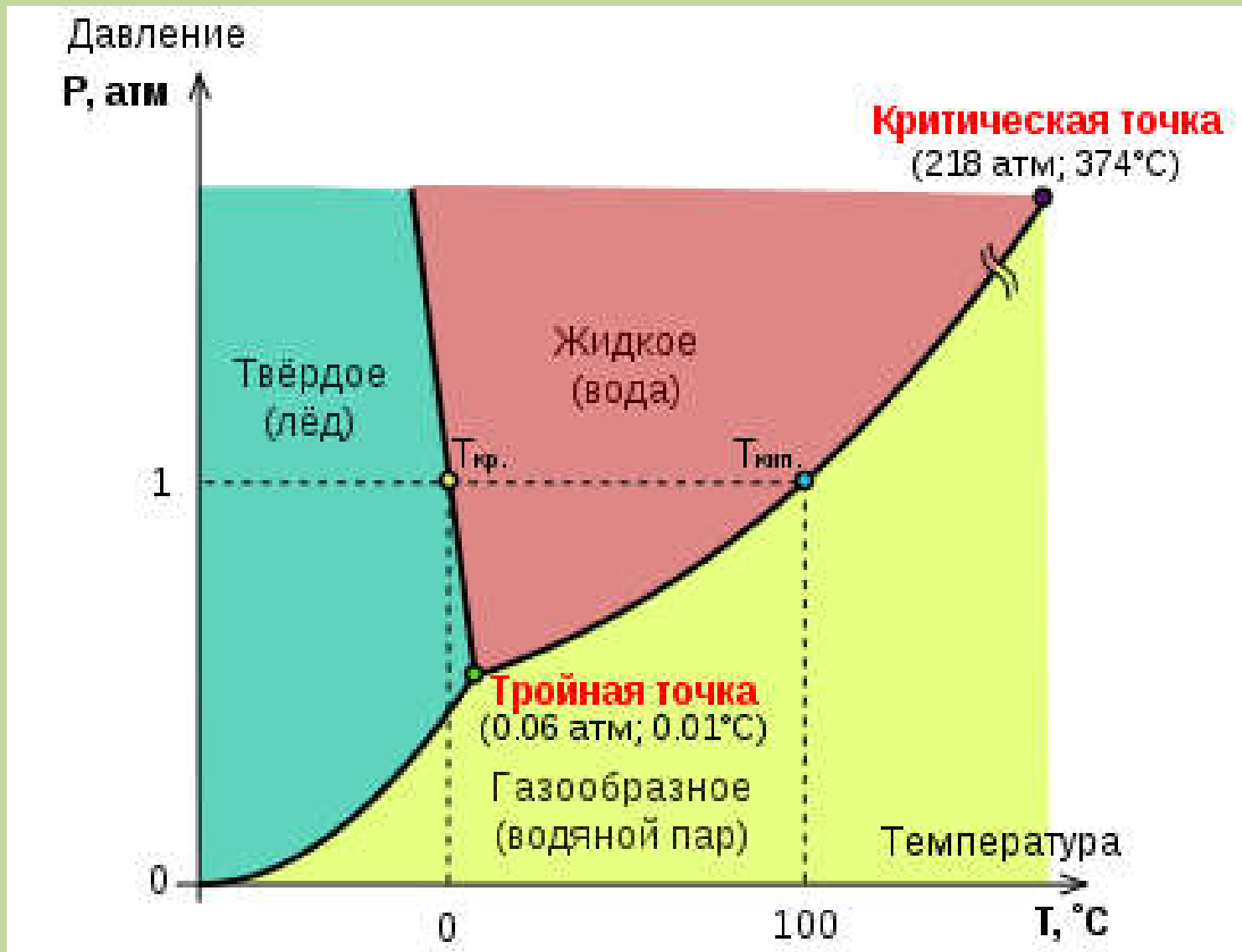
для трехфазных –  $C=0$ .

Диаграмма, выражающая зависимость состояния системы от внешних условий, называется фазовой диаграммой.

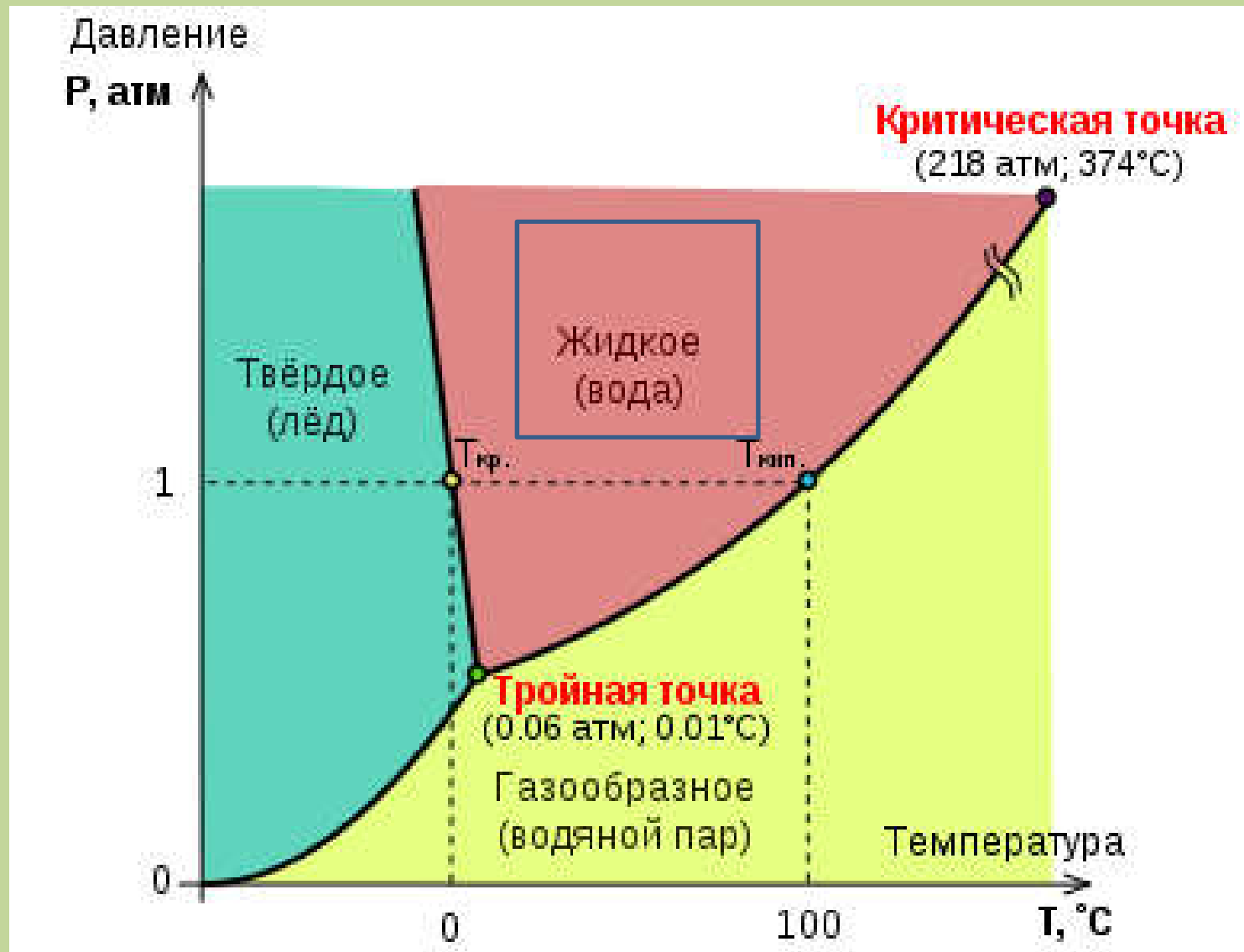
Число степеней свободы характеризует вариантность системы, которая в зависимости от величины  $C$  может быть следующей:

- 1) нонвариантная (инвариантная, безвариантная,  $C=0$ ),
- 2) моновариантная (одновариантная,  $C=1$ ),
- 3) бивариантная (двухвариантная,  $C=2$ ).

