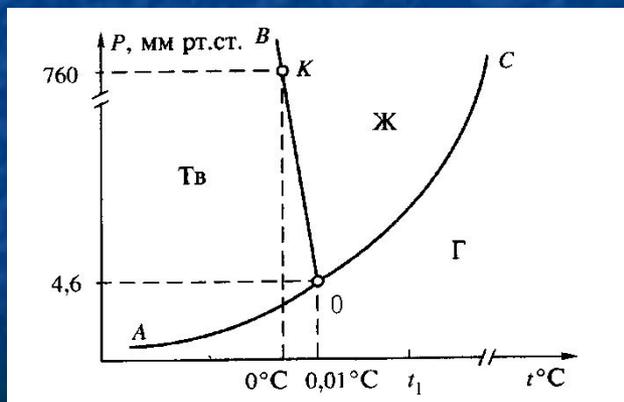




Омская государственная медицинская академия  
Кафедра общей и биорганической химии

## Лекция № 4

# Основные понятия термодинамики фазовых равновесий. Фазовые равновесия в однокомпонентных системах



**Лектор:** доцент кафедры  
общей и биорганической  
химии, к.п.н., Григорьева  
Марина Викторовна

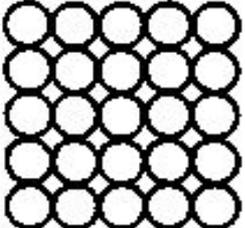
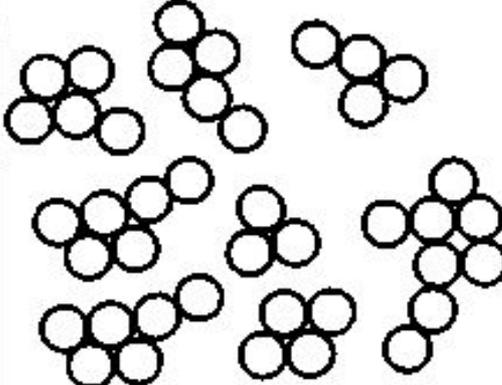
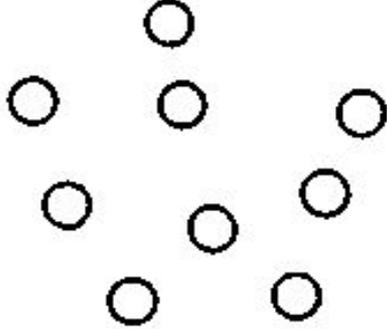
# План

- 1. Основные понятия теории фазовых равновесий.
- 2. Фазовые диаграммы однокомпонентных систем
- 3. Уравнение Клаузиса-Клайперона и его использование для анализа фазового равновесия.

# 1. Основные понятия теории фазовых равновесий

- Фаза (Ф) - однородная часть системы, обладающая одинаковым составом, физическими и химическими свойствами, которая может быть удалена из системы чисто механическим путем. При  $\Phi=1$  – отсутствуют поверхности раздела, поэтому систему называют гомогенная, при  $\Phi=2, >2$  – система гетерогенная, т.к. будет иметь поверхности раздела фаз.

# В случае однокомпонентных систем понятие «фаза» совпадает с понятием «агрегатное состояние вещества»

	Твердое вещество	Жидкость	Газ
Притяжение между частицами	Сильное	Умеренное	Слабое
Движение частиц	Отсутствует	Умеренное	Сильное
Расстояние между частицами	Пренебрежимо малое	Малое	Большое
Упорядоченность структуры	Высокая (кристаллическая упаковка)	Низкая (кластеры частиц)	Отсутствует
			

- В случае многокомпонентных систем число жидких фаз равно числу жидкостей различного состава, образующих отдельные слои или разбитых на капли. Число твердых фаз в многокомпонентных системах равно числу типов кристаллов. Газы как правило при низких давлениях смешиваются в любых соотношениях образуя одну фазу.

- **Число компонентов (К)** – наименьшее количество составляющих веществ, достаточное для определения состава любой фазы системы.
- Если система состоит из веществ, не вступающих в х.р., число компонентов равно числу составляющих веществ, т.к. все вещества должны быть использованы для построения фаз системы ( $K=K_0$ ).
- Если в системе протекает х.р., то число компонентов определяют путем вычитания из общего числа составляющих веществ числа уравнений, связывающих концентрации этих веществ.  $K=K_0-x$

Образование системы	Химическая реакция	$K_0$	Мат. ур-я связи	$K$
А. Растворение в воде NaCl	$\text{NaCl} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$	3	$[\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-]$	$3 - 1 = 2$
Б. Введение в колбу $\text{H}_2$ и $\text{I}_2$	$\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$	3	$K_p = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]}$	$3 - 1 = 2$
В. Введение в колбу HI	$2\text{HI} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{I}_2$	3	1) $K_p$ , 2) $[\text{H}_2] = [\text{I}_2]$	$3 - 2 = 1$

- **Фазовые переходы** – переход вещества из одной фазы в другую.

