

ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. ТЕМА 6.

1. Химический потенциал

Рассмотрим системы, в которых изменяются количества веществ. Эти изменения могут происходить в результате химических реакций или фазовых переходов. При этом изменяются значения термодинамических потенциалов U , H , F , G системы.

Для характеристики способности веществ к химическим превращениям (или фазовым переходам) используется *химический потенциал* μ . Вводится он как частная производная термодинамических потенциалов по числу молей. В зависимости от условий осуществления процесса, химический потенциал i -го компонента выражается через соответствующий термодинамический потенциал G_i , F_i , H_i , или U_i . Так, при постоянных температуре, давлении и количестве молей всех компонентов, кроме i -го, химический потенциал i -го компонента равен частной производной энергии Гиббса по числу молей i -го компонента:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G_i}{\partial \nu_i} \right)_{p, T, \text{ все компоненты, кроме } i\text{-го}}$$

1. Химический потенциал

Химический потенциал i -го компонента системы равен приращению функции Гиббса системы при добавлении к ней одного моля этого компонента (в изобарно-изотермических условиях), при условии, что система настолько велика, что состав ее при этом практически не меняется.

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G_i}{\partial v_i} \right)_{p, T, \text{ все компоненты, кроме } i\text{-го}}$$

1. Химический потенциал

$$\mu_i = \left(\frac{\partial F_i}{\partial \nu_i} \right)_{V, T, \text{все компоненты, кроме } i\text{-го}}$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial H_i}{\partial \nu_i} \right)_{p, S, \text{все компоненты, кроме } i\text{-го}}$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U_i}{\partial \nu_i} \right)_{V, S, \text{все компоненты, кроме } i\text{-го}}$$

1. Химический потенциал

Изменение термодинамического потенциала (например, G) при изменении количества только i -го компонента равно:

$$dG_i = \mu_i d\nu_i.$$

Обычно в системе при химических реакциях изменяется концентрация нескольких компонентов или идет изменение количества компонентов в нескольких фазах. Поэтому общее изменение термодинамического потенциала в системе dG равно:

$$dG = \sum_i \mu_i d\nu_i.$$

Для самопроизвольного процесса

$$dG = \sum_i \mu_i d\nu_i < 0.$$

1. Химический потенциал

Если в системе, в которой происходит химическая реакция



имеется только 2 компонента, А и В, то для самопроизвольного процесса можно записать:

$$dG = \mu_B dv_B + \mu_A dv_A < 0.$$

Так как в данном случае $dv_B = -dv_A$, то

$$dG = (\mu_B - \mu_A)dv < 0.$$

В этом случае химический потенциал исходного вещества А больше, чем химический потенциал продукта В.

При равновесии должно соблюдаться соотношение

$$dG = \sum_i \mu_i dv_i = 0.$$

1. Химический потенциал

Для идеального газа

$$G = G_0 + nRT \ln (p/p_0)$$

Уравнение выражает изменение энергии Гиббса при переходе системы к давлению p атм от давления p_0 , в качестве которого используют давление в 1 атм.

Величина $nRT \ln (p/p_0)$ отражает работу перехода системы к давлению p атм от давления p_0 .

Если продифференцировать уравнение по количеству вещества, то получим уравнение для изобарного потенциала 1 моля идеального газа, который называется химическим потенциалом идеального газа:

$$\mu = \mu_0 + RT \ln (p/p_0) = \mu_0 + RT \ln p,$$

где p_0 – 1 атм, μ_0 – стандартный химический потенциал, зависящий от температуры.

1. Химический потенциал

Изменение химического потенциала характеризует способность 1 моля вещества производить работу (способность переходить из одного агрегатного состояния в другое). При самопроизвольных процессах химический потенциал уменьшается.

Для реального газа

$$\mu = \mu_0 + RT \ln f,$$

где f – фугитивность газа. $f = p^2/p_{уд}$ $f/p = p/p_{уд} = \gamma$

При рассмотрении свойств реальных газов в качестве стандартного состояния принято такое гипотетическое состояние газа, когда при той же температуре и давлении в 1 атм данный газ обладал бы свойствами идеального. Величины, относящиеся к стандартному состоянию, обозначаются индексом «0».

$f_0 = 1$. Для идеальных газов $\gamma = 1$

1. Химический потенциал

Активность характеризует активную концентрацию газа

$$\mu = \mu_0 + RT \ln a,$$

где a – активность газа.

$$a = f / f_0$$

Поскольку для газов $f_0 = 1$, то для газов активность численно равна фугитивности.

Для чистых жидкостей и твердых тел активность принимается равной единице $a = 1$, когда при данной температуре они находятся при давлении 1 атм.

2. Фазовые равновесия. Основные понятия

- Основные формы, в которых существует вещество, называют агрегатными или фазовыми состояниями.
- **Агрегатное состояние вещества** – форма существования вещества, зависящая от расстояния между частицами и взаимодействия между ними.
- Газообразное, жидкое, твердое, плазма
- Для большинства веществ существуют **три основных состояния**, переход между которыми осуществляется при изменении температуры: **газ, жидкость, твёрдое**.

2. Фазовые равновесия. Основные понятия

- Для любого вещества существует **одна** форма газообразного состояния и **одна** форма жидкого состояния
- Твердому состоянию вещества могут отвечать **несколько** форм (модификаций), отличающихся по строению и свойствам – **полиморфизм**.
- Полиморфные состояния простых веществ называются **аллотропными модификациями**.
- Твёрдое и жидкое состояние называют **конденсированным состоянием**

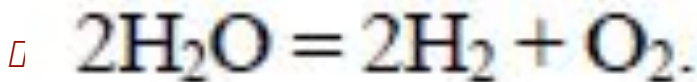
2. Фазовые равновесия. Основные понятия

- ▣ **Фаза** – гомогенная часть системы, которая на всём протяжении обладает одинаковыми термодинамическими свойствами и отделена от других частей системы поверхностью раздела.
- ▣ Фазы, состоящие из одного химически индивидуального вещества, называют **простыми (чистыми) фазами**. Фазы, содержащие несколько различных веществ – **смешанными фазами**.
- ▣ Если система состоит из одной фазы, она называется **гомогенной**. Многофазная система называется **гетерогенной**.
- ▣ **Компонентом или составной частью системы** называют содержащееся в системе химически однородное вещество, которое может быть выделено из системы и может существовать в изолированном виде длительное время.
- ▣ **Пример 1.** В воздухе азот, кислород, аргон и другие газы представляют собой составляющие вещества.
- ▣ **Пример 2.** В водном растворе хлорида натрия NaCl и вода H₂O являются составляющими веществами.

2. Фазовые равновесия. Основные понятия

- Наименьшее число компонентов системы, через которое выражается состав любой фазы, называется **числом независимых компонентов** данной системы.
- Число независимых компонентов **K** подсчитывается как общее число компонентов **a** минус число независимых химических реакций **r** и минус число дополнительных условий **m**, связывающих концентрации компонентов.

