

Фазовые превращения в однокомпонентных системах

Фазовый переход (превращение) – процесс равновесного превращения вещества из одной термодинамической фазы в другую

В соответствии с правилом фаз Гиббса для однокомпонентной системы:

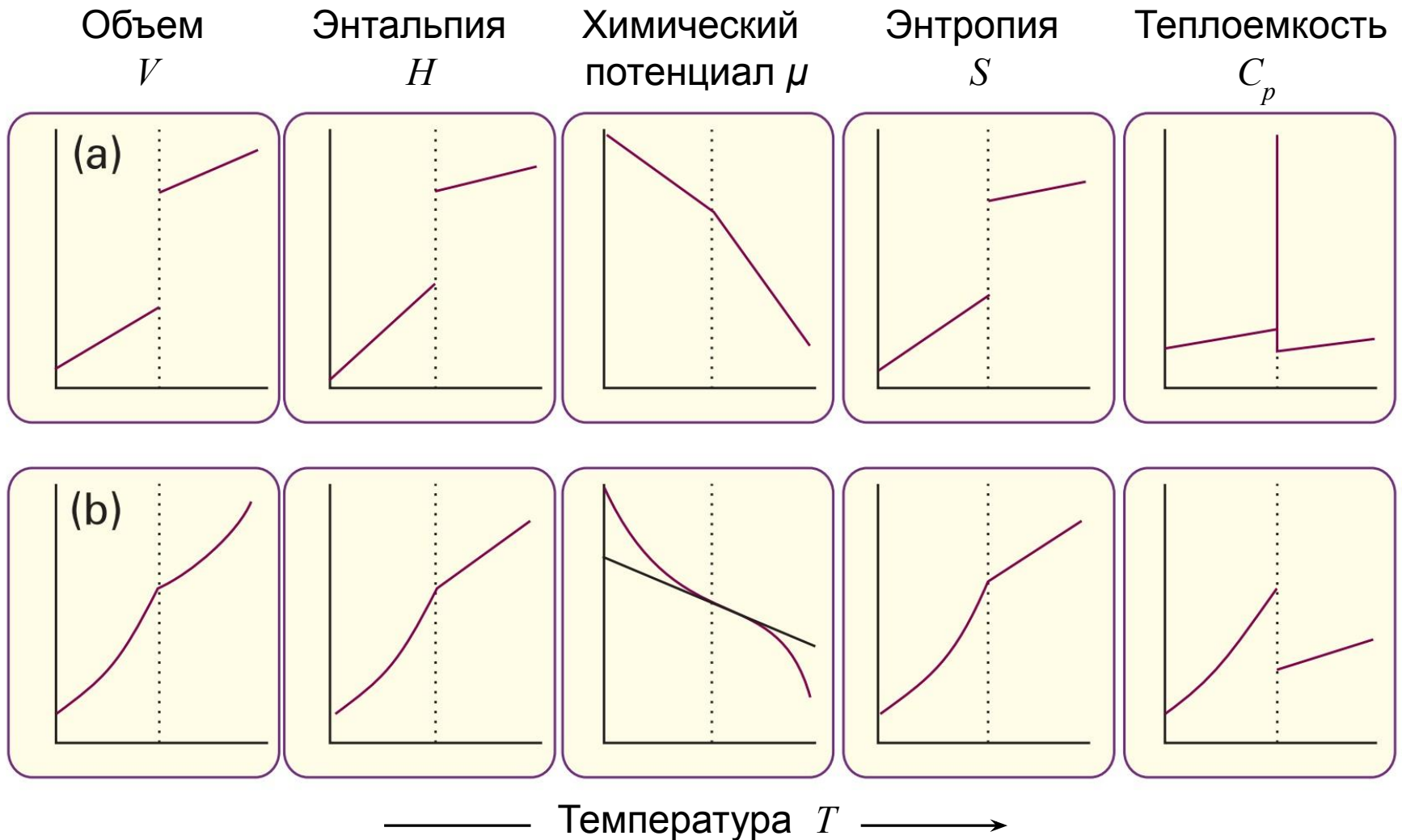
$$s = k - f + 2; \quad k = 1; \quad s = 3 - f$$

$$\text{при } s = 0 \quad f = 3$$

Изменение термодинамических параметров

a) фазовые переходы 1-го рода

b) фазовые переходы 2-го рода



Фазовые переходы *I рода* сопровождаются изменением агрегатного состояния: плавление, кристаллизация, испарение, конденсация, сублимация, десублимация

При фазовых переходах *II рода* не происходит изменения агрегатного состояния:

$\alpha\text{-Fe}$ (тв.) \rightarrow $\beta\text{-Fe}$ (тв) при 1043 К (769°C)
ферромагнетик парамагнетик

He II (жидк.) \rightarrow He I (жидк.) при 2,17 К
сверхтекучий обычный

$$dU = TdS - pdV; \quad T, p = \text{const}$$

$$U_2 - U_1 = T(S_2 - S_1) - p(V_2 - V_1)$$

$$U_2 - TS_2 + pV_2 = U_1 - TS_1 + pV_1$$

$$G_2 = G_1$$

$$\left. \begin{array}{l} dG_1 = -S_1 dT + V_1 dp \\ dG_2 = -S_2 dT + V_2 dp \end{array} \right\} \quad \begin{array}{l} G_2 + dG_2 = G_1 + dG_1, \\ dG_2 = dG_1 \end{array}$$

$$(V_2 - V_1) dp = (S_2 - S_1) dT; \quad \frac{dp}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1}$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \frac{Q}{T} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T}$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T(V_2 - V_1)}$$

