

Лекция 7

Фазовые равновесия

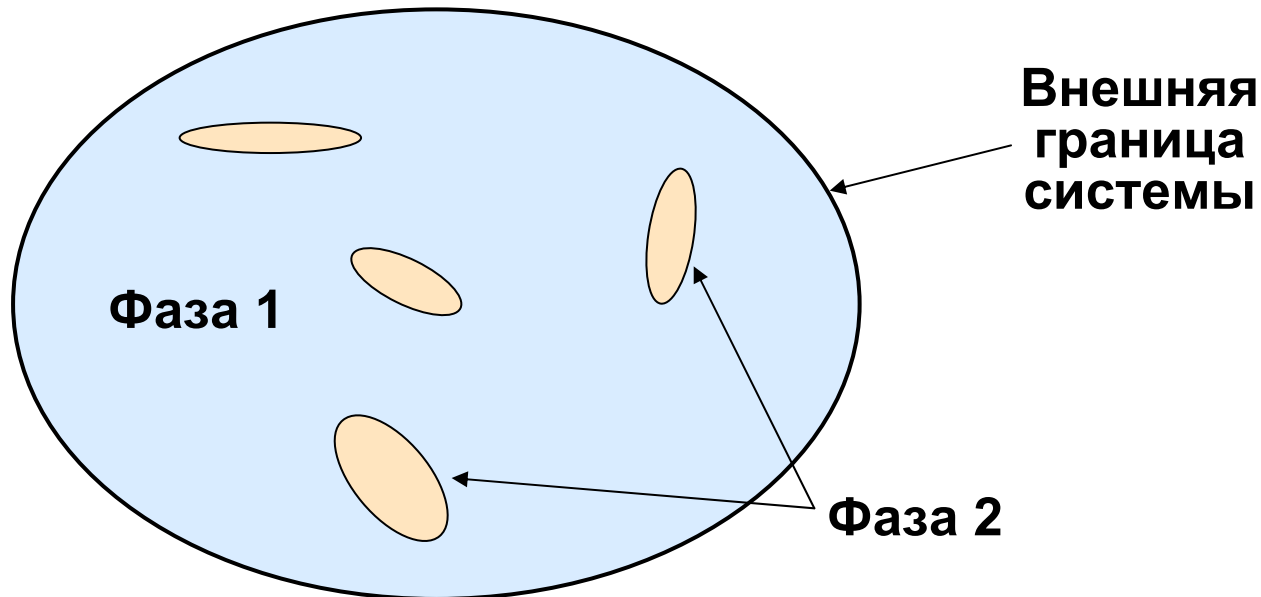
План лекции

1. Фазовые диаграммы однокомпонентной системы.
2. Линии равновесия двух фаз. Тройная и критическая точки.
3. Фазовые переходы 1-го рода.
4. Формула Клапейрона - Клаузиуса.
5. Равновесие «жидкость - пар».
6. Правило фаз Гиббса.
7. Фазовые диаграммы «жидкость - жидкость».
8. Фазовые диаграммы «твердое вещество - жидкость».

Фазы вещества

Фазами называют состояния вещества, находящиеся в равновесии друг с другом, и отличающиеся скачкообразным изменением хотя бы одного **интенсивного** свойства.

Сосуществующие пространственные области системы, отделенные друг от друга **межфазной границей**, на которой хотя бы одно интенсивное свойство испытывает скачок, называют **гомогенной частью гетерогенной системы**.



Фазовые равновесия в однокомпонентной системе. Диаграмма $T - P$.