# Фазовая диаграмма воды

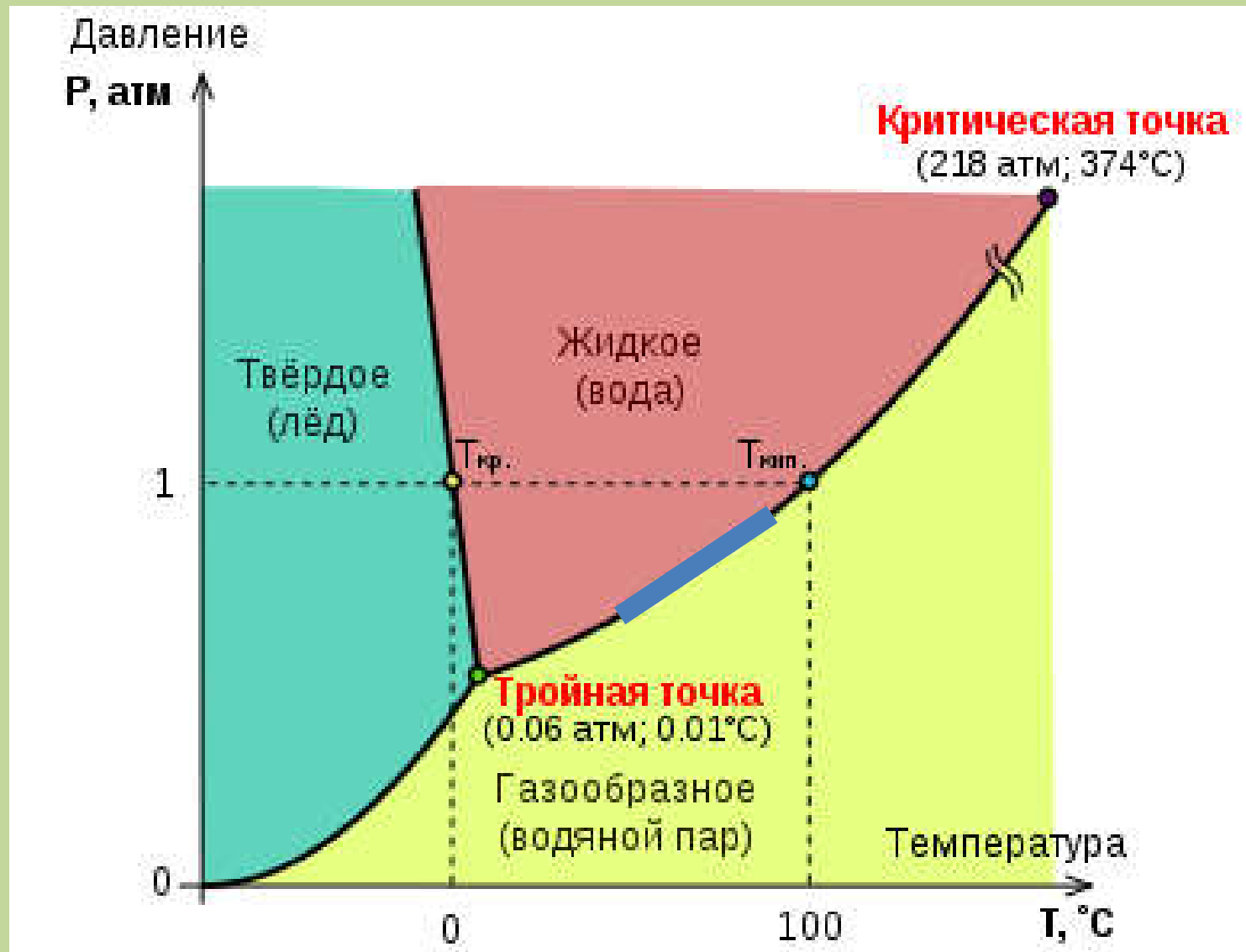


# Фазовая диаграмма воды





# Фазовая диаграмма воды



# Уравнение Клапейрона-Клаузиуса

Рассмотрим равновесие индивидуального вещества в двух фазах однокомпонентной системы ( $K=1$ ). Это могут быть следующие процессы.

А)  $A_{тв} \leftrightarrow A_{ж}$  – это процесс плавления (обратный процесс – кристаллизация);

Б)  $A_{ж} \leftrightarrow A_{г}$  – процесс испарения (обратный процесс – конденсация);

В)  $A_{тв} \leftrightarrow A_{г}$  – процесс сублимации (возгонки), (обратный процесс – десублимация)

Г)  $A_{тв,\alpha} \leftrightarrow A_{тв,\beta}$  – переход твердого тела из одной полиморфной или аллотропной модификации в другую.

Для равновесия двух фаз должны выполняться следующие условия:

$$p_1 = p_2$$

$$T_1 = T_2$$

$$\mu_1 = \mu_2$$

Из соотношения (3) следует, что

$$d\mu_1 = d\mu_2$$

Но для индивидуального вещества химический потенциал  $\mu$  есть ни что иное, как его молярная энергия Гиббса:  $\mu = G_m$ . Поэтому  $d\mu = dG_m$ . Но  $dG_m = V_m dp - S_m dT$  (индекс  $m$  означает, что мы имеем дело с молярной величиной).

Для двух фаз:

$$dG_{m1} = V_{m1} dp - S_{m1} dT$$

$$dG_{m2} = V_{m2} dp - S_{m2} dT$$

С учётом фазового равновесия:

$$V_{m1}dp - S_{m1}dT = V_{m2}dp - S_{m2}dT$$

Перегруппируем члены:

$$S_{m2}dT - S_{m1}dT = V_{m2}dp - V_{m1}dp$$

$$(S_{m2} - S_{m1})dT = (V_{m2} - V_{m1})dp, \text{ откуда}$$

$$dp/dT = (S_{m2} - S_{m1}) / (V_{m2} - V_{m1}) = \Delta S_{\text{ф.п.}} / \Delta V_{\text{ф.п.}}$$

Таким образом получаем:

$$\mathbf{dp/dT = \Delta S_{\text{ф.п.}} / \Delta V_{\text{ф.п.}}}$$

или

$$\mathbf{dT/dp = \Delta V_{\text{ф.п.}} / \Delta S_{\text{ф.п.}}}$$

Если рассматривать фазовые переходы как обратимые изотермические, то для них

$$\Delta S_{\text{ф.п.}} = \Delta H_{\text{ф.п.}} / T_{\text{ф.п.}}$$

Тогда :

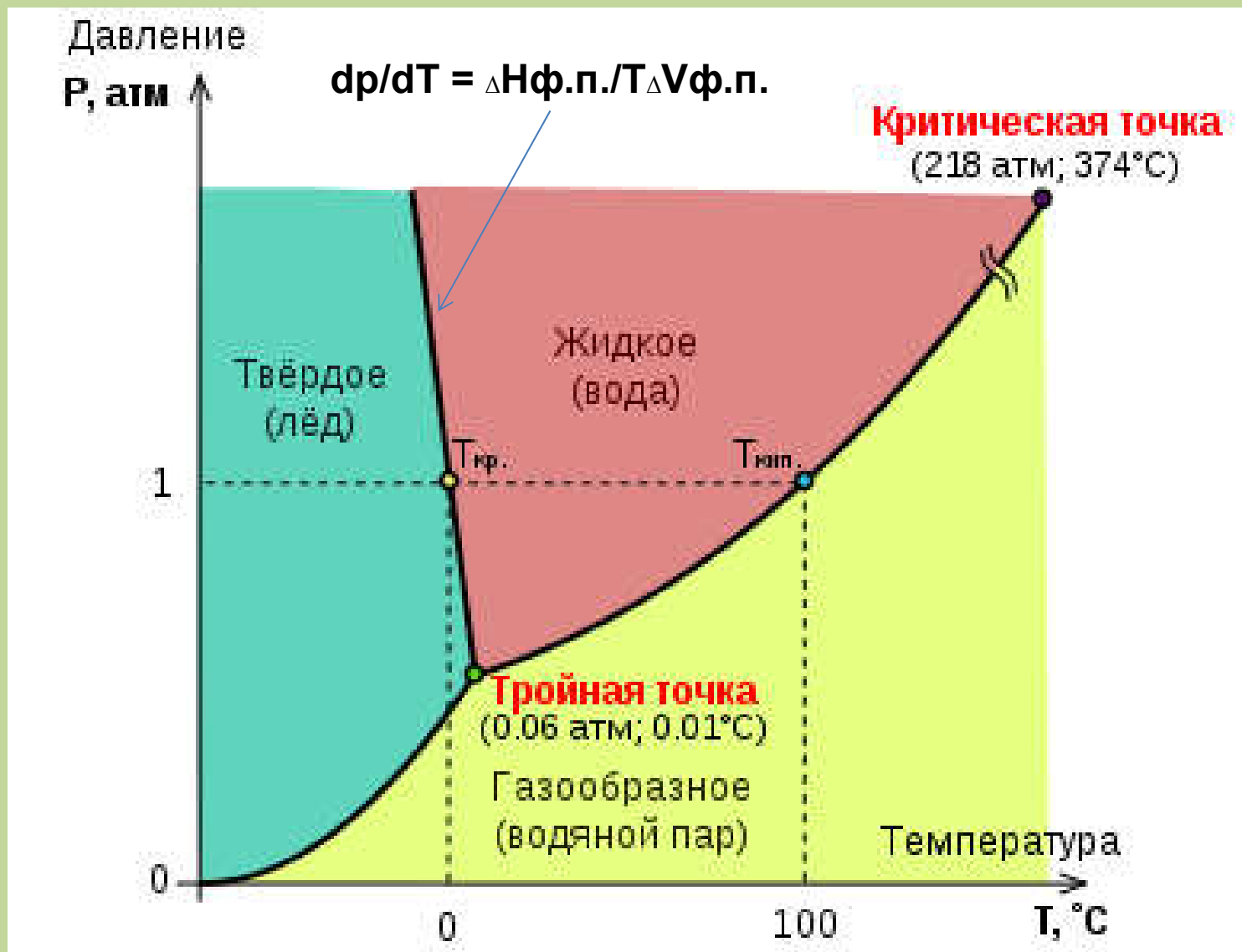
$$dp/dT = \Delta H_{\text{ф.п.}} / T \Delta V_{\text{ф.п.}}$$

или

$$dT/dp = T \Delta V_{\text{ф.п.}} / \Delta H_{\text{ф.п.}}$$

Здесь  $T$  – температура фазового перехода, а  $\Delta H_{\text{ф.п.}}$  – молярная теплота (энтальпия) фазового перехода.

# Фазовая диаграмма воды



# Равновесие с участием пара

А) твердое в-во  $\leftrightarrow$  пар – возгонка (сублимация)

Б) жидкость  $\leftrightarrow$  пар – испарение

При этом пар будет насыщенным, т.е. он находится в равновесии с твердым веществом или жидкостью.

Поскольку объемом конденсированной фазы по сравнению с объемом пара можно пренебречь, можно записать:

$$\Delta V_{\text{возг}} = V_m \text{ пар} - V_{\text{тв}} \approx V_m \text{ пар}$$

$$\Delta V_{\text{исп}} = V_m \text{ пар} - V_{\text{ж}} \approx V_m \text{ пар}$$