*уравнение
Клаузиуса – Клапейрона*

Плавление

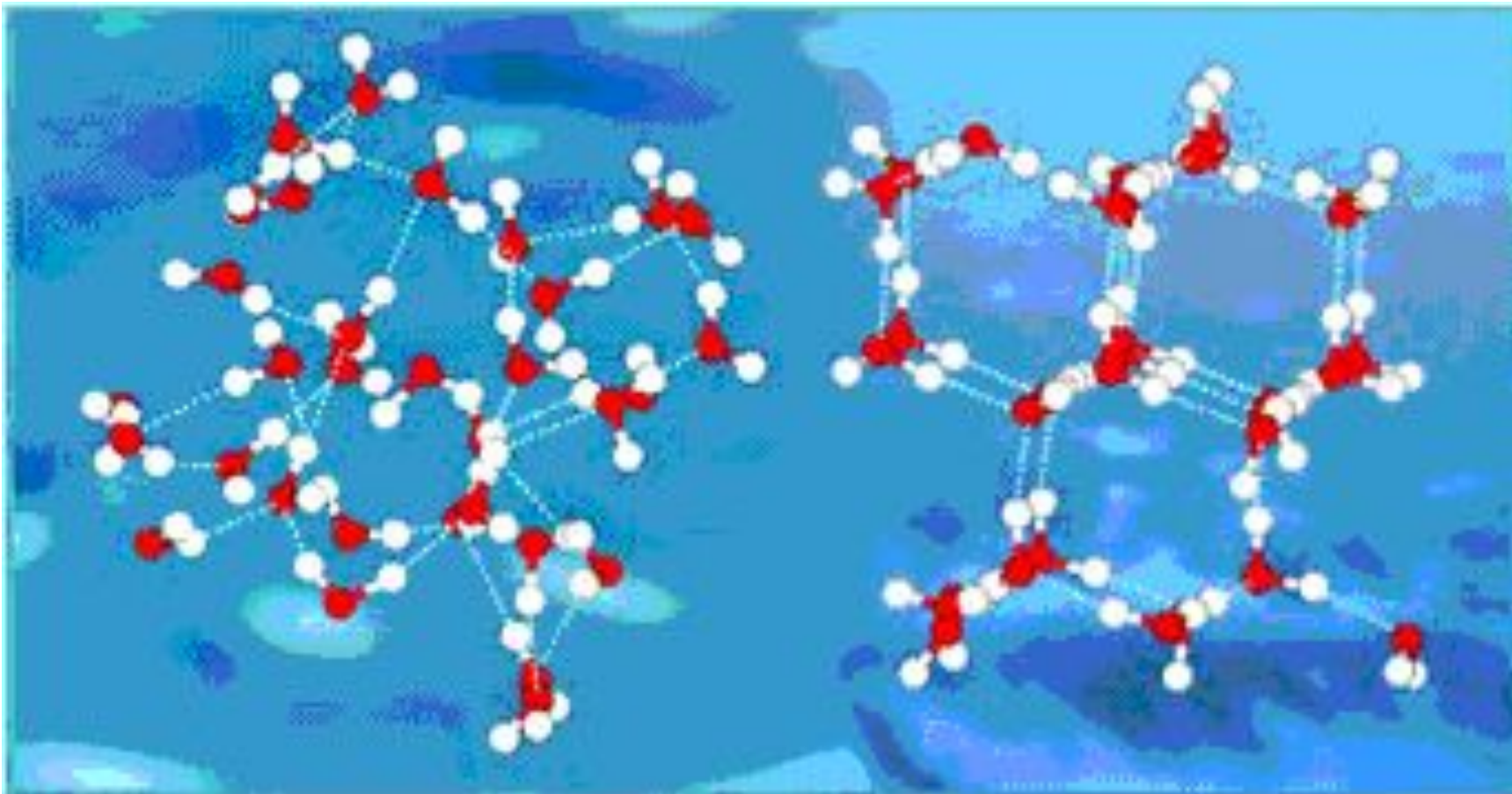
$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{пл.}}}{T(V_{\text{ж}} - V_{\text{тв}})}$$

если принять, что $\Delta H_{\text{пл}}$ и $\Delta V_{\text{пл}}$ – const, то

$$p_2 = p_1 + (\Delta H_{\text{пл}} / \Delta V_{\text{пл}}) \ln(T_2 / T_1);$$

$$\Delta H_{\text{пл}} > 0; \quad V_{\text{ж}} > V_{\text{тв}}; \quad dp/dT > 0$$

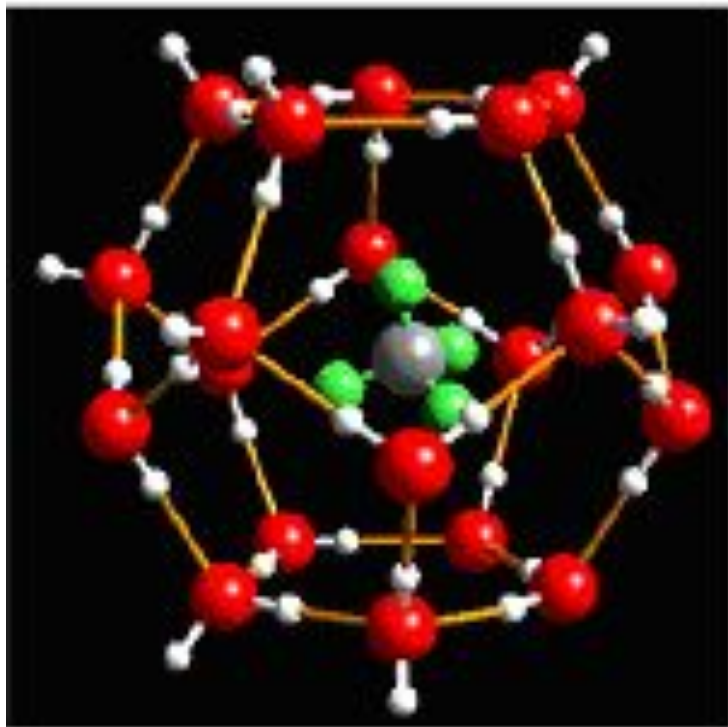
$$V_{\text{ж}} < V_{\text{тв}}; \quad dp/dT < 0$$



жидкая вода

лед

Гидрат метана $\text{CH}_4 \cdot 5,75\text{H}_2\text{O}$



структура



«горючий лед»



Испарение (Сублимация)

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{исп.}}}{T(V_{\text{газ}} - V_{\text{ж}})}$$

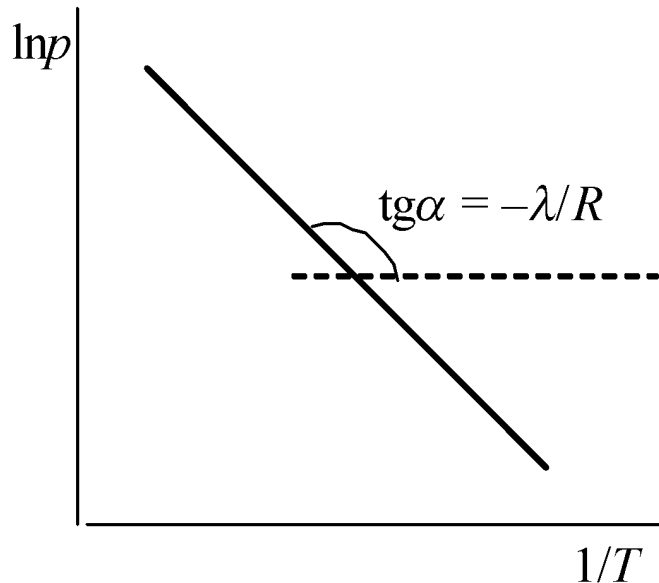
$$V_{\text{газ}} \gg V_{\text{ж}};$$

$$V = RT/p; \quad \Delta H_{\text{исп}} \equiv \lambda;$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda p}{RT^2}$$