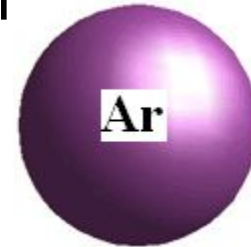
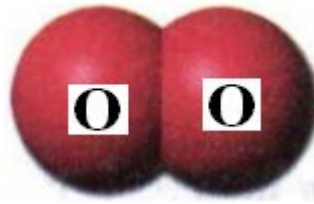
$$K = a - r - m$$



$$K = 3 - 1 - 1 = 1.$$

2. Фазовые равновесия. Основные понятия

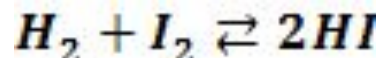
- **Число независимых компонентов** может совпадать и не совпадать с числом индивидуальных веществ.
- В случае **фазового равновесия, установившегося без протекания химической реакции**, число независимых компонентов равно общему числу компонентов
- Например, в смеси, состоящей из газообразных азота N_2 , кислорода O_2 и аргона Ar , между которыми нет взаимодействия, число составляющих веществ равно числу независимых компонентов, т.е. $\nu = 3$



2. Фазовые равновесия. Основные понятия

□ *Пример. Химическая реакция*

□ В смеси трёх газов HI, I₂ и H₂ возможна реакция:



□ Между концентрациями трёх веществ устанавливается соотношение, определяемое константой равновесия:

$$K_c = \frac{c_{HI}^2}{c_{H_2} \cdot c_{I_2}}$$

□ Зная концентрации двух составляющих веществ (например, HI и H₂) можно определить концентрацию третьего компонента (I₂)

□ Число независимых компонентов равно двум: $3 - 1 = 2$, где 3 – число составляющих веществ, 1 – число уравнений, связывающих между собой их концентрации

□ Если концентрации I₂ и H₂ в равновесной смеси равны, то добавляется ещё одно условие, связывающее между собой концентрации двух составляющих веществ в газовой фазе, и число независимых компонентов равно одному: $3 - 2 = 1$

2. Фазовые равновесия. Основные понятия

- ▣ **Фазовый переход** – переход какого-либо из компонентов системы из одной фазы в другую (из одного агрегатного состояния в другое).
- Ж-Г кипение (испарение)
- Г-Ж конденсация
- Т-Г возгонка (сублимация)
- Г-Т десублимация (конденсация)
- Т-Ж плавление
- Ж-Т кристаллизация
- Полиморфный переход – переход одной кристаллической модификации вещества в другую.
- ▣ Фазовые переходы сопровождаются поглощением или выделением теплоты

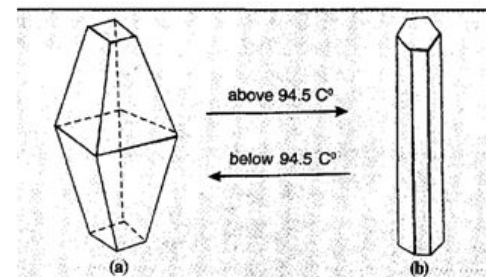
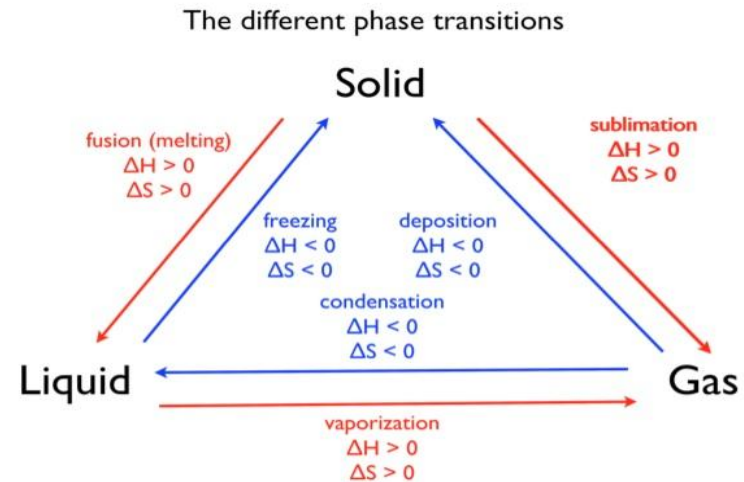
2. Фазовые равновесия. Основные понятия

□ **Фазовым равновесием** называется равновесие, которое устанавливается при переходе вещества из одной фазы в другую без изменения химического состава ($\Delta G=0$)

□ Примеры:

- плавление-кристаллизация
- испарение-конденсация
- сублимация-конденсация

- аллотропические превращения веществ
- другие



2. Фазовые равновесия. Основные понятия

Основы термодинамической теории позволяют исследовать условия фазовых переходов и фазовые равновесия в самых разнообразных по физико-химической природе гетерогенных системах. Так, например, можно определить изменение энтропии при плавлении одного моля воды, находящейся при давлении 1 атм. и температуре плавления:

- как разность между энтропиями воды (находящейся при температуре плавления) в конечном – жидком и начальном – твердом состоянии:

$$\Delta_{\text{пл}}S^{\circ} = S^{\circ}_{\text{жидк}} - S^{\circ}_{\text{тверд}};$$

- по формуле изменения энтропии в ходе фазового перехода как отношение теплового эффекта фазового перехода (теплоты плавления) к температуре плавления:

$$\Delta_{\text{пл}}S^{\circ} = \Delta_{\text{пл}}H^{\circ}/T_{\text{пл}}.$$

2. Фазовые равновесия. Основные понятия

Для фазовых переходов и гетерогенных систем справедливы и критерии устойчивости и равновесия, сформулированные Гиббсом. Термодинамическое равновесие в гетерогенных системах характеризуется сколь угодно долгим сосуществованием нескольких фаз при постоянстве внешних условий (обычно имеется в виду постоянство давления и температуры); при равновесии концентрации всех веществ в каждой фазе неизменны. Необходимо отметить, что в условиях фазового равновесия процессы на границе раздела не прекращаются и носят статистический характер. Например, на границе раздела находящихся в равновесии жидкости и кристаллов (скажем, воды и льда) происходит постоянный процесс перехода молекул из одной фазы в другую и обратно).

2. Фазовые равновесия. Основные понятия

В целом многофазная система в состоянии равновесия имеет минимальное значение функции Гиббса. **Условие фазового равновесия**

$$(\partial G)_{P,T} = 0.$$

Иначе это условие можно записать, используя химические потенциалы компонентов: при P и $T = \text{const}$

$$\sum \mu_i dn_i = 0.$$

При этом химический потенциал каждого из компонентов системы одинаков в каждой из фаз. Для системы, состоящей из K компонентов, которые распределены в Φ фазах, можно записать

$$\mu_i^I = \mu_i^{II} = \mu_i^{III} = \dots = \mu_i^{\Phi}$$

(здесь верхний индекс - номер фазы, а нижний – номер компонента системы).

Фазовый переход будет происходить в случае, когда химический потенциал какого-либо компонента в одной из фаз выше, чем в другой. Условие фазового перехода, например, самопроизвольного перехода i -го компонента из фазы I в фазу II , будет

$$\mu_i^I > \mu_i^{II}.$$

При этом $\Delta G < 0$.



3. Правило фаз Гиббса

- ▣ **Числом степеней свободы** (или *вариантностью*) системы называют число параметров, которые можно независимо менять, не меняя при этом числа и вида фаз данной системы (т.е. так, чтобы не появлялись новые и не исчезали старые фазы).

- ▣ Термодинамические параметры, которые можно произвольно менять:
 - ▣ температура T
 - ▣ давление P
 - ▣ объём V
 - ▣ концентрации веществ c_i

3. Правило фаз Гиббса

- Основной закон фазового равновесия
- Является применением второго закона термодинамики к изучению превращений в гетерогенных системах, в которых возможны как переходы веществ из одной фазы в другую, так и химические реакции
- Число степеней свободы **C** (число переменных, которые можно варьировать, не изменяя фазового состояния системы) равновесной системы, число фаз **Φ**, число независимых компонентов **K** и внешних условий **N**, влияющих на равновесие, взаимно связаны соотношением:

$$\mathbf{C + \Phi = K + N}$$

- Отсюда число степеней свободы

$$\mathbf{C = K - \Phi + N}$$

- В состоянии равновесия **C = 0** и число фаз **Φ = K + N**, а в общем случае, когда **C ≥ 0**,

3. Правило фаз Гиббса

$$C = K - \Phi + N$$

- Число внешних условий N , оказывающих влияние на состояние системы, может быть разным.
- На фазовое равновесие в системе, где нет химических реакций, обычно влияют температура и давление, т.е. два внешних условия, $N=2$

Число степеней свободы равновесной термодинамической системы равно

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

- В некоторых системах изменение температуры или давления практически не влияют на равновесие (например, на равновесие в конденсированных системах не влияет давление), т.е $N=1$

При этом число степеней свободы уменьшается на единицу:

$$C = K - \Phi + 1 \quad \Phi \leq K+2$$

3. Правило фаз Гиббса.

