

Лекция 10**Правило фаз Гиббса**

Как уже указывалось раньше, для описания фиксированного количества чистого газа необходимо определить только две переменные (T и p , p и V , или V и T), потому что третью переменную можно рассчитать из уравнения состояния $f(p, T, V) = 0$, в котором p , T и V – являются термодинамическими параметрами системы. Наименьшее количество независимых переменных, которое нужно задать, чтобы полностью описать состояние системы назвали *числом степеней свободы или вариантноостью системы*.

Числом степеней свободы или вариантноостью системы называется наименьшее число независимых переменных, которые необходимо задать, чтобы полностью описать состояние системы.

Будем обозначать вариантность системы символом C .

Таким образом, чистый газ имеет две степени свободы ($C=2$).

Гетерогенная система содержит несколько фаз и для ее описания необходимо еще знание концентраций веществ в различных фазах.

Пусть рассматривается равновесная система из Φ фаз. Говоря о числе фаз, мы подразумеваем число различных типов фаз; например, система, содержащая жидкую воду и кусочки льда, состоит только из двух фаз.

Если фаза содержит K компонентов, то ее состав можно описать с помощью $(K - 1)$ концентраций. Это число на единицу меньше числа компонентов, так как концентрацию одного из компонентов можно получить из соотношения

$$\sum x_i = 1, \text{ где } x_i \text{ – мольная доля } i \text{ – го компонента} \quad (10.1).$$

Следовательно, общее число концентраций, которое характеризует систему, равно $(K-1)$ для каждой из Φ фаз, т.е. всего $(K-1)\Phi$. Кроме того нужно рассмотреть еще две переменные – температуру и давление, и поэтому общее число независимых переменных равно

$$(K-1)\Phi+2 \quad (10.2)$$

Учитывать температуру и давление для каждой фазы в отдельности не нужно, т.к. все фазы находятся в равновесии и имеют одинаковые температуру и давление. Если один из этих параметров – температура или давление - поддерживается постоянным, то число независимых переменных будет равно

$$(K-1)\Phi+1 \quad (10.3)$$

Если же система подвергается воздействию, например, сил магнитного поля, то число независимых переменных будет равно

$$(K-1)\Phi+3 \quad (10.4)$$

В условиях равновесия системы должны выполняться некоторые соотношения, связывающие концентрации компонентов равновесной системы. Число этих соотношений можно определить исходя из равенства химических потенциалов каждого компонента во всех фазах. (Мы только что показали, что перетекание компонента из одной фазы в другую будет продолжаться до тех пор, пока химические потенциалы компонента в фазах не выровняются).

Число фаз в рассматриваемом примере Φ , но равновесных соотношений для каждого компонента будет только $\Phi-1$. Например, при наличии двух фаз, 1 и 2, существует лишь одно равновесное соотношение для каждого компонента

$$\mu_i^1 = \mu_i^2 \dots\dots\dots(10.5)$$

Именно оно будет определять распределение i – го компонента между двумя фазами. Всего имеется K компонентов, каждый из которых может быть равновесно распределен между фазами. Таким образом, общее количество равновесных соотношений равно

$$K(\Phi-1) \quad (10.6)$$

Именно на эту величину уменьшится и число независимых параметров системы по сравнению с их общим числом $(K-1)\Phi + n$.

В результате число независимых параметров системы, т.е. число термодинамических степеней свободы, оказывается равным разности

$$C = (K-1)\Phi + n - K(\Phi-1) \quad (10.7)$$

или

$$C = K - \Phi + n \quad (10.8)$$

Это соотношение представляет собой **правило фаз Гиббса**.

Согласно этому правилу, чем больше компонентов в системе, тем больше степеней свободы; с другой стороны, чем больше фаз, тем меньше переменных (таких, как температура, давление, концентрация) необходимо определить для полного описания системы.

Для каждого числа компонентов число фаз максимально, когда $C=0$. Для однокомпонентной системы максимальное число фаз **при равновесии** составляет:

$$0 = 1 - \Phi + 2; \Phi = 3. \quad (10.9)$$

Здесь мы предполагали отсутствие внешних полей и температуру и давление независимыми. Поэтому n принят равным 2.