$$\frac{dp}{p} = \frac{\lambda}{RT^2} dT$$

$$d \ln p = \frac{\lambda}{RT^2} dT$$



приняв, что $\lambda - \text{const}$

$$\ln p = -\frac{\lambda}{RT} + \text{const}$$

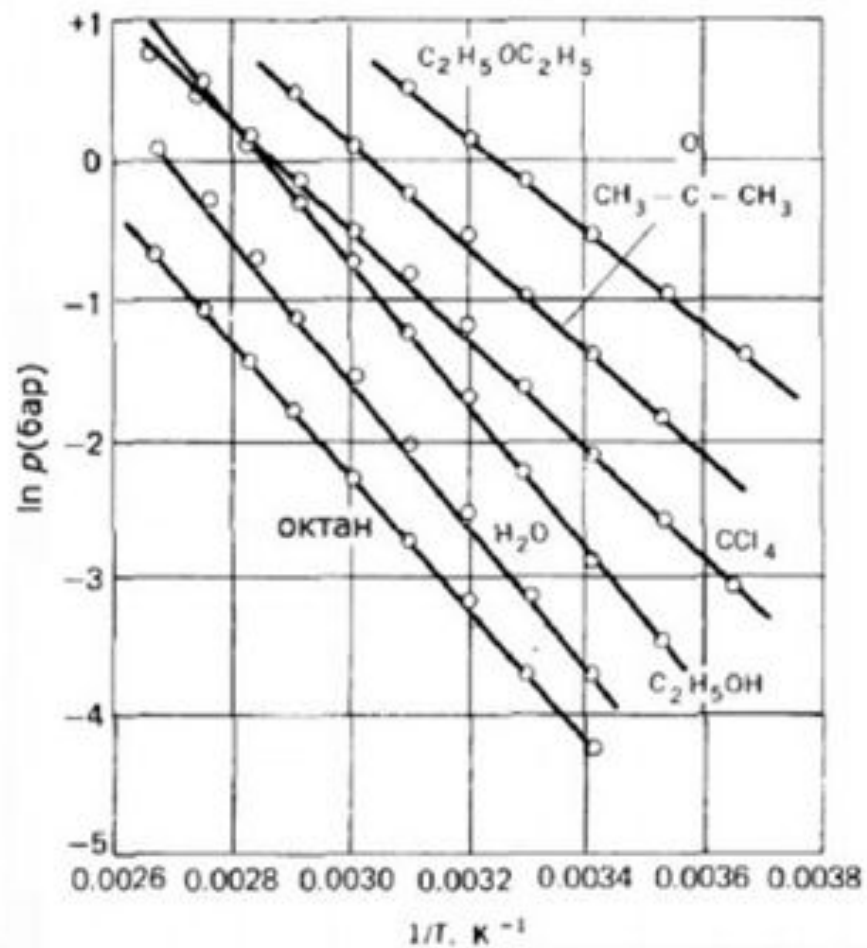
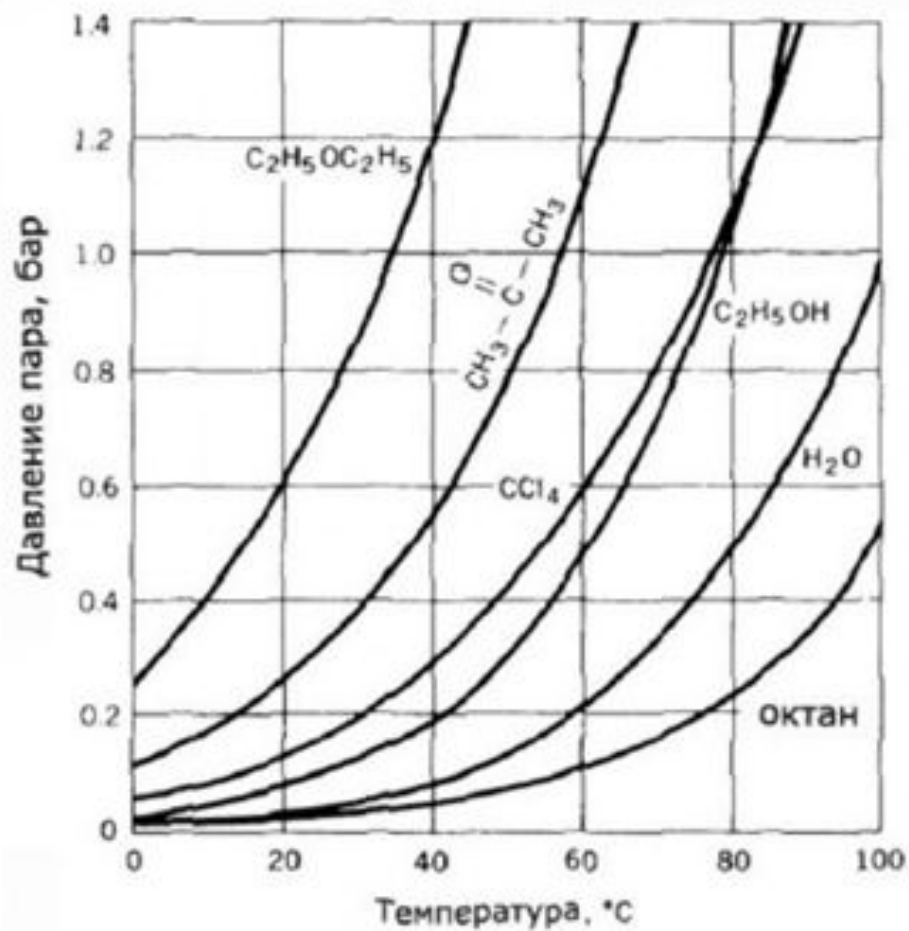
$$d \ln p = \frac{\lambda}{RT^2} dT$$

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

$$p_2 = p_1 \exp \left\{ \frac{\lambda}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right\}$$