### **Фазовые переходы 1-го рода** – характеризуются

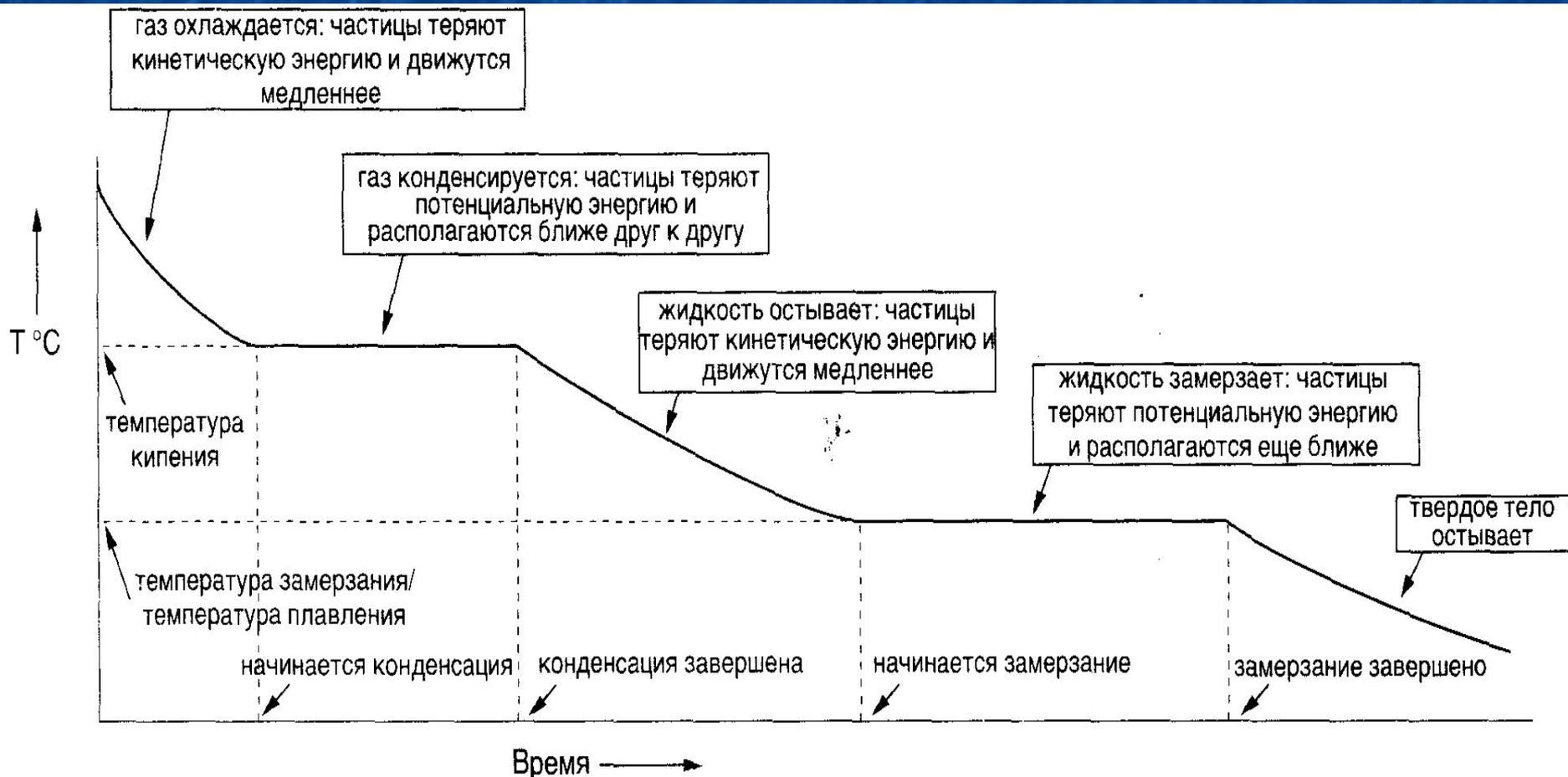
- постоянной температурой ( $T = \text{const}$ )
- скачкообразным изменением  $S$  и  $V$
- Примеры: *возгонка или сублимация ( $T \rightarrow \Gamma$ ); испарение, кипение ( $J \rightarrow \Gamma$ ); плавление ( $T \rightarrow J$ ), ( $\Gamma \rightarrow J, T$ ); кристаллизация ( $J \rightarrow T$ ),*
- , полиморфные превращения



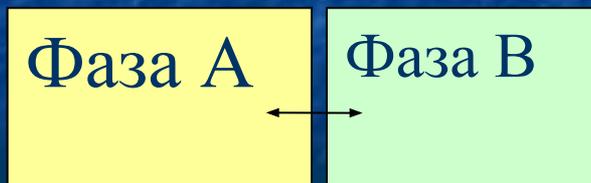
### **Фазовые переходы 2-го рода** характеризуются

