

## Лекция 5

### План

- 1) Правило фаз Гиббса
- 2) Фазовые равновесия в однокомпонентных системах
- 3) Фазовые переходы 1-го и 2-го рода
- 4) Теплоемкости сосуществующих фаз и теплоты фазовых превращений

На предыдущих лекциях мы познакомились с постулатами и законами термодинамики, ввели основные термодинамические функции и сформулировали общие условия равновесия. Для того, чтобы перейти к рассмотрению конкретных приложений термодинамики к решению химических задач, нам осталось познакомиться с правилом фаз Гиббса.

### Правило фаз Гиббса

Рассмотрим закрытую систему, состоящую из  $K$  компонентов, каждый из которых может находиться в  $\Phi$  фазах. Попробуем определить количество переменных, которые можно изменять, не изменяя фазового состояния системы, т.е. *число степеней свободы системы*. Формулировка задачи с точки зрения математики означает, что надо найти разность между общим количеством переменных, описывающих состояние системы, и числом уравнений, связывающих эти переменные.

Обозначим через  $m$  число параметров, одинаковых во всех фазах системы. Численное значение  $m$  определяется количеством недиффузионных контактов системы с окружением. Если система имеет тепловой ( $T$ ) и механический контакты ( $p$ ) с окружением, то  $m = 2$ , если систему помещают в некоторое силовое поле, то  $m = 3$ ; в общем случае

$$m = \{1 + \text{количество слагаемых вида } P_i dx_i \text{ в уравнении } dU = TdS + \sum_i P_i dx_i + \sum_i \mu_i dn_i \}$$

Для описания состояния системы необходимо задать  $\{m + \text{число независимых концентраций компонентов}\}$  переменных. В каждой фазе независимыми являются  $(K - 1)$  концентрации (сумма мольных долей компонентов в каждой фазе равна 1). Так как число фаз равно  $\Phi$ , то общее число переменных, необходимое для полного описания системы составляет

$$m + \Phi(K - 1)$$

Часть этих переменных оказываются зависимыми в условиях фазового равновесия, так как появляются  $K \cdot (\Phi - 1)$  дополнительные уравнения связи в виде:

$$\left. \begin{array}{l} \text{1-ый компонент:} \\ \text{2-ый компонент:} \\ \dots\dots\dots \\ \text{K-ый компонент:} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \mu_{1(\alpha)} = \mu_{1(\beta)}, \mu_{1(\alpha)} = \mu_{1(\epsilon)}, \dots, \mu_{1(\alpha)} = \mu_{1(\phi)} \\ \mu_{2(\alpha)} = \mu_{2(\beta)}, \mu_{2(\alpha)} = \mu_{2(\epsilon)}, \dots, \mu_{2(\alpha)} = \mu_{2(\phi)} \\ \dots\dots\dots \\ \mu_{k(\alpha)} = \mu_{k(\beta)}, \mu_{k(\alpha)} = \mu_{k(\epsilon)}, \dots, \mu_{k(\alpha)} = \mu_{k(\phi)} \end{array}$$

Всего  $K \cdot (\Phi - 1)$  уравнений

Если имеются какие-либо дополнительные условия связи между переменными (обозначим их  $n$ ), то их надо также вычитать из общего числа переменных, описывающих состояние системы. Число независимых переменных будет равно:

$$C = m + \Phi(K - 1) - K \cdot (\Phi - 1) - n = m - n + K - \Phi$$

Полученное выражение называют *правилом фаз Гиббса*.

Если в системе протекают химические реакции, то  $n$  равно числу независимых уравнений реакций. Присутствие в системе неподвижных компонентов никак не отражается на числе степеней свободы, так как, с одной стороны, увеличивается число компонентов, а, с другой стороны, уменьшается число уравнений связи.

- Примеры:
- 1) сера (максимальное число фаз в равновесии)
  - 2) вода как однокомпонентная и двухкомпонентная системы
  - 3) разложение известняка

Условия равновесия можно представить как в аналитическом, так и в графическом виде. Диаграммы, выражающие зависимость состояния системы (в т.ч. фазовые равновесия) от внешних условий или от состава системы, называют *диаграммами состояний* или *фазовыми диаграммами системы*. В неорганической и органической химии диаграммы состояний строят по результатам исследований с использованием различных аналитических методов (дифференциального термического анализа (ДТА), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), термогравиметрии (ТГ), рентгенофазового анализа (РФА) и т.д.). В физической химии фазовые равновесия рассчитывают, используя общие условия равновесия.