если известна зависимость $p_{\text{исп}}$ - $T_{\text{исп}}$, то

$$\lambda = f(T) = RT^2 \frac{d \ln p}{dT}$$



Правило Трутона

Молярная энтропия испарения разных веществ при нормальной температуре кипения является постоянной величиной и равняется константе Трутона

$$\Delta S_{\text{vap}} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T_{\text{vap}}} = K_{\text{Trouton}} \quad K_{\text{Trouton}} \approx 87 - 88 \text{ кДж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$$

Правило Гильдебранда

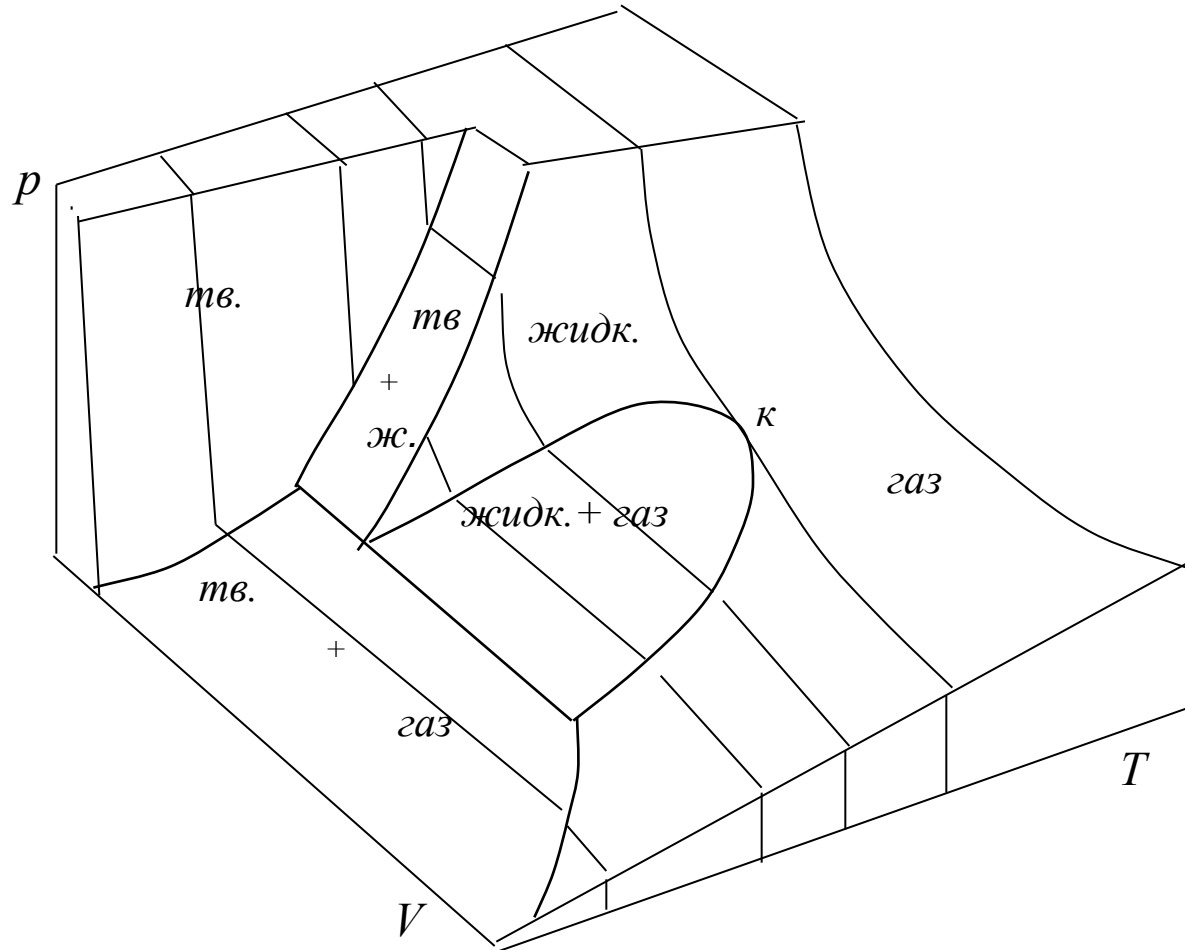
Молярная энтропия испарения разных веществ является постоянной величиной при температурах, при которых молярные объемы насыщенного пара одинаковы

