

Лекция 2.

Общая тема: Фазовые равновесия в смесях (растворах).

Определения:

Свойства системы подразделяются на экстенсивные и интенсивные. Первые (экстенсивные) зависят от количества вещества в системе. Например: полный объем V , энтропия S всей системы. Интенсивными параметрами являются давление p , температура T , плотность ρ , удельная теплоемкость, удельный объем v и т.д.

Система называется однородной (гомогенной), если во всех ее частях интенсивные свойства одинаковы.

Если хоть одно из интенсивных свойств (ρ , p , T) не оказывается одинаковым во всех частях системы, то система не будет однородной (гетерогенная система).

Однородная (гомогенная) часть неоднородной (гетерогенной) системы называется фазой. В многофазной системе различные фазы могут находиться в различных агрегатных состояниях. (Например вода и различные твердые состояния льда с.34).

Возможно сосуществование фаз, относящихся к одному и тому же агрегатному состоянию.

Система называется закрытой, если её масса остается неизменной. Системы с переменной массой называются открытыми.

Равновесие фаз чистого вещества.

1. Химический потенциал.

Чистое вещество может находиться в различных агрегатных состояниях (твёрдом, жидком, газообразном).

Кроме того, в твёрдом (кристаллическом) состоянии вещество может иметь различную кристаллическую структуру. При этом различные структурные состояния, называемые аллотропическими модификациями, обладают при одинаковых T и P различными термодинамическими свойствами. При определенных условиях различные агрегатные состояния чистого вещества и различные его аллотропические модификации могут существовать в равновесии, образуя единую термодинамическую систему. Такая система является гетерогенной, отдельные её гомогенные части представляют собой фазы. Система с двумя или более фазами называется многофазной.

Рассмотрим две фазы. Двухфазная система имеет физическую границу раздела фаз, через которую может происходить обмен массой. Каждую фазу будем рассматривать как однородную (гомогенной) однокомпонентную систему, имеющую переменную массу, т.е. открытую систему.

Введём понятие химического потенциала.

Если система **закрытая**, то система с окружающей средой обменивается энергией только в виде тепла и работы.

$$dU = T dS - p dV \quad (1)$$

$$\text{т.е. } T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_v, \quad p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_s \quad (7), \quad (\text{Лекция 1}).$$

В открытой системе, масса которой изменяется, должен появиться дополнительный член, характеризующий изменение внутренней энергии за счет изменения массы

$$dU = T dS - p dV + \left(\frac{\partial U}{\partial M}\right)_{s,v} dM \quad (28)$$

При $M = \text{const}$ (28) переходит в (1).

Обозначая

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial M}\right)_{s,v} \quad (29) \quad \text{получим}$$

$$dU = T dS - p dV + \mu dM \quad (30)$$

используя определения термодинамических функций

$$\begin{aligned} I &= U + pV, \\ F &= U - TS \\ \Phi &= I - TS \end{aligned}$$

Можно из (30) получить

$$dI = T dS + V dp + \mu dM \quad (31)$$

$$dF = -S dT - p dV + \mu dM \quad (32)$$

$$d\Phi = -S dT + V dp + \mu dM \quad (33)$$

отсюда следует

$$\mu = \left(\frac{\partial I}{\partial M}\right)_{p,S} ; \mu = \left(\frac{\partial F}{\partial M}\right)_{v,T} ; \mu = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial M}\right)_{p,T}. \quad (34)$$

Равенства (29) и (34) служат основой для определения химического потенциала μ , который представляет собой частную производную от любой характеристической функции по массе вещества при неизменных значениях двух параметров состояния, соответствующих данной характеристической функции.

Можно показать, что для однокомпонентной открытой системы химический потенциал μ совпадает с удельным изобарно-изотермическим потенциалом (функцией Гиббса) φ , т.е.

$$\mu = \varphi \quad (35).$$

Т.е. химический потенциал есть удельное свойство и является функцией состояния.

Как ранее говорили, состояние простейшей однокомпонентной однородной (гомогенной) системы определяется двумя независимыми параметрами. Если в

качестве параметров состояния такой системы принять **давление** и **температуру**, то все удельные свойства и, в частности, **химический потенциал** есть функции этих параметров. Таким образом

$$\varphi = \varphi (p, T).$$

Условия равновесия фаз.

Необходимым условием равновесия любой системы является равенство давлений и температур во всех её частях.