С точки зрения химии наиболее интересны процессы, происходящие при фиксированных давлении и температуре – естественных переменных энергии Гиббса, поэтому в дальнейшем мы, в основном, будем использовать эту функцию. Для проведения расчетов фазовых и химических равновесий необходимо знать аналитическую зависимость энергии Гиббса от температуры, давления и количеств веществ. Зависимость  $G(p, T)$  в общем случае может быть определена интегрированием следующих выражений

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S_p \qquad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$$

Энергия Гиббса является однородной функцией первой степени количеств веществ

$$G(\alpha n_1, \alpha n_2, \dots, \alpha n_j) = \alpha G(n_1, n_2, \dots, n_j)$$

Для таких функций справедливо следующее соотношение, получающееся дифференцированием последнего выражения по  $\alpha$  с последующей подстановкой  $\alpha = 1$ :

$$G = \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{n_i \neq n_j} n_i$$

При фиксированных значениях  $p$  и  $T$  химический потенциал равен

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p, T, n_i \neq n_j}$$

поэтому при  $p, T = \text{const}$

$$G = \sum_i \mu_i n_i^*$$

### Фазовые равновесия в однокомпонентных системах

В силу постоянства состава в однокомпонентной системе химический потенциал компонента тождественен мольной энергии Гиббса.

---

\* Записать аналогичное выражение для  $U, H, F$  нельзя, так как их естественные переменные помимо  $n_i$  включают не только интенсивные, но и еще одну экстенсивную переменную. С точки зрения физики это означает, что увеличение количества вещества в системе при постоянстве давления и температуры не приводит к изменению интенсивных параметров, а наращивание количества вещества в системе при  $V = \text{const}$  (или  $S$ ) должно привести к изменению интенсивных параметров.

$$\mu = \left( \frac{\partial G}{\partial n} \right)_{p,T} = \frac{G}{n} = G_m$$

Поэтому условием равновесия при постоянных давлении и температуре является равенство мольных энергий Гиббса вещества в сосуществующих фазах

$$G_m^{(')} = G_m^{(')}$$

Согласно правилу фаз, двухфазная однокомпонентная система обладает одной степенью свободы:

$$C = 2 + 1 - 2 = 1$$

Поэтому для перехода из одного равновесного состояния в другое необходимо одновременно изменять и  $p$  и  $T$ . Следовательно, вдоль кривой фазового равновесия должно выполняться условие:

$$dG_m^{(')} = dG_m^{(')} \quad \text{или} \quad -S'_m dT + V'_m dp = -S''_m dT + V''_m dp$$

Из последнего равенства получаем *уравнение Клапейрона*

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S''_m - S'_m}{V''_m - V'_m} = \frac{\Delta_{\text{ф.п.}} H_m}{T \Delta_{\text{ф.п.}} V_m} \quad (5.1)$$

↑  
при равновесном фазовом переходе  $\Delta_{\text{ф.п.}} H = T_{\text{ф.п.}} \Delta_{\text{ф.п.}} S$

где  $\Delta_{\text{ф.п.}} H_m$  – мольная энтальпия равновесного фазового перехода (плавление, испарение, возгонка, переход между кристаллическими модификациями),  $\Delta_{\text{ф.п.}} V_m$  – разность мольных объемов фаз, находящихся в равновесии.