# Равновесие с участием пара

Считая, что пар подчиняется законам идеального газа:  $pV_m = RT$ , следовательно,  $V_m = RT/p$ , можно получить:

$$dp/dT = \Delta H_{ф.п.}/T \cdot (RT/p), \text{ откуда следует, что} \\ (dp/p = d \ln p)$$

$$d \ln p / dT = \Delta H_{ф.п.} / RT^2$$

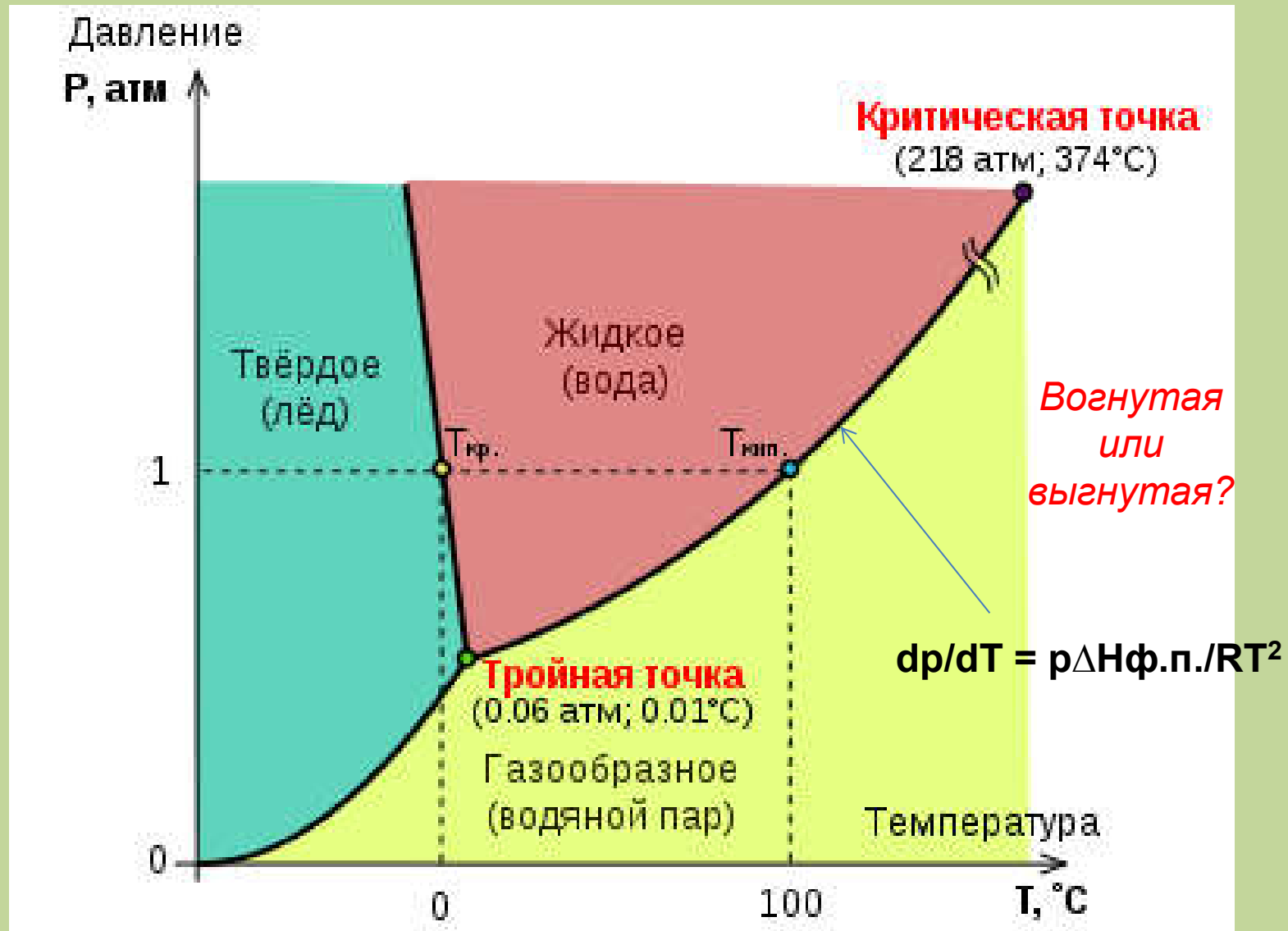
Это дифференциальная форма уравнения Клапейрона-Клаузиуса для процессов возгонки или испарения.

Т.к.  $\Delta H_{исп} > 0$  и  $\Delta H_{возг} > 0$ , то  $\ln p$  (а, значит, и  $p$ ) – возрастающая функция. Т.е. давление насыщенного пара над веществом увеличивается при увеличении температуры.

Производная  $dp/dT$  для процессов испарения и возгонки показывает, как изменяется давление насыщенного пара при изменении температуры на единицу.



# Фазовая диаграмма воды



## Интегральная форма уравнения Клапейрона-Клаузиуса

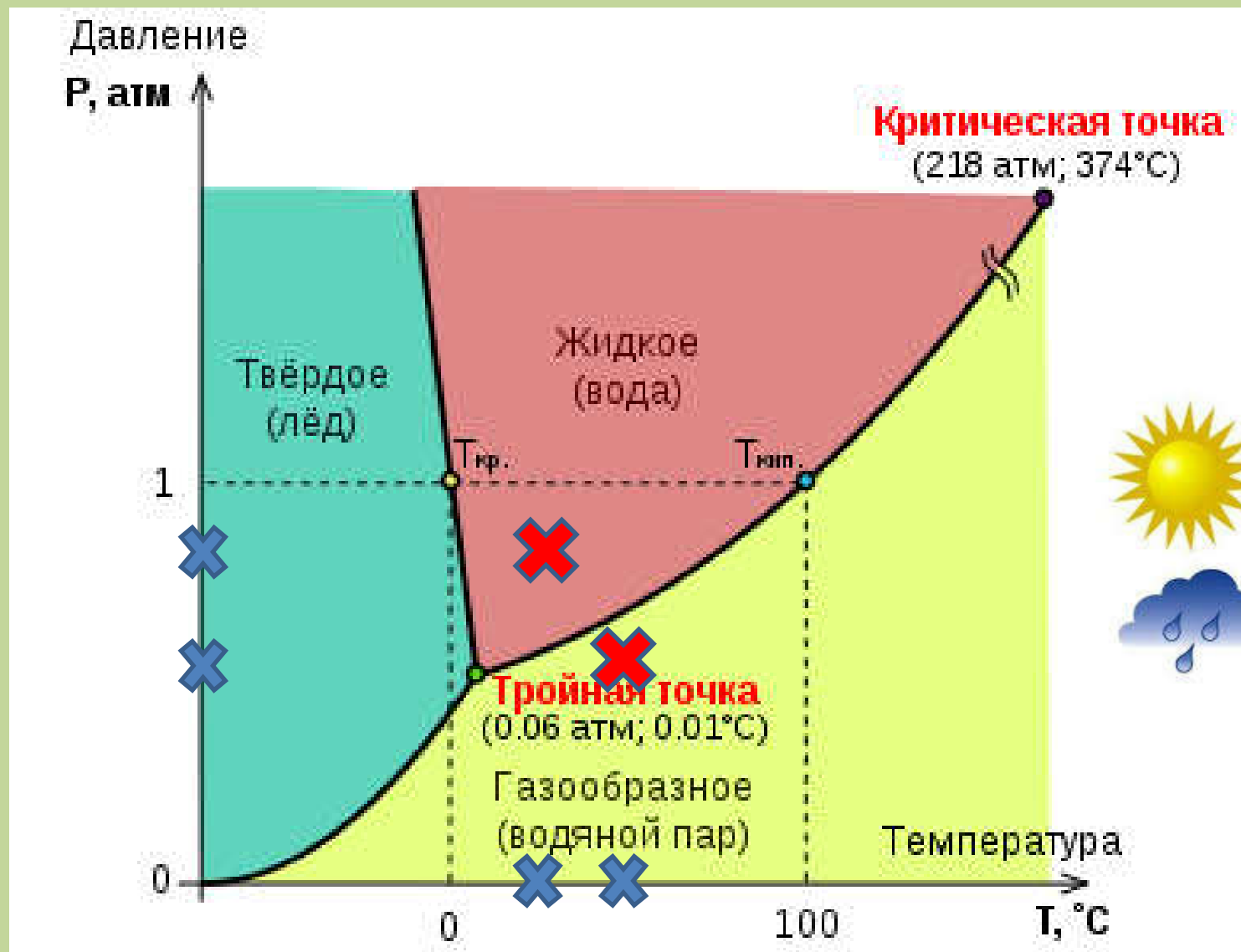
С условием, что в узком температурном интервале  $\Delta H_{\text{ф.п.}} = \text{const}$ .

Возьмём определенный интеграл:

$$\ln (p_2/p_1) = [\Delta H_{\text{ф.п.}}/R] \cdot (1/T_1 - 1/T_2)$$

Зная значения давления насыщенного пара над твердым или жидким веществом при двух различных значениях температуры, можно вычислить  $\Delta H_{\text{исп}}$  или  $\Delta H_{\text{субл}}$ . Или же, зная  $\Delta H_{\text{исп}}$  или  $\Delta H_{\text{субл}}$ , и давление насыщенного пара при одной температуре, можно найти давление насыщенного пара при другой температуре.

# Прогноз погоды



# Равновесие между конденсированными фазами

## Процесс плавления

Воспользуемся уравнением Клапейрона-Клаузиуса в виде

$$dT/dp = T\Delta V_{пл}/\Delta H_{пл}$$

Где  $T$  – температура плавления;  $\Delta V_{пл} = V_{мж} - V_{мтв}$ ;  $\Delta H_{пл}$  – молярная теплота плавления. Знак производной  $dT/dp$  зависит от знака  $\Delta V_{пл}$ . Обычно  $V_{мж} > V_{мтв}$ , поэтому  $\Delta V_{пл} > 0$ . Есть несколько исключений (например, вода и висмут, для которых  $\Delta V_{пл} < 0$ ).