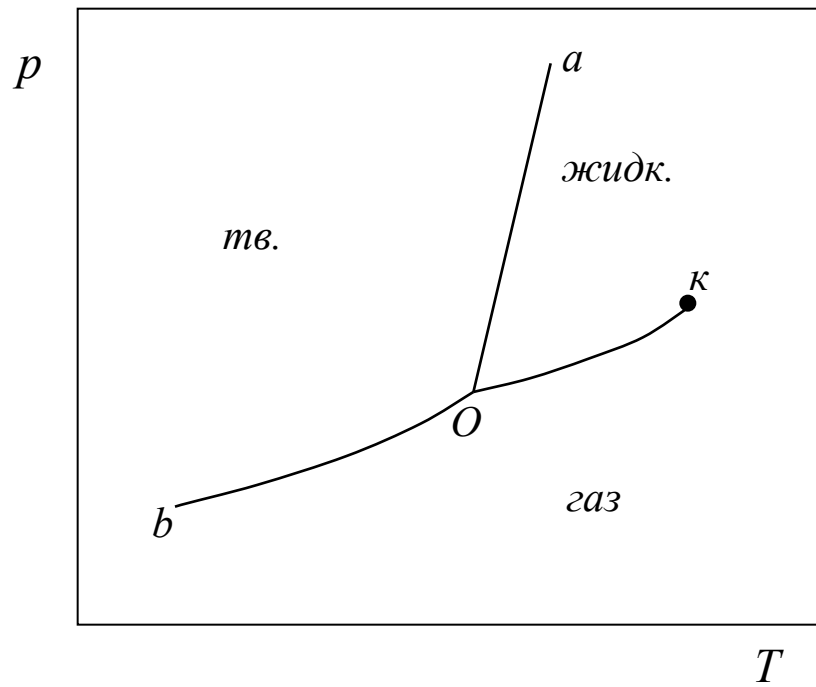
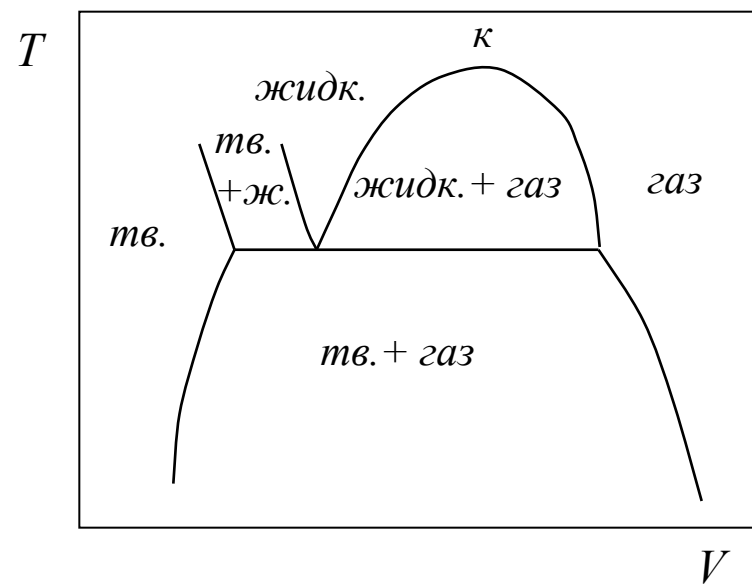
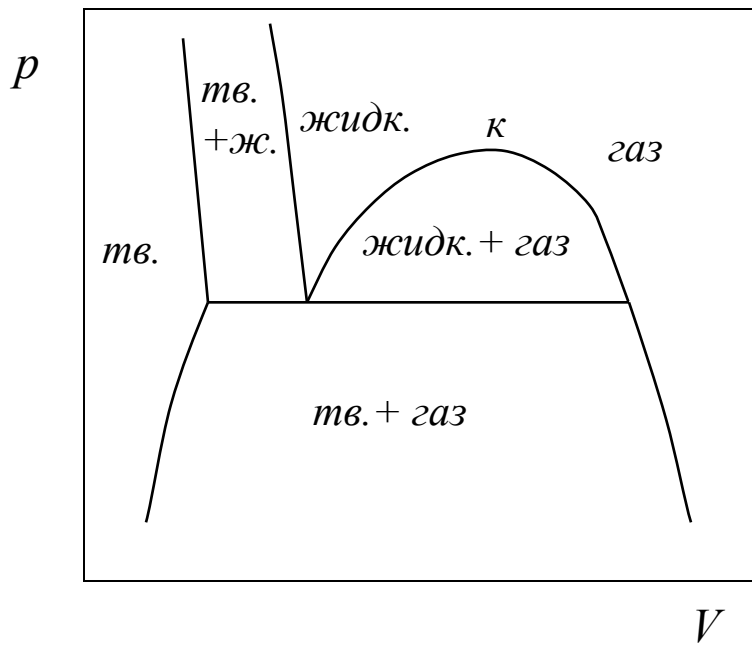
$$\Delta S_{\text{vap}} = 87 - 88 \text{ кДж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) \quad \text{при } V_{\text{m}} = 49,5 \text{ л/моль}$$