Классификация систем по числу степеней свободы

- Безвариантные (нонвариантные) системы, число степеней свободы равно нулю, $C = 0$
- Одновариантные (моновариантные), число степеней свободы равно единице, $C = 1$
- Двухвариантные (бивариантные), число степеней свободы равно двум, $C = 2$
- и т.д.

3. Правило фаз Гиббса.

Классификация систем по числу степеней свободы

Пример. Определить наибольшее число фаз, которые могут находиться в равновесии в системе, состоящей из воды и хлористого натрия.

Решение. В этой системе компонентов (k) равно 2. Следовательно,

$$C = 4 - \Phi.$$

Наибольшее число фаз отвечает наименьшему числу степеней свободы. Так как число степеней свободы не может быть отрицательным, то наименьшее значение C равно нулю. Следовательно, наибольшее число фаз равно 4. Этому условию заданная система удовлетворяет, когда раствор хлористого натрия в воде находится в равновесии одновременно со льдом, твердой солью и водяным паром. В таком состоянии система безвариантна (инвариантна), т.е. это состояние достигается только при строго определенных температуре, давлении и концентрации раствора.

4. Фазовые равновесия в однокомпонентных системах

- Примеры однокомпонентных систем:
 - вода образует три фазы: водяной пар, жидкая вода и твёрдая фаза – лёд; известно 15 различных модификаций льда, и каждая является отдельной фазой
 - сера кристаллизуется в ромбической и моноклинной формах, может быть в жидком и газообразном состоянии
 - белое и серое олово, а также жидкое олово и пары олова
- Число степеней свободы в однокомпонентной системе (при $K = 1$)

$$C = 1 - \Phi + 2$$

$$C = 3 - \Phi$$

- В состоянии равновесия $C = 3 - \Phi = 0$, т.е. $\Phi = 3$, а в общем случае $\Phi \leq (1 + 2)$ или $\Phi \leq 3$.
- Таким образом, в однокомпонентной системе число равновесных фаз не может быть больше трёх, т.е. могут существовать системы однофазные, двухфазные и трёхфазные .

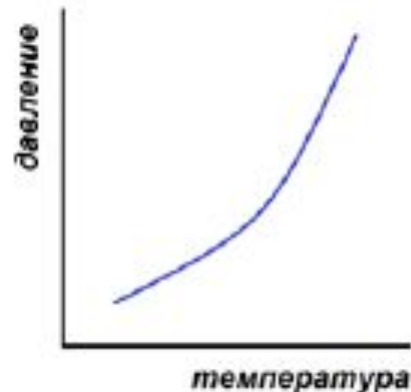
4. Фазовые равновесия в однокомпонентных системах. Уравнение Клаузиуса-Клапейрона

- Даёт зависимость давления p фазового перехода от температуры T для любых двух фаз, образуемых одним веществом:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T \cdot \Delta V_{\text{ф.п.}}} \quad \Delta_{\text{фп}}V = V_{\text{газ}} = RT_{\text{фп}}/P_{\text{фп.}} \quad \frac{dP}{dT} = \frac{P_{\text{фп}} \Delta_{\text{фп}}H}{T^2_{\text{фп}} R}$$

- На практике для расчёта теплот фазовых переходов в каждом конкретном случае это уравнение интегрируют в интервале температур от T_1 до T_2 и используют в виде

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta_{\text{фп}}H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$



Зависимость давления фазового перехода тв.-газ и ж.-газ от температуры

4. Фазовые равновесия в однокомпонентных системах. Уравнение Клаузиуса-Клапейрона

- Фазовый переход твёрдое тело – жидкость

$$p_2 = p_1 + \frac{\Delta H_{\text{пл, mol}}}{\Delta V_{\text{пл, mol}}} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

- Фазовый переход твёрдое тело – газ

$$p_2 = p_1 \exp \left[-\frac{\Delta H_{\text{субл, mol}}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right]$$

- Фазовый переход жидкость – газ

$$p_2 = p_1 \exp \left[-\frac{\Delta H_{\text{исп, mol}}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right]$$

4. Фазовые равновесия в однокомпонентных системах.

Энтропия испарения. Правило Трутона

Мольная энтропия испарения $\Delta S_{\text{исп}} = \Delta H_{\text{исп}}/T_{\text{кип}}$ равна разности $S_{\text{пара}} - S_{\text{жидк}}$. Поскольку $S_{\text{пара}} \gg S_{\text{жидк}}$, то можно полагать $\Delta S_{\text{исп}} \approx S_{\text{пара}}$. Следующее допущение состоит в том, что пар считают идеальным газом. Отсюда вытекает приблизительное постоянство мольной энтропии испарения жидкости при температуре кипения, называемое правилом Трутона.

Правило Трутона:

Мольная энтропия испарения любой жидкости составляет величину порядка 88 Дж/(моль·К).

Если при испарении разных жидкостей не происходит ассоциации или диссоциации молекул, то энтропия испарения будет приблизительно одинакова. Для соединений, образующих водородные связи (вода, спирты), энтропия испарения больше 88 Дж/(моль·К). Правило Трутона позволяет определить энтальпию испарения жидкости по известной температуре кипения, а затем по уравнению Клаузиуса – Клапейрона – положение линии моновариантного равновесия жидкость – пар на фазовой диаграмме.

4. Фазовые равновесия в однокомпонентных системах.

Энтропия испарения. Правило Трутона

Задача. Оцените давление пара над диэтиловым эфиром при 298 К, зная его температуру кипения (308,6 К).

Решение. Согласно правилу Трутона $\Delta S_{\text{исп}} = 88 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$, с другой стороны, $\Delta S_{\text{исп}} = \Delta H_{\text{исп}}/T_{\text{кип}}$; отсюда $\Delta H_{\text{исп}} = 88 \cdot 308,6 = 27,16 \text{ кДж/моль}$ (по справочнику $\Delta H_{\text{исп}} = 26,6 \text{ кДж/моль}$).

Применим [уравнение Клаузиуса – Клапейрона](#) учитывая, что при кипении ($T = 308,6 \text{ К}$) давление паров эфира $p = 1 \text{ атм}$. Тогда имеем

$$\ln p - \ln 1 = 27,16 \cdot 10^3 / 8,31 (1/308,6 - 1/T),$$

или

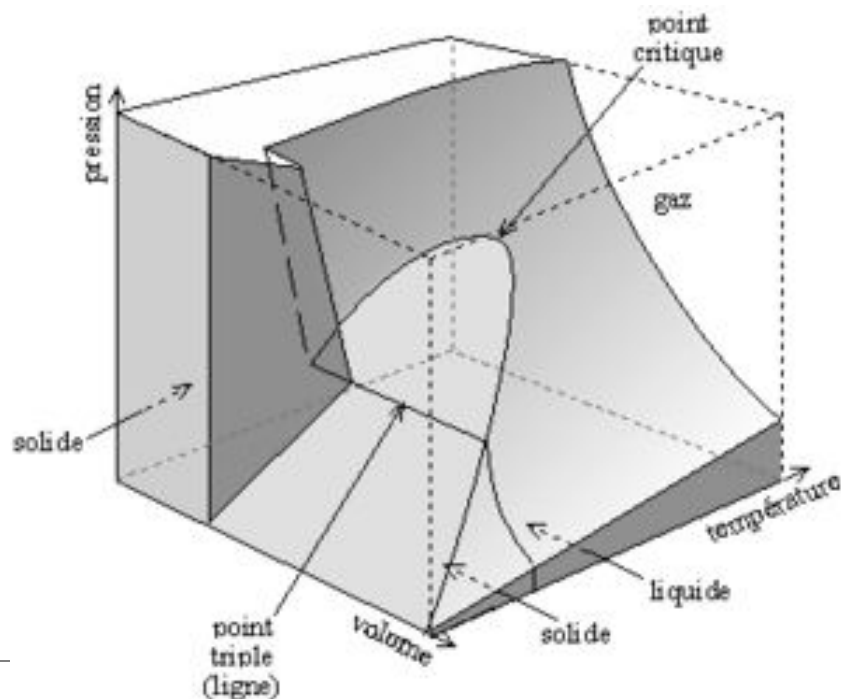
$$\ln p = -3268/T + 10,59$$

Отсюда при $T = 298 \text{ К}$ ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) $p = 0,25 \text{ атм}$.