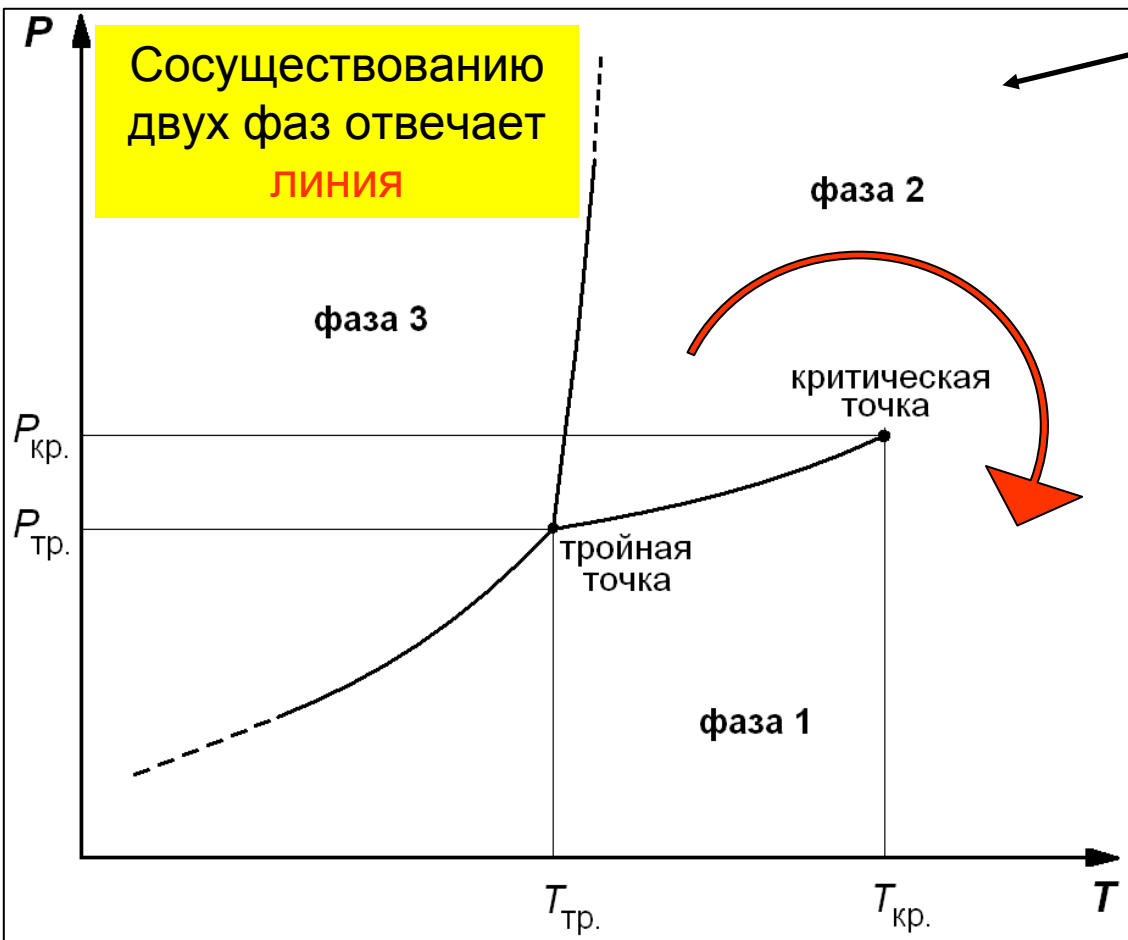
Две фазы в равновесии

$$\mu^\alpha(T, P) = \mu^\beta(T, P)$$

Три фазы в равновесии

$$\mu^\alpha(T, P) = \mu^\beta(T, P) = \mu^\gamma(T, P)$$

Сечение объемной диаграммы плоскостью $V = const$



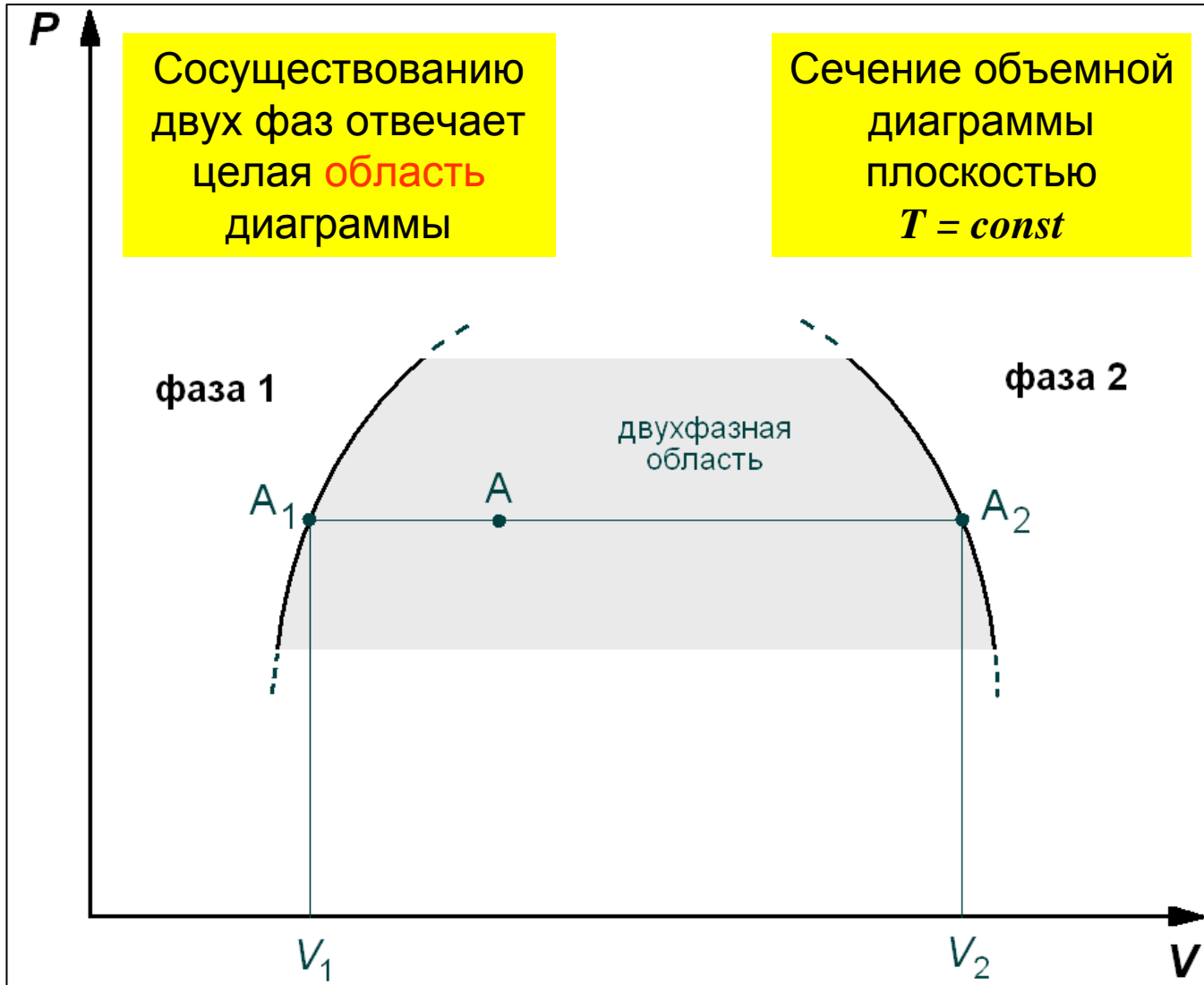
Тройная точка - **нонвариантная**

Линия фазового равновесия может заканчиваться **критической точкой**, только если различия между фазами носит **количественный** характер (жидкость - пар)

Примеры качественного различия:

1. Две кристаллические модификации вещества
2. Кристалл - пар

Диаграмма $P - V$



Правило рычага:

$$\frac{\text{фаза 1}}{\text{фаза 2}} = \frac{l(AA_2)}{l(AA_1)}$$

Количество вещества в фазе обратно пропорционально длине отрезка от фигуративной точки до линии равновесия фаз.

Диаграмма $P - V$ с тройной точкой

Равновесию трех фаз (тройная точка на диаграмме T, P)
соответствует **линия** $A_1A_2A_3$