Вариантность системы, рассчитанная по (10.8) в предположении, что n отлична от 2, называется условной, а система, соответственно условно инвариантной или условно моновариантной и т.д.

Если составы двух равновесных фаз, например жидкой и парообразной, одинаковы, то при подсчете числа степеней свободы следует учитывать еще одно уравнение, связывающее концентрации компонентов

$$c(\text{ж}) = c(\text{п}) \quad (10.10)$$

Тогда

$$C_{\text{усл}} = K - \Phi + 2 - 1 \quad (10.11)$$

Правило фаз для однокомпонентной системы

Для однокомпонентной системы, на равновесие в которой из внешних факторов оказывает влияние только температура и давление правило фаз Гиббса выражается формулой:

$$C = 1 - \Phi + 2 = 3 - \Phi \quad (10.12)$$

Отсюда следует, что в однокомпонентной системе число фаз, находящихся в равновесии, не может быть больше трех. Однако это не означает, что данная однокомпонентная система может образовывать только лишь три фазы. Например, вода, помимо обычного, образует так называемые горячие льды, существующие при высоких давлениях. Речь идет лишь о том, что одновременно не могут сосуществовать более трех равновесных фаз. В зависимости от числа фаз, находящихся в равновесии, однокомпонентные системы могут быть бивариантные ($\Phi=1$, $C=2$), моновариантными ($\Phi=2$, $C=1$) и инвариантными ($\Phi=3$, $C=0$).

Особо следует остановиться на *неравновесных метастабильных* фазах, к которым *правило фаз неприменимо*. В зависимости от температуры и давления одна и та же фаза вещества может обладать разной степенью устойчивости. *Фаза, обладающая наибольшей устойчивостью и не претерпевающая превращения даже в присутствии других фаз того же вещества, называется стабильной.*

Например, жидкая вода при атмосферном давлении и температуре от 0 до 100 является стабильной фазой.

Если та же фаза в другой области температур и давлений становится неустойчивой в присутствии другой фазы того же вещества, то она называется метастабильной. Примером метастабильной фазы может служить переохлажденная вода, кристаллизующаяся в присутствии кристалликов льда. Часто метастабильная фаза в отсутствии стабильной может существовать достаточно длительное время.

Фазовые переходы первого и второго рода

Принято классифицировать переход вещества из одной фазы в другую на фазовые переходы первого и второго рода.

Фазовый переход первого рода – это равновесный переход вещества из одной фазы в другую, в котором скачкообразно изменяются первые производные от энергии Гиббса по температуре и давлению.

Следовательно, при фазовом переходе первого рода скачкообразно изменяются такие свойства системы, как энтропия и объем. Вспомним выражение для дифференциала термодинамического потенциала

$$dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn \quad (10.13)$$

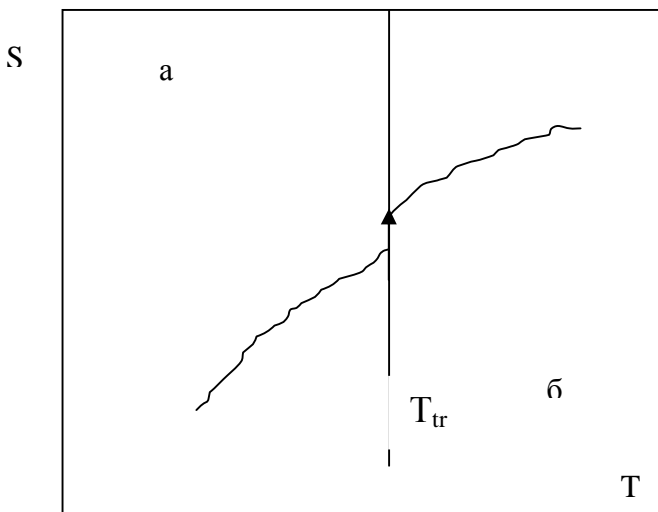
откуда

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p ; \dots V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T \dots (10.14)$$

На рис.1. показано влияние температуры на энтропию твердого (а) и жидкого (б) КСl.

