

ТЕРМОДИНАМИКА ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ

«

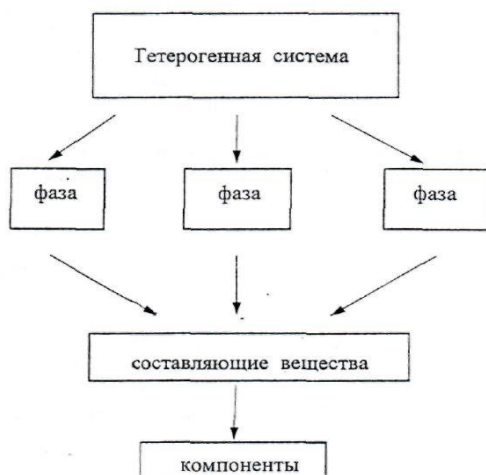
ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Проработав тему, студенты должны уметь:

- Применять правило фаз Гиббса и уравнение Клаузиуса-Клапейрона для решения практических задач.
- Строить и анализировать диаграммы состояния.
- Использовать диаграммы состояния для решения практических задач.

Фаза - часть гетерогенной системы, ограниченная поверхностью раздела. Каждая фаза гомогенна, но не непрерывна, т.е. может состоять из отдельных кристаллов. По числу фаз системы делятся на одно, двух, трех, ... и многофазные. Каждая система состоит из одного или нескольких составляющих веществ.

Химические вещества, которые могут быть выделены из системы и существовать вне ее самостоятельно называются **составляющими веществами системы**. Например, в водном растворе KCl, составляющими веществами являются KCl, H₂O, а не ионы K⁺, Cl⁻, H⁺, OH⁻.



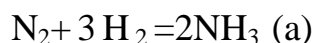
Вещества, наименьшее число которых необходимо и достаточно для образования всех возможных фаз данной системы, находящейся в равновесии, называются компонентами, т.е. **компоненты** - это независимые составляющие вещества системы.

Если в системе между составляющими веществами нет химического взаимодействия, то число компонентов равно числу составляющих веществ системы. При химическом взаимодействии в системе число компонентов находится как разность между числом составляющих веществ системы и числом уравнений, связывающих концентрации этих веществ.

$$K = N_{\text{сост. вещ.}} - N_{\text{уравнен.}}$$

По числу компонентов различают одно, двух, трех и многокомпонентные системы.

В зависимости от способа образования равновесной системы и условий ее существования при одном и том же числе составляющих веществ системы число компонентов может быть разным. Например, равновесная, газообразная система, содержащая N_2 , H_2 , NH_3 может быть получена двумя путями:



Для реакции (а), если N_2 и H_2 взяты в произвольных соотношениях, равновесные концентрации связаны между собой только одним уравнением:

$$K_p = P^2 (NH_3) / P(N_2) \times P^3 (H_2),$$

при этом число компонентов $K=3-1=2$, т.е. для получения равновесной системы достаточно произвольно задать концентрации любых двух из трех данных веществ. Концентрация третьего вещества при равновесии будет иметь строго определенное значение.

Для реакции (б) равновесные концентрации или парциальные давления трех составляющих веществ связаны двумя уравнениями:

$$K_p = P(N_2) \times P^3 (H_2) / P^2 (NH_3); P(N_2) = 1/3P(H_2)$$

$K=3-2=1$, т.е. для получения фазы равновесной системы достаточно взять только аммиак, при разложении которого получается N_2 и H_2 в таких соотношениях, которые удовлетворяют этим двум уравнениям.

При подсчете числа компонентов в системе учитываются уравнения, связывающие равновесные концентрации или парциальные

давления, но не числа молей составляющих веществ. Например, в системах, полученных путем термического разложения $\text{CaCO}_{3(\text{тв.})}$ и $\text{NR}_{4\text{Cl}_{(\text{тв.})}}$, при одинаковом количестве составляющих веществ число компонентов различно.



$$K_p = P(\text{CO}_2)$$



$$K_p = P(\text{NH}_3) \times P(\text{HCl})$$

$$P(\text{NH}_3) = P(\text{HCl})$$

Число молей CaO равно числу $K = 3 - 2 = 1$ молей CO_2 , но $P\text{CO}_2 \neq P\text{CaO}$

$$K = 3 - 1 = 2$$

Состояние системы характеризуют **числом степеней** свободы или **вариантностью**.