5. Диаграммы состояния однокомпонентных систем (фазовые диаграммы)

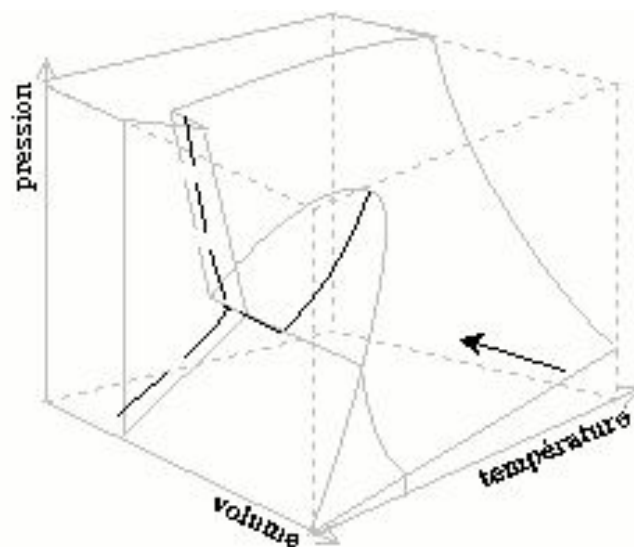
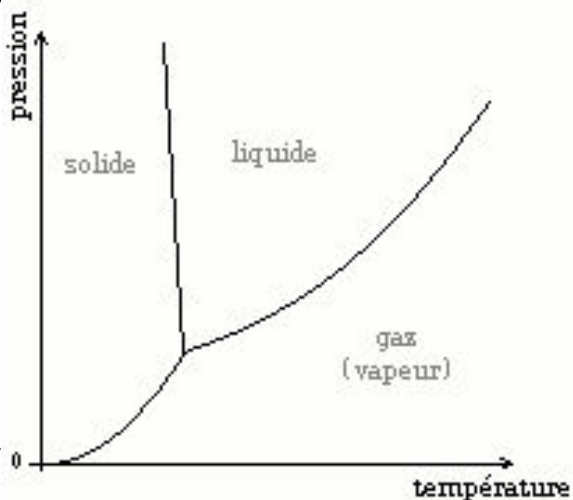
- Состояние однокомпонентной системы определяется двумя независимыми параметрами, например, давлением и температурой, а объем системы есть функция этих параметров $V = f(p, T)$.
- Если по трем координатным осям отложить соответственно давление, температуру и объем, то получится пространственная диаграмма, характеризующая зависимость состояния системы и фазовых равновесий в ней от внешних условий. Такая диаграмма называется диаграммой состояния или фазовой диаграммой.
- Фазовая диаграмма – диаграмма, выражающая зависимость состояния системы от внешних условий или от состава системы.

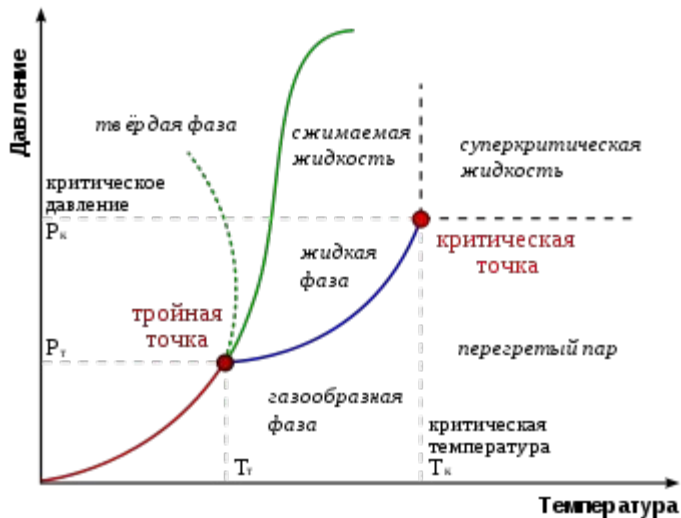
p-V-T диаграмма



5. Диаграммы состояния однокомпонентных систем (фазовые диаграммы)

- Пространственные диаграммы сложны и неудобны в применении
- Используют плоские фазовые диаграммы (проекции пространственной диаграммы на плоскость) p - T , p - V , T - V .
- На диаграмме состояния при равновесии каждому сочетанию фаз и каждой фазе в отдельности соответствует свой геометрический образ: плоскость, линия, точка.
- На плоской диаграмме состояния **каждой фазе** соответствует **участок плоскости** (область или поле), представляющий совокупность **фигуративных точек**, изображающих состояния равновесной системы.
- **Линия пересечения** областей характеризует **равновесие двух фаз**, а **точка пересечения** этих линий – **равновесие трех фаз**. Такая точка называется **тройной точкой**





Фазовая диаграмма $p=f(T)$ однокомпонентной системы при $V=const$

Три фазовых поля: твердая фаза (solid phase), жидкая фаза (liquid phase) , газообразная фаза (gaseous phase).

Три кривые фазового равновесия: кривая испарения, кривая плавления, кривая возгонки; описываются соответствующим уравнением Клапейрона-Клаузиуса.

Тройная точка: точка, в которой одновременно равновесно существуют три фазы – твердая, жидкая и газообразная

Правило фаз: $C=K-\Phi+2$

Для однокомпонентной системы $C=3-\Phi$

Если $\Phi = 1$, то $C = 2$, система двухвариантна/бивариантна; однофазная область описывается полем; т.е. можно менять температуру и давление, и это не вызовет изменения числа и вида фаз системы;

$\Phi = 2$, то $C = 1$, система одновариантна/моновариантна; двухфазная область описывается линией; т.е. можно менять либо температуру, либо давление, вторая переменная изменится согласно уравнению Клапейрона-Клаузиуса

$\Phi = 3$, то $C = 0$, система безвариантна/нонвариантна; трехфазная область

описывается точкой.