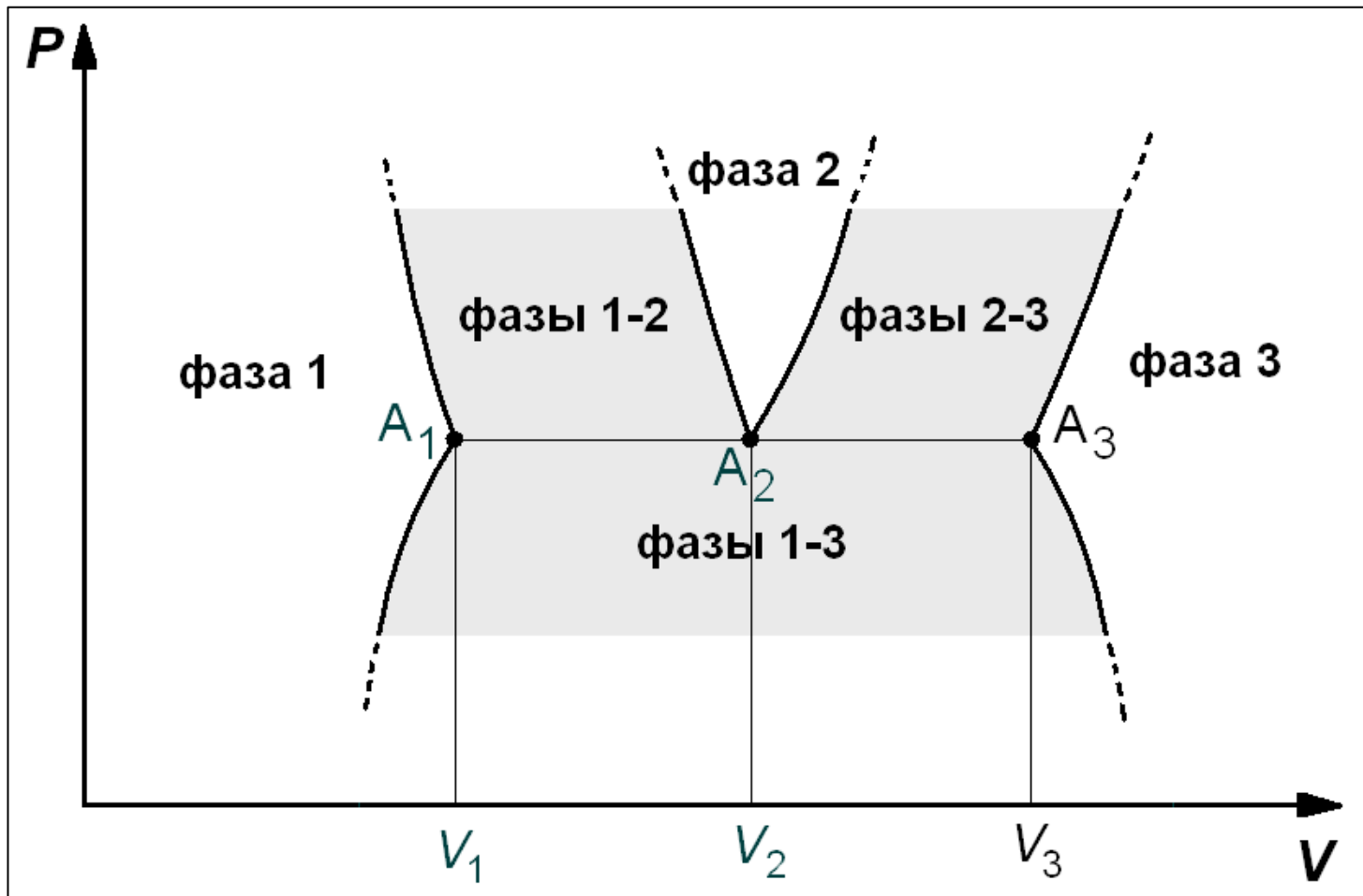
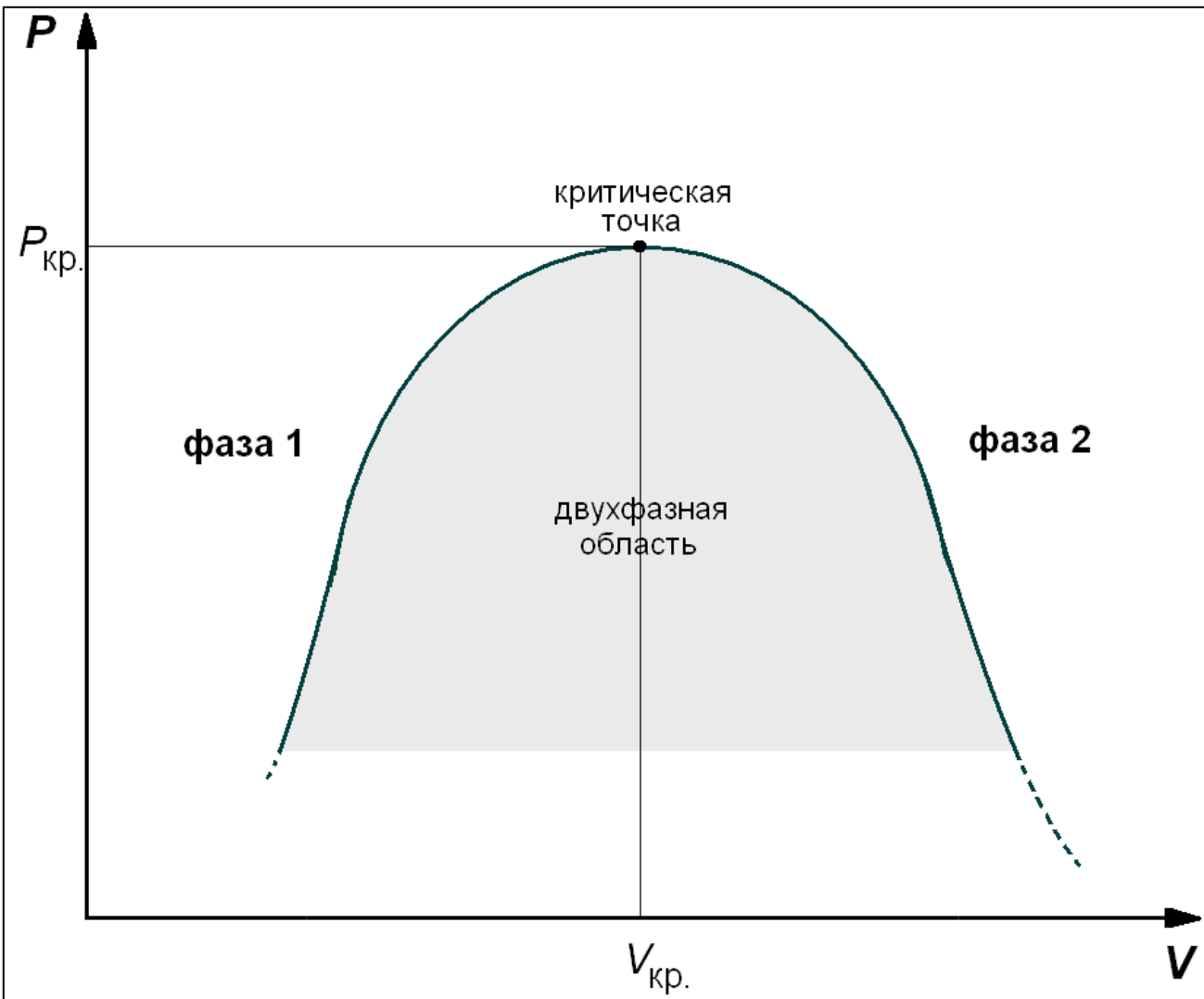


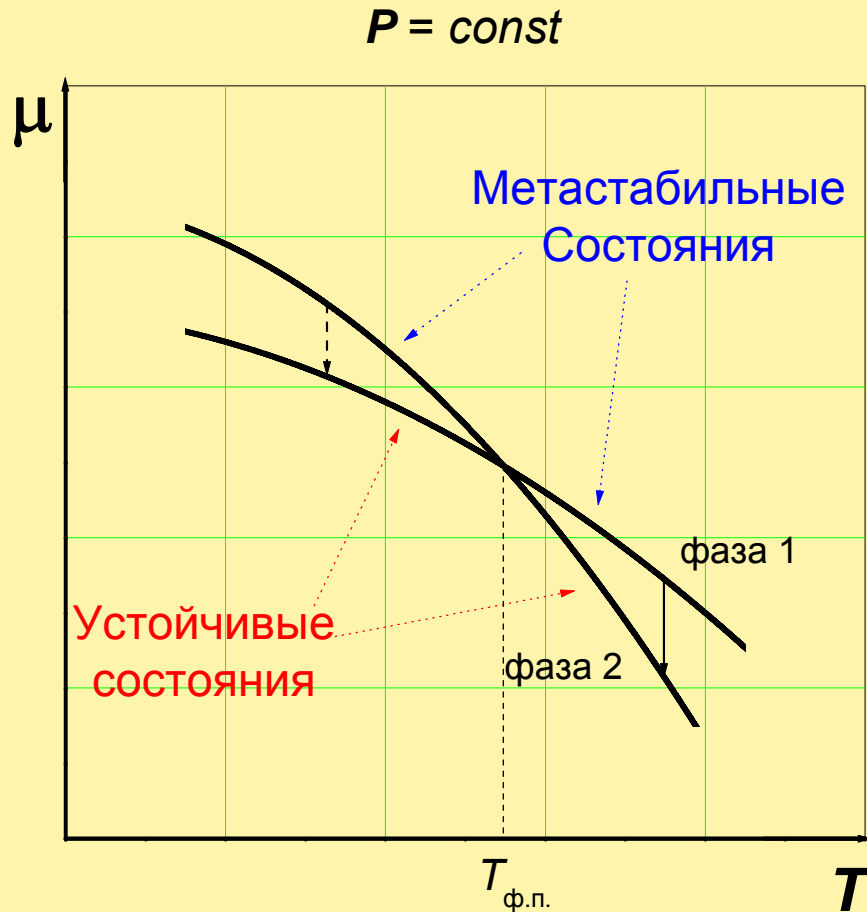
Диаграмма $P - V$ с критической точкой



В критической точке нарушается одно из термодинамических условий **устойчивого равновесия** - обращается в нуль производная

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = 0$$

Фазовые переходы 1-го рода



Обратимый фазовый переход происходит при постоянном давлении

$$Q_{ф.п.} = H_2 - H_1 = \Delta H_{ф.п.}$$

При переходе энергия Гиббса не меняется

$$\Delta G_{ф.п.} = \Delta H_{ф.п.} - T\Delta S_{ф.п.} = 0$$

$$\Delta S_{ф.п.} = \frac{\Delta H_{ф.п.}}{T_{ф.п.}} = \frac{Q_{ф.п.}}{T_{ф.п.}}$$