Число степеней свободы (C) - независимые термодинамические параметры фаз системы, находящейся в равновесии, изменение которых в определенных пределах не вызывает изменения числа и вида фаз системы.

К таким параметрам относят внешние факторы (Т, Р) и внутренние (концентрацию). По числу свободы системы подразделяют на инвариантные или нонвариантные. ($C=0$), моновариантные ($C=1$), бивариантные ($C=2$) и т.д.

ПРАВИЛО ФАЗ ГИББСА.

При изменении внешних параметров (Р, Т) равновесие в системе нарушается; при этом изменяются концентрации компонентов или исчезают старые и появляются новые фазы. Изменения в системе происходят до установления нового равновесия. Расчет числа степеней свободы в системе производят с помощью правила фаз Гиббса:

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

В равновесной термодинамической системе, на которую из

внешних факторов оказывают влияние только T и P , число термодинамических степеней свободы равно числу компонентов минус число фаз плюс 2. Если из внешних факторов на систему оказывают влияние только T ($P=\text{const}$) или P ($T=\text{const}$)

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

УРАВНЕНИЕ КЛАЙПЕРОНА-КЛАУЗИУСА

Для практики представляют интерес однокомпонентные двухфазные системы. Такие системы образуются при следующих превращениях:

плавление	испарение
$T \rightleftharpoons Ж$	$Ж \rightleftharpoons П$
кристаллизация	конденсация
полиморфные	сублимация
$T_\alpha \rightleftharpoons T_\beta$	$T \rightleftharpoons П$
превращения	конденсация

Для таких систем применяется уравнение Клапейрона, которое характеризует зависимость температуры фазового перехода от внешнего давления.

Применим уравнение Клапейрона к равновесию между 2 конденсированными фазами ($T_v \rightarrow Ж$)

$$dT/dP = T_{пл} \cdot (V_{ж} - V_{т}) / \Delta H_{пл}$$

$T_{пл}$ - температура плавления

$\Delta H_{пл}$ - изменение энтальпии при плавлении

Т.к. процесс плавления вещества - эндотермический ($\Delta H > 0$), то знак dT/dP определяется только разностью объемов жидкой и твердой фаз. Если $V_{ж} - V_{т} > 0$, то $dT/dP > 0$. Следовательно, когда плавление вещества сопровождается увеличением V , с повышением внешнего давления

температура плавления вещества увеличивается. Такая закономерность характерна для большинства веществ.

Если $V_{ж} - V_{т} < 0$, то $dT/dP < 0$. Следовательно, когда плавление вещества происходит с уменьшением объема системы, с повышением внешнего давления температура плавления вещества уменьшается. Такая закономерность справедлива для меньшего числа веществ, например, для воды, галлия, висмута, некоторых сортов чугуна.

Для равновесия жидкость-пар уравнение Клапейрона принимает вид:

$$dT/dP = T_{к} \cdot (V_{п} - V_{ж}) / \Delta H_{к},$$

где $T_{к}$ - температура кипения; $\Delta H_{к}$ - изменение энтальпии при испарении.

Так как $\Delta H_{к} > 0$ и $V_{п} > V_{ж}$, с повышением внешнего давления температура кипения жидкости всегда увеличивается.

Для расчетов производной dT/dP по уравнению необходимо знать молярные объемы веществ, а они часто не известны. Поэтому Клаузиус видоизменил уравнение для процессов испарения, конденсации и возгонки.

При температурах далеких от критической, объем парообразной фазы во много раз больше объема жидкой фазы. Если насыщенный пар подчиняется уравнению состояния идеальных газов, то $V_{п} - V_{ж} = RT/p$, а

$$dP/dT = \Delta H_{к} P / RT_{к}^2 \quad (а) \text{ или } d \ln P / dT = \Delta H_{к} / RT_{к}^2 \quad (б)$$

Эти уравнения называются уравнениями Клапейрона-Клаузиуса, они выражают зависимость давления насыщенного пара конденсированного вещества, равновесного с жидкостью, от температуры.

При интегрировании уравнения (б) получаем

$$\lg P_2/p_1 = \Delta H_{фн} / 2,3R(1/T_1 - 1/T_2) = \Delta H_{фн} (T_2 - T_1) / 2,3RT_2^* T_1$$

ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

Для описания одно- и многокомпонентных систем Н.С.Курнаковым был предложен графический метод физико-химического анализа.