В случаях испарения и возгонки уравнение (5.1) можно преобразовать, считая, что мольным объемом конденсированной фазы (жидкости или твердого тела)  $V_{\text{к.ф.}}$  по сравнению с мольным объемом пара  $V_{\text{пар}}$  можно пренебречь и что пар подчиняется уравнению состояния идеального газа. Подставляя  $(V_{\text{пар}} - V_{\text{к.ф.}}) \approx V_{\text{пар}}$  и  $V_{\text{пар}} = RT/p$ , получаем *уравнение Клаузиуса-Клапейрона*:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{ф.п.}} H}{TV_{\text{пар}}} = \frac{p \Delta_{\text{ф.п.}} H}{RT^2}$$

или после преобразования

$$\frac{dp}{p} = d \ln p = \frac{\Delta_{\text{ф.п.}} H_m}{R} \cdot \frac{dT}{T^2} \quad (5.2)$$

Интегрирование последнего выражения в предположении, что  $\Delta_{\text{ф.п.}} H_m$  не зависит от температуры (что справедливо в узком интервале температур), дает

$$\int d \ln p = \frac{\Delta_{\text{ф.п.}} H_m}{R} \int \frac{dT}{T^2}$$

$$\ln p = -\frac{\Delta_{\text{ф.п.}} H_m}{RT} + C \quad (5.3a)$$

где  $C$  – постоянная интегрирования. Следовательно, в узком температурном интервале зависимость  $\ln p$  от  $1/T$  линейна, а наклон прямой равен  $-\Delta_{\text{ф.п.}} H_m/R$ .

Интегрирование в пределах  $p_1, p_2$  и  $T_1, T_2$

$$\int_{p_1}^{p_2} d \ln p = \frac{\Delta_{\text{ф.п.}} H_m}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2}$$

позволяет получить следующее уравнение:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_{\text{ф.п.}} H_m}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (5.3b)$$

С помощью этого уравнения можно рассчитать энтальпию испарения или возгонки, исходя из значений давления пара при двух разных температурах.

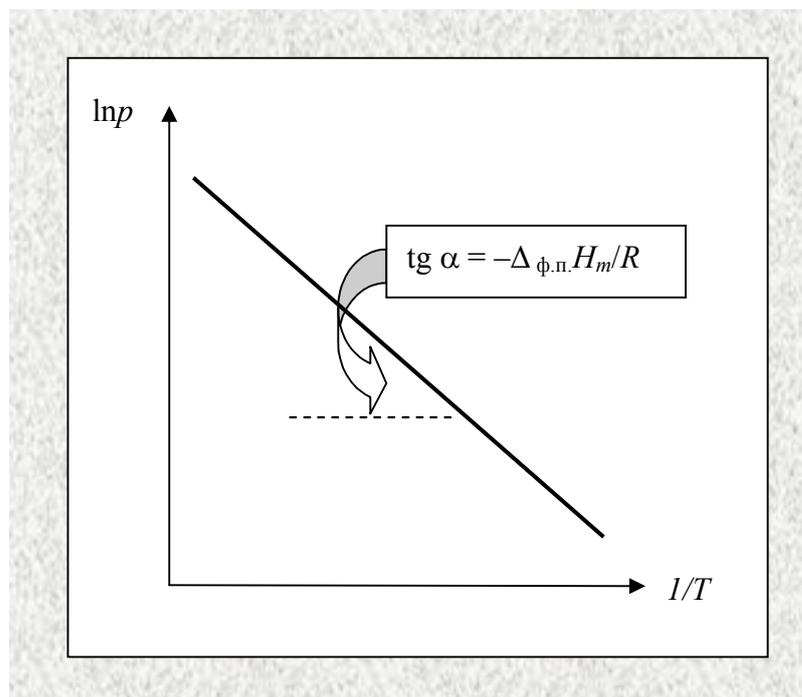


Рис.5.1. Определение энтальпии испарения или возгонки

Уравнения (5.1) и (5.2) являются уравнениями кривых  $p = f(T)$  соответствующих двухфазных равновесий (см. рис.5.2 а). Энтальпии плавления, испарения и возгонки всегда положительны, поэтому наклон этих линий определяется знаком  $\Delta V$ . В случае равновесия «конденсированная фаза – газ»  $\Delta V > 0$  и  $dp/dT > 0$ . Для подавляющего большинства веществ мольный объем жидкости больше объема твердой фазы и также  $dp/dT > 0$ . Исключение составляют, например,  $p$ - $T$ - кривые плавления льда, висмута и галлия. На рис. 5.2 кривая ОА описывает давление насыщенного пара жидкости, она соответствует равновесию «жидкость-пар» и заканчивается в *критической точке*. Температура, при которой давление паров жидкости становится равным атмосферному, называется *температурой кипения*. Если атмосферное давление равно 1 атм, говорят о *нормальной температуре кипения*, если 1 бар – о *стандартной температуре кипения* (см. рис. 5.2). Кривая ОС соответствует равновесию кристаллическая фаза – пар (кривая возгонки), теоретически она продолжается до абсолютного нуля.