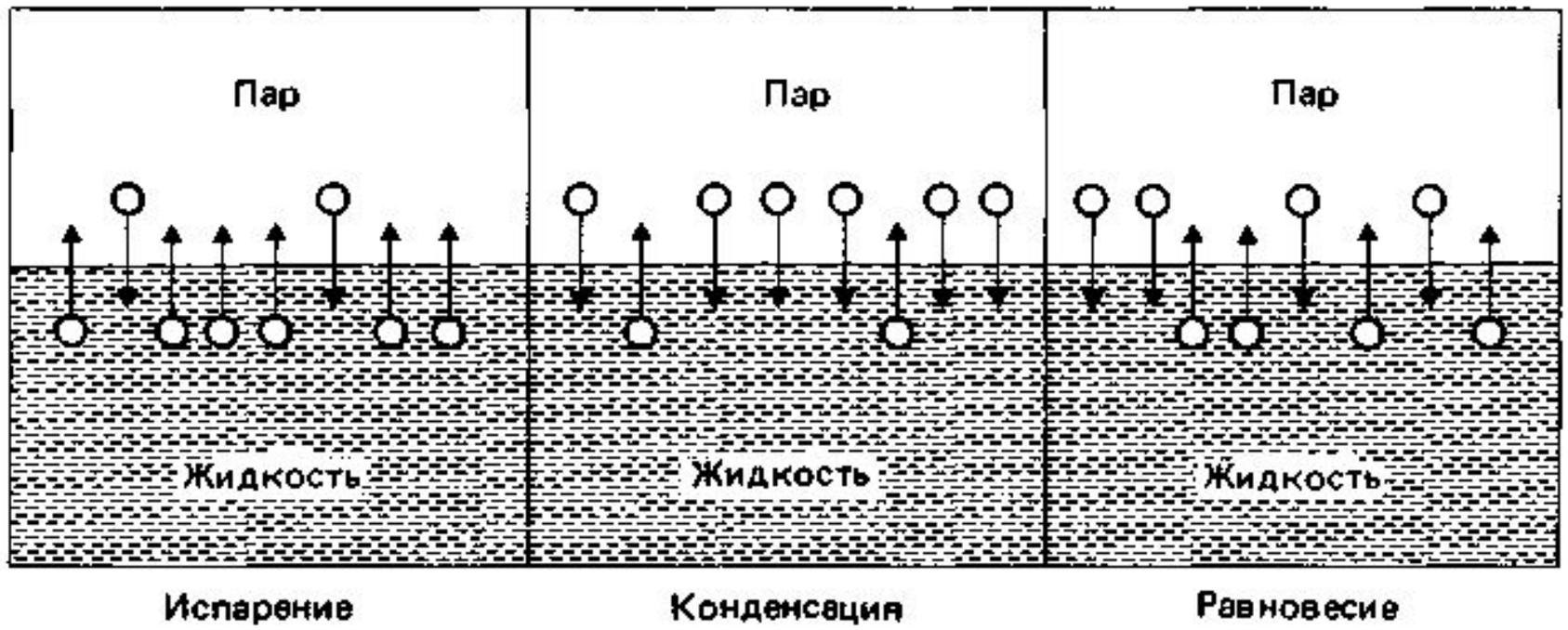
- ( $S, V = \text{const}$ )
- скачкообразным изменением теплоемкости
- Примеры: полиморфные превращения  $\alpha\text{Fe} \rightarrow \gamma\text{Fe}$

# Молекулярно-кинетические основы фазовых переходов, связанных с изменением агрегатного состояния вещества



- **Фазовые равновесия** – равновесия в гетерогенных системах, в которых происходят фазовые переходы. В момент равновесия наблюдается:
- равенством температур ( $T_A = T_B$ );
- равенством давлений ( $P_A = P_B$ );
- равенством химических потенциалов ( $\mu_A = \mu_B$ ).





- **Температура плавления  $T_{пл}$ , К** - температура, которая соответствует фазовому равновесию  $T \rightleftharpoons Ж$ , при постоянном давлении она устанавливается от появления первой капли жидкости до полного перехода вещества в жидкое состояние
- **Температура кипения  $T_{кип}$ , К** - температура, которая соответствует фазовому равновесию  $Ж \rightleftharpoons Г$ , при постоянном давлении она устанавливается при появлении первых пузырьков газа, до полного перехода жидкости в газ.
- **Давление насыщенного пара  $P$ , кПа** - давление пара, при котором при данной температуре в системе  $Ж \rightleftharpoons Г$  или  $T \rightleftharpoons Г$  наступает динамическое равновесие.

- Возможности перехода вещества из одного фазового состояния в другое определяется **правилом фаз Гиббса**, которое является выражением II закона термодинамики в приложении к фазовым равновесиям.
- ***число степеней свободы равновесной термодинамической системы, на которую влияют температура и давление (2 фактора), равно числу независимых компонентов системы минус число фаз плюс n:***
- **$C = K - \Phi + 2$** , где  $C$  — число степеней свободы;  $K$  — число компонентов;  $\Phi$  — число фаз; 2 — число внешних условий, которые определяют число фаз системы.

- **Число степеней свободы (С)** определяется как число параметров системы (температура, давление и др.), которые могут быть произвольно изменены в некоторых пределах без изменения числа и природы фаз в системе. По числу степеней свободы различают следующие виды систем: инвариантные ( $C=0$ ), моновариантные ( $C=1$ ), дивариантные ( $C=2$ ) и т.д.).

- ДЗ: Вывод правила фаз Гиббса  
(Н.Н. Мушкамбаров Физическая и  
коллоидная химия. С. 66 – 67)

- Правило фаз Гиббса позволяет
- определить максимальное число фаз в момент равновесия;
- определить наименьшее число параметров, необходимых для описания любого состояния системы.

- **Фазовые диаграммы** – графическое изображение условий фазовых равновесий. Фазовые диаграммы изображают в координатах  $P-T-x$ , где  $x$  — мольные доли компонентов. Такой выбор координат обусловлен переменными в уравнении состояния, а также тем, что давление и температура — реальные параметры, которые влияют на состояние равновесия и которые можно непосредственно изменять. В случае однокомпонентных систем  $x = 1$  и фазовые диаграммы представляются в координатах  $P-T$ .
- В связи с трудностями теоретического расчета диаграмм для их построения используют экспериментальные данные.

- В основе анализа диаграмм лежат два принципа:
- 1) принцип непрерывности: при непрерывном изменении параметров, определяющих состояние системы, свойства отдельных фаз также меняются непрерывно, свойства же всей системы в целом меняются непрерывно только до тех пор, пока не меняется число или природа фаз. При образовании новых фаз или исчезновении старых свойства системы меняются скачкообразно;
- 2) принцип соответствия: на диаграмме состояния каждому комплексу фаз и каждой фазе в отдельности соответствует свой геометрический образ: плоскость, линия, точка.