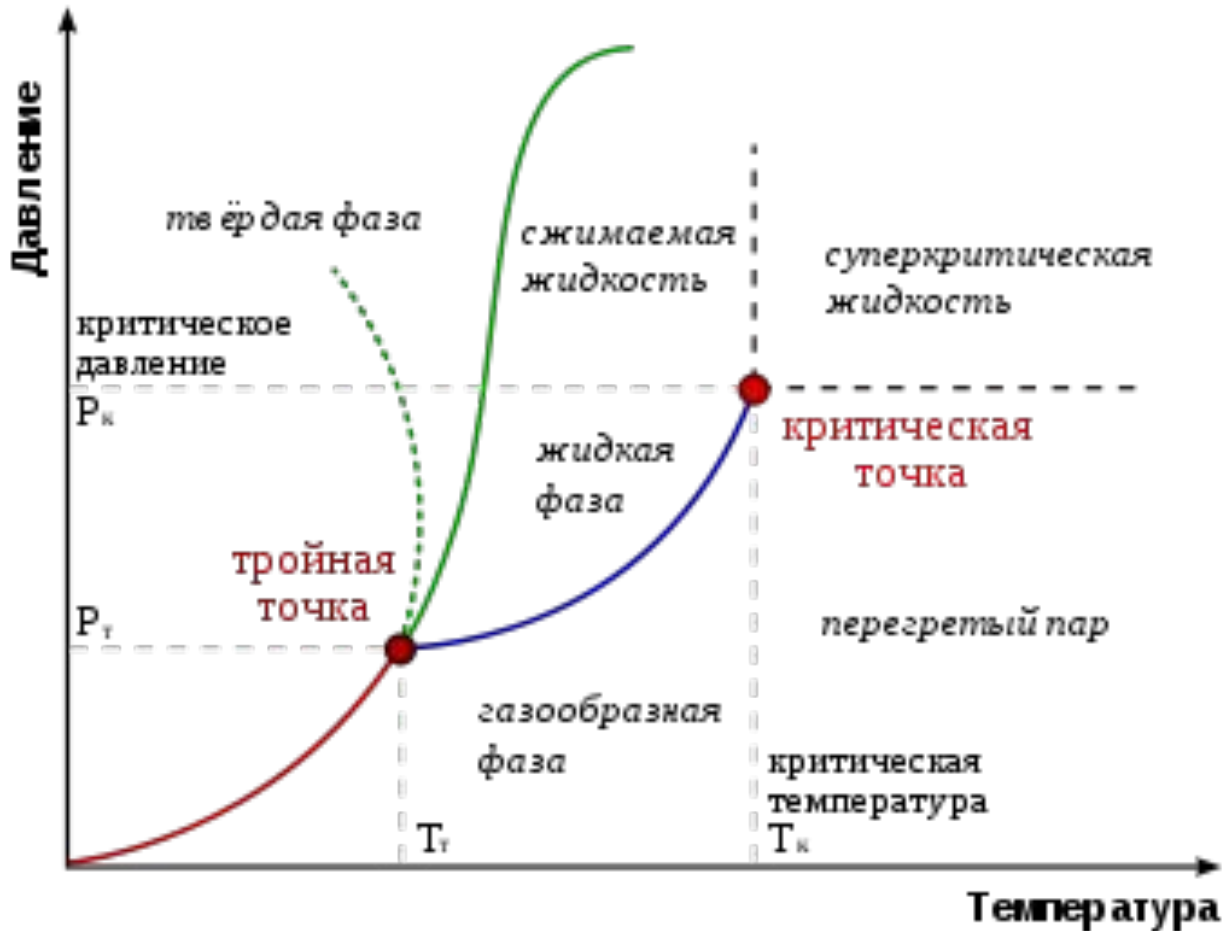
Фазовые диаграммы

Фазовой диаграммой или диаграммой состояния называется диаграмма, выражающая зависимость состояния системы и фазовых равновесий в ней от внешних условий или ее состава. Показывает, какие фазы могут существовать при данных условиях

Фазы, существующие в равновесии одновременно, называются сосуществующими фазами.

Кривые фазового равновесия – линии, отражающие на фазовой диаграмме состояния сосуществующих фаз.





Фазовая диаграмма $p=f(T)$ однокомпонентной системы при $V=const$

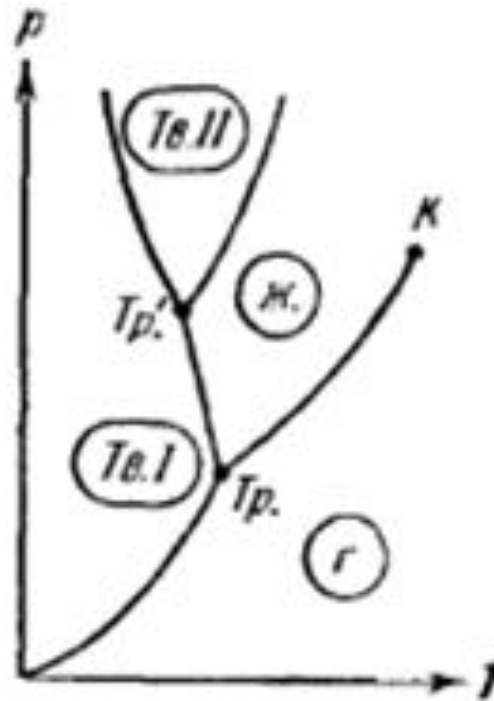
Фазовые диаграммы

Фазовой диаграммой или диаграммой состояния называется диаграмма, выражающая зависимость состояния системы и фазовых равновесий в ней от внешних условий или ее состава. Показывает, какие фазы могут существовать при данных условиях

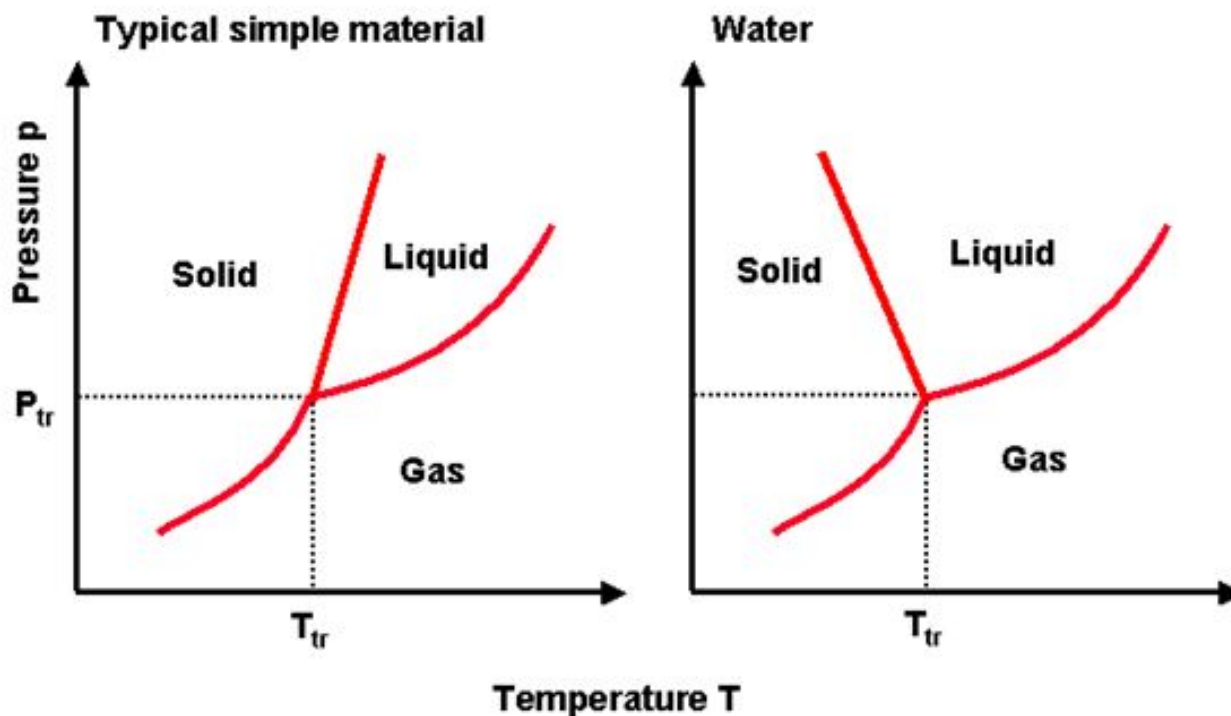
Фазы, существующие в равновесии одновременно, называются сосуществующими фазами.

Кривые фазового равновесия – линии, отражающие на фазовой диаграмме состояния сосуществующих фаз.

- Для вещества с несколькими кристаллическими модификациями диаграмма состояния имеет более сложный характер
- На рисунке изображена диаграмма для случая, когда число различных кристаллических модификаций равно двум. В этом случае имеются две тройные точки
- В точке T_p в равновесии находятся жидкость, газ и первая кристаллическая модификация вещества,
- В точке T_p' находятся в равновесии жидкость и обе кристаллические модификации