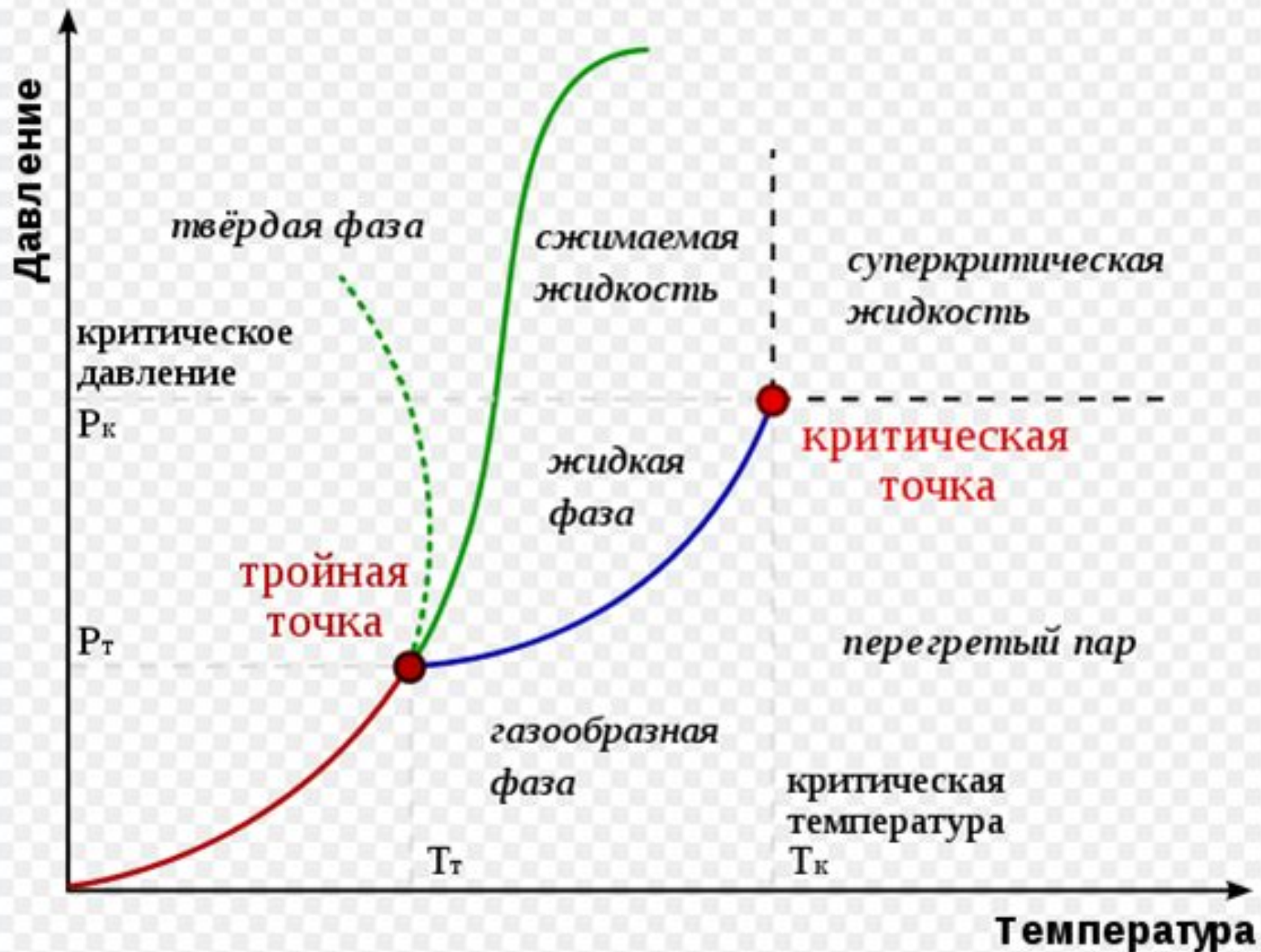
Диаграммы состояния

$$f = k + 2 - s;$$

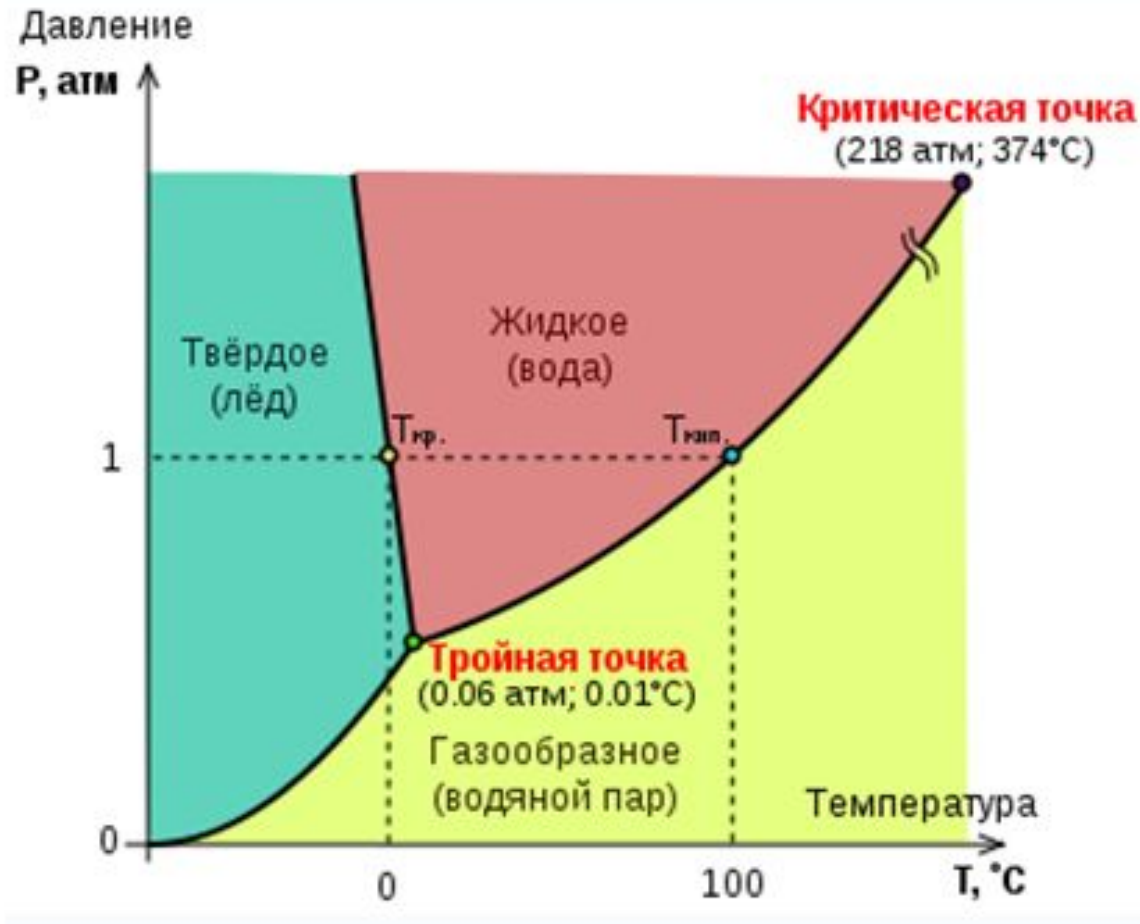
$$s = 0; \quad k = 1; \quad f_{max} = 3$$



