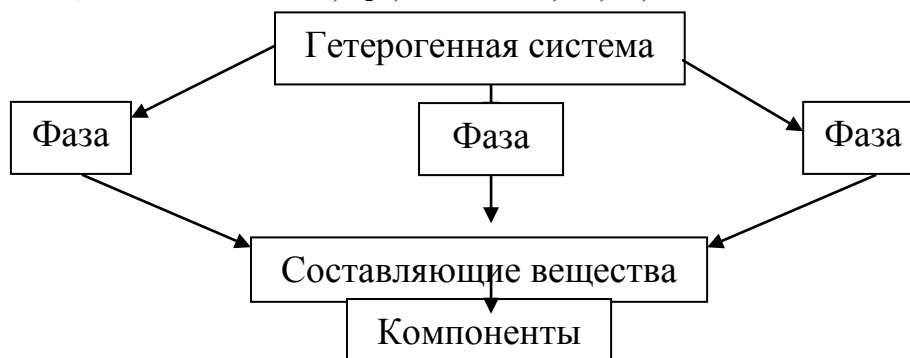


1. Основные понятия и определения: фаза, составляющие вещества, компоненты, число компонентов и число степеней свободы.

Фаза – гомогенная часть гетерогенной системы, ограниченная поверхностью раздела. Каждая фаза гомогенна, но не любая 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 её самостоятельно называются **составляющими веществами системы**. Например, в водном растворе KCl составляющими веществами являются KCl, H₂O, а не ионы K⁺, Cl⁻, H⁺, OH⁻.



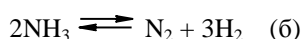
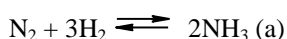
Вещества, наименьшее число которых необходимо и достаточно для образования всех возможных фаз данной системы, находящейся в равновесии, называются **компонентами**, т.е. **компоненты** – это независимые составляющие вещества системы.

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 N₂, H₂, NH₃ может быть получена двумя путями:



$$K_P = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2} P_{\text{H}_2}^3} \quad (2.1)$$

$$K_P = \frac{P_{\text{N}_2} P_{\text{H}_2}^3}{P_{\text{NH}_3}^2} \quad (2.2)$$

$$P_{\text{N}_2} = \frac{1}{3} P_{\text{H}_2} \quad (2.3)$$

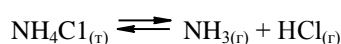
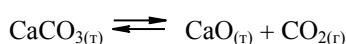
$$K = 3 - 1 = 2$$

$$K = 3 - 2 = 1$$

Для реакции (а), N₂ и H₂ взяты в произвольных соотношениях, равновесные концентрации связаны между собой только одним уравнением (2.1). При этом число компонентов равно двум, 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 (2.2. и 2.3). Поэтому число компонентов равно единице, т.е. для получения фазы равновесной системы достаточно взять только аммиак, при разложении которого получается N₂ и H₂ 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 CaCO_{3(т)} и NH₄Cl_(т), при одинаковом количестве составляющих веществ число компонентов различно.



$$K_P = p(\text{CO}_2)$$

Число молей CaO равно числу
молей CO₂, но $p(\text{CO}_2) \neq p(\text{CaO})$

$$K = 3 - 1 = 2$$

$$K_P = p(\text{NH}_3) \cdot p(\text{HCl})$$

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

$$K = 3 - 2 = 1$$

Состояние системы характеризуют числом степеней свободы или варианностью. **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 степеней свободы системы подразделяют на инвариантные или нонвариантные ($C=0$), моновариантные ($C=1$), бивариантные ($C=2$) и т.д.

2. Правило фаз Гиббса. Прогнозирование фазовых переходов при изменении условий.

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

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

3. Диаграммы состояния однокомпонентных систем (вода, сера).

Для описания одно- и многокомпонентных систем Н.С. Курнаковым был предложен графический метод физико-химического анализа. Графическое изображение зависимостей Р от Т (или Р от С, Т от С) 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.