Формула Клапейрона-Клаузиуса

Условие равновесия

$$\mu_1(T, P) = \mu_2(T, P)$$

При смещении равновесия

$$d\mu_1[T, P(T)] = d\mu_2[T, P(T)]$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_{m2} - S_{m1}}{V_{m2} - V_{m1}} = \frac{\Delta S_{\text{ф.п.}}}{\Delta V_{\text{ф.п.}}} \left\langle \underbrace{\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right)_P}_{-S_{1m}} + \underbrace{\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial P}\right)_T}_{V_{1m}} \frac{dP}{dT} = \underbrace{\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T}\right)_P}_{-S_{2m}} + \underbrace{\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial P}\right)_T}_{V_{2m}} \frac{dP}{dT} \right.$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{Q_{\text{ф.п.}}}{T \Delta V_{\text{ф.п.}}}$$

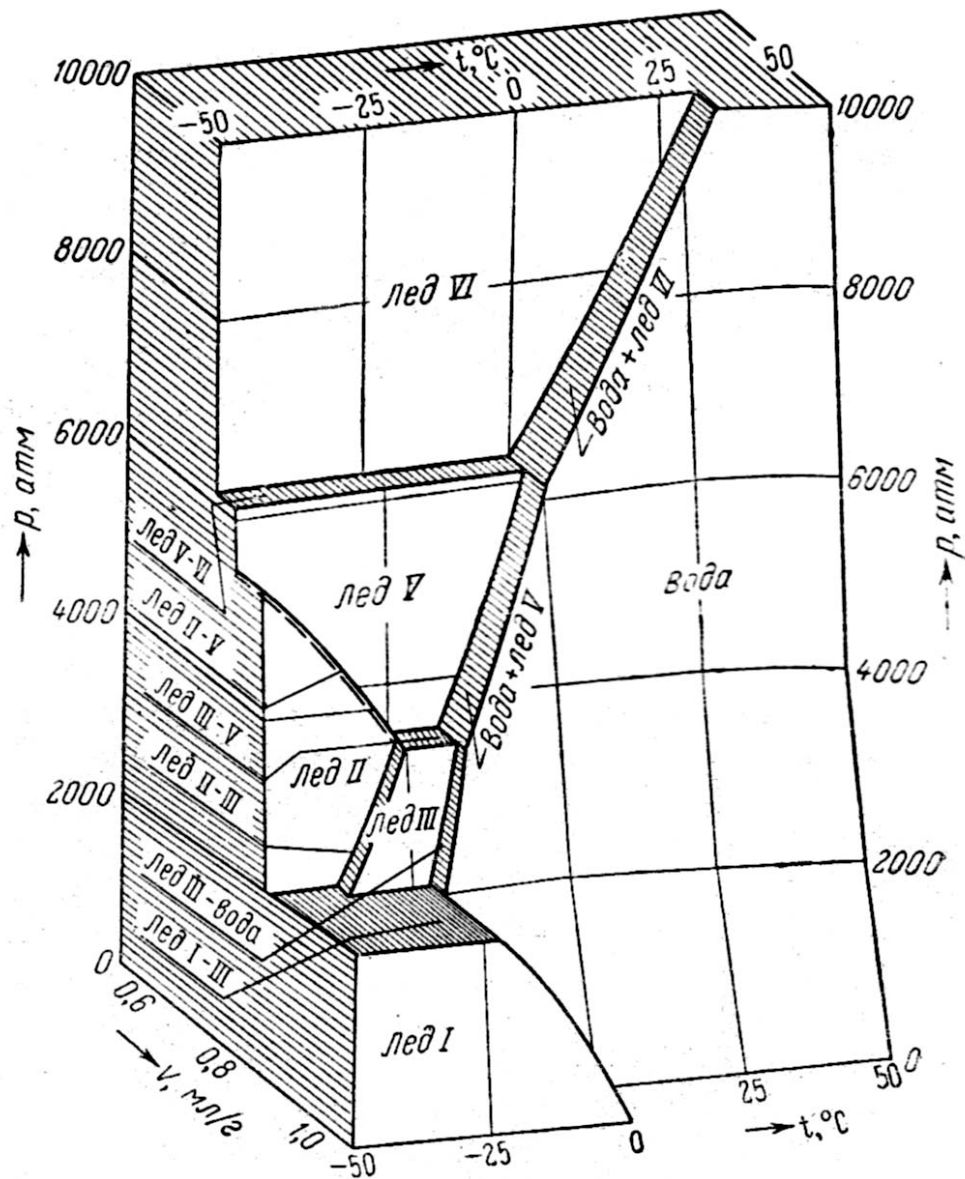
Уравнение
Клапейрона-
Клаузиуса

При наличии двух фаз в равновесии T и P перестают быть независимыми переменными

ТД признаки перехода 1-ого рода:

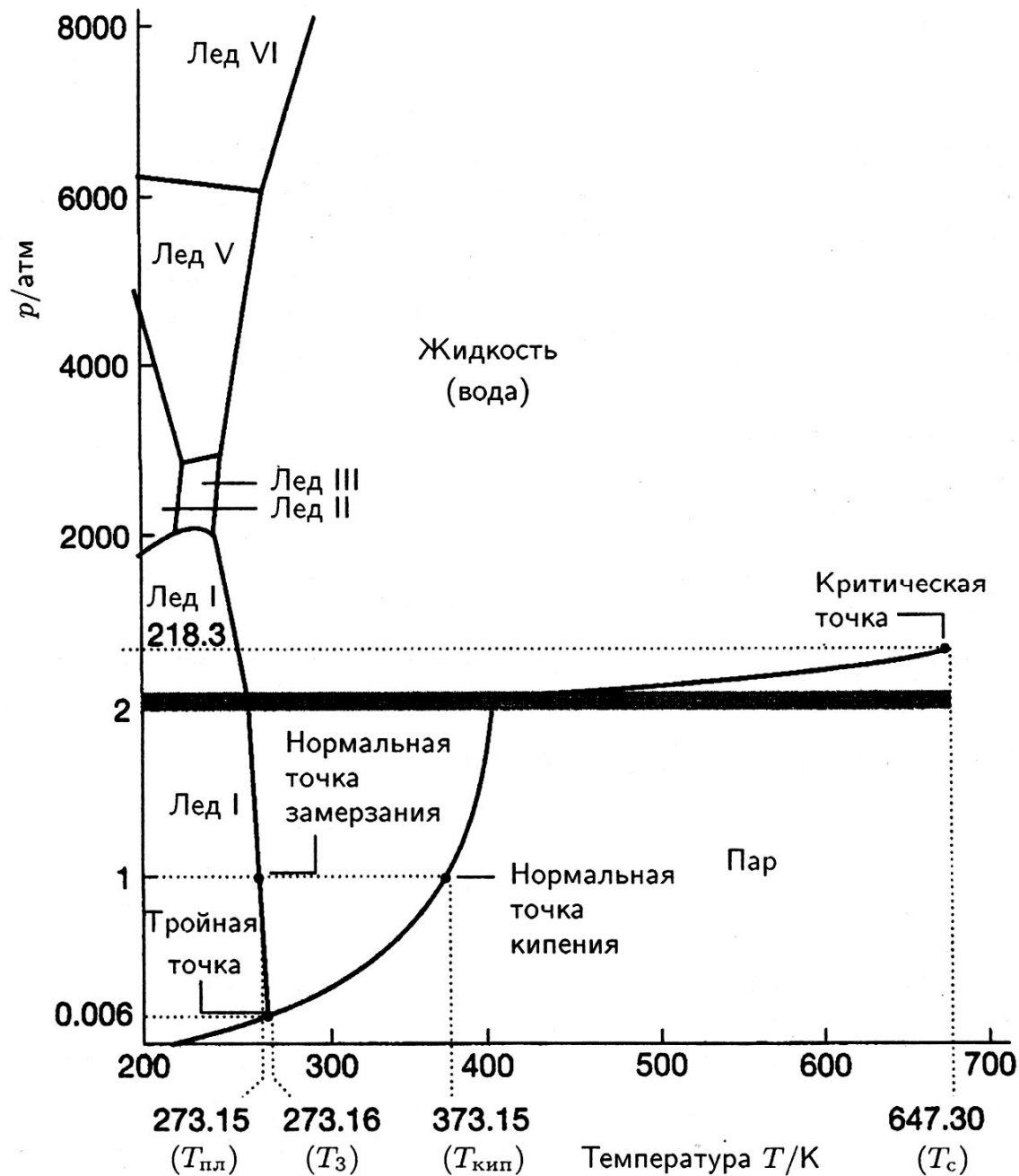
1. Наличие теплового эффекта
2. Скачкообразное изменение многих экстенсивных свойств (объем, энтропия, энтальпия, и т.п.)