Линия ОВ описывает равновесие кристалл-жидкость (кривая плавления). Температура плавления вещества при давлении 1 атм называется *нормальной температурой плавления*, а при давлении 1 бар – *стандартной температурой плавления*. Наклон линии ОВ определяет изменение температуры плавления твердого вещества при изменении давления. Так, в случае воды линия ОВ имеет отрицательный наклон, и с увеличением давления температура плавления воды уменьшается, в отличие от большинства других веществ. Вблизи точки О линия возгонки имеет больший наклон, чем кривая испарения, так как  $\Delta_{\text{возг}}H > \Delta_{\text{исп}}H$ . Мольные энтальпии возгонки, плавления и испарения при данной температуре связаны соотношением

$$\Delta_{\text{возг}}H_m = \Delta_{\text{пл}}H_m + \Delta_{\text{исп}}H_m$$

Точка пересечения трех кривых получила название тройной точки, в ней система инвариантна, т.е. число степеней свободы равно 0. Число степеней свободы равно 1 вдоль линий и двум – на участках плоскости, ограниченных этими линиями.

$p$ - $T$ -диаграмма состояний системы, изображенная на рисунке 5.2, представляет собой проекцию трехмерной диаграммы состояний однокомпонентной системы на

плоскость давление – температура (вдоль оси  $V$ ). В физической химии помимо таких диаграмм используются и другие проекции (например, при анализе критических явлений удобнее использовать  $p$ - $T$  и  $V$ - $T$ -проекции).