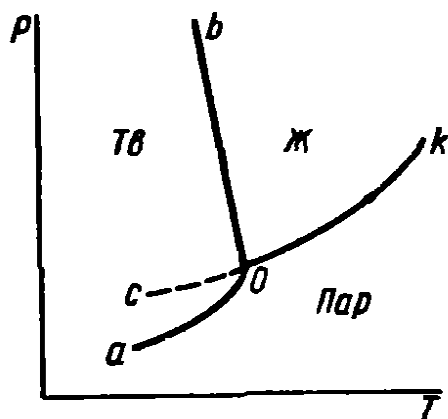
Правило фаз для однокомпонентных систем принимает вид:

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

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

Диаграмма состояния воды

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 Р–Т 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 Оа, Об, Ок, Ос характеризуют те значения Р и Т, 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 Клайперона:

$$\left(\frac{dP}{dT} \right)_{ж \leftrightarrow n} = \frac{\Delta H}{T(V_{II} - V_{ж})}$$

Так как $V_{II} > V_{ж}$, то $\Delta V > 0$. Теплота испарения $\Delta H > 0$, поэтому при росте температуры, давление увеличивается и кривая Ок наклонена вправо. Линия Оа показывает зависимость температуры замерзания воды от внешнего давления. Применим уравнение Клайперона:

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{ж \leftrightarrow л} = \frac{\Delta H}{T(V_{ж} - V_{л})}$$

Для воды $V_{л} > V_{ж}$, поэтому $\Delta V < 0$, то $(dP/dT) < 0$, и линия Об наклонена влево.

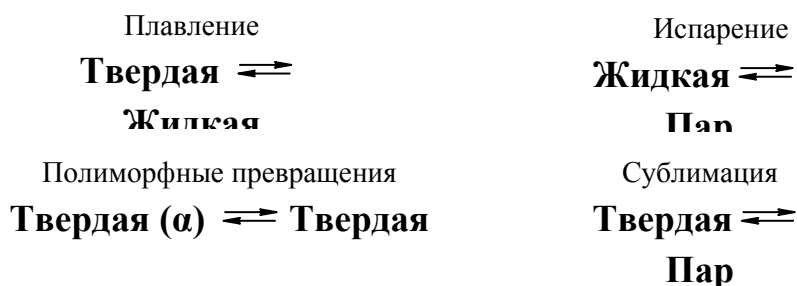
Система, заданная точкой на любой кривой моновариантна, т.е. имеет одну степень свободы $C = 3 - 2 = 1$. Следовательно, произвольно можно изменять или давление, или температуру.

Точка О на диаграмме соответствует системе, в которой существуют три фазы (т, ж, л). В этом случае $C = 0$ (система невариантна (инвариантна)). В таком состоянии система может находиться при $t = 0,01^\circ\text{C}$ и давлении 610,48 Па.

На диаграмме имеется кривая Ос, которая является продолжением кривой Ок, характеризующей равновесие $ж \rightleftharpoons л$. Кривая Ос соответствует равновесию между переохлажденной водой и паром, которое является термодинамически неустойчивым, метастабильным.

4. Уравнение Клайперона-Клаузиуса. Связь с принципом Ле-Шателье.

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



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

Применим уравнение Клайперона к равновесию между 2 конденсированными фазами (Твердая \rightleftharpoons Жидкая).

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

$T_{пл}$ – температура плавления.

$\Delta H_{пл}$ – тепловой эффект фазового перехода (плавления).

Так как процесс плавления вещества – эндотермический ($\Delta H_{пл} > 0$), 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 Клайперона принимает вид:

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T_{к} \cdot (V_{л} - V_{ж})}{\Delta H_{к}}$$

$T_{к}$ – температура кипения;

$\Delta H_{к}$ – изменение энтальпии при испарении.

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

Для расчетов производной dT/dP по уравнению необходимо знать молярные объемы веществ, а они часто неизвестны. 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 $V_{л} - V_{ж} = RT/P$,

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_K P}{RT_K^2} \quad (a) \qquad \frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_K}{RT_K^2} \quad (б)$$

Эти уравнения называются уравнениями Клапейрона-Клаузиуса, они выражают зависимость давления насыщенного пара конденсированного вещества, равновесного с жидкостью, от температуры. При интегрировании уравнения (б) получаем:

$$\lg \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_{\phi л}}{2,3R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{\Delta H_{\phi л}}{2,3R} \frac{(T_2 - T_1)}{T_1 T_2}$$