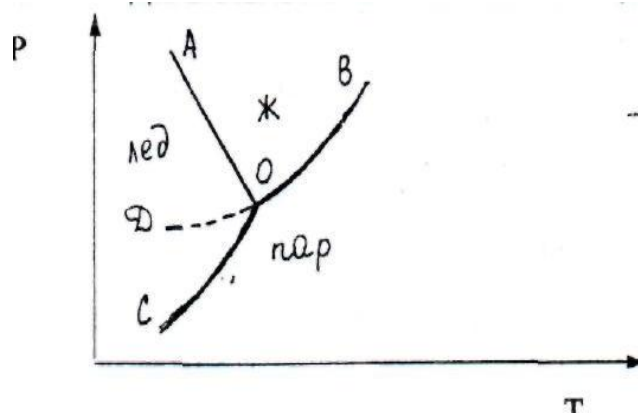
Графическое изображение зависимостей p от T (или p от C , T от C) называется диаграммой состояния. Анализ диаграмм состояния позволяет определить число фаз, границы их существования, характер взаимодействия компонентов, наличие вновь образующихся соединений и их состав. Диаграммы позволяют проводить анализ без выделения индивидуальных компонентов.

Правило фаз для однокомпонентных систем принимает вид

$$C = 1 - \Phi + 2 = 3 - \Phi$$

Т.к. число степеней свободы не может быть отрицательным, следовательно, число фаз, находящихся в равновесии, не может быть > 3 . По числу фаз может быть 3 типа однокомпонентных систем: одно-, двух-, трехфазные.

ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ ВОДЫ



(рис.1)

Состояние воды изучено в широком интервале температур и давлений. При высоких давлениях установлено семь кристаллических модификаций вещества - явление полиморфизма, которое приводит к усложнению диаграммы состояния.

Рассмотрим проекцию объемной диаграммы состояния воды на плоскость P-T при невысоких давлениях. На диаграмме имеются 3 поля: льда, жидкости и пара. В пределах каждого поля можно произвольно менять температуру и давление без изменения числа фаз, т.к. при $\Phi = 1$

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

Кривые ОС, ОВ, ОА характеризуют те значения P и T, при которых в системе имеются в" равновесии две фазы. Каждая из кривых показывает зависимость температуры фазового перехода от внешнего давления. Наклон кривых определяют по уравнению Клапейрона:

$$(dP/dT)_{ж \rightleftharpoons п} = \Delta H / T(V_{п} - V_{ж})$$

Т.к. $V_{п} > V_{ж}$, то $\Delta V > 0$. Теплота испарения $\Delta H > 0$, поэтому при росте температуры, давление увеличивается и кривая ОВ наклонена вправо.

Линия ОА показывает зависимость температуры замерзания воды от внешнего давления. Применим уравнение Клапейрона:

$$(dP/dT)_{T \rightleftharpoons Ж} = \Delta H / T(V_{Ж} - V_{Т})$$

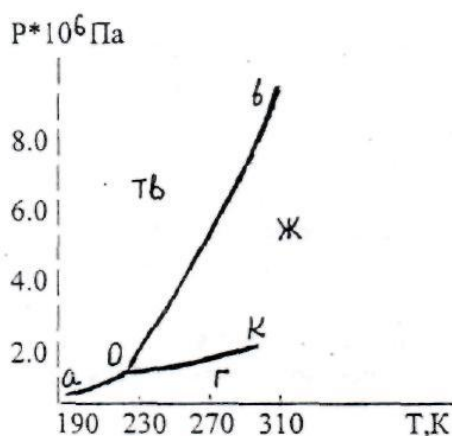
Для воды $V_{Т} > V_{Ж}$, поэтому $\Delta V < 0$, то $(dP/dT)_{T \rightleftharpoons Ж} < 0$, и линия ОА наклонена влево.

Система, заданная точкой на любой кривой моновариантна, т.е. имеет одну степень свободы $C = 3 - 2 = 1$. Следовательно, произвольно можно изменять или давление, или температуру.

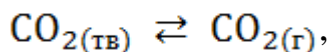
Точка О на диаграмме соответствует системе, в которой существуют три фазы (т. ж, п). В этом случае $C = 0$ (система невариантна или инвариантна). В таком состоянии система может находиться при $t = 0,01^\circ \text{C}$ и давлении $1,033 \times 10^5 \text{ Па}$.

На диаграмме имеется кривая ОД, которая является продолжением кривой ОВ, характеризующей равновесие $ж \rightleftharpoons п$. Кривая ОД соответствует равновесию.