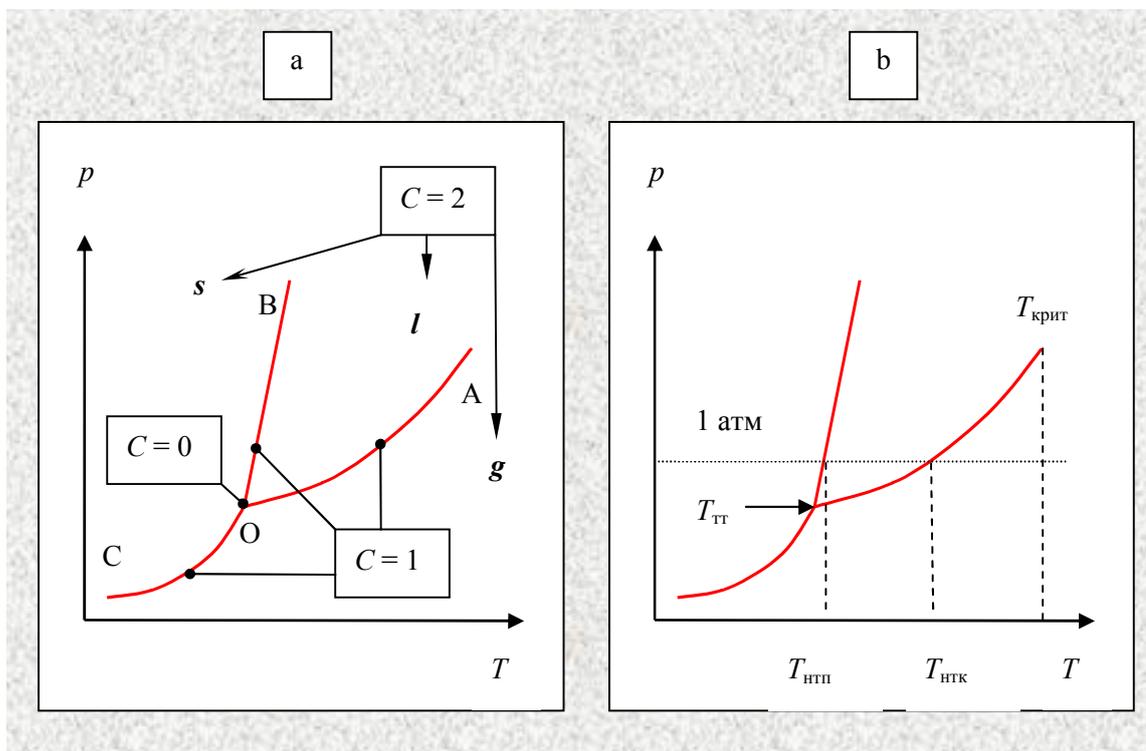


Рис.5.2.  $p$ - $T$ -диаграмма однокомпонентной системы

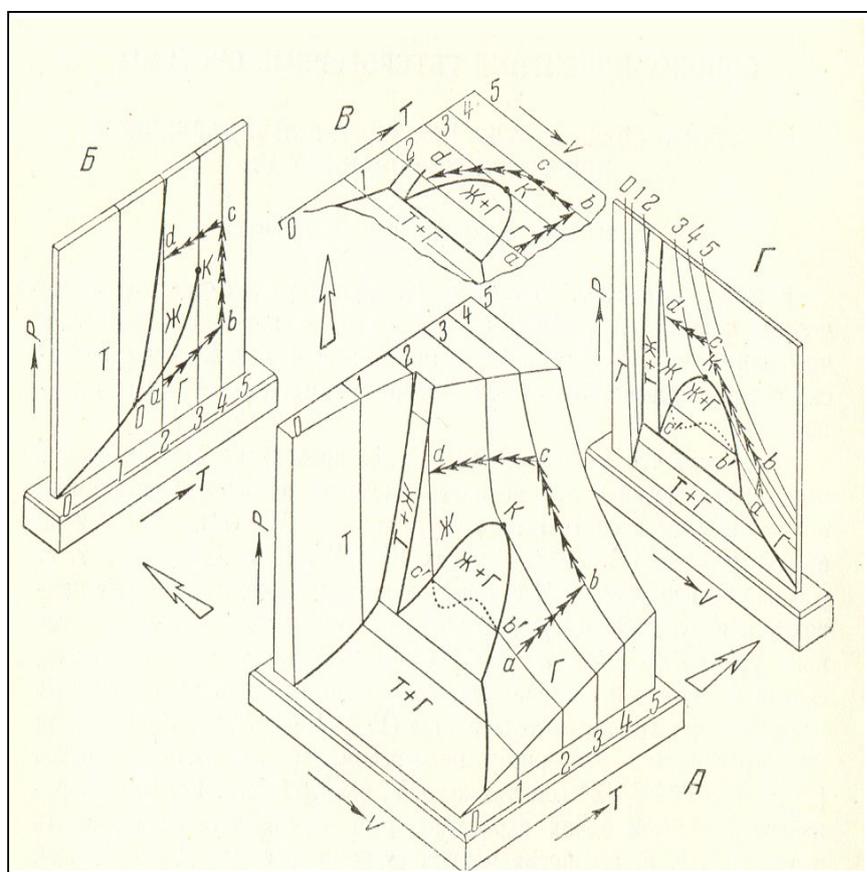


Рис.5.3. Схема пространственной фазовой диаграммы и ее проекций

$p$ - $T$ -проекции диаграмм состояний некоторых веществ приведены на рис. 5.4

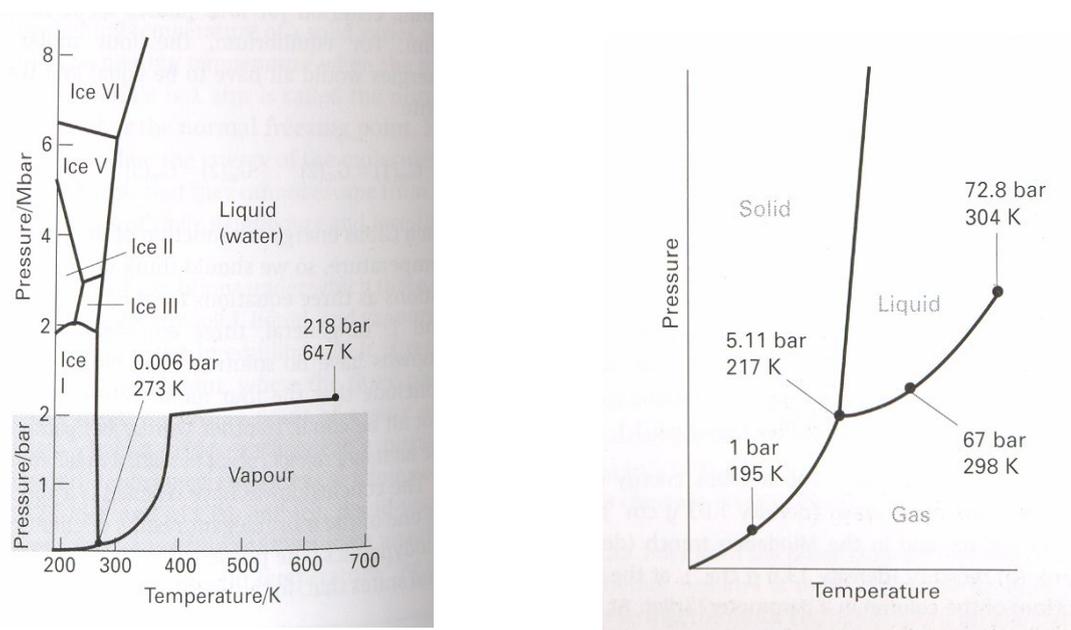


Рис.5.4. Схематические  $p$ - $T$ -диаграммы воды и углекислого газа

### Фазовые переходы 1-го и 2-го рода.

Описанные выше фазовые превращения относятся к *фазовым переходам первого рода*; т.е. таким равновесным переходам вещества из одной фазы в другую, при которых скачкообразно изменяются первые производные от энергии Гиббса, т.е.  $S^m$  и  $V^m$  (рис. 5.5). При *фазовых переходах второго рода* первые производные от энергии Гиббса непрерывны, а претерпевают скачки вторые производные: теплоёмкость, коэффициент объёмного расширения  $\alpha$  и коэффициент изотермической сжимаемости  $\beta$ . Связь между давлением и температурой для фазовых переходов второго рода даётся *уравнениями Эренфеста*:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{ф.н.} C_p}{T_{ф.н.} \Delta(\alpha V)} \quad \frac{dp}{dT} = - \frac{\Delta(\alpha V)}{\Delta(\beta V)}$$

Примеры фазовых переходов второго рода: переход от одной степени симметрии к другой, превращение ферромагнитных веществ в парамагнитное состояние, переход в сверхпроводящее состояние.

### Теплоемкости сосуществующих фаз и теплоты фазовых превращений

(дополнительный материал, который не читается на лекции, но понадобится при решении задач)

Расход теплоты на нагревание 1 моля фазы, находящейся в равновесии с другой, определяется выражением

$$\delta Q = TdS = C_{\text{равн}}dT, \quad (5.4)$$

где  $C_{\text{равн}}$  – теплоемкость фазы, вообще говоря, отличная и от  $C_p$  и от  $C_V$ , так как перемещение вдоль кривой фазового равновесия сопровождается изменением и  $p$  и  $T$ . Для конденсированных фаз при температурах, далеких от критической,  $C_{\text{равн}} \approx C_p$ , но для насыщенного пара эти величины могут значительно отличаться друг от друга.