## 2. Фазовые диаграммы однокомпонентных систем и их анализ.

- Примером однокомпонентной системы может служить простое вещество или химическое соединение, обладающее строго определенным составом во всех агрегатных состояниях ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$ ).
- $K=1$ ,  $n=2$ , следовательно  $C = 3 - \Phi$ .
- Если  $\Phi=1$ , то  $C = 2$ , то в такой системе можно произвольно менять любые два параметра, при этом фазовое состояние системы изменяться не будет.
- Если  $\Phi=2$ , то  $C = 1$ , следовательно для сохранения фазового равновесия можно менять либо  $T$ , либо только  $p$ , а второй параметр будет принимать некоторое зависимое значение.
- Если  $\Phi=3$ , то  $C=0$ , следовательно изменение любого параметра выводит систему из такого состояния.

# Способы измерений давления пара

- 1) Для **малолетучих веществ** часто пользуются *методом увлечения*, заключающимся в том, что над поверхностью жидкости медленно пропускают сухой газ, например, воздух, который при этом насыщается парами. Увлеченные газом пары улавливают подходящим способом (пары воды, например, хлоридом кальция), а по объему пропущенного газа и массе уловленного пара вычисляют давление пара по уравнению Менделеева — Клапейрона.
- 2) Для летучих веществ применяют **статический способ**, который состоит в измерении манометром давления пара над жидкостью в замкнутом пространстве, откуда предварительно удалены посторонние газы и пары.

# Способы измерений давления пара

- 3) К веществам средней летучести применяют *динамический метод*, основанный на том, что давление насыщенного пара при температуре кипения равно внешнему давлению. Зависимость между  $p$  и  $T$  получают, доводя жидкость до кипения при различных внешних давлениях и определяя температуры кипения. В этом случае независимой переменной, устанавливаемой по желанию экспериментатора, является внешнее давление, а зависимой –  $T_{\text{кип}}$ , устанавливающаяся без вмешательства экспериментатора.
- 4) Для очень труднолетучих веществ применяют высокочувствительные мембранные или ионизационные манометры.

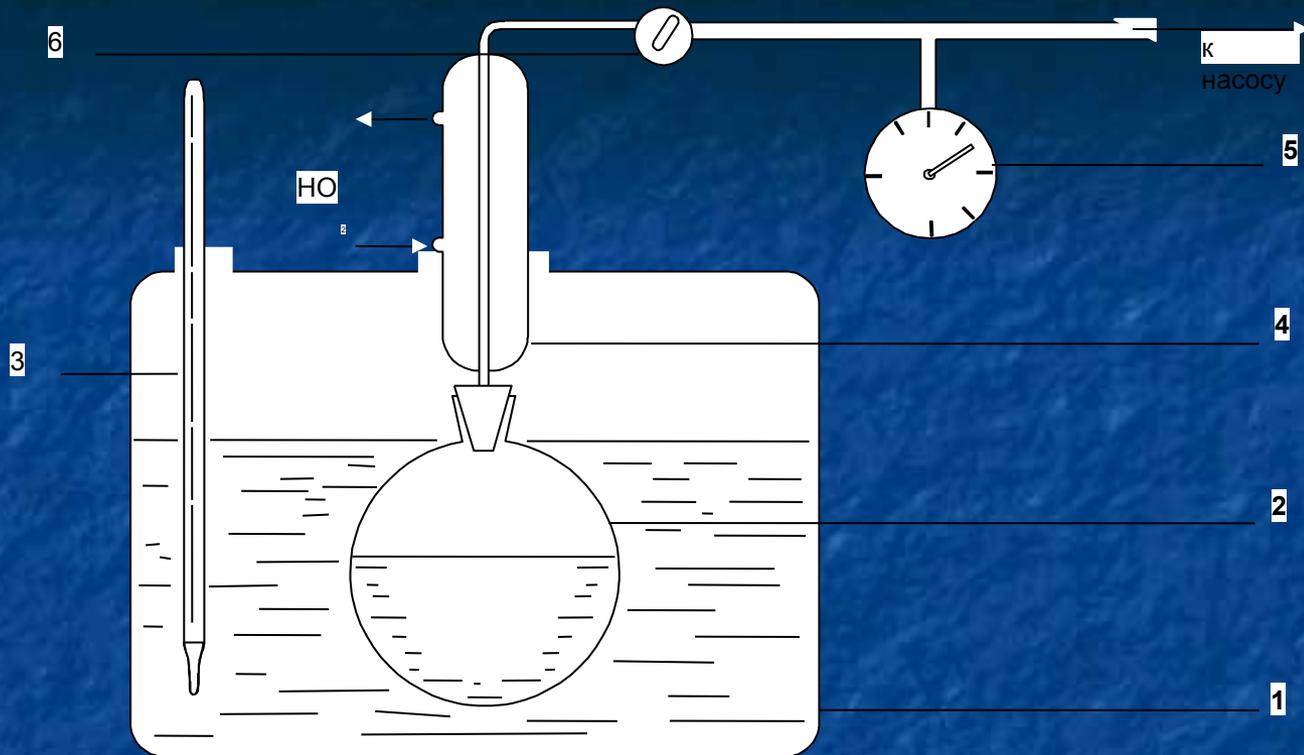
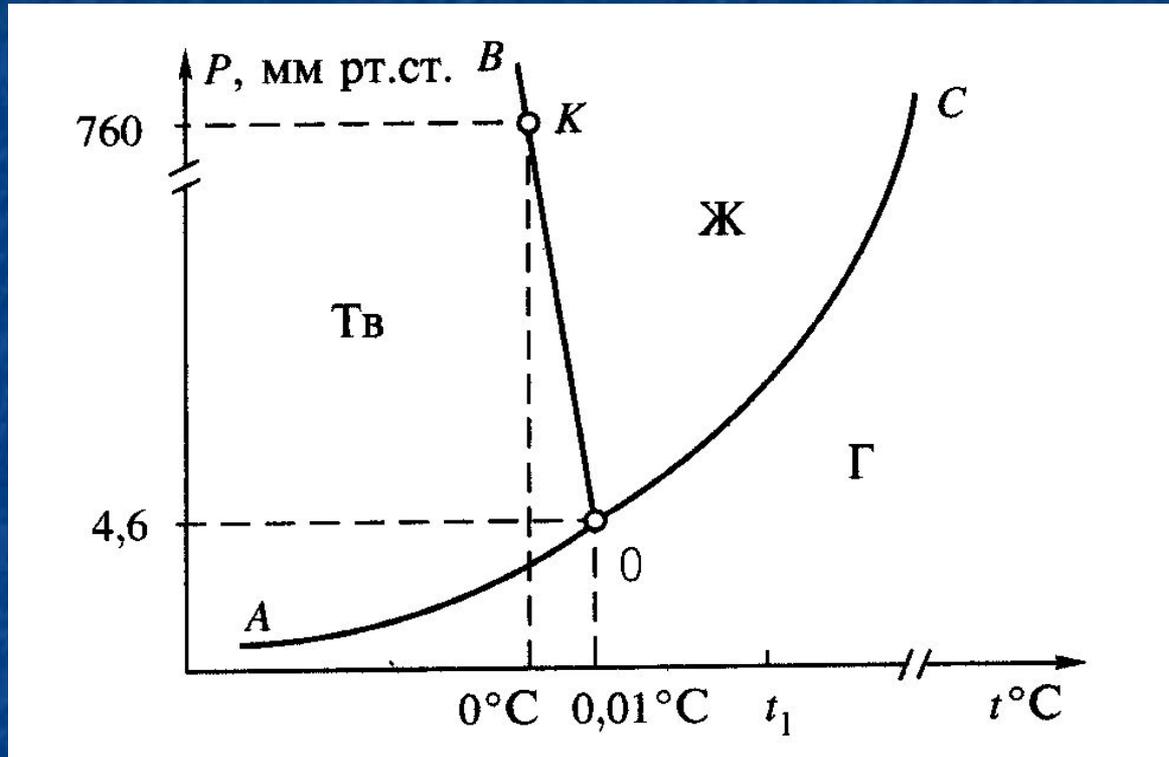