При фазовых переходах первого рода скачкообразно могут изменяться и вторые производные от энергии Гиббса..

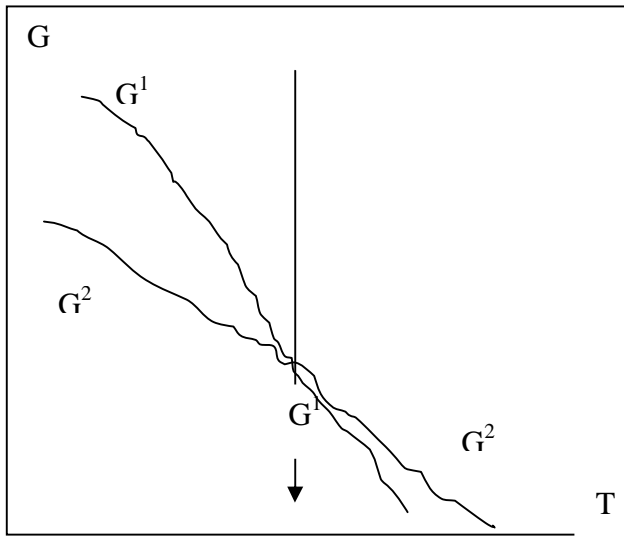
В системах с фазовыми переходами первого рода энергия Гиббса каждой из фаз (G^1 и G^2) являются различными функциями термодинамических параметров. На рис.2. показана зависимость G^1 и G^2 от температуры в таких системах. Кривые $G^1 = f(T)$ и $G^2 = f(T)$ пересекаются при температуре фазового перехода T_{tr} , при которой $G^1 = G^2$. При температурах меньше T_{tr} устойчивой является фаза 1, так как $G^1 < G^2$, а при $T > T_{tr}$ - фаза 2, так как $G^1 > G^2$.



При фазовых переходах первого рода функции G^1 и G^2 от температуры в точке фазового перехода не имеют математических особенностей, и кривые этих функций продолжают в обе стороны от этой точки. В системах с фазовыми переходами первого рода имеется возможность существования метастабильных состояний, например переохлаждения или перегрева фаз, которые наблюдаются иногда при медленном переходе через температуру T_{tr} .

Рис.1.

Примерами фазовых переходов первого рода служат взаимные переходы между жидкими твердыми и газообразными фазами вещества (плавление - кристаллизация, кипение - конденсация, возгонка – сублимация).



Фазовый переход второго рода это равновесный переход вещества из одной фазы в другую, в котором скачкообразное изменение претерпевают только вторые производные от энергии Гиббса по температуре и давлению.

Рис.2

Следовательно, при фазовом переходе второго рода скачкообразно изменяются такие величины, как теплоемкость (рис.3), сжимаемость, температурный коэффициент объемного расширения. Действительно, по определению

$$c = \frac{\delta Q}{dT} \dots\dots(10.15)$$

При равновесном процессе $\delta Q = TdS$, а

$$dS = -\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p dT \dots\dots(10.16)$$

Последнее следует из

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p ; \dots\dots(10.17)$$

В результате оказывается, что

$$c_p = -T\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p \dots\dots(10.18)$$

При фазовом переходе второго рода термодинамический потенциал изменяется непрерывно с изменением термодинамических параметров (см. рис.4). Непрерывно изменяются и первые

производные от энергии Гиббса по температуре и давлению, т.е. энтропия и объем. Для фазового перехода второго рода невозможно существование метастабильных состояний, и каждая фаза может существовать только в определенной температурной области. Примерами фазового перехода второго рода является переход «порядок – беспорядок», переход железа из ферромагнитного в парамагнитное состояние.