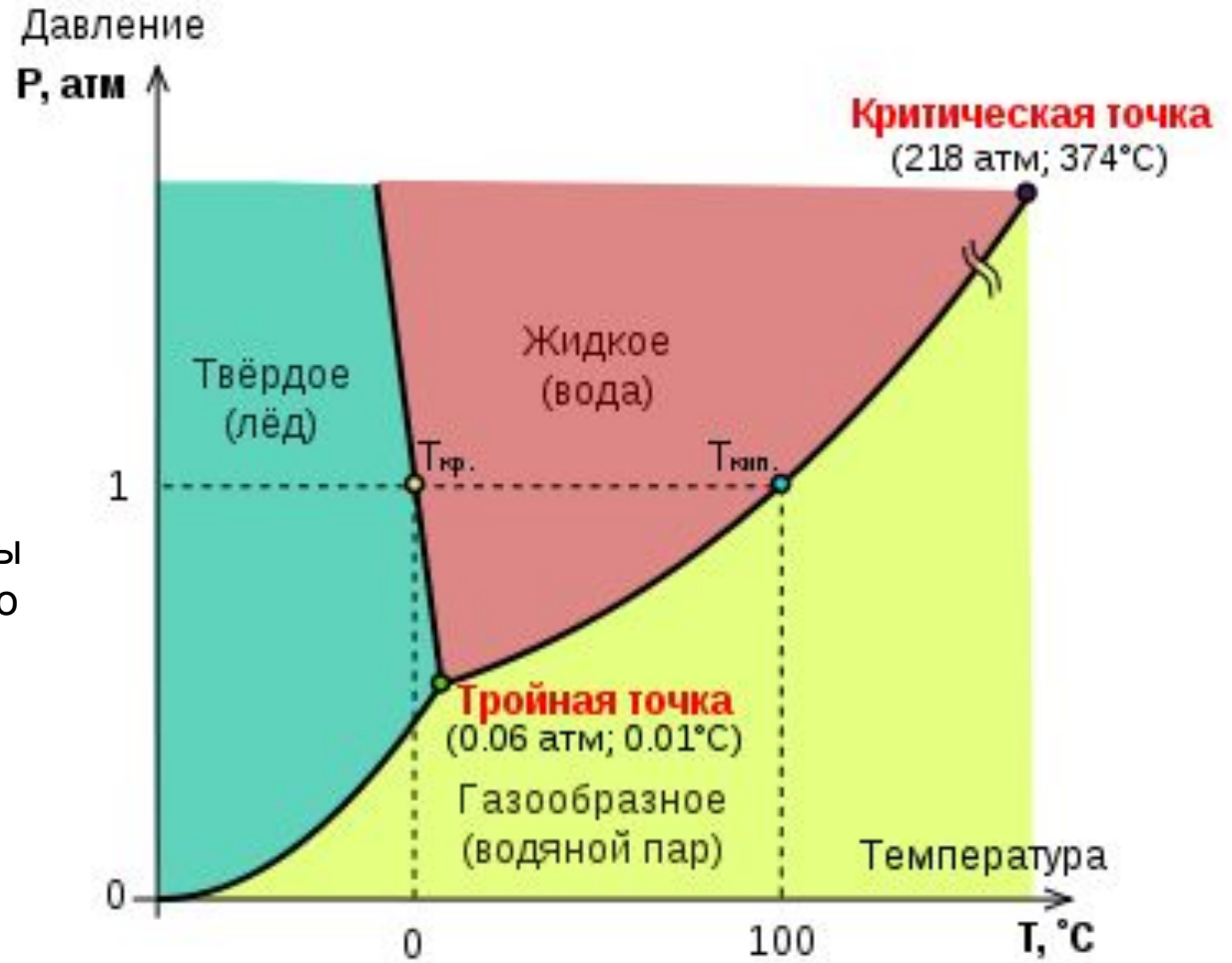


- Диаграмма состояния для каждого конкретного вещества строится на основе экспериментальных данных.
- Зная диаграмму состояния, можно предсказать, в каком состоянии будет находиться вещество при различных условиях (при различных значениях p и T), а так же какие превращения будет претерпевать вещество при различных процессах



5.1 Фазовая диаграмма воды

Диаграмма состояния воды при средних давлениях (до 1 МПа)



5.1 Фазовая диаграмма воды

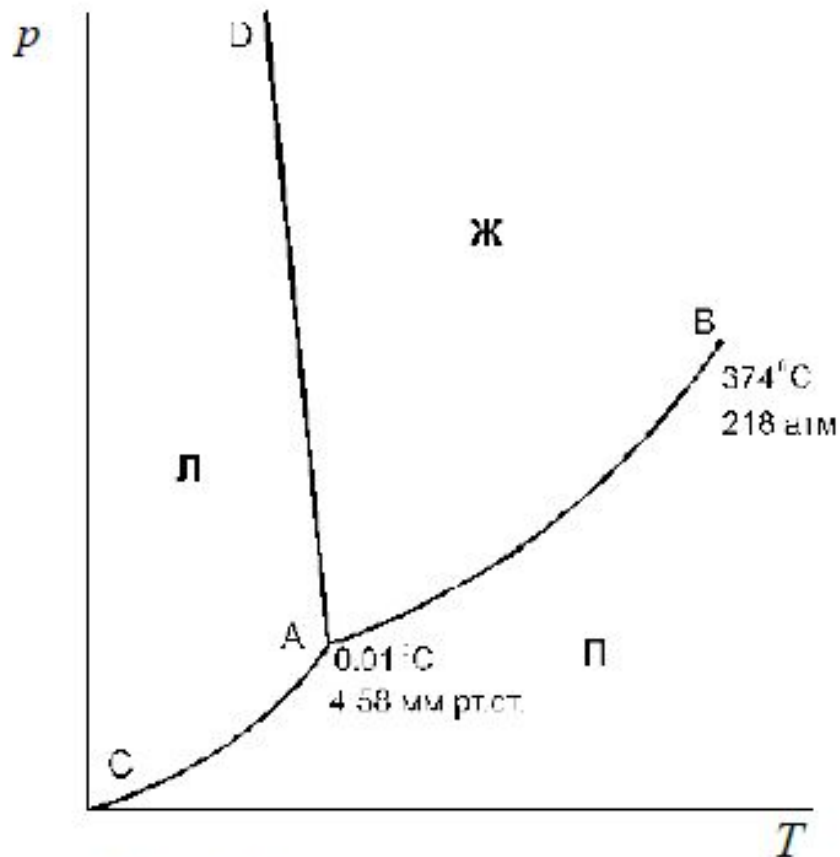


Рис. 8. Фазовая диаграмма воды

5.1 Фазовая диаграмма воды

Фазовая диаграмма воды в координатах $p - T$. Она составлена из 3 *фазовых полей* – областей различных (p, T) -значений, при которых вода существует в виде определенной фазы – льда, жидкой воды или пара (обозначены на [рис. 8](#) буквами Л, Ж и П соответственно). Для этих однофазных областей число степеней свободы равно двум, равновесие бивариантно ($C = 3 - 1 = 2$). Это означает, что для описания системы необходимы *две независимые переменные* – температура и давление. Эти переменные могут изменяться в данных областях независимо, и при этом не произойдет изменения вида и числа фаз.

Фазовые поля разделены 3 граничными кривыми.

Кривая АВ – кривая испарения – выражает зависимость *давления пара жидкой воды от температуры* (или, наоборот, представляет зависимость температуры кипения воды от давления). Другими словами, эта линия отвечает *двухфазному* равновесию жидкая вода–пар, и число степеней свободы, рассчитанное по правилу фаз, составляет $C = 3 - 2 = 1$. Такое равновесие *моновариантно*. Это означает, что для полного описания системы достаточно определить только *одну переменную* – либо температуру, либо давление. Вторая переменная является зависимой, она задается формой кривой АВ. Таким образом, для данной температуры существует только одно равновесное давление или для данного давления пара – только одна равновесная температура.

5.1 Фазовая диаграмма воды

При давлениях и температурах, соответствующих точкам ниже линии АВ, жидкость будет полностью испаряться, и эта область является областью пара.

При давлениях и температурах, соответствующих точкам выше линии АВ, пар полностью сконденсирован в жидкость ($C = 2$). Верхний предел кривой испарения АВ находится в точке В, которая называется *критической точкой* (для воды $374\text{ }^{\circ}\text{C}$ и 218 атм). Выше этой температуры фазы жидкости и пара становятся неразличимыми (исчезает четкая межфазная граница жидкость/пар), поэтому $\Phi = 1$.

Линия АС – эта кривая возгонки льда (иногда ее называют линией сублимации), отражающая зависимость давления водяного пара над льдом от температуры. Эта линия соответствует *моновариантному* равновесию лед – пар ($C = 1$). Выше линии АС лежит область льда, ниже – область пара.