Температура фазового перехода между конденсированными фазами слабо зависит от давления:

$$dT/dp \approx \Delta T/\Delta p \approx T\Delta V_{пл}/\Delta H_{пл}$$

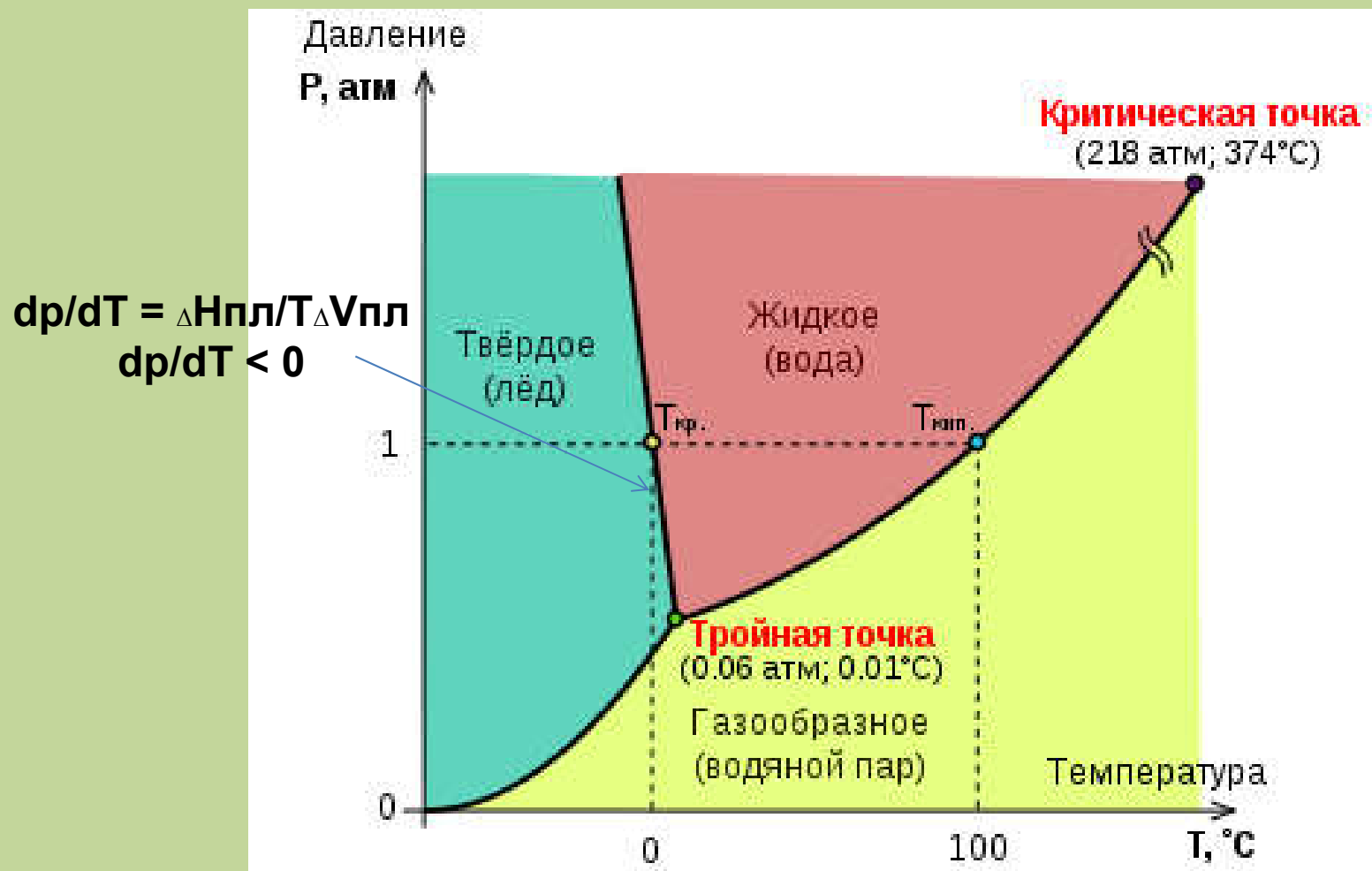
Т.о., величина  $dT/dp$  для процессов плавления, кристаллизации и полиморфных превращений показывает, на сколько градусов меняется температура фазового превращения (плавления и т.д.) при изменении давления на единицу

Для процесса плавления льда можно рассчитать, что

$$\Delta T / \Delta p \approx -0,0075 \text{ К/атм,}$$

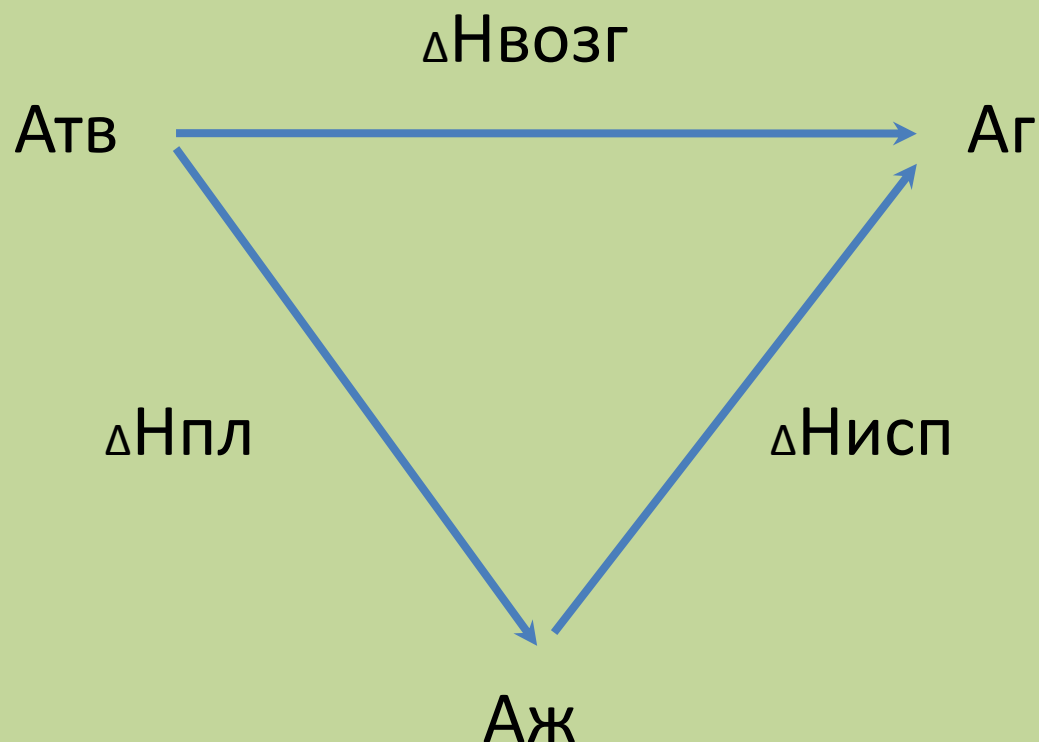
т.е. повышение давления на 1 атм.

снижает точку плавления льда всего на 0,0075 К.

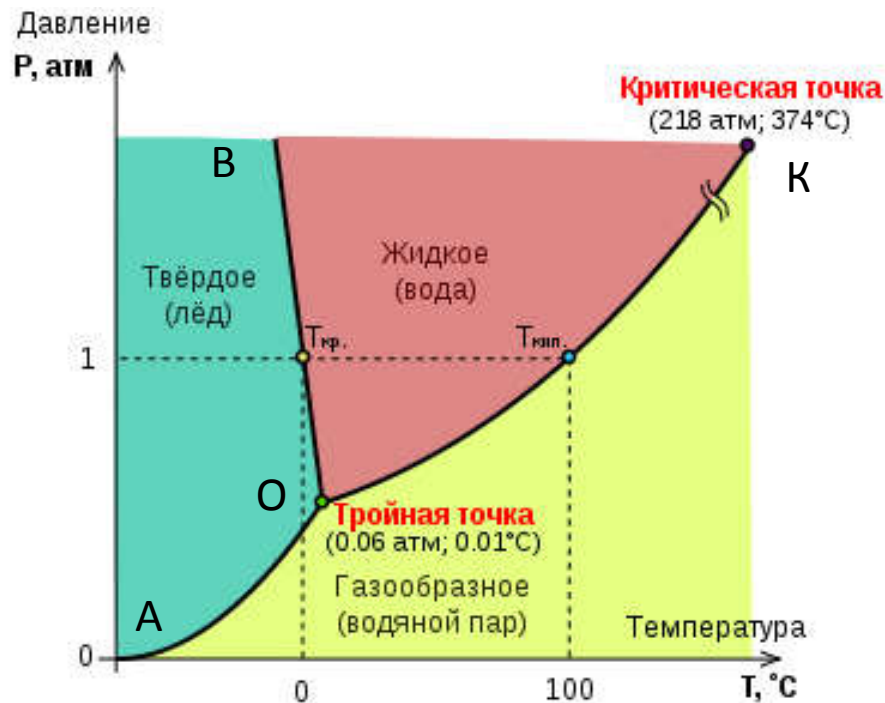


Если в равновесии находятся три фазы одного и того же вещества (твердое, жидкость, пар), то это будет так называемая тройная точка. В тройной точке выполняется соотношение:  $\Delta H_{\text{возг}} = \Delta H_{\text{пл}} + \Delta H_{\text{исп}}$ . Это соотношение легко вывести из закона Гесса.

# Термохимический цикл фазового равновесия в тройной точке



Из данного цикла видно, что  $\Delta H_{возг} = \Delta H_{пл} + \Delta H_{исп}$ . Таким образом, зная теплоты любых из двух процессов, можно легко получить  $\Delta H$  третьего процесса.

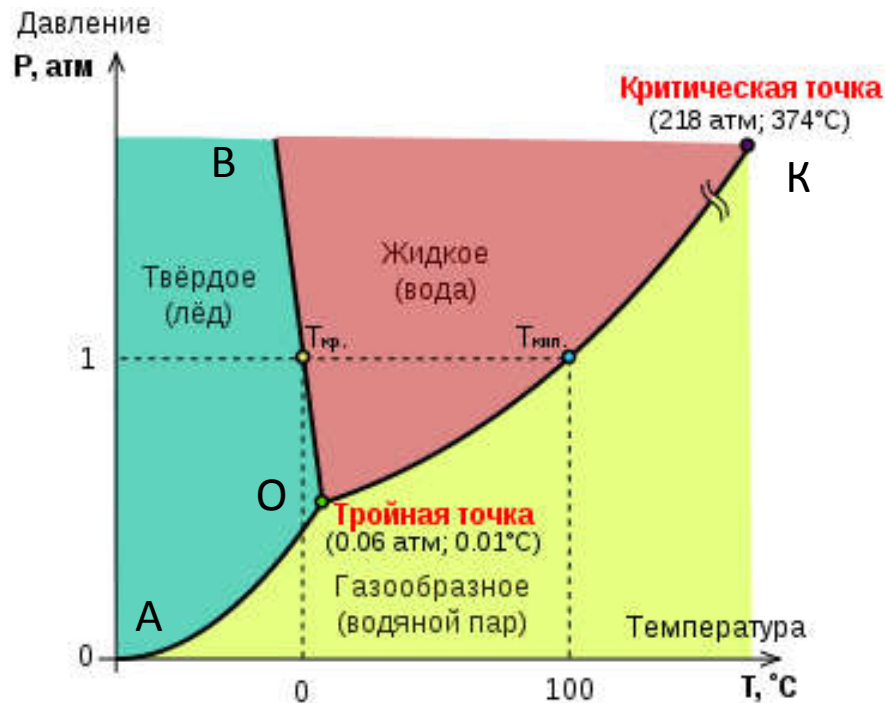


Кривая АО, разделяющая области I и III, - это кривая зависимости давления насыщенного пара над льдом от температуры. Её называют **кривой возгонки** (сублимации).