Обозначим фазы двухфазной системы индексами 1 и 2. Тогда для условия равновесия можно записать

$$p_1 = p_2 = p \quad \text{и} \quad T_1 = T_2 = T.$$

Для **закрытых систем**, характеризующихся двумя независимыми переменными, этих условий **достаточно**. Однако для **открытых систем** их **уже недостаточно** и необходимо **дополнить** условиями, **исключающими переход массы из одной фазы в другую**.

Получим эти условия. Пусть двухфазная система находится в **термостате** с температурой T и помещена в **цилиндр с поршнем**, обеспечивающим постоянное давление P . Тогда при **равновесном состоянии**

$$\Phi = \Phi_{\min} \quad \text{и} \quad d\Phi = 0 \quad (36).$$

Учитывая, что $\Phi = \Phi_1 + \Phi_2$ получим $d\Phi = d\Phi_1 + d\Phi_2$ (37)

Рассмотрим процесс перехода некоторого количества вещества из одной фазы в другую, при p и $T = \text{const}$.

$$\begin{aligned} d\Phi_1 &= \left(\frac{\partial \Phi}{\partial M} \right)_{p,T} dM_1 = \varphi_1 dM_1 \\ d\Phi_2 &= \left(\frac{\partial \Phi}{\partial M} \right)_{p,T} dM_2 = \varphi_2 dM_2 \end{aligned} \quad (38)$$

Дополнительно учитывая $M_1 + M_2 = M = \text{const}$ (39)

$$\text{т.е. } dM_1 = -dM_2$$

из (36) и (37) получим

$$d\Phi = (\varphi_1 - \varphi_2) dM_2 \quad \text{учитывая (36)} \quad (d\Phi = 0)$$

$$\varphi_2 = \varphi_1 \quad (40)$$

Т.о. необходимым и достаточным условием равновесия двух фаз являются не только равенства T и P в обеих фазах, но и равенство их химических потенциалов. Эти условия можно объединить в виде соотношения

$$\varphi_1(p, T) = \varphi_2(p, T) \quad (41)$$

Можно показать, что для равновесия трёх фаз чистого (однокомпонентного) вещества, при

$$P_1 = P_2 = P_3 = P \quad \text{и} \quad T_1 = T_2 = T_3 = T$$

условием равновесия является равенство их химических потенциалов

$$\varphi_1(p, T) = \varphi_2(p, T) = \varphi_3(p, T)$$

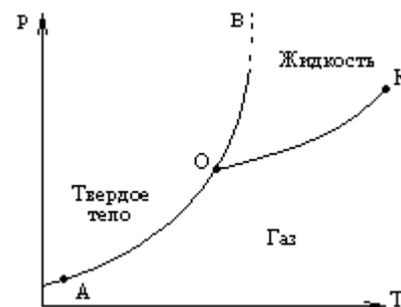
Из анализа (41) можно заключить, что при равновесии однокомпонентной двухфазной системы давление и температура связаны между собой зависимостью (41). Каждая из этих переменных есть некоторая функция другой, т.е.

$$P = P(T).$$

Состояние каждой фазы двухфазной системы определяется не двумя, а одним параметром (давлением либо температурой).

График функции $P = P(T)$. Называется **кривой фазового равновесия** двухфазной системы. Зная кривую равновесия, можно для каждого давления определить температуру, при которой имеет место равновесное сосуществование двух фаз, и наоборот, для каждой температуры - давление.

В общем случае имеем три кривых равновесия: для систем жидкость – пар, твердое тело – пар, твердое тело – жидкость.



Классификация фазовых переходов.

$$\text{Условие равновесия} \quad \varphi_1(p, T) = \varphi_2(p, T) \quad (41)$$

не зависит от масс отдельных фаз. Это значит, что при заданном P или T равновесие будет иметь место при любых массах фаз, включая предельные случаи, когда масса одной фазы перешла полностью в другую.

Процесс перехода одной фазы данного вещества в другую, осуществляемый при $P = \text{const}$ или $T = \text{const}$ до полного исчезновения этой фазы, называется равновесным фазовым переходом.