Объемная фазовая диаграмма воды



Физический смысл имеют только те точки, которые соответствуют уравнению состояния $f(T,P,V) = 0$, т.е. поверхности.

Сечение T - P фазовой диаграммы ВОДЫ



Равновесие конденсированное вещество - пар

$$\frac{dP}{dT} = \frac{Q_{\text{ф.п.}}}{T(V_m^{\text{пар}} - V_m^{\text{жидк.}})}$$

$$V_m^{\text{пар}} \gg V_m^{\text{жидк.}}$$

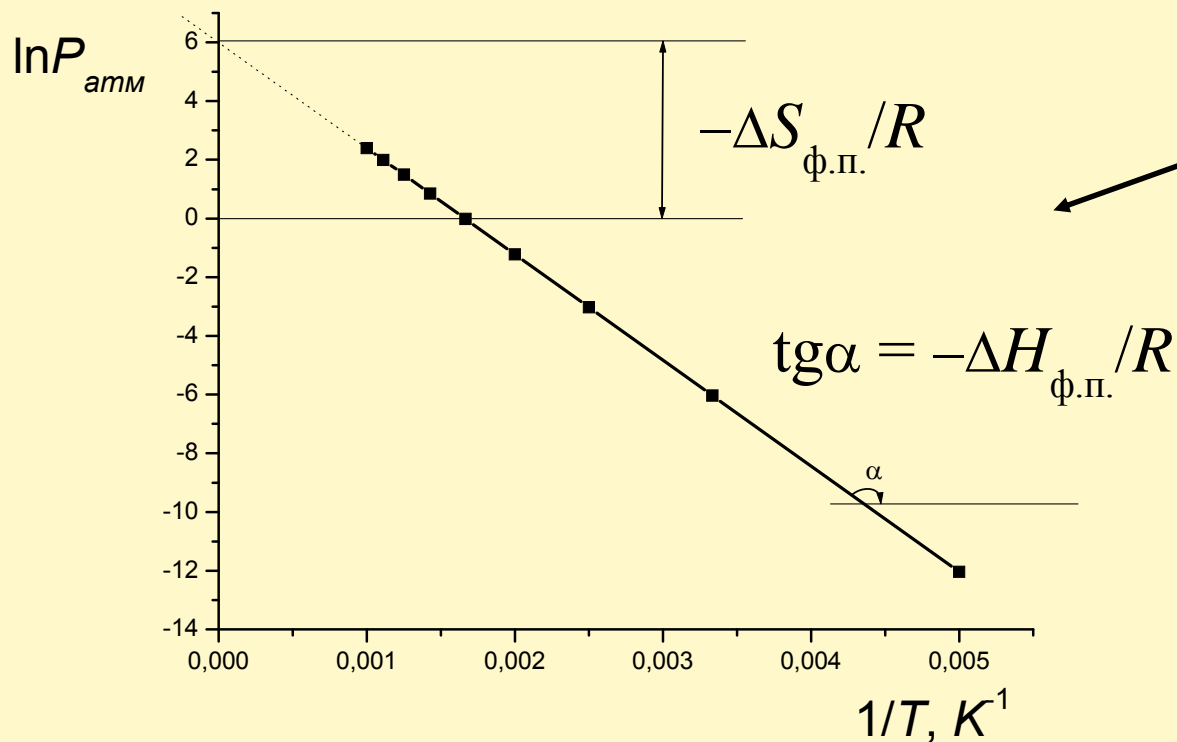
$$V_m^{\text{пар}} = \frac{RT}{P}$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{Q_m P}{RT^2}$$

$$\frac{dP}{P} = \frac{Q_m}{R} \frac{dT}{T^2} = \frac{\Delta H_m}{R} \frac{dT}{T^2}$$

Интегрирование

$$\ln P = -\frac{\Delta H_m}{RT} + \text{const}$$



Фазовые переходы:

1. Испарение
2. Сублимация

Число степеней свободы (f) и правило фаз Гиббса

Предполагаем, что все компоненты подвижные!

f - число **интенсивных** параметров, которые можно **произвольно менять** в гетерогенной системе при условии, что **количество фаз не меняется**

Каждый химический потенциал является функцией T, P и $K-1$ концентрационной переменной

$$\mu_1^1 = \mu_1^2 = \dots = \mu_1^\Phi$$

$$\mu_2^1 = \mu_2^2 = \dots = \mu_2^\Phi$$

.....