Линия АД – кривая плавления – выражает зависимость температуры плавления льда от давления и соответствует *моновариантному* равновесию лед – жидкая вода. Для большинства веществ линия АД отклоняется от вертикали вправо, но поведение воды аномально: *жидкая вода занимает меньший объем, чем лед*. На основании принципа Ле Шателье можно предсказать, что повышение давления будет вызывать сдвиг равновесия в сторону образования жидкости, т.е. точка замерзания будет понижаться.

5.1 Фазовая диаграмма воды

Исследования, проведенные Бриджменом для определения хода кривой плавления льда при высоких давлениях, показали, что существует *семь различных кристаллических модификаций льда*, каждая из которых, за исключением первой, *плотнее воды*. Таким образом, верхний предел линии AD – точка D, где в равновесии находятся лед I (обычный лед), лед III и жидкая вода при $-22\text{ }^{\circ}\text{C}$ и 2450 атм.

Тройная точка воды (точка, отражающая равновесие трех фаз – жидкости, льда и пара) в отсутствии воздуха находится при $0,0100\text{ }^{\circ}\text{C}$ и 4,58 мм рт. ст. Число степеней свободы $C = 3 - 3 = 0$, такое равновесие называют *инвариантным*. При изменении любого параметра система перестает быть трехфазной.

В присутствии воздуха три фазы находятся в равновесии при 760 мм рт. ст. и при $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Понижение температуры тройной точки на воздухе вызвано следующим причинами:

- 1) растворимостью газообразных компонентов воздуха в жидкой воде при 1 атм, что приводит к снижению тройной точки на $0,0024\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- 2) увеличением давления от 4,58 мм рт. ст. до 1 атм, которое снижает тройную точку еще на $0,0075\text{ }^{\circ}\text{C}$.

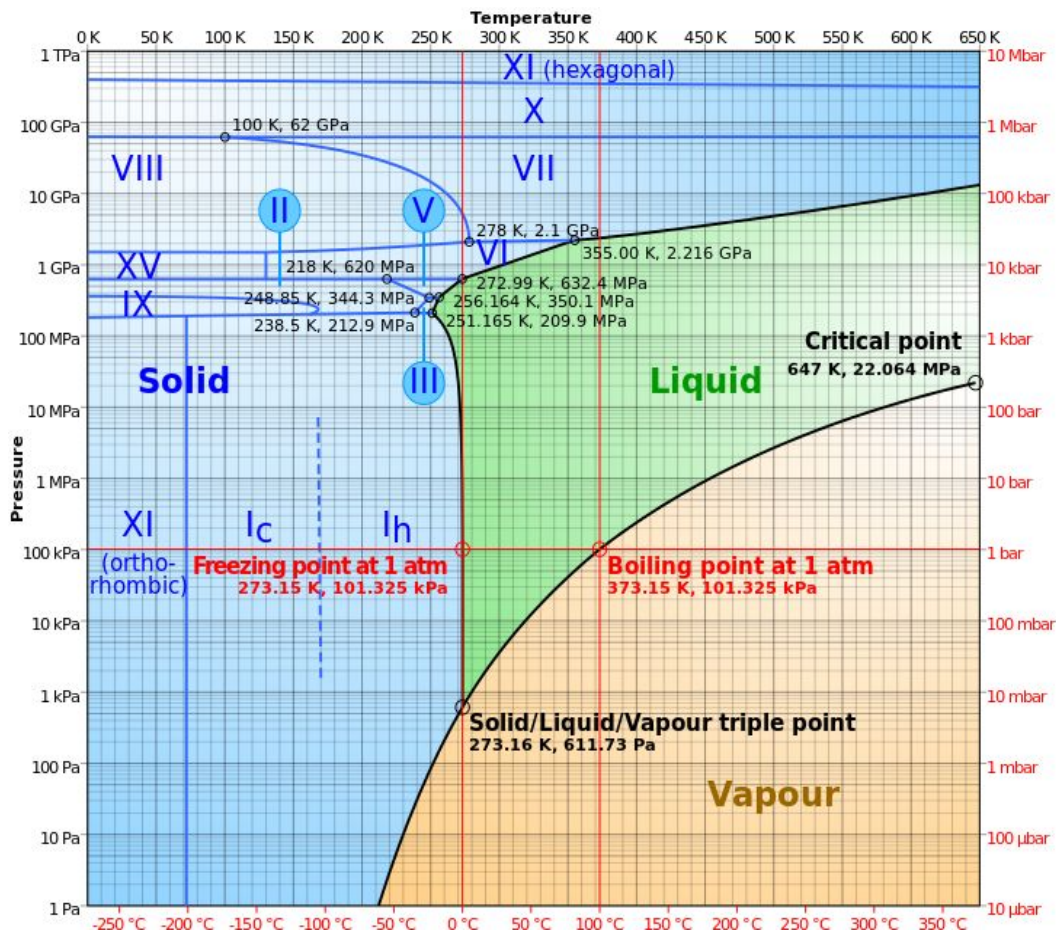
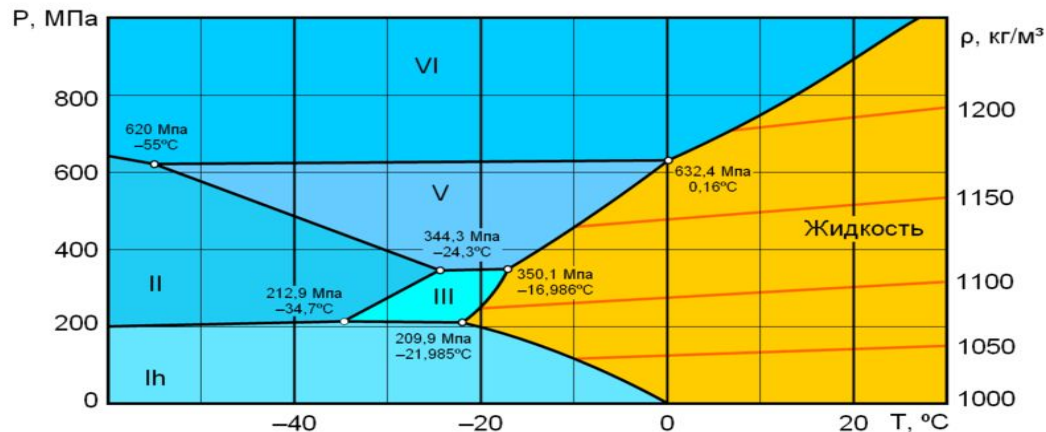
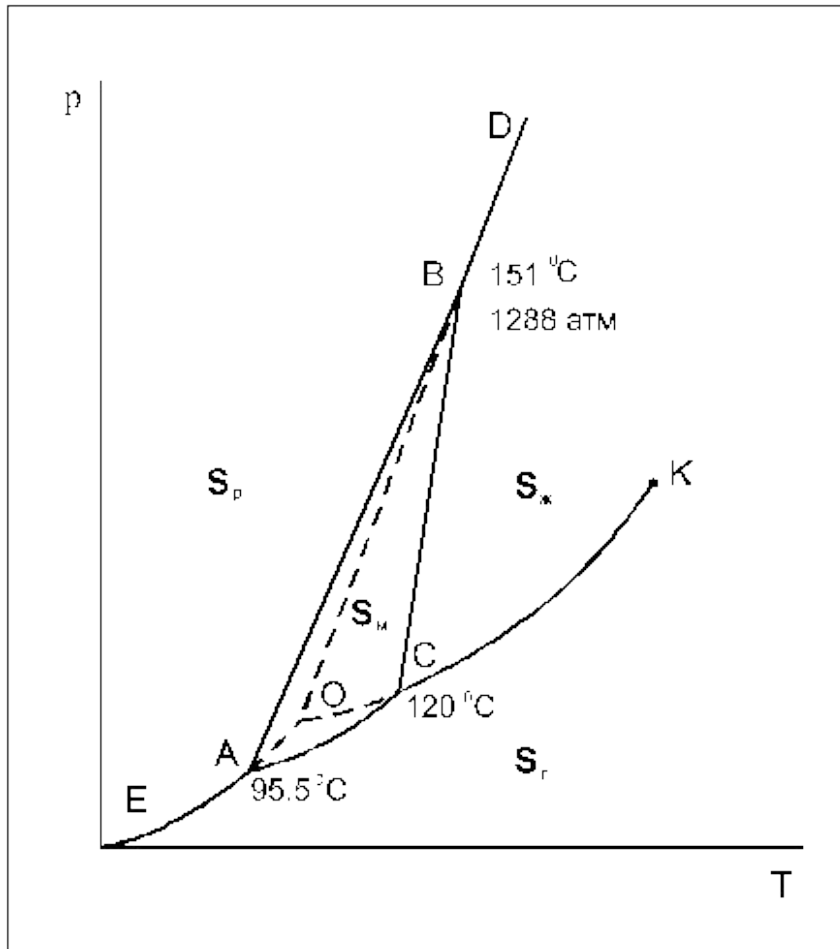