В термодинамике различают фазовые переходы различных **родов** или **порядков**. Фазовым переходом первого рода называется такой, при котором химические потенциалы фаз в состоянии фазового равновесия одинаковы, а их первые производные в этом состоянии различаются на конечные величины:

$$\text{Запишем} \quad \varphi_1(p, T) = \varphi_2(p, T)$$

$$\text{т.к. } d\varphi = -s dT + v dp, \text{ то}$$

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial p}\right)_T = v \quad ; \quad \left(\frac{\partial \varphi}{\partial p}\right)_p = -s \quad ;$$

$$v_1 = \left(\frac{\partial \varphi_1}{\partial p}\right)_T \neq \left(\frac{\partial \varphi_2}{\partial p}\right)_T = v_2$$

(42)

$$s_1 = -\left(\frac{\partial \varphi_1}{\partial T}\right)_p \neq -\left(\frac{\partial \varphi_2}{\partial T}\right)_p = s_2$$

Такой фазовый переход сопровождается работой фазового перехода

$$l_{1-2} = p (v_2 - v_1)$$

и теплотой фазового перехода

$$q_{1-2} = T (s_2 - s_1)$$

К фазовым переходам первого рода относятся все переходы из одного агрегатного состояния в другое и переходы между аллотропическими модификациями чистого вещества.

Фазовым переходом **второго рода** называется такой, при котором в точке перехода

равны потенциалы фаз $\varphi_1(p, T) = \varphi_2(p, T)$ и их **первые производные** и только

вторые производные

$$\left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial p^2}\right)_T \neq \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \quad ; \quad \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial T^2}\right)_p \neq -\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p = -\frac{c_p}{T} \quad ;$$

$$\left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial p \partial T}\right) \neq \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \quad (43)$$

различаются на конечные величины. Очевидно, что для таких фазовых переходов работа и теплота равны нулю.

Уравнение Клапейрона – Клаузиуса

Рассмотрим две фазы 1 и 2 при давлении P и температуре T . Условием равновесия является уравнение (41)

$$\Phi_1(p, T) = \Phi_2(p, T) \quad (41)$$

Это уравнение является уравнением кривой фазового равновесия в неявном виде. Каждая из этих переменных есть некоторая функция другой. Т.е.

$$P = P(T)$$

График этой функции называется **кривой фазового равновесия** двухфазной системы. В **рамках двух законов** термодинамики **нельзя в явном виде** независимо выразить потенциалы двух фаз через параметры p и T , поскольку выражения для потенциалов известны с точностью до произвольной функции $a + bT$, где a и b - постоянные.

Поэтому уравнение кривой фазового равновесия получают в дифференциальной форме.

Пусть при фазовом равновесии параметры состояния p и T . Изменим давление и температуру на малые величины dp и dT , так чтобы при новых параметрах $T + dT$ и $p + dp$ двухфазная система опять находилась в состоянии равновесия.

Тогда в новом состоянии

$$\Phi_1 + d\Phi_1 = \Phi_2 + d\Phi_2 \quad \text{или}$$

$$d\Phi_1 = d\Phi_2$$

учитывая

$$d\Phi = -s dT + v dp \quad \text{получим}$$

$$v_1 dp - s_1 dT = v_2 dp - s_2 dT \quad (44)$$

Из (44) следует

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1} \quad (45)$$

Это и есть уравнение Клапейрона – Клаузиуса. Оно устанавливает связь между производной вдоль кривой равновесия двух фаз и удельными свойствами этих фаз. Если конкретный вид функции правой части уравнения (45) от p или T известен, то интегрируя можно получить с точностью до постоянной интегрирования уравнение кривой фазового равновесия в явном виде.

Т.к. процесс фазового перехода является изобарно-изотермическим, то

$$q_{1-2} = T(s_2 - s_1) = i_2 - i_1 \quad (46)$$

где q_{1-2} - удельная теплота фазового перехода от фазы 1 к фазе 2.

Подставляя (46) в (45) получим

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q_{1-2}}{T(v_2 - v_1)} \quad (47)$$

Уравнение (47) при учёте (46) можно записать в виде

$$\frac{dp}{dT} = \frac{u_2 - u_1}{T(v_2 - v_1)} + \frac{p}{T} \quad (48) \quad (\text{т.к. } i_2 - i_1 = u_2 - u_1 + p(v_2 - v_1))$$

Для большинства веществ при $u_2 > u_1$ будет $v_2 > v_1$. Но есть, когда $u_2 > u_1$, но $v_2 < v_1$ – это аномальные вещества. Например H_2O жидкость – твёрдое тело. Т.е. для нормальных -

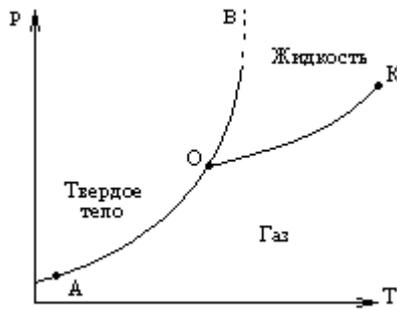
$$\frac{dp}{dT} > 0, \text{ а аномальных } \frac{dp}{dT} < 0.$$

Фазовые диаграммы. Критическое состояние.