$$\mu_K^1 = \mu_K^2 = \dots = \mu_K^\Phi$$

Химический потенциал каждого компонента в каждой фазе одинаков

Полное число переменных в системе
 $2 + \Phi(K-1) = 2 + \Phi K - \Phi$

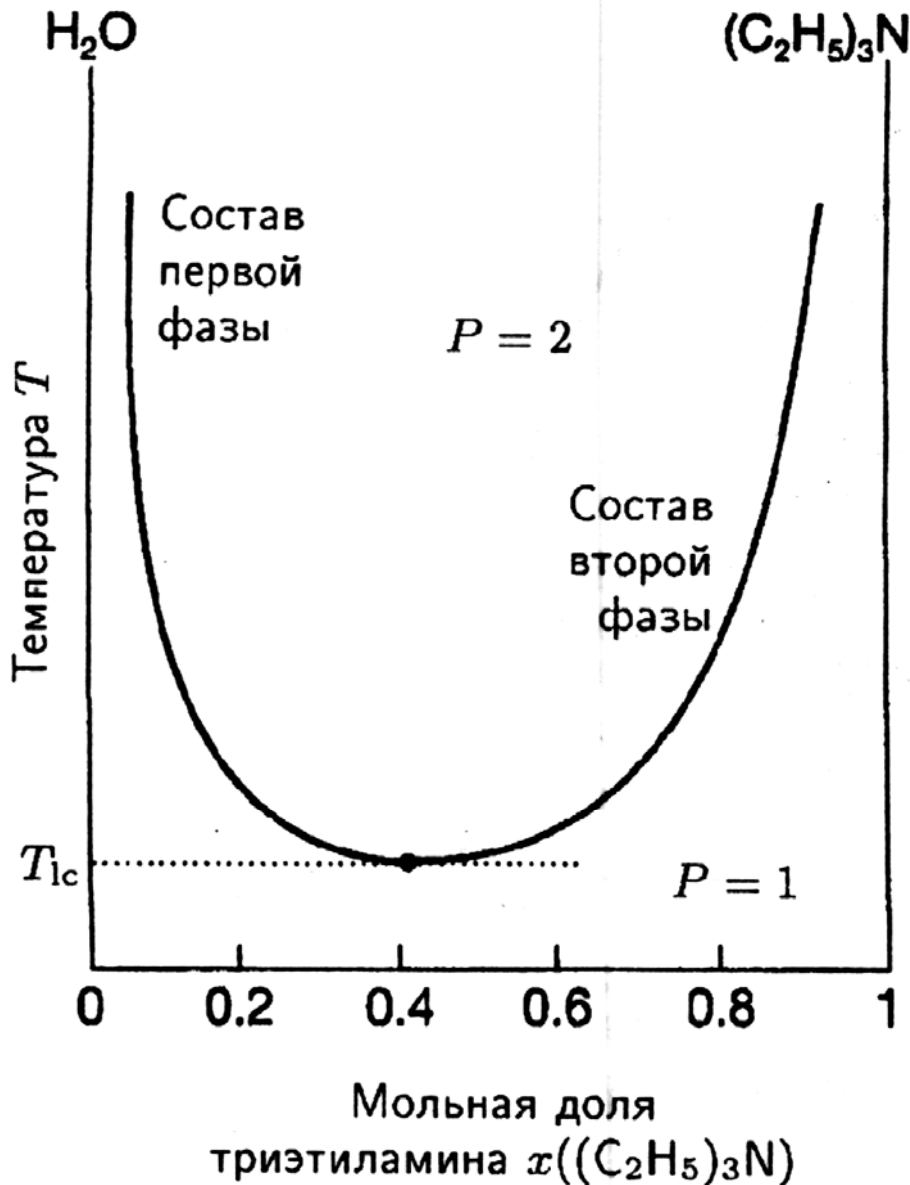
Полное число уравнений связи
 $K(\Phi-1) = \Phi K - K$

Температура и давление одинаковые во всех фазах!

Правило фаз:
 $f = 2 + K - \Phi$

$f = 0$: **инвариантное** равновесие

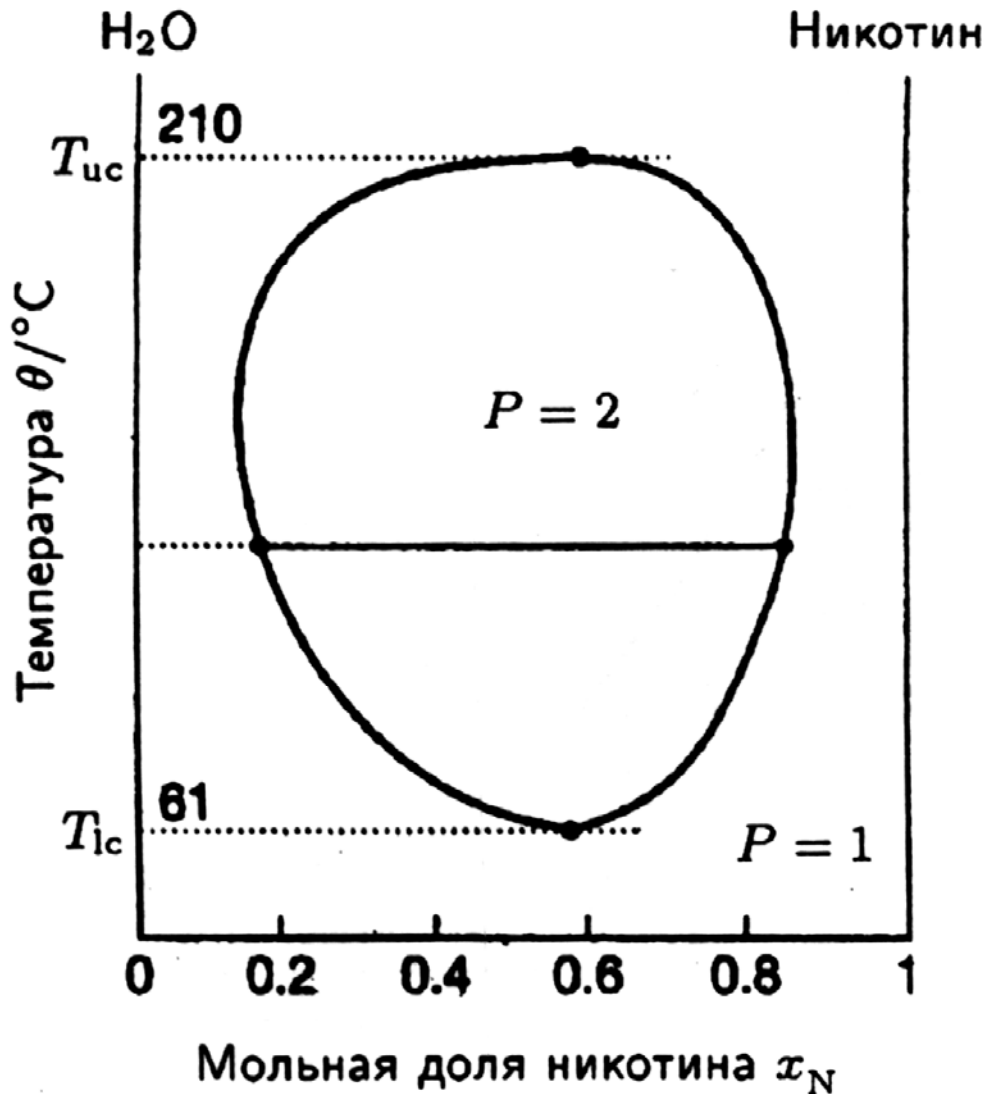
Ограниченно растворимые жидкости - 1



Система с нижней температурой расслаивания

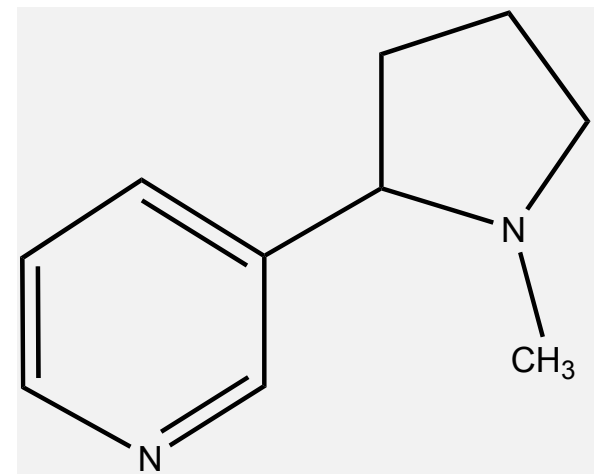
При температурах ниже T_{lc} жидкости смешиваются неограниченно