Кривая ОК, разделяющая область II и III, - это кривая зависимости давления насыщенного пара над жидкой водой от температуры, то есть, это **кривая испарения**.

Кривая ОВ, разделяющая области I и II, - это кривая зависимости температуры плавления льда (замерзания воды) **от внешнего давления**, то есть, это **кривая плавления**.





Точка О выражает условия равновесия между паром, льдом и жидкой водой. Это тройная точка воды, в ней в равновесии одновременно находятся три фазы. система является **безвариантной**.

Тройная точка воды – величина постоянная. Три фазы могут находиться в равновесии только при  $T = 273,16 \text{ K}$  ( $\approx 0,01 \text{ }^\circ\text{C}$ ) и  $p = 610,48 \text{ Па}$  ( $\approx 4,579 \text{ мм.рт.ст.}$ ).

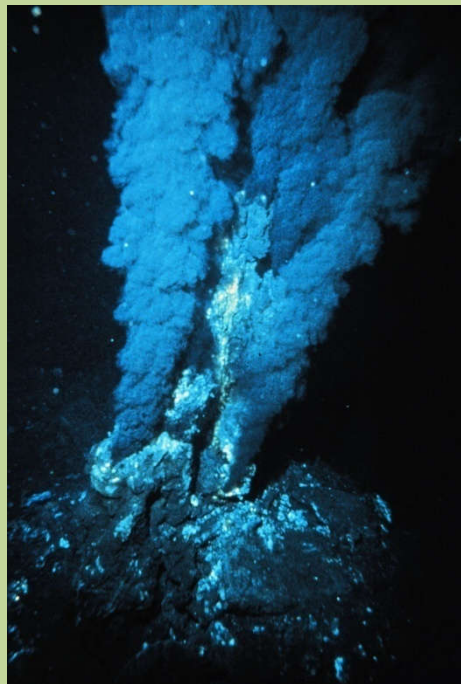
Точка К называется **критической**. Она изображает состояние системы, в которой исчезают различия между жидкостью и паром, и их свойства являются тождественными. Вещество в этом случае находится в **критическом состоянии**. Параметры критической точки для воды составляют:  $T_{кр} = 374^\circ\text{C}$  (647 K);  $p_{кр} = 22,2 \text{ МПа} = 22,1 \cdot 10^6 \text{ Па} = 218 \text{ атмосфер}$ .

# Суперкритическая жидкость

Проникает сквозь твёрдые вещества как газ

Растворяет вещества как жидкость

Не имеет поверхностного натяжения



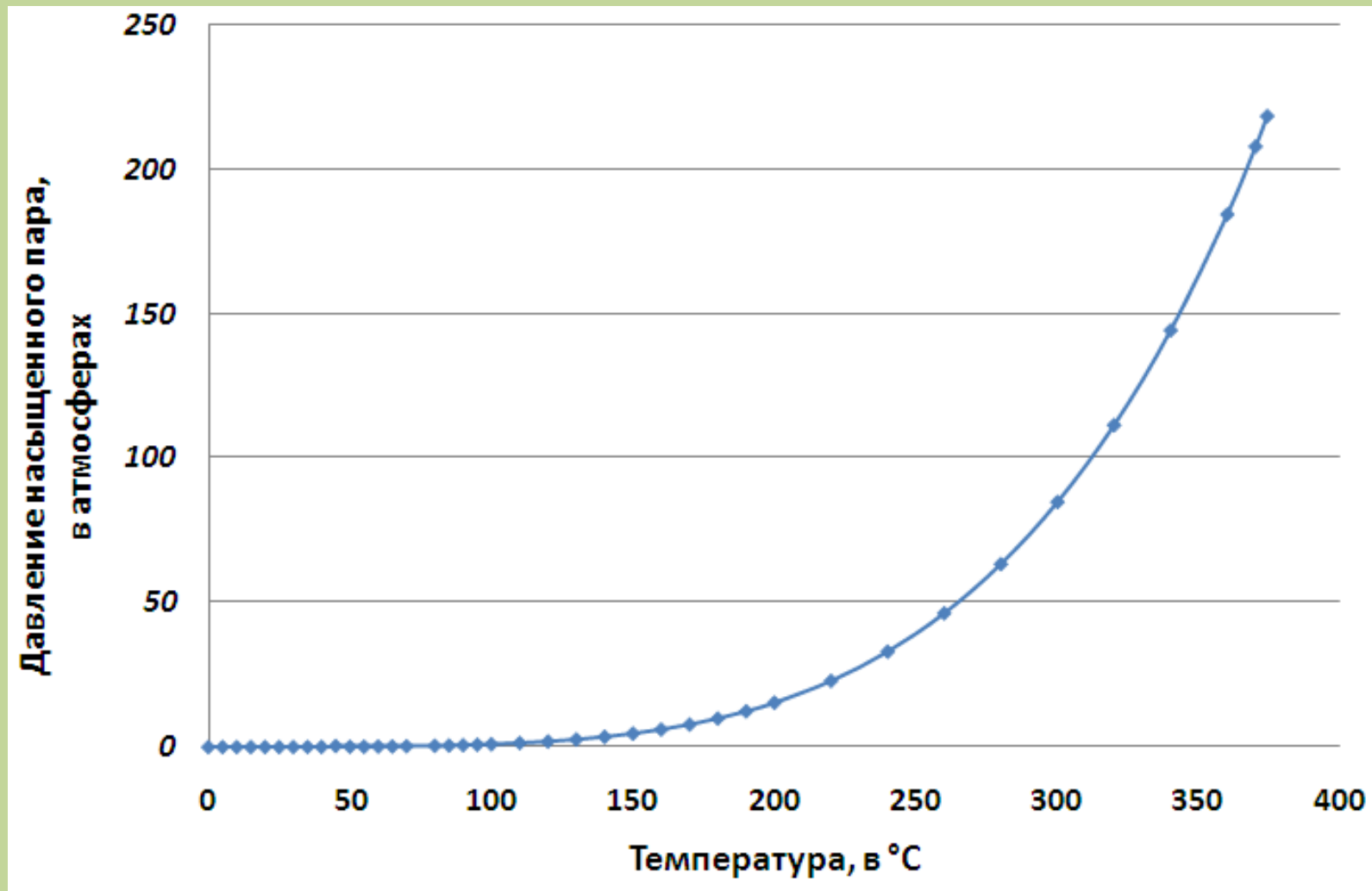
«чёрный курильщик»

# Переохлаждённая жидкость

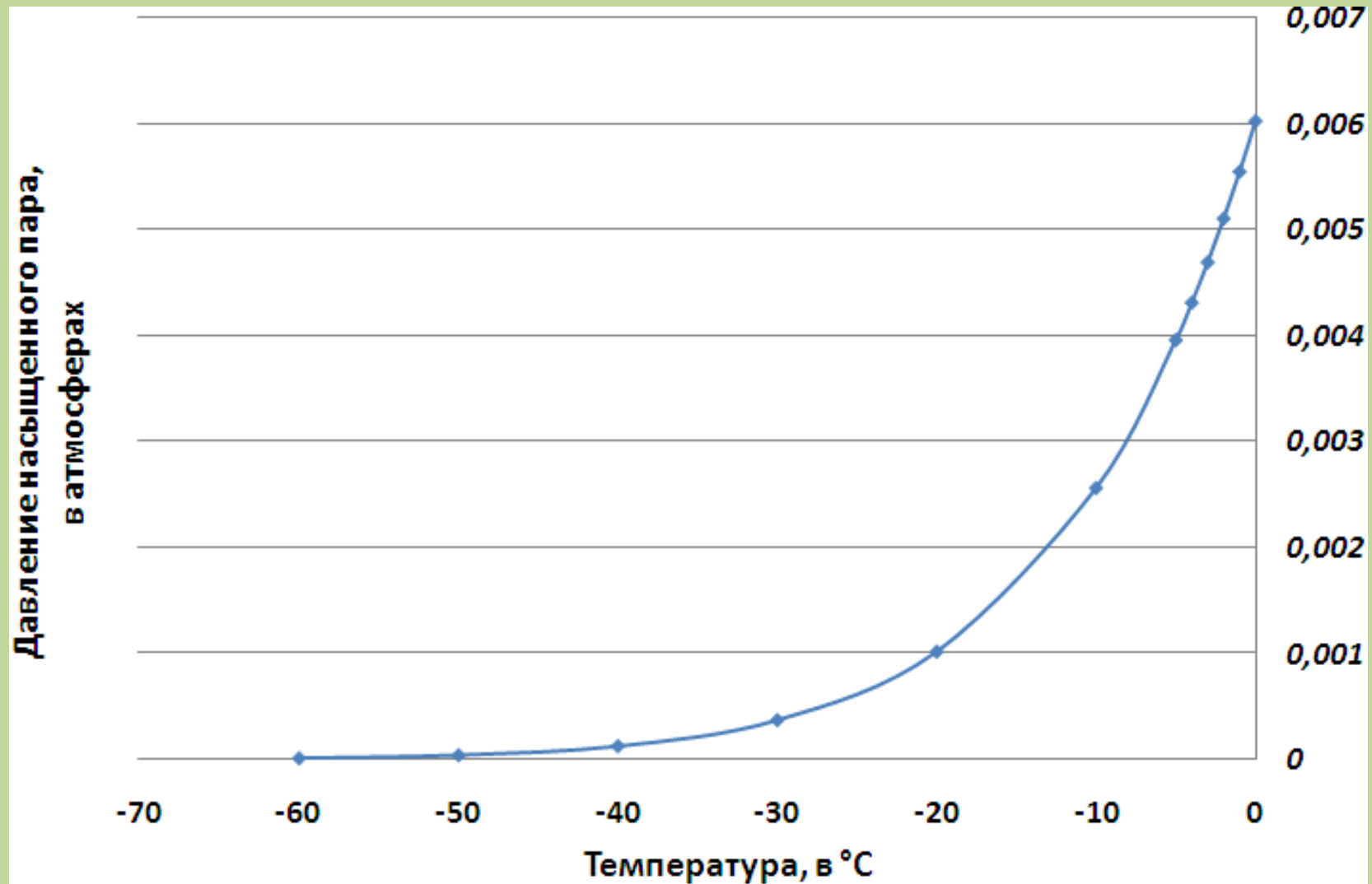
Воду при нормальном давлении можно  
переохладить до  $-48^{\circ}\text{C}$