(47) справедливо для **любых фазовых равновесий** в чистом веществе. После интегрирования оно дает связь между давлением и температурой, необходимую чтобы фазы 1 и 2 находились в равновесии.

Если проинтегрировать (47) для каждого из фазовых переходов, то получатся уравнения **кривых** (в координатах p и T), представляющих собой геометрическое место точек, в которых возможно фазовое равновесие соответствующих фаз. Эти кривые соответственно называются: кривая **сублимации**, кривая **парообразования** и кривая **плавления**.

Поскольку возможно одновременное равновесие трёх фаз, все три кривые пересекаются в одной точке. Эта точка называется **тройной точкой** данного вещества. Эти кривые изобразим на графике:



Кривая АО – кривая сублимации, ОВ – плавления, ОК – парообразования. О – тройная точка.

Совокупность этих кривых в p, T – координатах представляют **фазовую диаграмму**.

Мы говорили, что при фазовом переходе первого рода удельные объёмы и энтропия равновесно сосуществующих фаз различны.

$$v_1(T) \neq v_2(T), \quad s_1(T) \neq s_2(T)$$

Однако, на кривой фазового равновесия жидкость – пар есть предельная точка, в которой удельные объёмы и энтропии становятся тождественными, т.е. фазы становятся неразличимыми.

Состояние двухфазной системы жидкость – пар, в котором **нет различия** между обеими фазами, называется **критическим**.

Эксперимент показывает, что для системы жидкость – пар существует критическое состояние. На рисунке это состояние – критическая точка К. В этой точке заканчивается кривая парообразования. При более высоких давлениях или температуре понятия жидкость и пар лишены смысла. Для кривой **плавления** критическая точка **не обнаружена** даже при изучении до давлений в **сотни килобар**.

Располагая фазовой диаграммой вещества, всегда можно выяснить в каком состоянии – твёрдом, жидком, газообразном или в состоянии фазового равновесия находится это вещество при заданных p и T .

Различные случаи фазового равновесия.

1. Равновесие жидкость – пар.

Формулы (45), (47) и (48) описывают картину расположения кривых фаз в общем виде. Однако для каждого конкретного вещества важно знать количественную зависимость $P = P(T)$ для основных трёх случаев равновесия: жидкость – пар, твёрдое тело – пар и твёрдое тело – жидкость.

Рассмотрим систему жидкость – пар. Пусть жидкость – 1, а пар – 2. Тогда уравнение (47) запишется

$$\frac{dp}{dT} = \frac{r}{T(v_2 - v_1)} \quad (49)$$

где r - удельная теплота парообразования.

Уравнение (49) можно проинтегрировать, если известны зависимости $r = r(T)$, $v_1 = v_1(T)$, $v_2 = v_2(T)$. Однако точных зависимостей нет.

В области низких давлений (следовательно низких температур) можно сделать допущения:

а) удельный объём пара v_2 намного больше удельного объёма жидкости $v_2 \gg v_1$, поэтому можно пренебречь v_1

б) пар можно рассматривать как идеальный газ, т.е. принять

$$v_2 = \frac{RT}{p}$$

Теплота парообразования не зависит от T , поэтому примем $r = \text{const}$.

С учётом а) и б) формула (49) примет вид

$$\frac{dp}{dT} = \frac{r \cdot p}{RT^2} \quad (50)$$

проинтегрируем и получим

$$\ln p = C_1 - \frac{r}{RT} \quad (51).$$

В координатах $\ln p$ и $1/T$ кривая парообразования представится прямой линией. Уравнение (51) содержит две постоянные r и C_1 . Для их определения нужно знать по меньшей мере два состояния на кривой парообразования. Обычно одно из состояний характеризуется **нормальной** точкой **кипения** (точка А) с температурой $T_{н.к.}$ и давлением насыщенных паров, равным 1 физической атмосфере т.е. 760 мм. рт. ст. (101,325 кПа).

Если C_1 выразить через $T_{н.к.}$, то уравнение запишется

$$\ln p = \frac{r}{R} \left(\frac{1}{T_{н.к.}} - \frac{1}{T} \right) \quad (52) \quad \left(\ln p = \ln \frac{p}{p_{н.к.}} \right)$$

2. Равновесие твёрдое тело – пар.