Ограниченно растворимые жидкости - 2



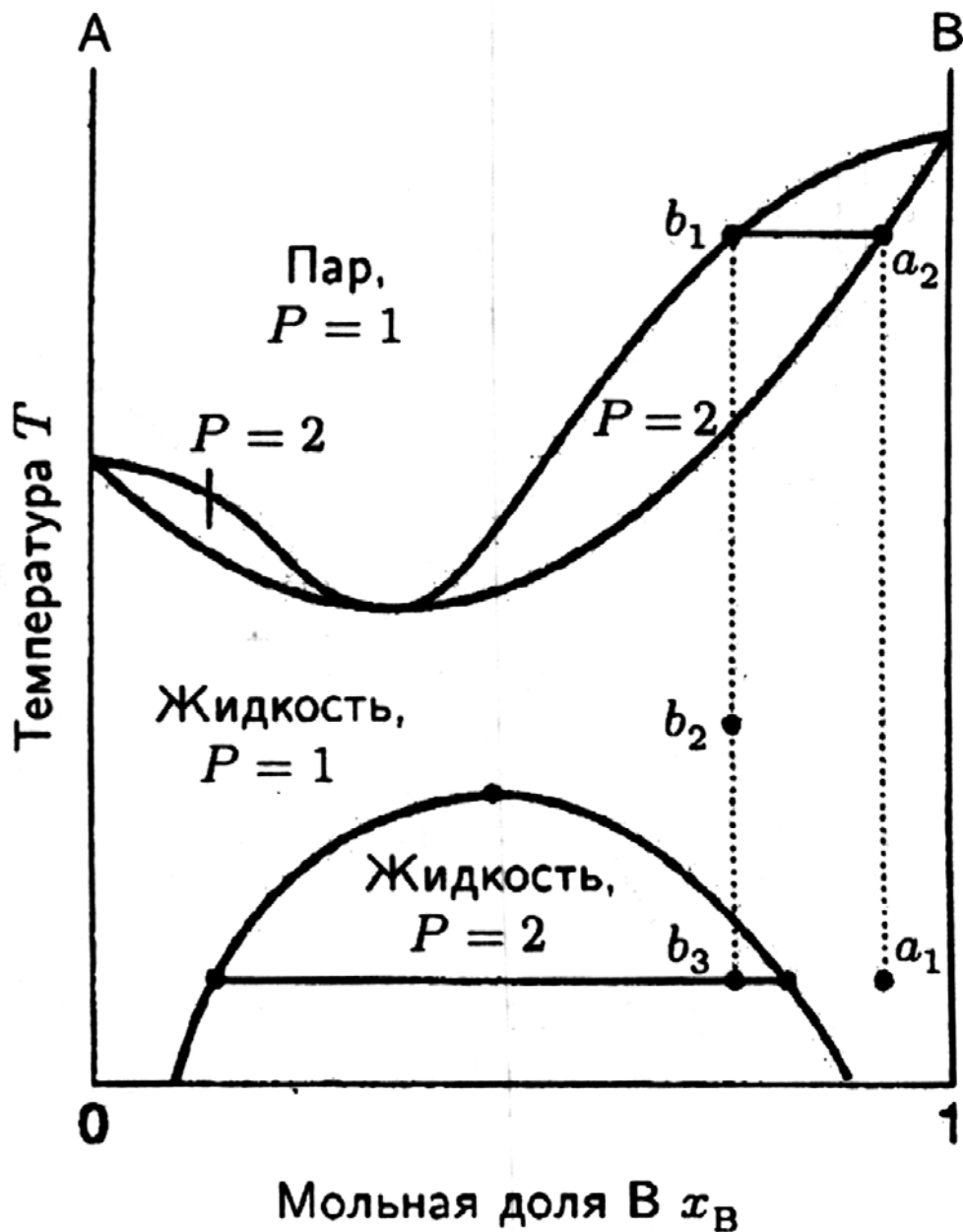
Система с двумя температурами расслаивания