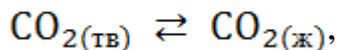
ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА



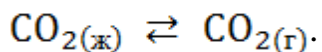
Кривая аО (линия возгонки) соответствует равновесию



кривая ВО (линия плавления) соответствует равновесию



кривая КО (линия испарения) соответствует равновесию



Точка О характеризуется значениями:

$$T = 216,55\text{K}, P = 5,18 \cdot 10^6 \text{ Па (5,11 атм)}.$$

В отличие от большинства веществ в жидком состоянии диоксид углерода может быть получен лишь при высоких температурах, т.к. твердый CO_2 при атмосферном давлении переходит непосредственно в газообразное состояние, минуя жидкую фазу. Спрессованный твердый CO_2 испаряется медленно, на чем основано применение его в качестве хладагента (сухого льда).

БИНАРНЫЕ СИСТЕМЫ

Диаграммы плавкости

Диаграммы состояния 2-х компонентных систем с твердыми фазами получают экспериментально методами термического анализа и называют **диаграммами плавкости**.

Термический анализ – частный случай физико-химического анализа, разработанного Н.С.Курнаковым. В основе термического анализа лежит наблюдение за скоростью охлаждения (нагрева) расплавленных чистых веществ и расплавов различного состава, а также построение кривых охлаждения (нагрева) в координатах температура-время.

Для 2-х компонентной системы правило фаз Гиббса запишется:

$C=2-F+2=4-F$, т.е. максимальное число фаз, которое может находиться в равновесии равно 4.

Часто состояние 2-х компонентных систем изучают при T или $P=\text{const.}$

В этом случае правило фаз $C=2-\Phi+1=3-\Phi$, а диаграмма, построенная в координатах t -состав или давление-состав, будет плоской.

Рассмотрим простейшие виды диаграмм плавкости с неограниченной растворимостью в жидком состоянии.

1. Диаграмма плавкости систем с полной нерастворимостью компонентов в твердом состоянии эвтектического типа (рис.3).

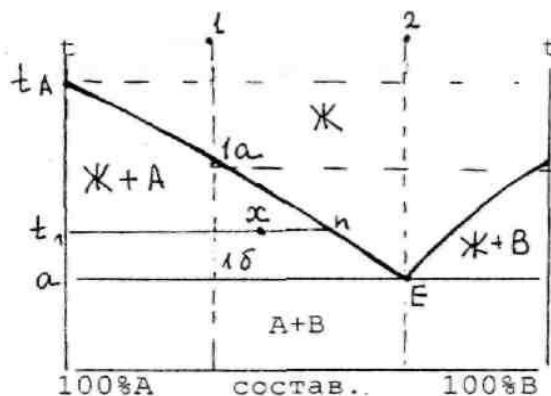


Рис. 3

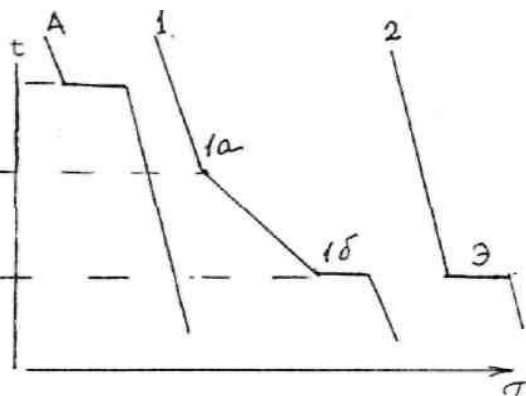


Рис. 4

Кривые taE и tbE (рис.3) – образуют линию **ликвидус** (с лат. жидкость). Выше этих кривых сплавы находятся в жидком состоянии. Точка E – **эвтектическая точка**. Линия **ав** соответствует эвтектической температуре, ее называют **солидус** (лат. - твердый), ниже этой линии сплавы находятся в твердом состоянии.

Линии ликвидуса и солидуса делят диаграмму на несколько полей:

(Ж) - ненасыщенный расплав компонентов A и B ;

(Ж+А) - расплав компонентов A и B и кристаллы A ;

(Ж+В) - расплав компонентов A и B и кристаллы B ;

(А+В) - кристаллы A и B ;

Определим вариантность системы на каждом участке диаграммы:

(Ж) : $C = 2-1+1 = 2$, система бивариантна, т.е. можно изменять температуру и состав без изменения числа и вида фаз.