Уравнение (47) для системы твёрдое тело – пар имеет вид

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{T(v_2 - v_1)} \quad (53)$$

где λ - удельная теплота сублимации.

Т.к. эта система существует только при давлениях $p < p_{тр.т.}$, а $p_{тр.т.}$ достаточно мало, то для этой формулы допустимы все предыдущие допущения. Поэтому

$$\ln p = C_2 - \frac{\lambda}{RT} \quad (54)$$

Всегда $\lambda > r$, например в тройной точке $\lambda = r + L$ - где L теплота плавления. Это значит, что угол наклона и $\text{tg } \beta$ больше, чем $\text{tg } \alpha$

Для определения нужно знать минимум две точки. Одной из которых является тройная точка (точка O).

Если в (54) подставить параметры тройной точки, то получим

$$C_2 = \ln p_{тр.т.} + \frac{\lambda}{RT_{тр.т.}} \quad \text{и}$$

$$\ln p = \ln p_{тр.т.} + \frac{\lambda}{R} \left(\frac{1}{T_{тр.т.}} - \frac{1}{T} \right) \quad (55)$$

тогда

$$p = p_{тр.т.} e^{\frac{\lambda}{R} \left(\frac{1}{T_{тр.т.}} - \frac{1}{T} \right)} \quad (56)$$

3. Равновесие твёрдое тело – жидкость

Для систем твёрдое тело – жидкость

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(v_2 - v_1)} \quad (57)$$

где 2 и 1 - жидкость и твёрдое тело.

L – теплота плавления.

Чтобы решить это уравнение воспользуемся **правилом Симона**:

$$\frac{L}{p(v_2 - v_1)} = a = \text{const} \quad (58)$$

т.е. отношение теплоты плавления к работе плавления есть величина постоянная для данного вещества. С учётом этого (58) - уравнение (57) имеет вид

$$\frac{dp}{dT} = a \frac{p}{T} \quad (59)$$

интегрируя

$$\ln p = a \ln T + C_3 \quad (60)$$

Для нахождения C_3 используем данные для нормальной точки плавления ($p = 760$ мм.рт.ст. = 1 физ. атм., $T = T_{н.п.}$)

$$C_3 = - a \ln T_{н.п.}$$

Тогда

$$\ln p = a \ln \frac{T}{T_{н.п.}} \quad (61)$$

$$P = \left(\frac{T}{T_{н.п.}}\right)^a \quad (62)$$

Где p – выражается в физических атмосферах. Константу a определяют из данных по фазовому равновесию при высоких давлениях.

Для нормальных веществ	$v_1(\text{ТВ.Т.}) < v_2(\text{ЖИД})$,
для аномальных	$v_1(\text{ЛЁД}) > v_2(\text{ВОДА})$.

Величина $v_2 - v_1$ - очень мала. Поэтому в соотношении (57) кривая плавления на диаграмме p, T идёт очень крутой линией. Рис.

Где сплошная линия изображает кривую плавления нормального вещества, а пунктирная – аномального.

Методы расчета состава и термодинамических свойств гетерогенных многокомпонентных систем.

Общие условия фазового равновесия в гетерогенных многокомпонентных системах.

Общие условия равновесия любой термодинамической системы формулируются одинаковые и определяются только условиями сопряжения с окружающей средой.

Изолированная система имеет в состоянии равновесия максимальную энтропию ($S = S_{\text{макс}}; ds = 0$), система в условиях $V = \text{const}$ и $T = \text{const}$ – минимальную свободную энергию ($F = F_{\text{мин.}}; dF = 0$); а система при $p = \text{const}$ и $T = \text{const}$ – минимальный изобарно-изотермический потенциал ($\Phi = \Phi_{\text{мин.}}; d\Phi = 0$).

Из этих общих условий равновесия вытекает, что при равновесии **температура**, а в отсутствии силовых полей и **давлении** должны быть во всех частях системы одинаковы.

Рассмотрим какие **дополнительные условия** должны быть соблюдены, для того, чтобы в многокомпонентной системе, состоящей из n - компонент, могли находиться в равновесии m ($m > 1$) фаз. Примем в качестве условий сопряжения с окружающей средой условия $T = \text{const}$ и $p = \text{const}$.

т.е. при фазовом равновесии в многокомпонентной системе парциальные потенциалы каждой компоненты во всех фазах одинаковы.