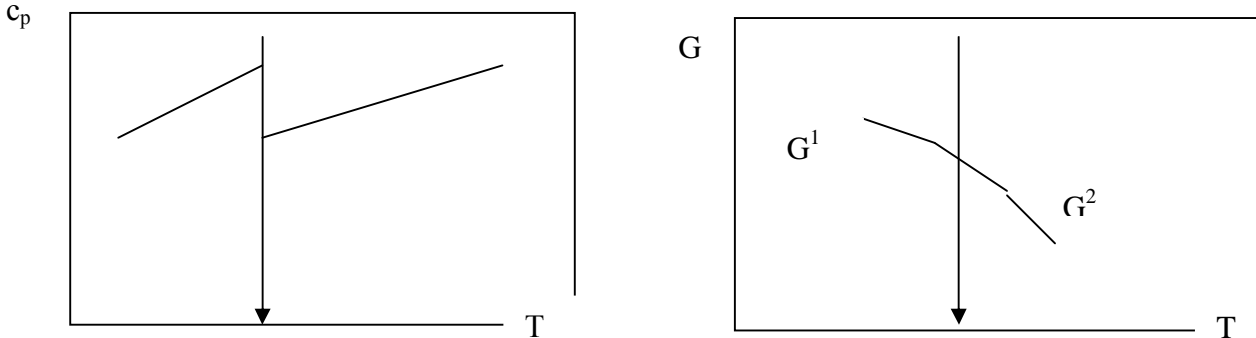


рис.3

Уравнение Клапейрона

Если в гетерогенной (пусть, для определенности, в двухфазной) системе при постоянном давлении изменять температуру или при постоянной температуре изменять давление, то одна из фаз исчезнет. Но если одновременно изменять и температуру, и давление таким образом, чтобы химические потенциалы фаз оставались одинаковыми, то по-прежнему в системе будут существовать две фазы. Ведь если химические потенциалы равны, то перехода вещества из одной фазы в другую не будет.

Условия, связывающие согласованное изменение температуры и давления, определяются уравнением Клапейрона. Выведем его.

Если две фазы чистого вещества находятся в равновесии, их изобарные потенциалы равны. А если температура и давление изменяются так, что равновесие сохраняется, то должно быть

$$dG_{\alpha} = dG_{\beta} \quad (10.19)$$

Поскольку в данном случае G является функцией только давления и температуры (10.19) можно переписать:

$$\left(\frac{\partial G_{\alpha}}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial G_{\alpha}}{\partial T}\right)_p dT = \left(\frac{\partial G_{\beta}}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial G_{\beta}}{\partial T}\right)_p dT \dots\dots (10.20)$$

Вспомнив смысл частных производных, получим:

$$V_{\alpha} dp - S_{\alpha} dT = V_{\beta} dp - S_{\beta} dT \quad (10.21)$$

или

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_{\beta} - S_{\alpha}}{V_{\beta} - V_{\alpha}} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} \dots\dots(10.22)$$

Замена ΔS на $\Delta H/T$ осуществлена на основании того факта, что в равновесии $\Delta G = 0$, и следовательно, из уравнения Гиббса – Гельмгольца $\Delta S = \Delta H/T$.

Уравнение (10.22) можно переписать иначе

$$\frac{dT}{dp} = \frac{V_{\beta} - V_{\alpha}}{S_{\beta} - S_{\alpha}} = \frac{\Delta V}{\Delta S} = \frac{T\Delta V}{\Delta H} \dots\dots(10.23)$$

Уравнения (10.22), (10.23) и являются уравнениями Клапейрона. Их можно применять к испарению, возгонке, плавлению или взаимному превращению двух твердых фаз чистого вещества.

Уравнения являются точными, т.к. получены на основе 1 и 2 закона термодинамики. Они применимы ко всем фазовым превращениям однокомпонентной системы: процессы плавления, испарения, возгонки, кристаллизации, конденсации и полиморфных превращений твердых фаз.

Производная dp/dT для процессов испарения и возгонки показывает, как изменяется давление насыщенного пара при изменении температуры на 1 градус; величина dT/dp для процессов плавления, кристаллизации и полиморфных превращений твердых фаз показывает, на сколько градусов изменяется температура фазового превращения при изменении давления на единицу.