Именно при такой температуре начнётся  
спонтанная нуклеация

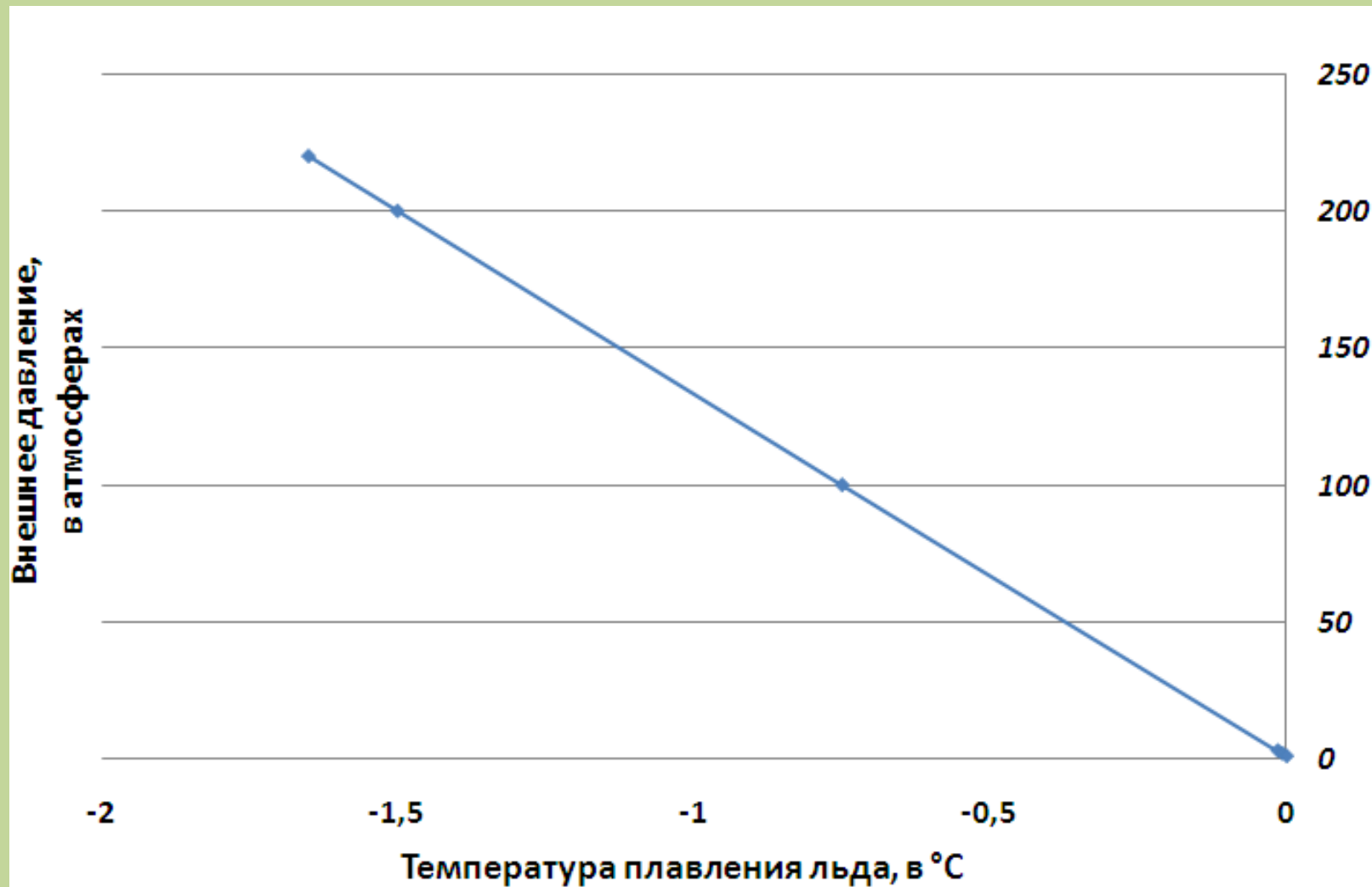
# Давление насыщенного пара над жидкой водой



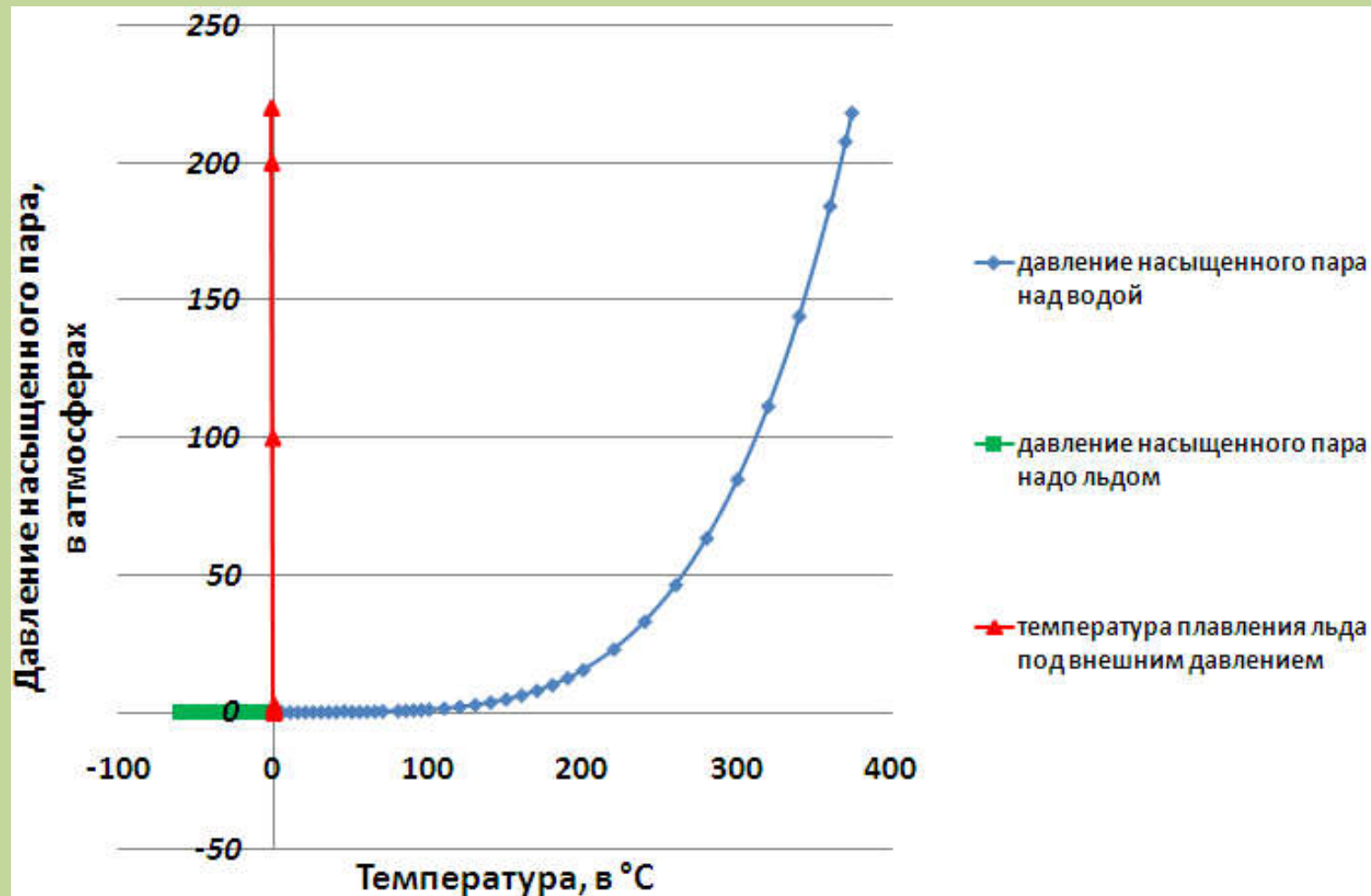
# Давление насыщенного пара надо льдом



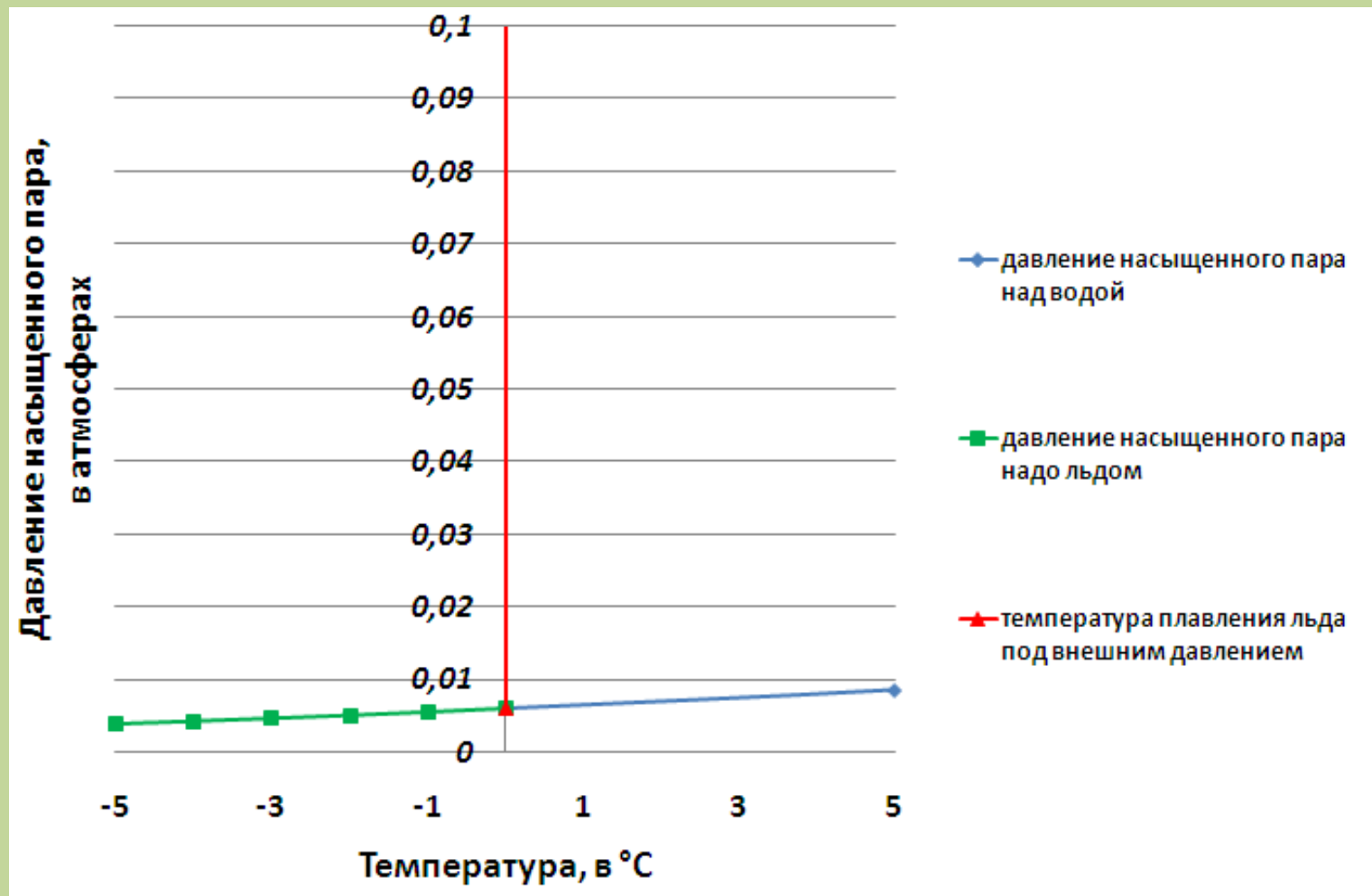
# Зависимость температуры плавления льда от внешнего давления