Правило фаз Гиббса

Полученные условия фазового равновесия позволяют сформулировать правило фаз Гиббса. Оно определяет то максимальное количество переменных, которое может быть задано произвольно при описании многокомпонентной многофазовой системы. Это число переменных, называемое числом степеней свободы и обозначаемое f , может быть найдено из следующих соображений, если рассматривать все m фаз системы вначале независимо друг от друга, то для однозначного задания их свойств потребуется $2 \cdot m$ ($n-1$) переменных.

Здесь 2 – это одинаковые во всей системе параметры p и T , а $(n-1)$ – независимых концентраций при числе компонент, равном n . Но не все эти переменные в действительности независимы. В условиях фазового равновесия они связаны равенствами (50), которые накладывают на исходные переменные $n(m-1)$ дополнительных связей и следовательно уменьшают число независимых переменных, характеризующих системы.

Тогда независимыми останутся f переменных, т.е.

$$\varphi = 2 + m(n-1) - n(m-1) = n - m + 2$$
$$\varphi = n - m + 2$$

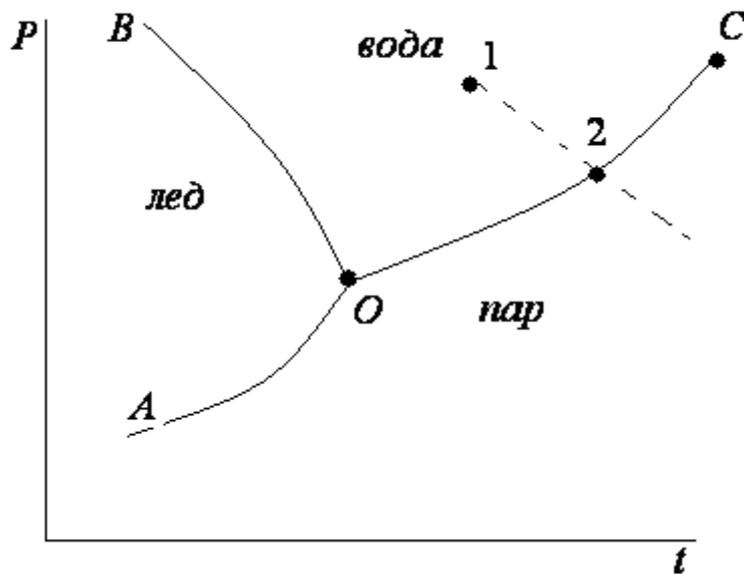
где φ - число независимых переменных или число степеней свободы. Уравнение (51) называется уравнением Гиббса и формулируется: число степеней свободы равновесной термодинамической системы, на которую влияют только температура и давление, равно числу независимых компонентов системы минус число фаз плюс 2.

Число степеней свободы f характеризует вариантность системы, т.е. число независимых переменных (p , T и концентрация компонентов), которые можно изменять в некоторых пределах так, чтобы число и природа фаз оставались прежними.

Из (51) следует, что число степеней свободы f возрастает с увеличением числа компонентов и уменьшается при росте числа фаз. При $f=0$ в равновесии находится наибольшее число фаз для данной системы.

При классификации принято разделять по числу фаз на одно-, двух-, и трех фазные и т.д., по числу компонентов – на однокомпонентную, двухкомпонентную и т.д., по числу степеней свободы – на безвариантные ($f=0$), одновариантные ($f=1$), двухвариантные ($f=2$) и т.д.

Пример: пар-вода-лед.



$$f = 1 - m + 2 = 0$$

Т.е. число равновесных фаз не может быть больше трех и могут существовать системы: однофазные, двухфазные и трехфазные.

Для однофазной области (типа 1), число f

$$f = 3 - 1 = 2$$

т.е. в известных пределах можно изменять независимо температуру и давление и это не вызовет изменения числа и вида фаз системы.

В точке 2 на кривой ОС число степеней свободы $f = 3 - 2 = 1$.

Это указывает на возможность произвольного изменения или температуры или давления. При этом вторая переменная должна изменяться согласно уравнению Клайперона-Клаузиуса.

В точке О в равновесии 3 фазы и $f = 3 - 3 = 0$ т.е. система безвариантная.

Это значит, что фазы воды могут находиться в равновесии только при определенных условиях $p = 4,579$ мм рт. ст. и $t = 0,0076$ °С.

Если к системе в тройной точке подводить тепло, то оно будет расходоваться на плавление льда, но ни Т, ни Р пара не изменится до тех пор, пока в системе сосуществуют три фазы, т.к. $f = 0$. Когда весь лед расплавится, то останутся две равновесные фазы: жидкость и пар, системы становится одновариантной ($f=1$)