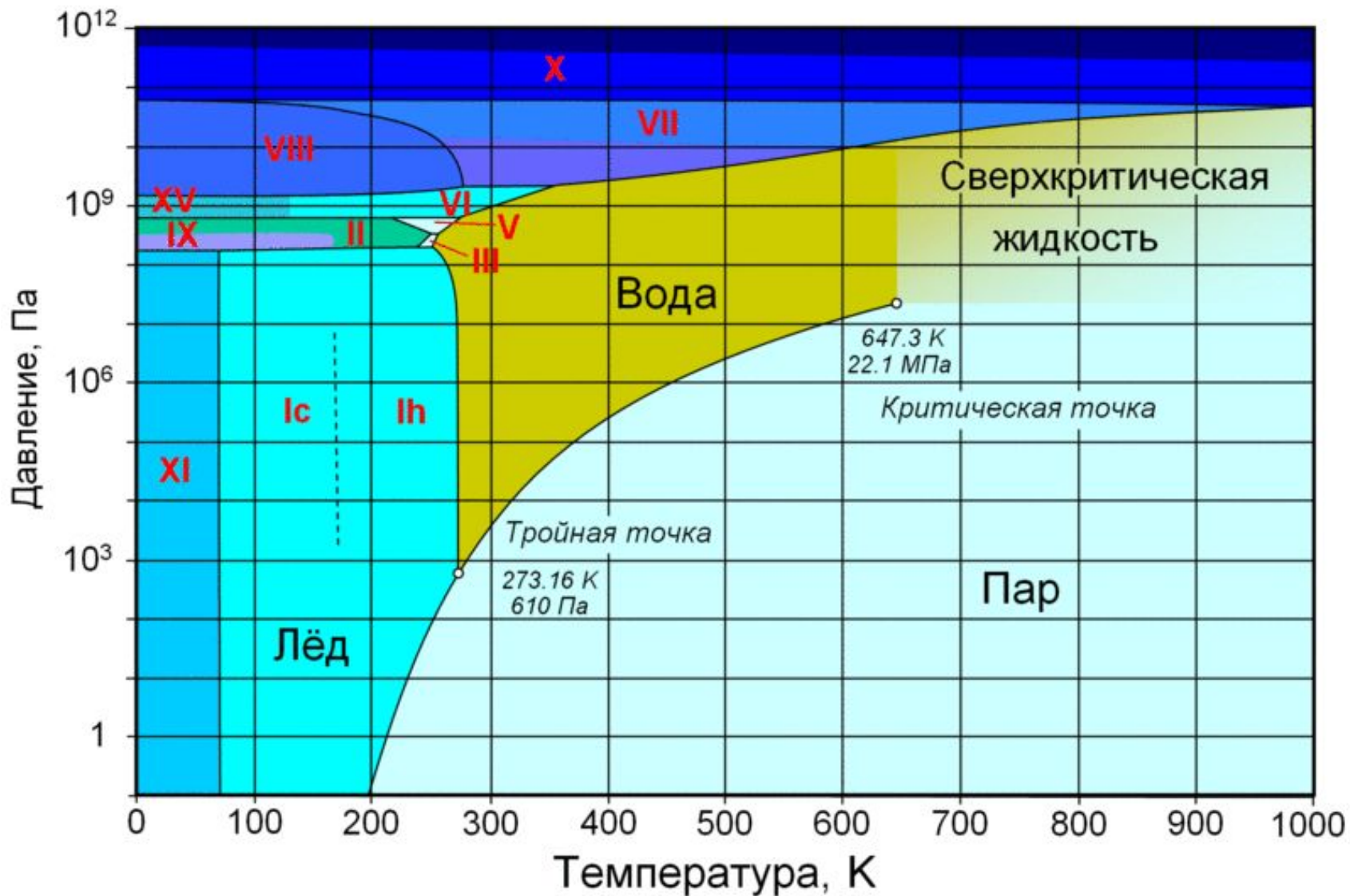




Диаграммы состояния воды

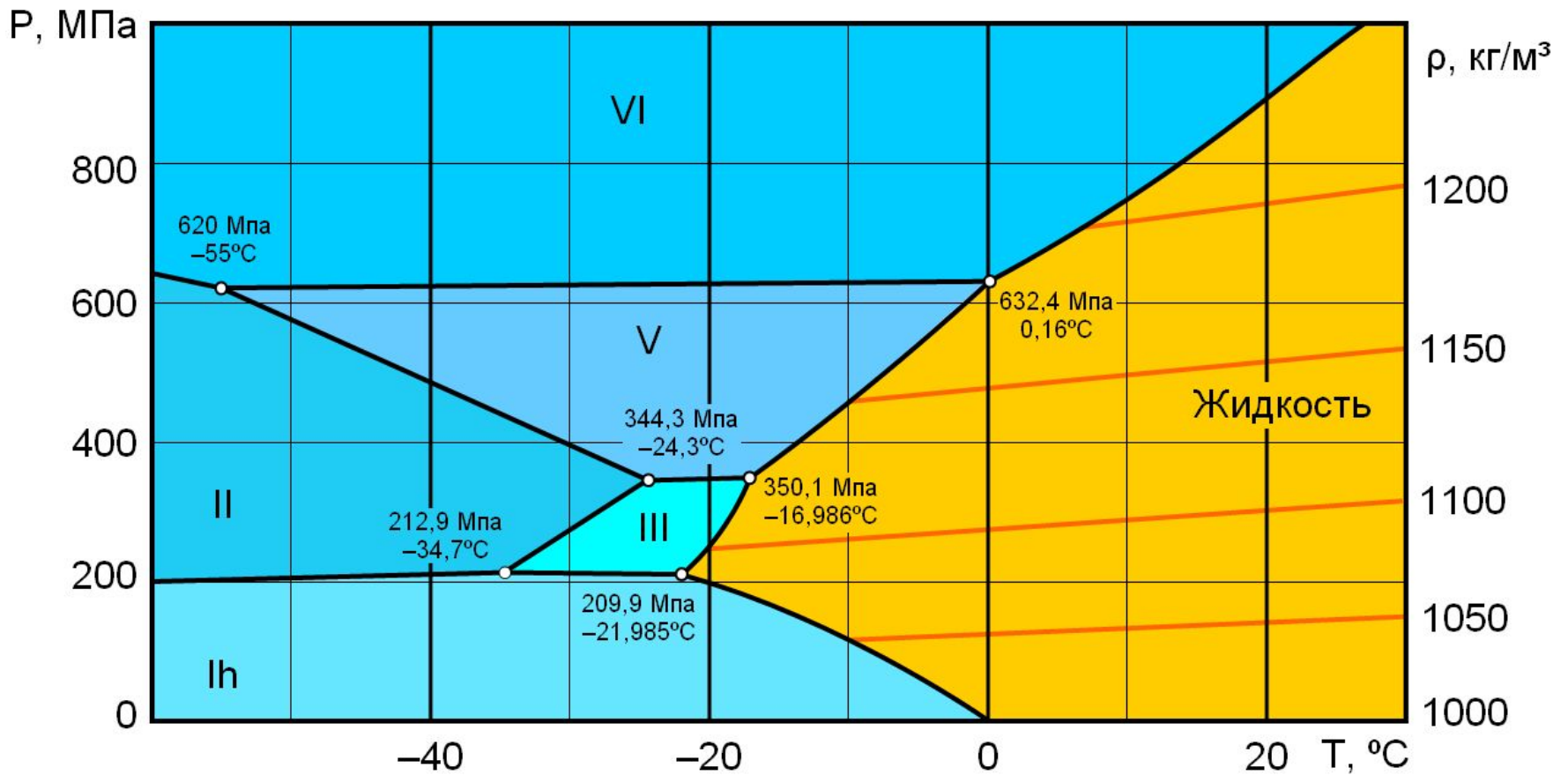


$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{пл}}{T(V_{жс} - V_{тв})} = \frac{6010}{273 \cdot (-2 \cdot 10^{-6})} \approx -1.1 \cdot 10^7 \frac{\text{Па}}{\text{К}}$$



Лед VII – «горячий лед»