Жидкости смешиваются неограниченно при температурах ниже T_{lc} и выше T_{uc}



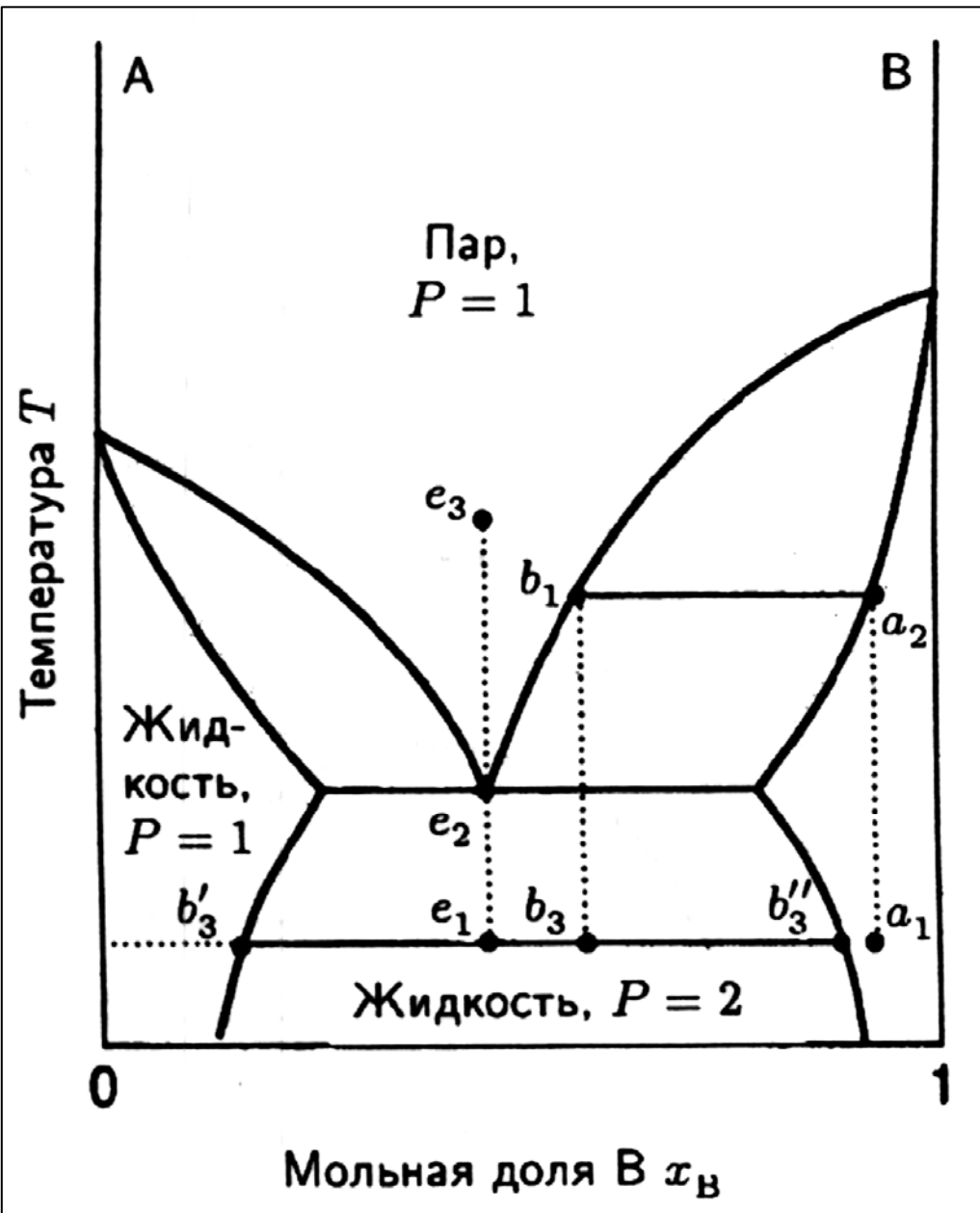
НИКОТИН

Ограниченно растворимые жидкости - 3



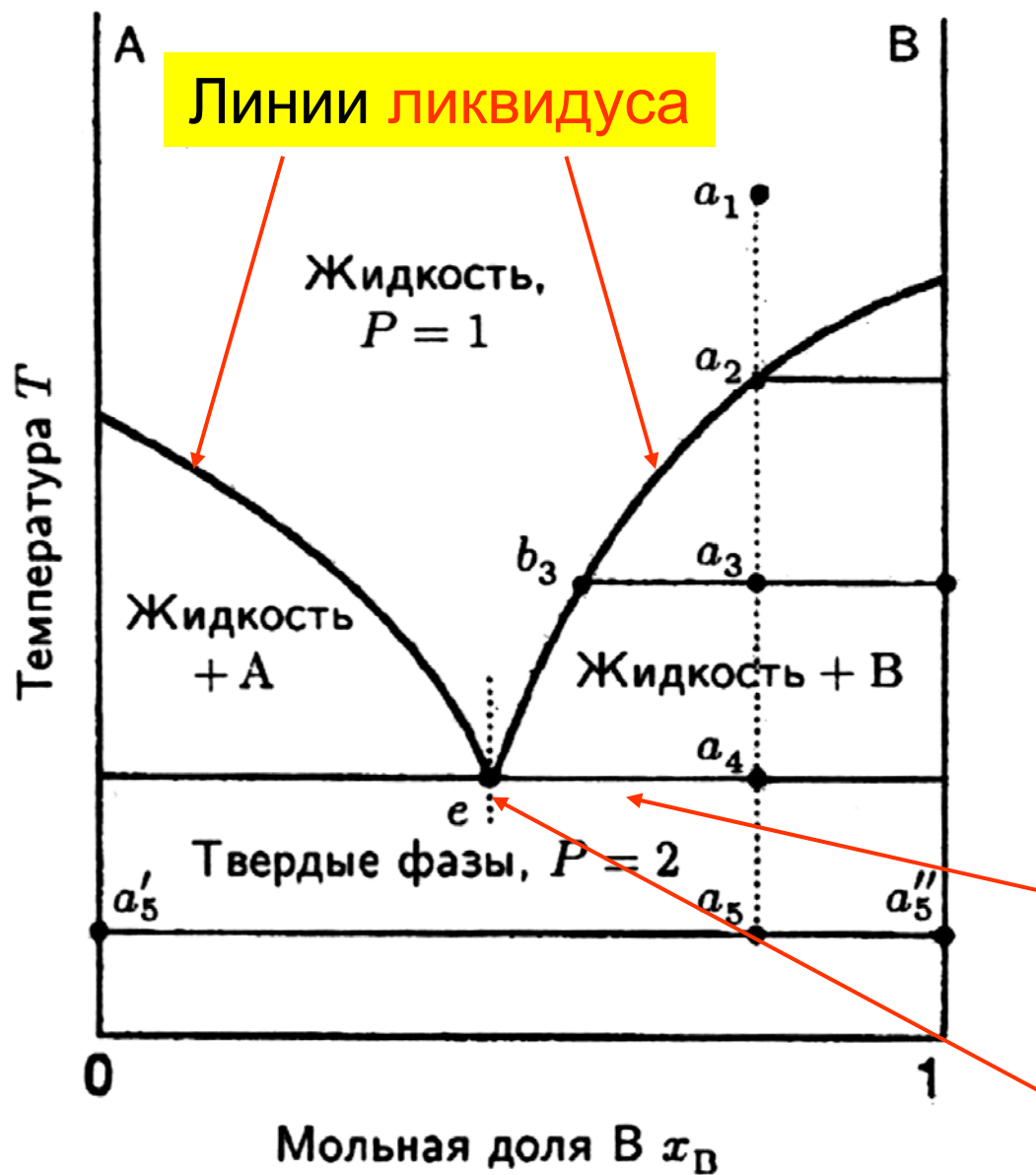
Верхняя температура расслаивания меньше температуры кипения

Ограниченно растворимые жидкости - 4



Жидкость
закипает
раньше, чем
достигается
температура
полного
смешения

Фазовая диаграмма «ТВ. В-ВО - ЖИДКОСТЬ»

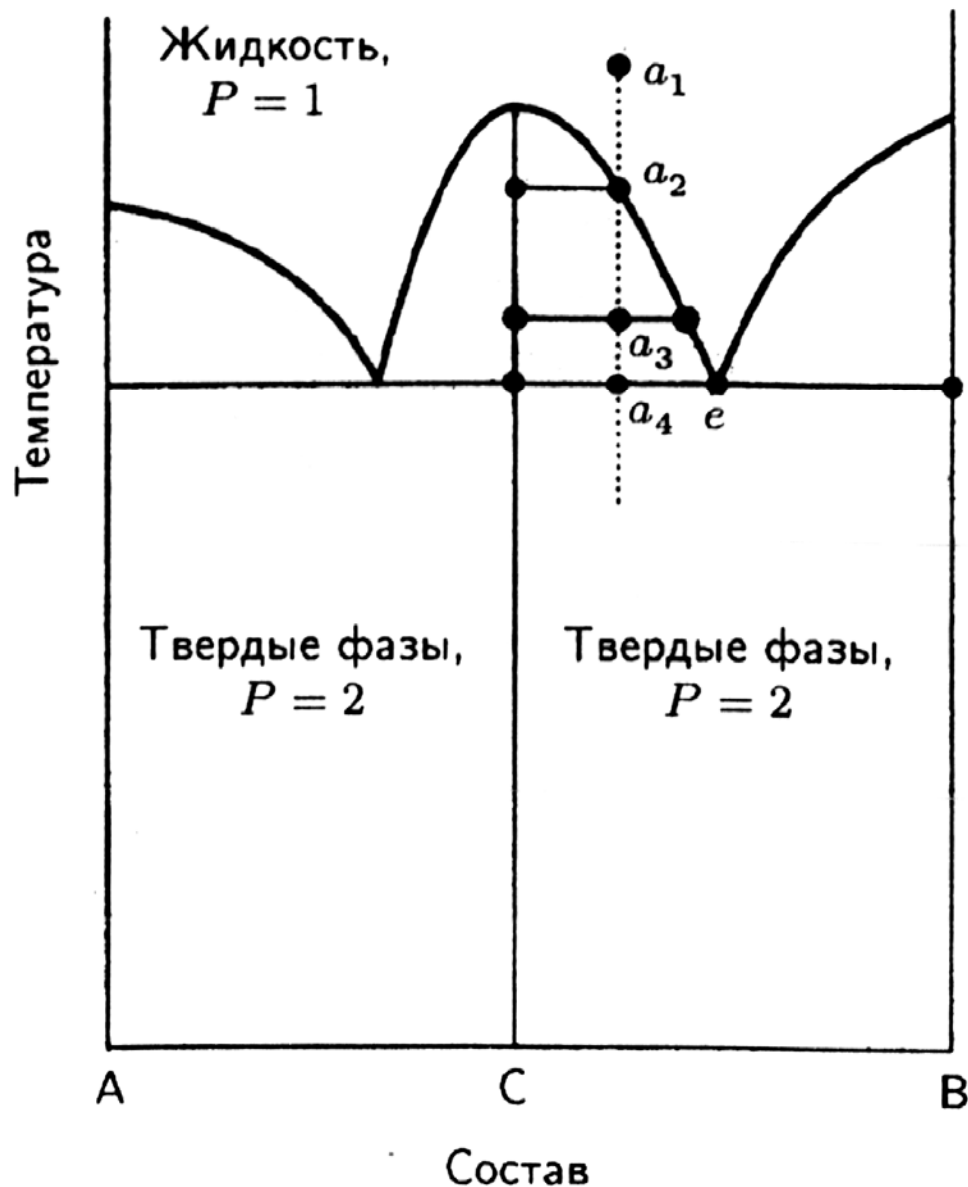


Система с простой **ЭВТЕКТИКОЙ** В твердом состоянии **А** и **В** нерастворимы друг в друге

Линия солидуса

Эвтектическая точка

Фазовая диаграмма «ТВ. В-ВО - ЖИДКОСТЬ»



Система, в которой образуется соединение, плавящееся **конгруэнтно** (без разложения)