Схема установки для изучения зависимости давления пара от температуры : 1 – термостат; 2 – колба с исследуемой жидкостью; 3 – термометр; 4 – обратный холодильник; 5 – вакуумметр; 6 – кран

При изучении зависимости давления насыщенного пара от температуры получится следующая фазовая диаграмма воды ( $K=1$ ).



■ На фазовой диаграмме три области, а следовательно вода может находиться трех фазах: *твёрдой* (область  $\text{AOB}$ ), *жидкой* ( $\text{BOC}$ ) и *газообразной* ( $\text{AOC}$ ).

- Линия ОС — *линия испарения* ( $J \rightleftharpoons G$ ). она выражает зависимость давления насыщенного пара над жидкой водой от температуры :чем выше температура, тем больше давление насыщенного пара.
- Линия АО — *кривая возгонки* ( $T \rightleftharpoons J$ ), она показывает зависимость давления насыщенного пара над льдом при повышении температуры: чем выше температура, тем выше давление насыщенного пара над льдом.

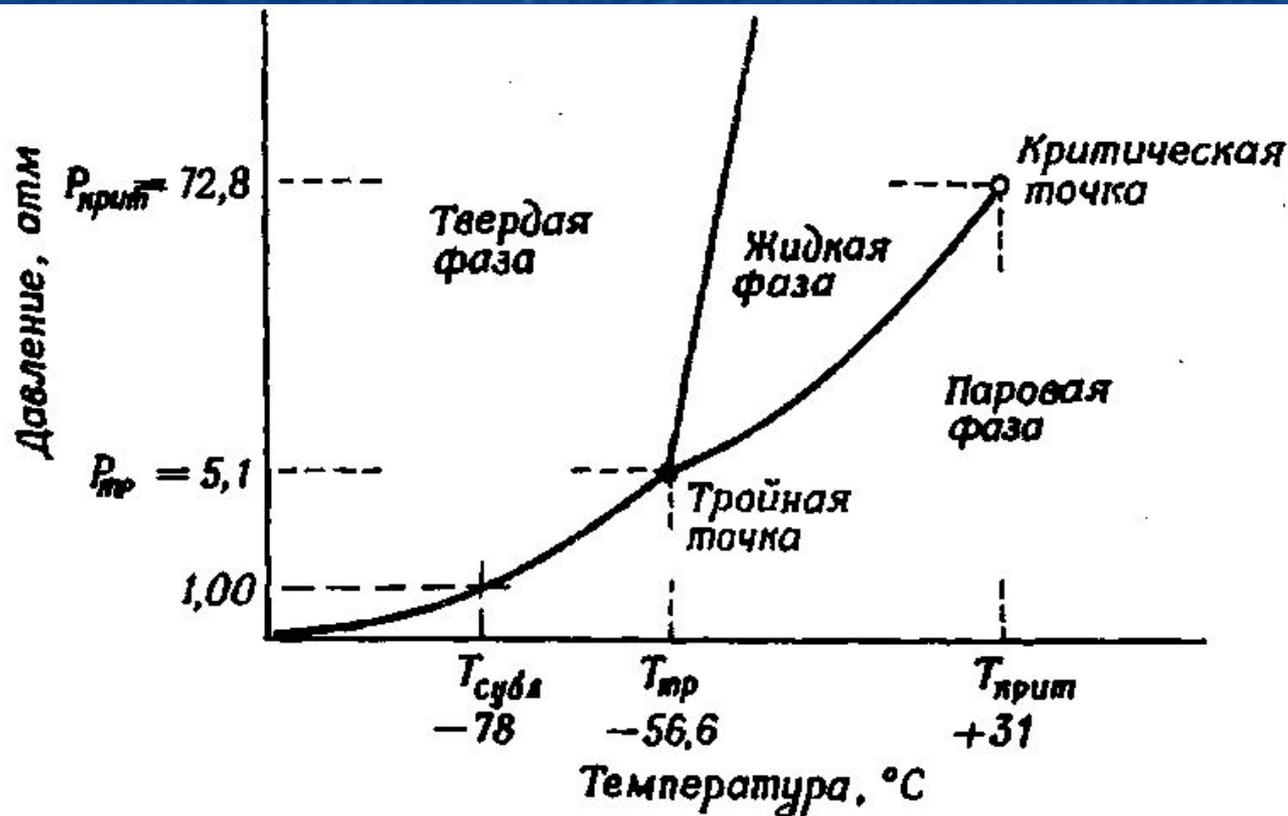


- Линия  $OB$  — кривая плавления ( $T \rightleftharpoons Ж$ ).  
При  $p=760$  мм. рт. ст. плавление льда начинается при  $0^\circ\text{C}$  (точка  $K$ ). Наклон этой линии показывает, что с ростом  $P$  температура плавления воды несколько понижается. Следовательно кривая выражает зависимость  $T_{\text{пл}}$  от  $P$ .