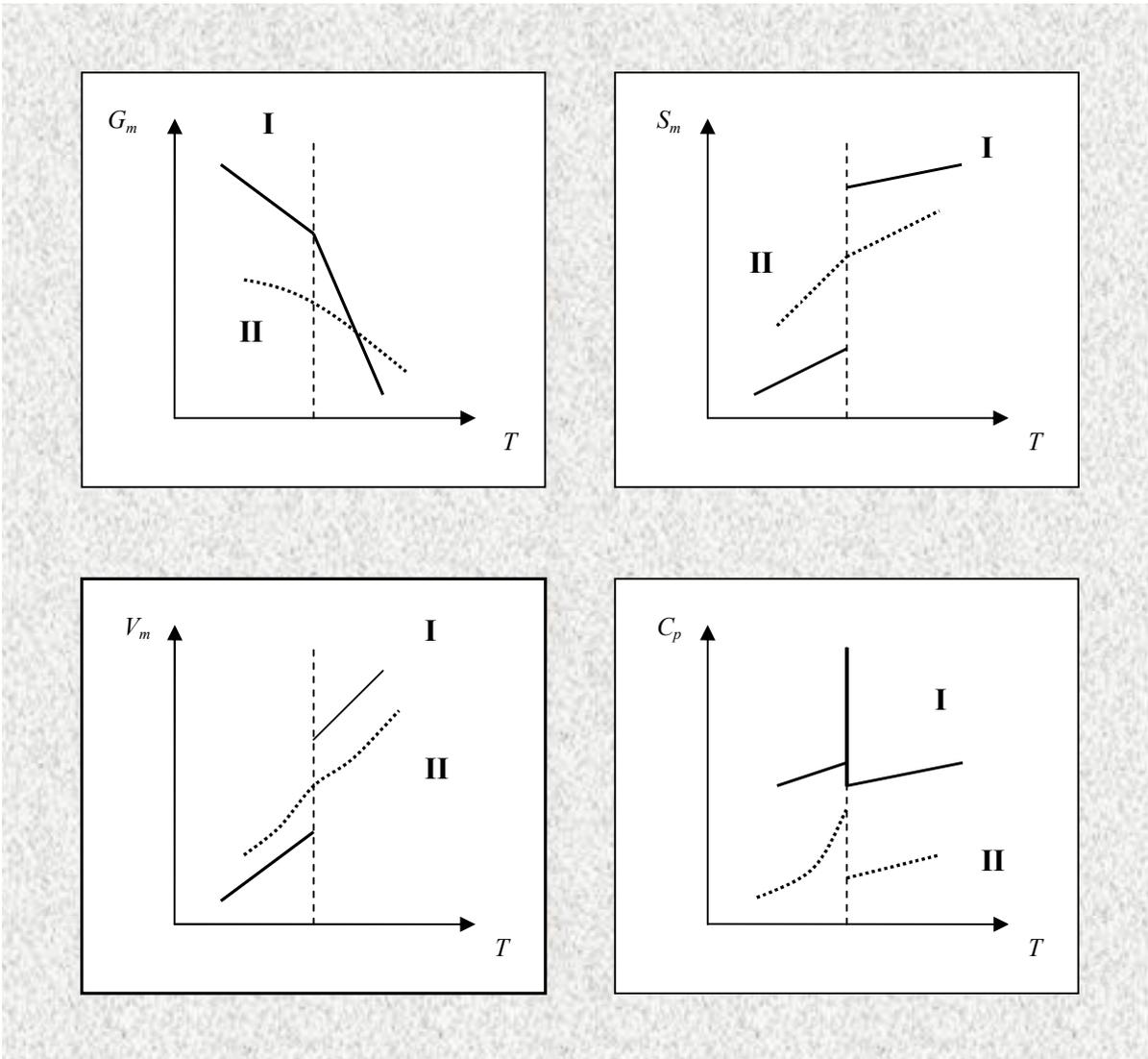


Рис. 5.5. Изменение термодинамических функций при фазовых переходах 1-го и 2-го рода.

Рассмотрим бесконечно малое перемещение вдоль кривой фазового равновесия. Чтобы определить  $C_{\text{равн}}$  с помощью (5.4), надо найти изменение энтропии в этом процессе:

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp = \frac{C_p}{T} dT - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp$$

Тогда

$$\delta Q = TdS = C_{\text{равн}} dT = C_p dT - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp$$

Отсюда следует, что

$$C_{\text{равн}} = C_p - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left( \frac{dp}{dT} \right)_{\text{фаз.равн.}} = C_p - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \frac{\Delta H_{\text{фаз.пер.}}}{\Delta V_{\text{фаз.пер.}}}$$

Так, для насыщенного пара, находящегося в равновесии с кипящей жидкостью

$$C_{\text{равн}}^{\text{г}} = C_p^{\text{г}} - \frac{\Delta_{\text{исп}} H}{T} \quad \text{или} \quad C_{\text{равн}}^{\text{г}} = C_p^{\text{ж}} + \frac{\partial}{\partial T} (\Delta_{\text{исп}} H) - \frac{\Delta_{\text{исп}} H}{T}$$

Если слагаемое  $\frac{\Delta_{\text{исп}} H}{T}$  по абсолютной величине больше  $C_p^r$ , то теплоемкость насыщенного пара может быть величиной отрицательной. К числу веществ, у которых  $C_{\text{равн}}^r < 0$  относятся  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{O}_2$  и некоторые другие.