Анализ уравнения (10.22) и (10.23) показывает, что для процессов конденсации и кристаллизации знак dT/dp определяется знаком $\Delta V = V_{\text{кон}} - V_{\text{нач}}$, т. к. $T_{\text{ф.п.}} > 0$ и $\Delta H > 0$. Для большинства веществ $V_{\text{ж}} > V_{\text{ТВ}}$, то значит, что температура плавления и кристаллизации возрастает с увеличением давления. Но есть исключения (вода, чугун, висмут), для которых $V_{\text{ж}} < V_{\text{ТВ}}$. Температура плавления таких веществ с увеличением давления уменьшается.

В процессах испарения и возгонки всегда $V_{\text{кон}} > V_{\text{нач}}$. Следовательно температура испарения и возгонки всегда возрастает с ростом давления.

Уравнение Клаузиуса- Клапейрона

Клаузиус упростил уравнение Клапейрона для случая испарения и возгонки, исходя из предположения, что пар подчиняется законам идеальных газов, и что молярным объемом жидкости $V_{\text{ж}}$, можно пренебречь по сравнению с объемом пара $V_{\text{ПАР}}$. Например, для воды при 100С $V_{\text{ПАР}} = 30.2$ л, а $V_{\text{ж}} = 0.0188$ л.

Подстановка в уравнение Клапейрона

$$V = RT/p \quad (10.24)$$

дает

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H \cdot p}{RT^2} \dots\dots(10.25)$$

Уравнение (10.25) можно преобразовать

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \dots\dots(10.26)$$

Уравнения (10.25) и (10.26) являются приближенными и описывают такие процессы фазовых превращений, в которых одной из равновесных фаз является пар (испарение, возгонка, конденсация).

При необходимости уравнения (10.25) и (10.26) могут быть проинтегрированы с различной степенью точности. Интегрирование уравнения позволяет оценить давление насыщенного пара и теплоты фазовых переходов.

Интегрирование уравнения Клаузиуса – Клайперона с различной степенью приближения

Уравнение Клаузиуса _ Клайперона может быть проинтегрировано с разной степенью приближения. Первое приближение предполагает температурную независимость теплового эффекта фазового превращения.

$$3. \Delta H_{ф.п} = const (T)$$

В этом случае:

$$\int d \ln p = \frac{\Delta H}{R} \int T^{-2} dT \dots\dots(10.27)$$

$$\ln p = -\frac{\Delta H}{RT} + C \dots\dots(10.28)$$

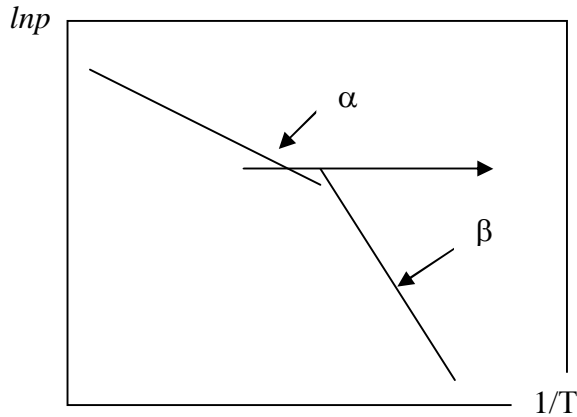
где C – постоянная интегрирования. Ее можно определить для равновесия жидкость – пар либо твердое тело – пар. При давлении $p = 1 \text{ атм}$ $T = T_{\text{КИПЕНИЯ}}$; $\Delta H_{ф.л} = \Delta H_{\text{ИСПАР}}$

$$const = \frac{\Delta H_{\text{ИСП}}}{RT_{\text{КИП}}} = \frac{\Delta S_{\text{ИСП}}}{R} \dots\dots(10.29)$$

$$\ln p = -\frac{\Delta H_{\text{ИСП}}}{RT_{\text{КИП}}} + \frac{\Delta S_{\text{ИСП}}}{R} \text{ для равновесия жидкость – пар} \dots\dots(10.30)$$

$$\ln p = -\frac{\Delta H_{\text{ВОЗГ}}}{RT_{\text{ВОЗГ}}} + \frac{\Delta S_{\text{ВОЗГ}}}{R} \text{ для равновесия. твердо тело - пар....(10.31)}$$

Из (10.28), (10.30) и (10.31) можно видеть, что зависимость $\ln p$ от обратной



$$\Delta H_{\text{ИСП}} = -R \operatorname{tg} \alpha$$

$$\Delta H_{\text{ВОЗГ}} = -R \operatorname{tg} \beta$$

рис.4

температуры будет линейной, что и подтверждается многими экспериментальными результатами, если температурный диапазон не слишком велик. Используя, (10.30) и (10.31), на основании экспериментальных данных о $p=f(T)$, по линейной зависимости логарифма давления от обратной температуры можно определить $\Delta H_{\text{ИСП}}$ и $\Delta H_{\text{ВОЗГ}}$.