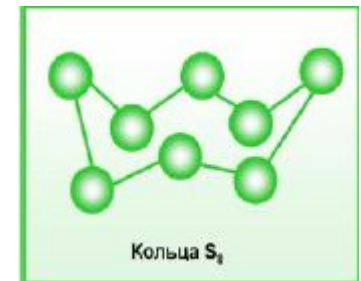
Диаграмма
состояния воды при
высоких давлениях



5.2 Фазовая диаграмма серы



- ❑ Сера образует две кристаллические модификации: ромбическую и моноклинную
- ❑ Возможно существование четырех фаз: ромбической, моноклинной, жидкой и газообразной
- ❑ А, В и С – тройные точки



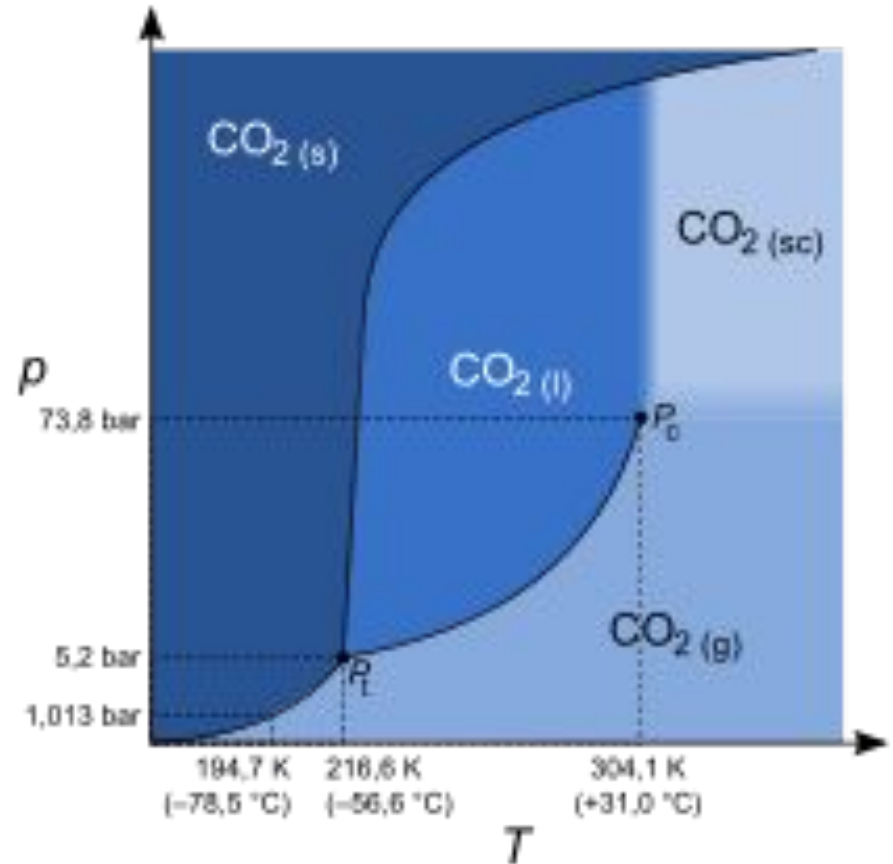
5.2 Фазовая диаграмма серы

Сплошные линии ограничивают четыре области: пара, жидкости и двух кристаллических модификаций. Сами линии отвечают моновариантным равновесиям двух соответствующих фаз. Заметьте, что линия равновесия моноклинная сера – расплав *отклонена от вертикали вправо* (сравните с фазовой диаграммой воды). Это означает, что при кристаллизации серы из расплава происходит *уменьшение объема*. В точках А, В и С в равновесии сосуществуют 3 фазы (точка А – ромбическая, моноклинная и пар, точка В – ромбическая, моноклинная и жидкость, точка С – моноклинная, жидкость и пар).

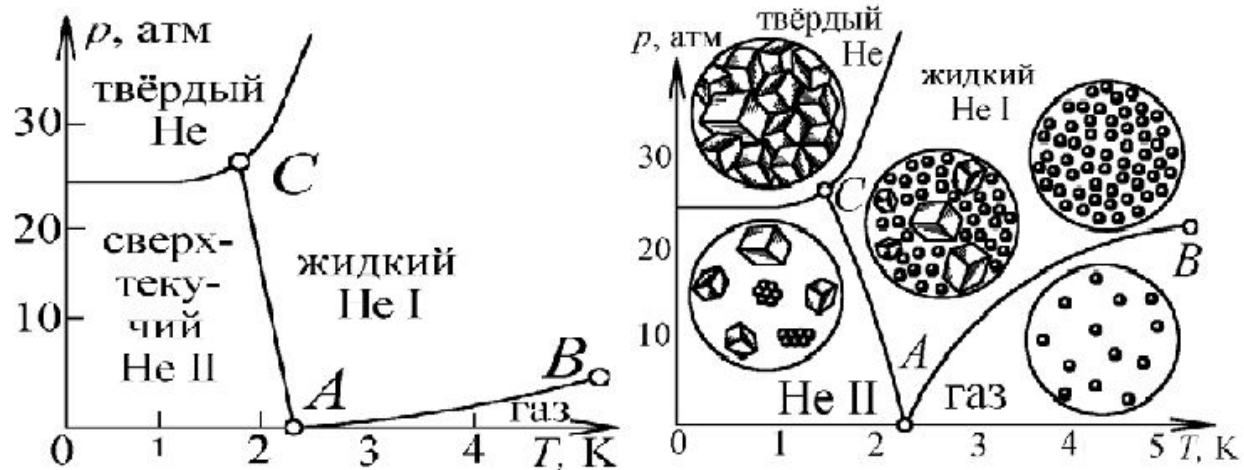
Легко заметить, что есть еще одна точка О, в которой существует равновесие трех фаз – перегретой ромбической серы, переохлажденной жидкой серы и пара, пересыщенного относительно пара, равновесного с моноклинной серой. Эти три фазы образуют *метастабильную систему*, т.е. систему, находящуюся в состоянии *относительной устойчивости*. Кинетика превращения метастабильных фаз в термодинамически стабильную модификацию крайне медленна, однако при длительной выдержке или внесении кристаллов-затравок моноклинной серы все три фазы все же переходят в моноклинную серу, которая является термодинамически устойчивой в условиях, отвечающих точке О. Равновесия, которым соответствуют кривые ОА, ОВ и ОС (кривые возгонки, плавления и испарения соответственно), являются метастабильными.

5.3 Фазовая диаграмма диоксида углерода

- CO₂ в жидком состоянии может быть получен только при высоких давлениях.
- При атмосферном давлении твердый диоксид углерода переходит в газообразное состояние, минуя жидкую фазу.
- Этот процесс протекает достаточно медленно, что позволяет использовать двуокись углерода в качестве хладагента (сухого льда)



5.3 Фазовая диаграмма гелия



- При температуре ниже $T = 2,172\text{K}$ жидкий гелий испытывает фазовый переход, переходя из «нормального» состояния (гелий-I) в новое состояние гелия-II
- Гелий-II обладает сверхтекучестью (т.е. способностью течь вообще без трения)