# Диаграмма состояния воды, построенная по экспериментальным данным

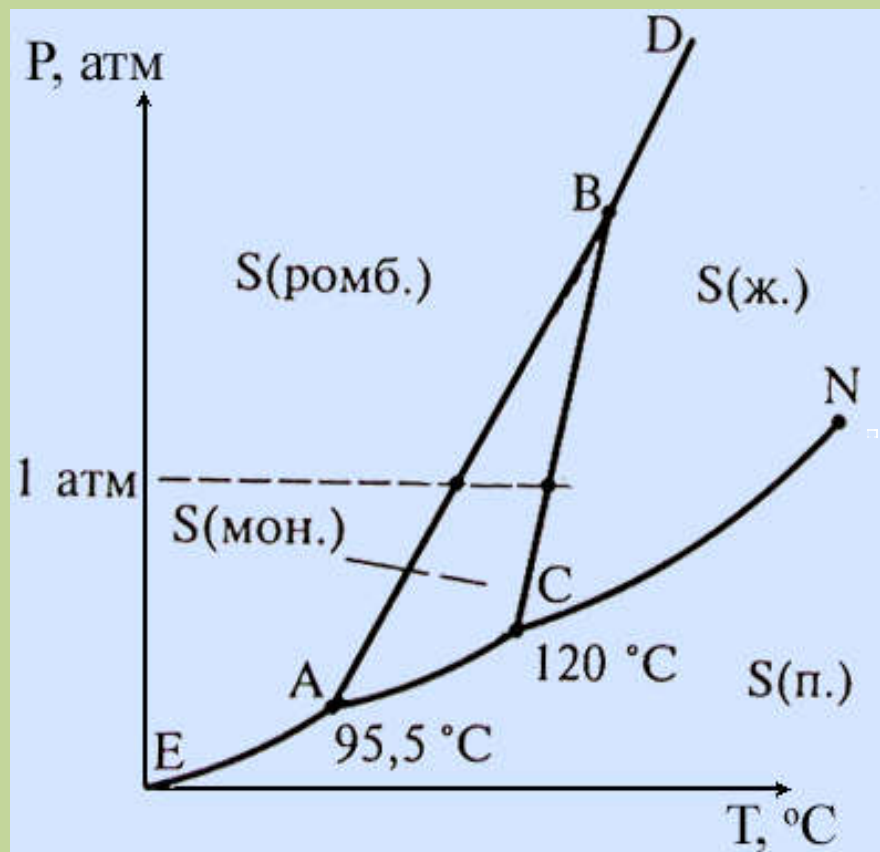


# Диаграмма состояния воды, построенная по экспериментальным данным





# Диаграмма состояния серы



Две кристаллические модификации – твердую ромбическую и твердую моноклинную.

Устойчивые двухфазные равновесия наблюдаются на следующих линиях:

EA – S(ромб.)  $\leftrightarrow$  S(пар)

AC – S(монокл.)  $\leftrightarrow$  S(пар)

CN – S(ж.)  $\leftrightarrow$  S(пар)

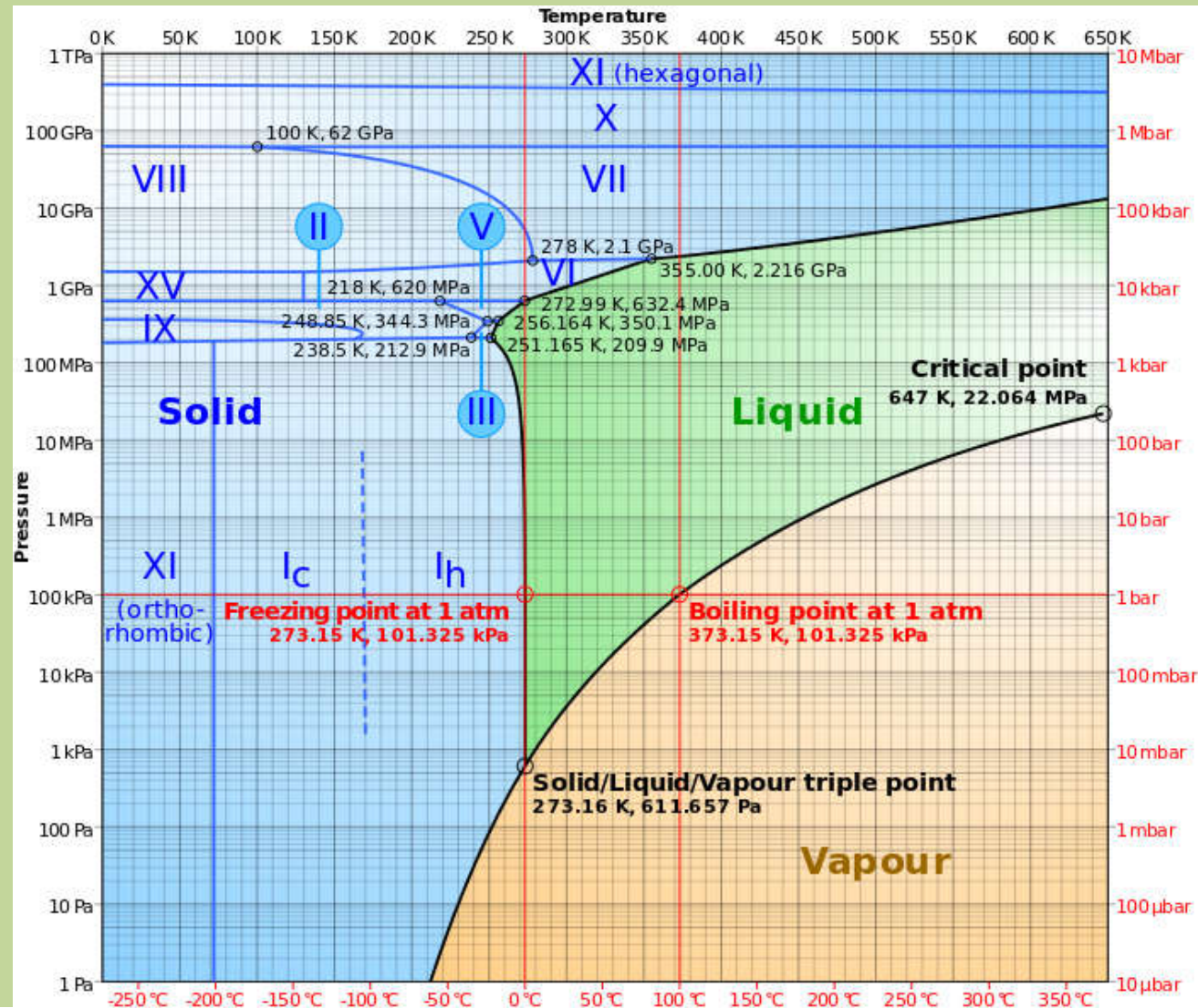
AB – S(ромб.)  $\leftrightarrow$  S(монокл.)

BD – S(ромб.)  $\leftrightarrow$  S(ж.)