(Ж+А) и (Ж+В) : $C = 2-2+1 = 1$, система моновариантна, т.е. каждой

температуре соответствует определенный состав ненасыщенного расплава.

$(A+B) : C = 2-2+1 = 1$, также каждой температуре соответствует определенный состав системы.

В точке E в равновесии находятся 3 фазы.

$J(E) \rightleftharpoons A + B$ (эвтектическое равновесие).

$C = 2-3+1 = 0$, система невариантна (безвариантна), т.е. расплав, находящийся в равновесии с кристаллами обоих компонентов имеет строго определенный состав и температуру.

Диаграммы плавкости строят по кривым охлаждения (нагрева) (рис.4). Кривые охлаждения чистых компонентов A и B имеют горизонтальные участки при температурах их кристаллизации. На кривых охлаждения остальных сплавов, кроме эвтектического, наблюдается излом при температурах выпадения первых кристаллов соответствующего компонента, а затем, при эвтектической температуре - горизонтальный участок.

Соотношение масс равновесных фаз можно определить, используя *правило рычага*: **отношение масс равновесных фаз обратно пропорционально отношению отрезков, отсекаемых на изотерме точкой, характеризующей общий состав смеси.**

Например точка x (рис.3) разбивает изотерму t_1n на отрезки t_1x и xn , поэтому:

$$\text{масса расплава/масса кристаллов} = xn/xt_1$$

2. Системы, компоненты которых в твердом состоянии образуют химические соединения.

Компоненты могут образовывать между собой химические соединения различные по характеру плавления.

Если соединение плавится без разложения и состав жидкости при этом совпадает с составом твердого химического соединения, то такие соединения называются **конгруэнтно** плавящимися (рис.5).

Если при плавлении твердое соединение разлагается на другую твердую фазу и жидкость, и поэтому состав жидкости не совпадает с составом твердого химического соединения, то такие соединения называются **инконгруэнтно** плавящимися (рис.6).

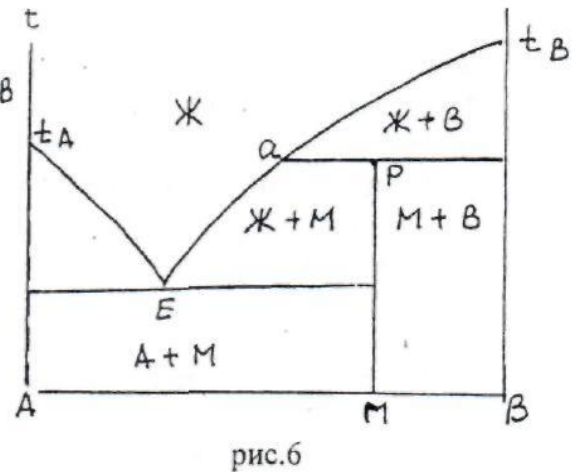
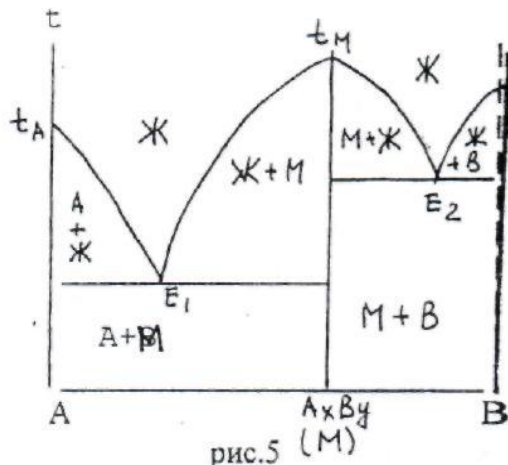
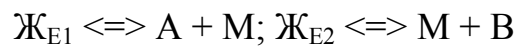
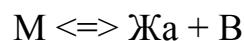


Диаграмма состояния с конгруэнтно плавящимся соединением представляет собой сочетание 2-х эвтектических диаграмм плавкости.

На диаграмме имеются две эвтектические точки, (E1 и E2) каждая из них отражает 3-х фазное невариантное состояние системы:



Инконгруэнтно плавящееся химическое соединение М (рис.6) плавится при температуре точки Р, при этом происходит разложение соединения на кристаллы В и жидкость состава точки а.



Этот процесс называется перитектическим, он невариантен:

$$C = 2 - 3 + 1 = 0$$