- Точка  $O$  — тройная точка. Ее координаты  $T=0,01^\circ\text{C}$ ,  $P=4,6$  мм.рт. ст.
- ( $Ж \rightleftharpoons T \rightleftharpoons Г$ )

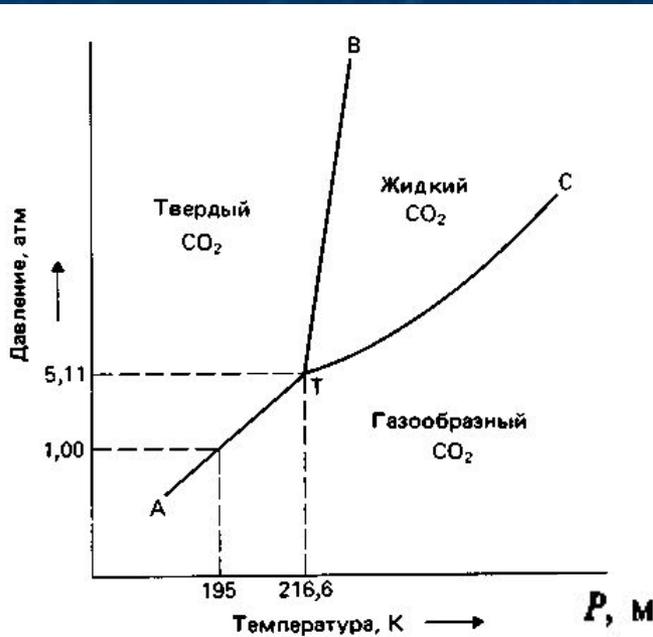
## Анализ на основе правила фаз Гиббса:

- Если фигуративная точка лежит в плоскости между линиями, то система однофазна:  $K=1; \Phi=1$ .
- Если фигуративная точка лежит на линии, то система двухфазна (равновесие тех двух фаз, которые разделяются этой линией):  $K = 1; \Phi = 2. C = 1 - 2 + 2 = 1$
- Если фигуративная точка лежит в точке O — тройной точке, то система трехфазна:  $K=; 1; \Phi=3; C=1-3+2=0;$

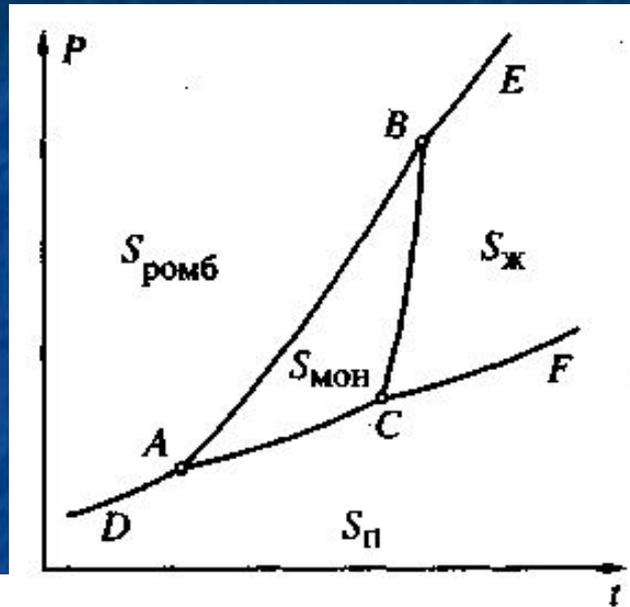
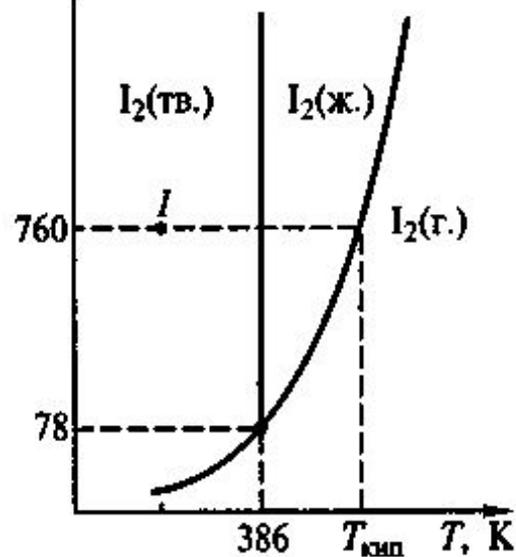
В некотором смысле различие между жидкостью и паром является скорее условным, чем реальным. Когда жидкость превращается в пар, нам кажется привычным видеть две разные фазы вещества, отделенные друг от друга мениском жидкости. Но при высоких температурах и давлениях плотность пара достигает плотности жидкости и различие между фазами пропадает. Условия, при которых это происходит, называются **критическим давлением**,  $P_{\text{крит}}$ , и **критической температурой**,  $T_{\text{крит}}$ . При давлениях, больших  $P_{\text{крит}}$ , твердое вещество при плавлении переходит во флюид (текучую фазу) и при дальнейшем повышении температуры второго фазового перехода уже не происходит