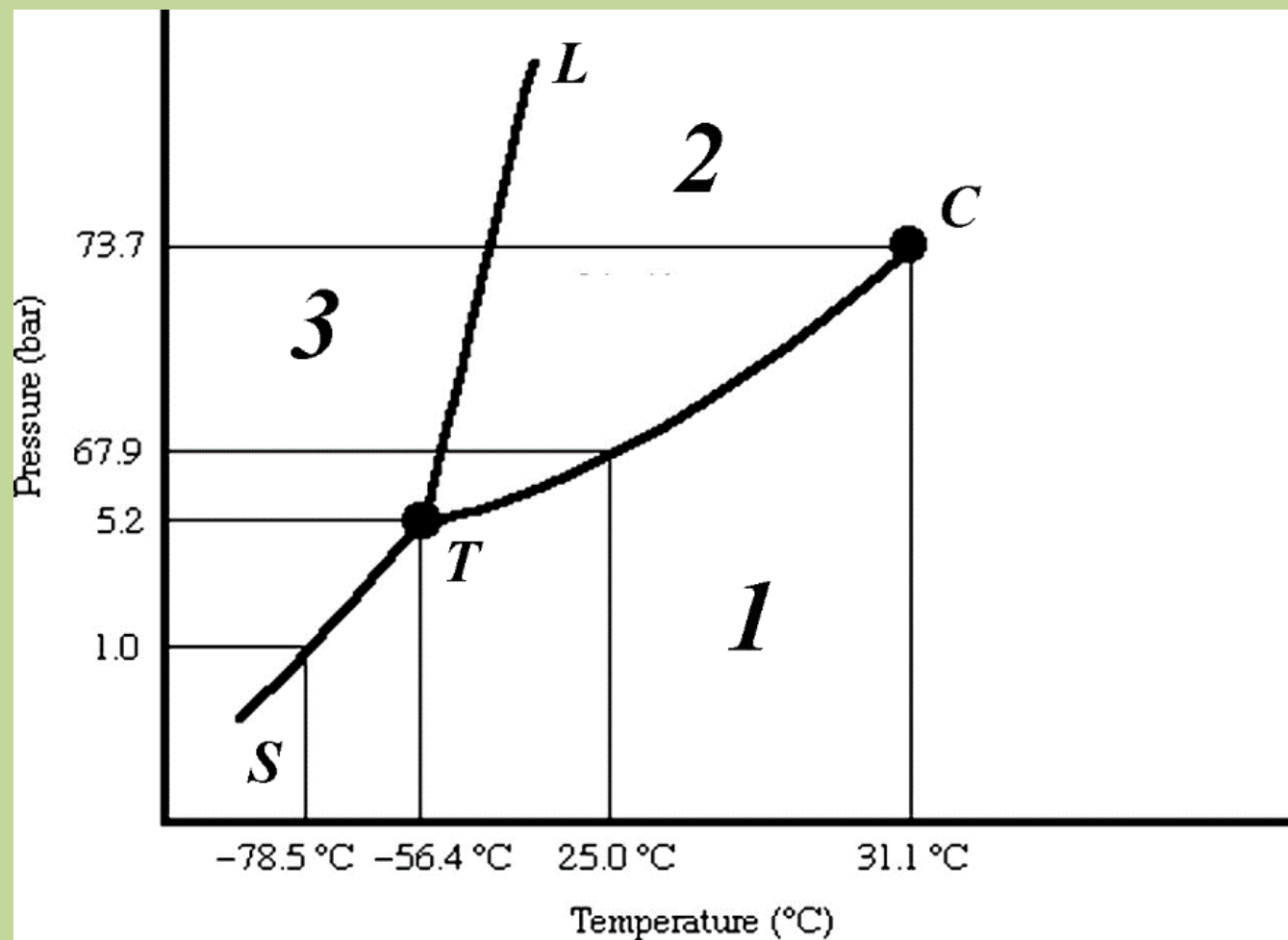
BC – S(монокл.)  $\leftrightarrow$  S(ж.)

**Три тройные точки!!!**

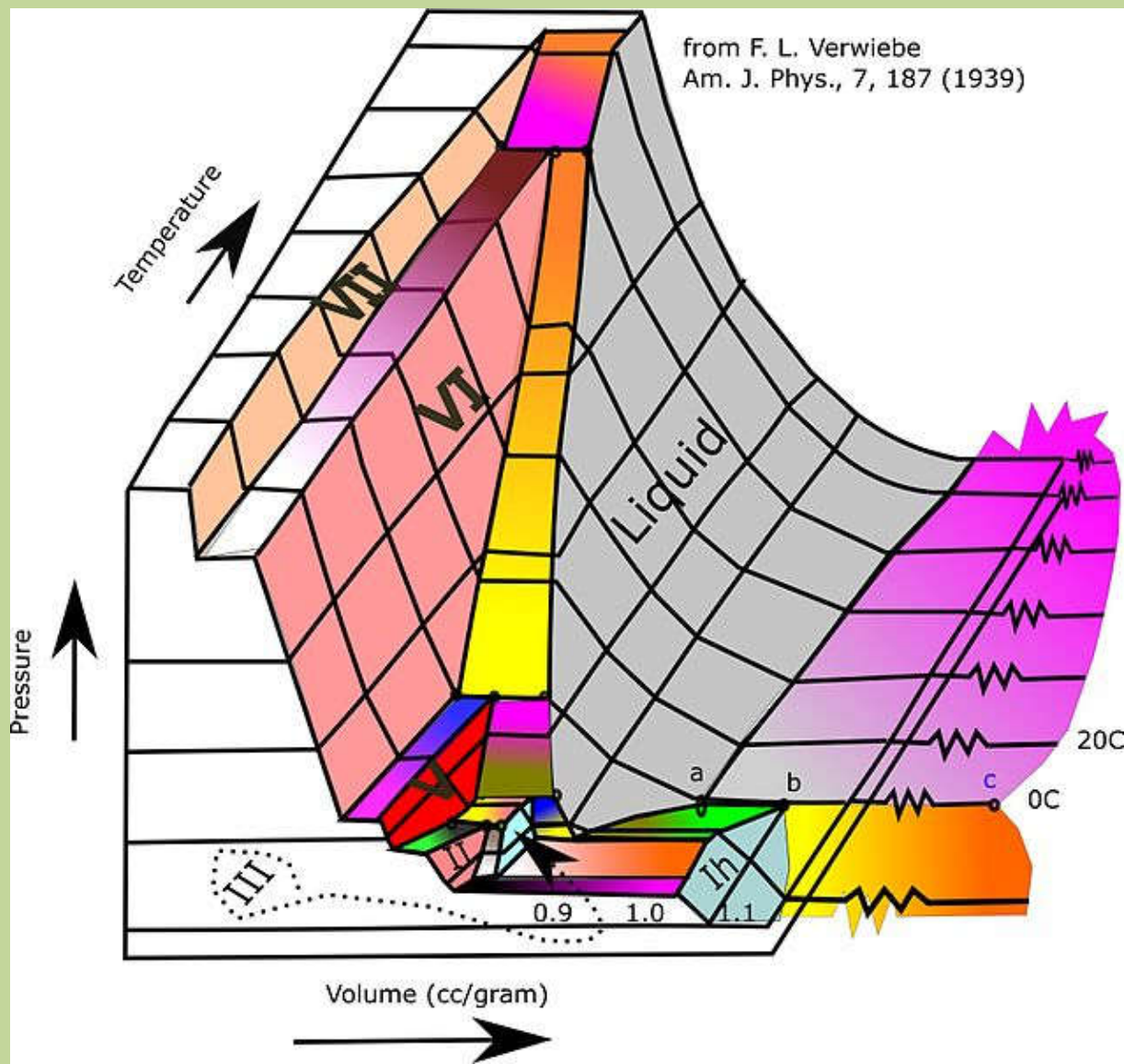
# Диаграмма воды с учётом аллотропных модификаций льда



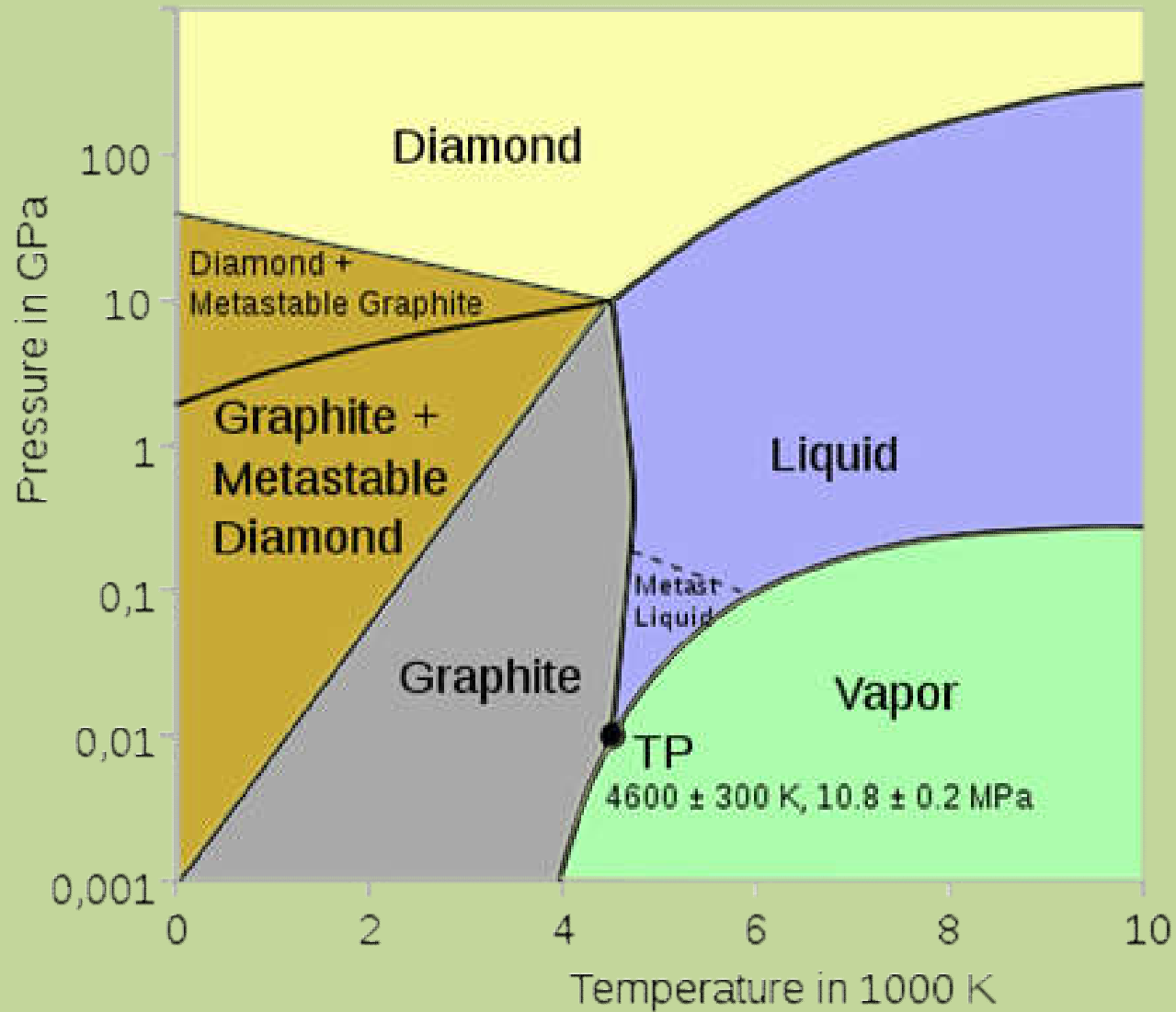
# Диаграмма состояния углекислого газа



# P, V, T диаграмма состояния воды



# Диаграмма состояния углерода



**Спасибо за внимание!!!**