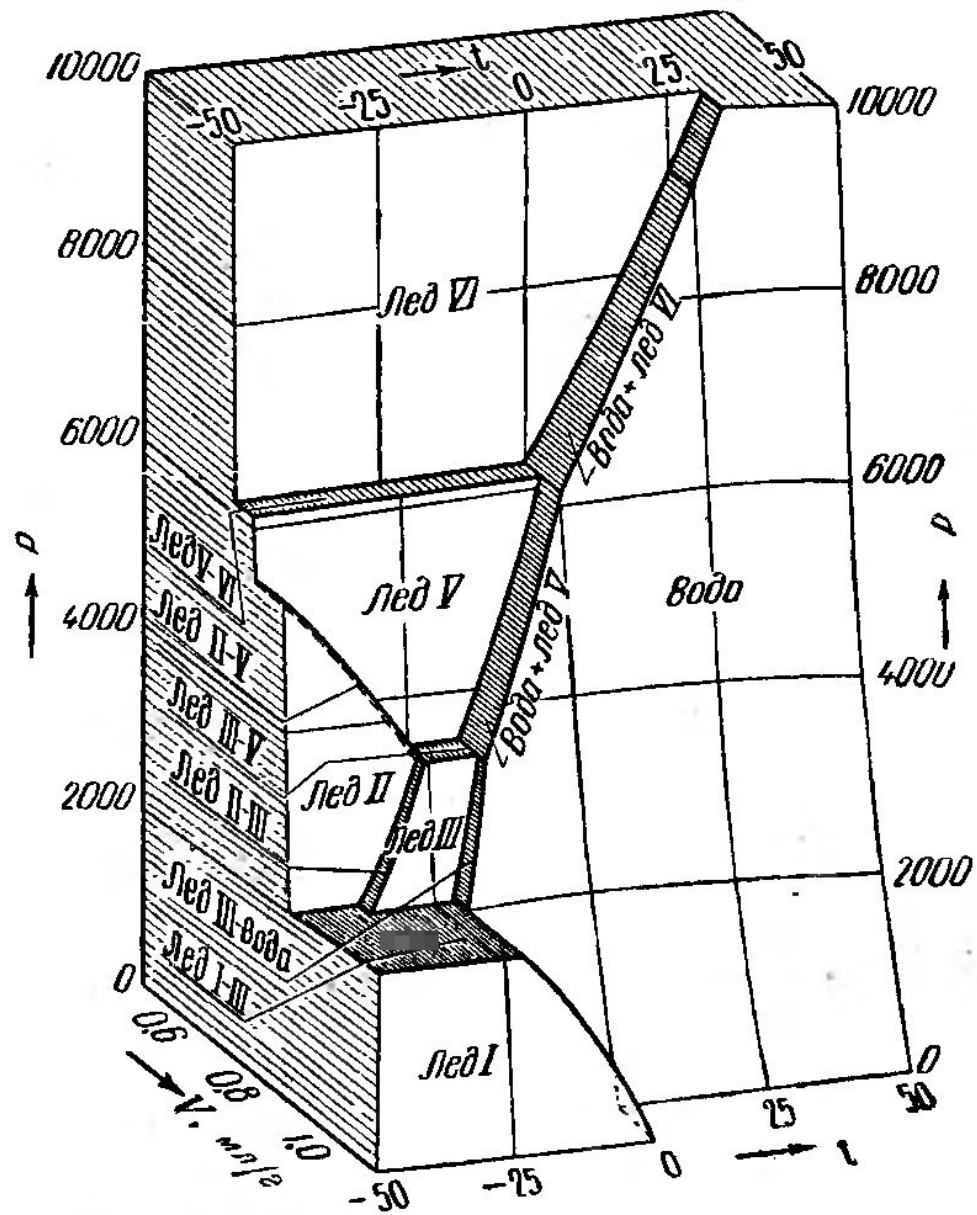
$P \approx 10$ ГПа $T = 630$ К Плотность $\sim 1,59$ г/см³, $V_m \sim 11,3$ см³/моль



Тройная точка лед Ih – лед III – вода(ж)

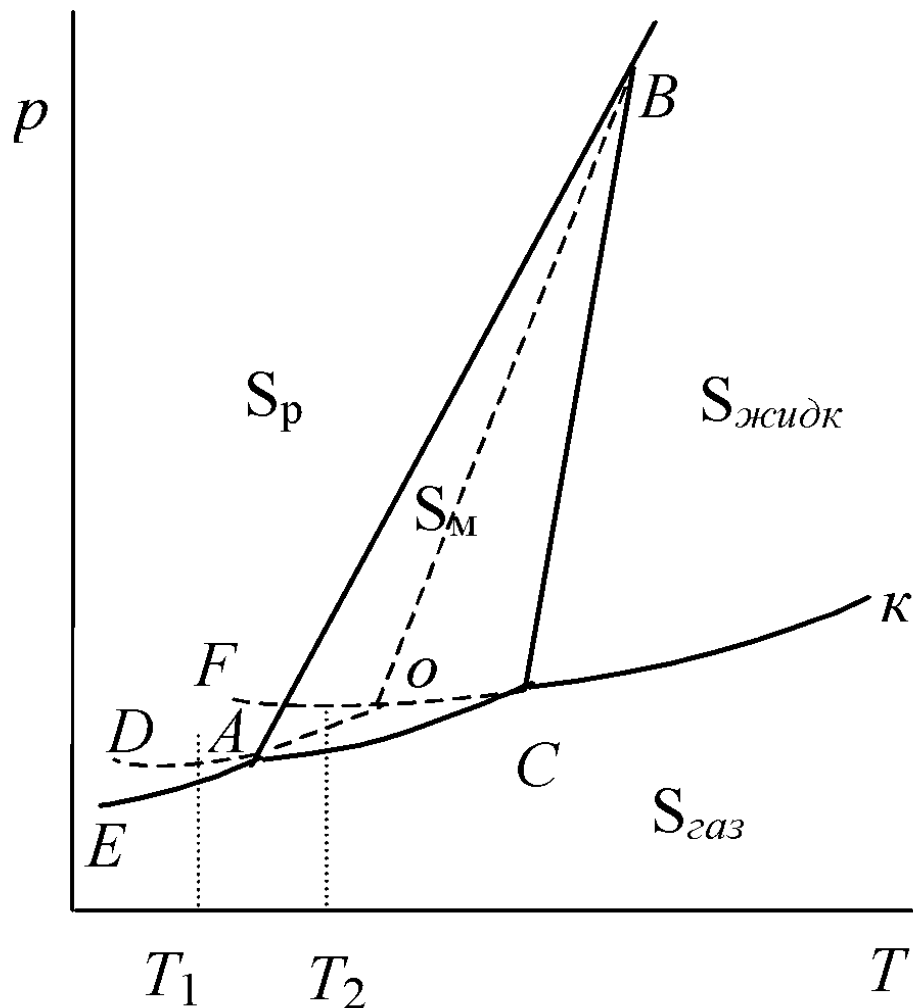
Плотность льда Ih ~ 1,16 г/см³, воды ~ 1,12 г/см³

$\Delta H_{пл} = 4,23$ кДж/моль (6,01 кДж/моль при нормальном давлении)



Тройная точка			$T, ^\circ\text{C}$	$p, \text{МПа}$
Г	Ж	I	0.01	$6 \cdot 10^{-4}$
Ж	I	III	-22.0	207.5
I	II	III	-34.7	212.9
II	III	V	-24.3	344.3
Ж	III	V	-17.0	346.3
II	V	VI	~ -55	~ 620
Ж	V	VI	0.16	625.9
VI	VII	VIII	~ 5	2100
Ж	VI	VII	81.6	2200
Ж	VII	X	> 700	43000

Энантиотропные превращения



т. A $T = 368,65$ К
 $p = 0,496$ Па

т. C $T = 392,45$ К
 $p = 3,346$ Па

т. B $T = 424,15$ К
 $p = 1,305 \cdot 10^8$ Па

т. o $T = 385,95$ К
 $p = 2,67$ Па

Монотропные превращения