В широком диапазоне температур наблюдаются значительные отклонения от линейности, что обусловлено многими приближениями, сделанными при выводе (10.30).

2. В случае температурной независимости энтальпии фазового перехода от температуры, часто удобно для небольших температурных диапазонов (10.27) интегрировать в пределах p_2, T_2 и p_1, T_1 .

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H_{\text{ФП}}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \dots\dots(10.32)$$

3. Если теплота фазового перехода зависит от температуры, то ее вычисляют из уравнения

$$\Delta H_{\text{ФП}} = \Delta H_0 + \int_{T_0}^T \Delta C_p dT \dots\dots(10.33)$$

где

$$\Delta C_p = \sum \nu_i c_{pi}(\text{кон}) - \sum \nu_i c_{pi}(\text{нач}) \quad (10.34)$$

В результате получают уточненные зависимости давления насыщенного пара от температуры

$$\lg p = -\frac{\Delta H_0}{2.3RT} + \frac{\Delta a}{R} \lg T + \frac{\Delta b}{4.575 \cdot 2} T + \frac{\Delta c}{4.575 \cdot 6} T^2 + J..(10.35)$$

где J – истинная химическая постоянная, приводимая в справочниках, но известная только для простейших веществ (газов кислорода, водорода, двуокиси углерода);

$$\Delta a = \sum \nu_i a_i(\text{кон}) - \sum \nu_i a_i(\text{нач}) \quad (10.36)$$

$$\Delta b = \sum \nu_i b_i(\text{кон}) - \sum \nu_i b_i(\text{нач}) \quad (10.37)$$

$$\Delta c = \sum \nu_i c_i(\text{кон}) - \sum \nu_i c_i(\text{нач}) \quad (10.38)$$

Диаграмма состояния. Диаграммы состояния однокомпонентных систем

Уравнение состояния любой системы может быть графически представлено в виде пространственной диаграммы – диаграмма состояния. Следовательно,

Диаграмма состояния - это графический образ уравнения состояния.

Уравнение состояния однокомпонентной системы может быть графически представлено в виде трехмерной пространственной диаграммы - графического изображения зависимости p , T и V . Однако построение таких графических зависимостей связано с определенными трудностями, и они мало удобны для практического применения. Состояние однокомпонентной системы вполне определяется двумя параметрами. Например, давлением и температурой, а объем системы может быть вычислен из $V = f(p, T)$ – уравнения состояния. Для характеристики состояния однокомпонентной системы чаще используют плоскую диаграмму состояния, представляющую собой проекцию пространственной диаграммы на плоскость $p - T$. Такая диаграмма описывает состояния однокомпонентной системы и фазовые равновесия в ней при различных параметрах. В *основе анализа диаграмм* состояния лежат два принципа: *принцип непрерывности и принцип соответствия*. Согласно принципу непрерывности при непрерывном изменении параметров, определяющих состояние системы, свойства отдельных фаз изменяются также непрерывно, свойства же всей системы в целом изменяются непрерывно лишь до тех пор, пока не меняется число или природа фаз. При исчезновении старых или появлении новых фаз свойства системы в целом изменяются скачкообразно.

Согласно принципу соответствия на диаграмме состояния при равновесии каждому комплексу фаз и каждой фазе в отдельности соответствует свой геометрический образ: плоскость, линия, точка. Каждая фаза на такой диаграмме для однокомпонентной системы изображается плоскостью, представляющей собой совокупность так называемых фигуративных точек. Каждая точка – равновесное состояние системы. Равновесия двух фаз на диаграмме состояния изображаются линиями пересечения плоскостей. Равновесие трех фаз – точкой пересечения этих линий, называемой тройной точкой.