# Аналогичные фазовые диаграммы можно построить для всех веществ:



$P$ , мм рт. ст.



# 3. Уравнение Клаузиса – Клайперона и анализ на его основе фазовой диаграммы воды

- ДЗ: Вывод уравнения Клаузиса-Клайперона (Н.Н. Мушкамбаров Физическая и коллоидная химия. с74-75.)

- Уравнение Клаузиуса-Клайперона – уравнение, которое описывает ход кривых на диаграмме состояния однокомпонентных систем.

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{ф.н.}}}{T_{\text{ф.н.}} \Delta V} = \frac{\Delta H_{\text{ф.н.}}}{T_{\text{ф.н.}} (V_2 - V_1)}$$

где  $\Delta H$  — теплота фазового перехода при температуре  $T$  и давлении  $p$ ;  $V_2$  и  $V_1$  — мольные объемы сосуществующих фаз.

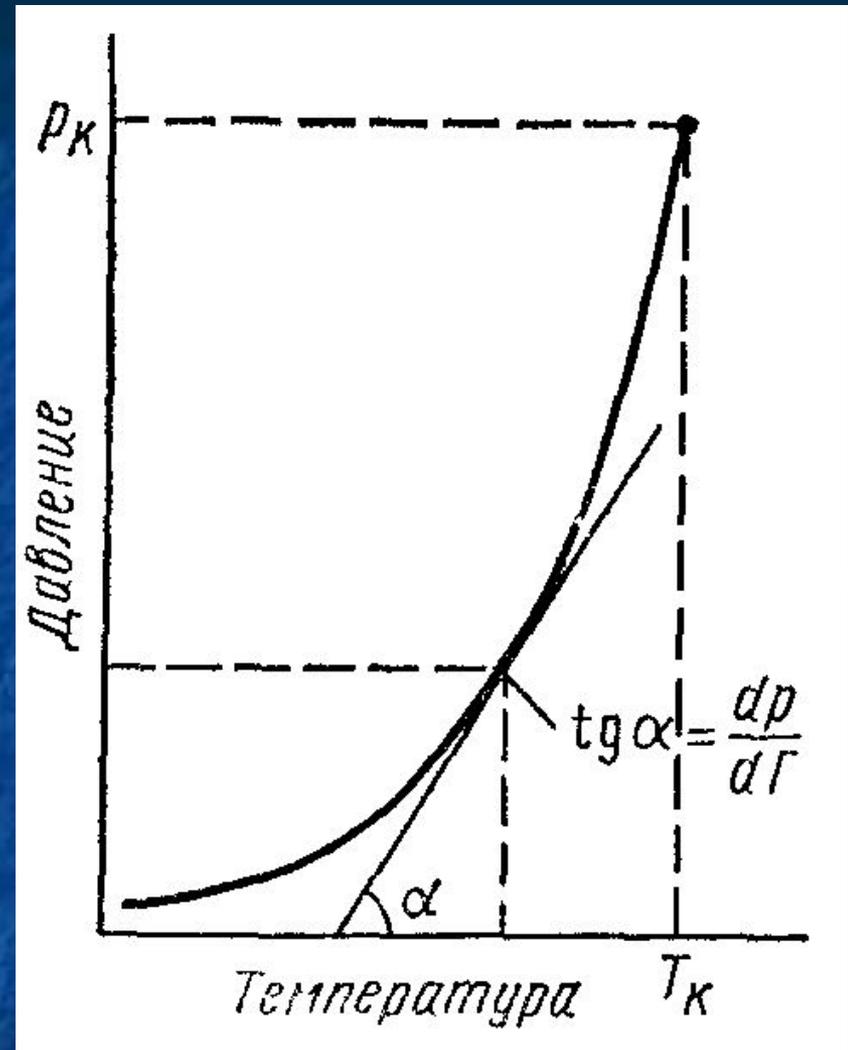
- Уравнение Клайперона-Клаузиса позволяет определять наклоны кривых равновесия. Наклон задается знаком  $(V_2 - V_1)$ , так как  $\Delta H$  и  $T$  положительны.
- При испарении жидкостей и сублимации объем вещества всегда возрастает, поэтому  $dp/dT > 0$ , т.е. в этих процессах повышение температуры приводит к увеличению давления и наоборот.
- При плавлении большинства веществ объем, как правило, возрастает, т.е.  $dp/dT > 0$ ; следовательно, увеличение давления приводит к повышению температуры плавления. Для некоторых веществ (вода и др.) объем жидкой фазы меньше объема твердой фазы, т.е.  $dp/dT < 0$ ; следовательно, увеличение давления сопровождается понижением температуры плавления. Кривая в этом случае имеет отрицательный наклон

# Применение уравнения Клаузиуса – Клайперона к равновесиям Ж⇌Г, Т⇌Г

- При изучении процессов испарения и возгонки в первую очередь возникает вопрос: как влияет повышение температуры на давление насыщенного пара над конденсированной фазой.