При выводе уравнения Клаузиуса-Клапейрона было сделано предположение о независимости энтальпии фазового перехода от температуры. Это справедливо в довольно узком интервале температур. Чтобы рассчитать зависимость энтальпии фазового перехода от температуры можно воспользоваться соотношением:

$$\frac{\partial \Delta_{\text{ф.п.}} H}{\partial T} = \Delta C_p + \left( \frac{\partial \Delta_{\text{ф.п.}} H}{\partial p} \right)_T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{\text{фаз.равн.}}$$

В случае равновесия конденсированных фаз вторым слагаемым можно пренебречь и

$$\frac{\partial \Delta_{\text{ф.п.}} H}{\partial T} = \Delta C_p \quad (5.5)$$

В случае равновесия конденсированная фаза – пар

$$\left( \frac{\partial \Delta_{\text{ф.п.}} H}{\partial p} \right)_T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{\text{фаз.равн.}} = \left[ \Delta_{\text{ф.п.}} V - T \left( \frac{\partial \Delta_{\text{ф.п.}} V}{\partial T} \right)_p \right] \cdot \frac{\Delta_{\text{ф.п.}} H}{T \Delta_{\text{ф.п.}} V} = \frac{\Delta_{\text{ф.п.}} H}{T} \left[ 1 - \frac{T}{\Delta_{\text{ф.п.}} V} \left( \frac{\partial \Delta_{\text{ф.п.}} V}{\partial T} \right)_p \right]$$

С учетом этого

$$\frac{\partial \Delta_{\text{ф.п.}} H}{\partial T} = \Delta C_p + \frac{\Delta_{\text{ф.п.}} H}{T} \left[ 1 - \left( \frac{\partial \ln \Delta_{\text{ф.п.}} V}{\partial \ln T} \right)_p \right]$$

Если пренебречь объемом конденсированной фазы и считать пар идеальным газом, то получаем выражение, совпадающее с (5.5). Таким образом, можно сделать вывод, что температурная зависимость энтальпии фазового превращения может быть описана уравнением

$$\Delta H_{\text{ф.п.}}(T) = \Delta H_{\text{ф.п.}}(T_{\text{ф.п.}}) + \int_{T_{\text{ф.п.}}}^T \Delta C_p dT.$$

По внешнему виду оно совпадает с уравнением Кирхгофа, но следует помнить, что это сходство - результат принятых допущений. В общем случае использовать уравнение Кирхгофа для оценки энтальпии фазового перехода нельзя.

Если пренебречь зависимостью от температуры разности изобарных теплоемкостей двух фаз, то

$$\Delta H_{\text{ф.п.}}(T) = \Delta_{\text{ф.п.}} H(T_{\text{ф.п.}}) + \Delta C_p (T - T_{\text{ф.п.}}) \quad (5.6)$$

где  $\Delta C_p$  – разность изобарных теплоемкостей фаз, находящихся в равновесии,  $\Delta_{\text{ф.п.}} H(T_{\text{ф.п.}})$  – энтальпия равновесного фазового перехода. Подставляя уравнение (5.6) в уравнение (5.2) и интегрируя, приходим к выражению:

$$\ln p = -\frac{\Delta_{\text{ф.п.}} H(T_{\text{ф.п.}})}{RT} + \frac{\Delta C_p}{R} \ln T + C,$$

которое описывает зависимость давления насыщенного пара от температуры в широком интервале изменения переменных. Постоянную интегрирования  $C$  определяют из известных значений  $p$ ,  $\Delta_{\text{ф.п.}} H$  и  $\Delta C_p$ .