По диаграмме состояния можно установить число, химическую природу и границы существования фаз. Плоские диаграммы состояния, построенные в координатах $p - T$, не дают сведений о молярных объемах фаз и их изменениях при фазовых переходах. Для решения этих вопросов используются проекции пространственной диаграммы на плоскости $p - V$ или $T - V$.

Диаграмма состояния воды

Диаграмма состояния воды (P-T диаграмма) имеет вид представленный на рис.1.5 Она содержит три поля: т, ж, газ.

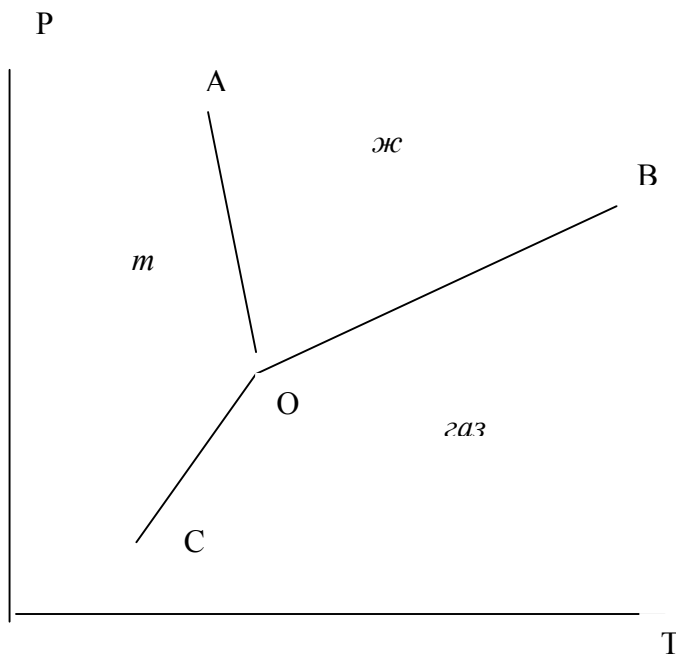


рис.5

Для описания состояния в пределах каждого поля необходимо минимум две независимые переменные. Действительно, в этих областях число фаз $\Phi = 1$, и следовательно, согласно правилу фаз Гиббса, вариантность системы здесь $C = K - \Phi + 2 = 1 - 1 + 2 = 2$. В пределах каждого поля можно произвольно менять температуру и давление без изменения числа фаз. Кривые AO, BO, CO 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 определяется по уравнению Клайперона в форме

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{ж=пар} = \frac{\Delta H_{исп}}{T_{ф.перев} (V_n - V_{ж})} \quad (10.39)$$

Так как объем пара больше объема жидкости, изменение объема положительно. В процессе испарения тепло подводится, поэтому ΔH положительна. Отсюда следует, что наклон p - T кривой положителен (речь о участке ОВ).

Линия ОА показывает зависимость температуры замерзания воды от внешнего давления. Для этого случая уравнение Клайперона имеет вид

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{m \rightarrow ж} = \frac{\Delta H_3}{T_{ф.превр} (V_{ж} - V_m)} \quad (10.40)$$

Для воды объем твердого тела больше, чем объем жидкости, поэтому изменение объема отрицательно и поэтому кривая ОА имеет отрицательный наклон.

Система, заданная любой точкой на кривой моновариантна, т.е. имеет одну степень свободы ($C = K - \Phi + 2 = 1 - 2 + 2 = 1$). Следовательно, для полного описания состояния достаточно задать либо температуру, либо давление. Произвольно можно изменять или давление или температуру. Второй параметр изменяется в зависимости от первого.

Точка О на диаграмме соответствует системе в которой существуют три фазы. В этом случае $C = K - \Phi + 2 = 1 - 3 + 2 = 0$, т. е. система инвариантна. В таком состоянии система может находиться только при строго определенном давлении и температуре – тройная точка. Здесь нет необходимости задавать какие-либо параметры. Состояние системы однозначно задано уже тем, что система находится в тройной точке.