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{T_{\text{исп}} \Delta V}$$

- В любой точке линии равновесия любых двух фаз, начерченной в координатах Т-р **тангенс угла наклона касательной к оси температур равен  $dp/dT$**



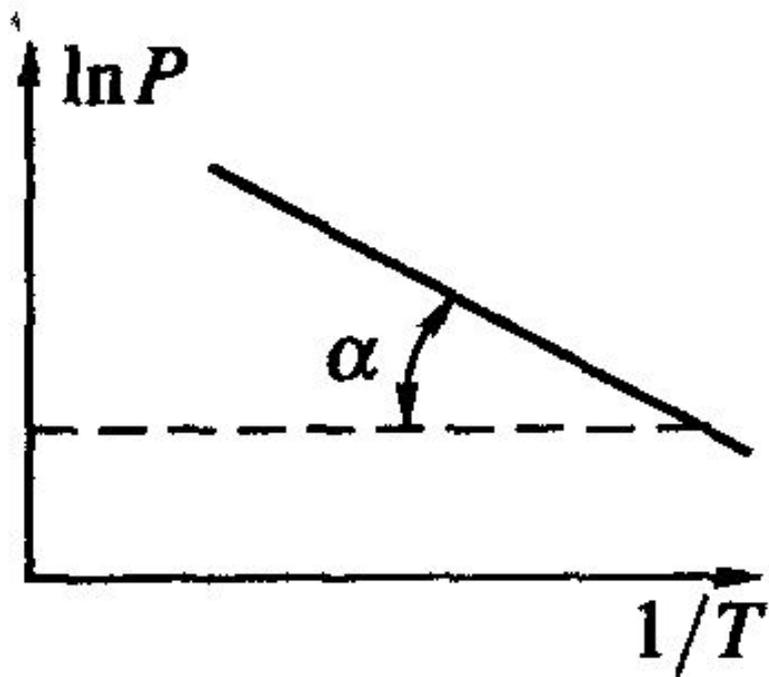
- Для количественных расчетов уравнение Клаузиуса –Клайперона интегрируют и получают следующие уравнение в интегральной форме. Для этого делают два допущения:
  - 1) система находится при температурах, много меньших критической температуры. В этих условиях  $V_{\text{пар}} \gg V_{\text{ж}}$ , следовательно  $V_2 - V_1 \approx V_{\text{пар}}$ ;
  - 2) считать, что давление насыщенного пара мало, а следовательно описывается уравнением Менделеева – Клайперона. Откуда  $V_{\text{пар}} = RT/p$ .

Интегрируя это уравнение в не очень широком интервале температур, будем считать, что в этом интервале  $\Delta H_{\text{ф.п.}} \approx \text{const}$ .

1) Неопределенное интегрирование дает нам следующее выражение:

$$\ln p = -\frac{\Delta H}{RT} + \text{const}; \text{const} = \frac{\Delta S}{R};$$

Формула означает линейную зависимость логарифма насыщенного пара от обратной температуры. Ее часто преобразуют в выражение:  $\ln p = A - B/T$ , где  $A = \text{const}/2,3$ ;  $B = \Delta H/2,3R = \Delta H/19,15$



$$\operatorname{tg} \alpha = -\frac{\overline{\Delta H}_{\text{исп}}}{R}.$$

$$\operatorname{tg} \alpha = -\frac{\overline{\Delta H}_{\text{суб}}}{R}.$$

## 2). Определенное интегрирование

$$\int_{p_1}^{p_2} d \ln p = \frac{\Delta H}{R} \int_{T_1}^{T_2} d\left(-\frac{1}{T}\right);$$

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right);$$

На основе интегрированного уравнения можно определить:

- давление насыщенного пара при различных температурах, если известно давление насыщенного пара хотя бы при одной температуре;
- $\Delta H$ , если известны  $p_1, p_2, T_1, T_2$ .

- Если тепловой эффект фазового перехода зависит от температуры

$\Delta H_{\text{ф.п.}} = f(T)$  , то применяют уравнение Кирхгоффа.

# Применение уравнения Клаузиуса-Клайперона к равновесиям Т⇌Ж

- В этом случае уравнение Клаузиуса-Клайперона примет вид:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T_{пл} \Delta V}{\Delta H}$$

$\Delta V = V_{ж} - V_{ТВ}$ , где  $V$ -  
мольные объемы

$\Delta H_{пл} > 0$ ,  $\Delta T_{пл} > 0$ ,  $\Delta V > 0$  ( для большинства веществ),  $\Delta V < 0$  (для воды)

- $\Delta H_{\text{пл}}$  графически не вычисляется. При температуре тройной точки по закону Гесса получим  $\Delta H_{\text{пл}} = \Delta H_{\text{суб}} + \Delta H_{\text{исп}}$ , где соответственно  $\Delta H_{\text{суб}}$  и  $\Delta H_{\text{исп}}$ , - соответственно теплота сублимации и теплота испарения, вычисленные при температуре тройной точки.