

Термодинамическое равновесие между фазами

Общее условие равновесия в гетерогенных системах

- Равновесия в гетерогенных системах, в которых не происходит химического взаимодействия между компонентами, а имеют место лишь *фазовые переходы*, т. е. процессы перехода компонентов из одной фазы в другую (или в другие), будем называть **фазовыми равновесиями**.
- **Компонентом**, или *составной частью системы называется каждое из содержащихся в ней химически однородных веществ, которое может быть выделено из нее и может существовать в изолированном виде длительное время.*

Пусть имеем систему из двух фаз α и β , состоящих из каких-то компонентов. Один из этих компонентов, назовем его компонентом i , при постоянных температуре и давлении в некотором очень малом количестве dn_i молей переходит из фазы α в фазу β . Если химический потенциал этого компонента в α -фазе обозначить через $\mu_i^{(\alpha)}$, а в фазе β - через $\mu_i^{(\beta)}$, то в условиях равновесия, то должно быть $dG = 0$ и, следовательно,

$$\mu_i^{(\alpha)} = \mu_i^{(\beta)}$$

т. е. условием равновесия между фазами α и β в отношении распределения между ними компонент i служит равенство химического потенциала этого компонента в обеих фазах.

- Из какого бы числа компонентов и из какого бы числа фаз ни состояла гетерогенная система, **условием равновесия** между фазами в ней: химический потенциал любого данного компонента должен быть **одинаковым** во всех фазах системы.
- Если $dG < 0$, то $\mu_i^{(a)} > \mu_i^{(\beta)}$. Следовательно, самопроизвольный переход любого данного компонента i из фазы a в фазу β может происходить только в том случае, если его химический потенциал в фазе a был больше, чем в фазе β . При продолжении процесса эти химические потенциалы будут все больше сближаться, и когда они станут равными, будет достигнуто состояние равновесия между фазами в отношении распределения между ними компонента i .

Равновесные соотношения при фазовых переходах

Уравнение Клаузиуса—Клапейрона для процессов *испарения* и *сублимации* связывает изменение давления насыщенного пара с температурой (dP/dT), изменение объема и тепловой эффект процесса, а для процессов *плавления* и *полиморфного превращения* - изменение температуры переходя с давлением к соответствующие изменения объема и тепловой эффект:

$$\Delta_{tr}H = T \frac{dP}{dT} \cdot \Delta V$$

Так как в процессах *плавления* и *полиморфного превращения* ΔV всегда невелико, то температура *слабо* изменяется при изменении давления. В процессах же *испарения* и *сублимации* *изменение объема* всегда бывает *большим* и, следовательно, более значительным должно быть влияние изменения давления на температуру (как в однокомпонентной системе воды).

Для процессов испарения

$$\Delta H_{исп} = T \frac{dP}{dT} \cdot V_n$$

Если выразить объем пара через температуру и давление по уравнению Менделеева - Клапейрона то:

$$\Delta H_{исп.} = \frac{RT^2}{p} \cdot \frac{dP}{dT} \text{ или } \Delta H_{исп.} = RT^2 \cdot \frac{d \ln P}{dT} \text{ или } d \ln p = dT \cdot \frac{\Delta H}{RT^2}$$

После интегрирования

$$\ln p = -\frac{\Delta H}{RT} + C$$

Величину C можно определить по точке кипения (испарения):

$$C = \frac{\Delta H_{исп.}}{RT_k} = \frac{\Delta S_{исп.}}{R}$$

где T_k – температура кипения (испарения);

$\Delta S_{исп}$ – изменение энтропии при испарении при этой температуре.

После интегрирования от T_1 до T_2 и соответственно от p_1 до p_2

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

Эти уравнения широко применяются на практике, так как они являются линейными уравнениями (г. е. уравнениями прямой) если рассматривать зависимость логарифма давления ($\ln p$) от обратного значения абсолютной температуры ($1/T$). Откладывая на координатных осях такие функциональные шкалы, получим прямые.

- Уравнение содержит две индивидуальные (т. е. различные для разных веществ) постоянные (ΔH и C). Если одна из них известна (ΔH испарения), то достаточно знать давление при одной температуре, чтобы определить C и иметь возможность применять уравнение для расчета давления при других температурах или для расчета температур кипения при различных давлениях.
- Возможность приведения какой-нибудь исследуемой зависимости к линейной форме всегда сильно облегчает задачу, так как для определения положения прямой достаточно знать всего две точки (т. е. в данном случае — давления пара при двух температурах). Положение других точек в этом случае определяется интерполяцией или частично экстраполяцией (графическим или аналитическим путем).

- Если же ΔH неизвестна, то необходимо знать давления при двух температурах и, подставив их в уравнение, получить два уравнения с двумя неизвестными (ΔH и C). Последние определяются путем решения системы этих двух уравнений.
- Подставляя найденные значения в уравнение, получаем возможность применить его как для определения давлений при заданной температуре, так и для обратного расчета.
- Вычисленные значения ΔH часто обладают практически такой же точностью, как получаемые непосредственным измерением теплоты испарения.

**Зависимость температур
плавления и полиморфного
превращения от внешнего
давления**

Рассмотрим равновесие твердое тело – жидкость и зависимость температуры плавления от внешнего давления.

Изменение объема в этих процессах незначительно и во много раз меньше, чем в процессах испарения или конденсации. Влияние изменения внешнего давления на температуру плавления незначительно.

Для таких процессов

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T(V_{ж} - V_{т})}{\Delta H}$$

Плавление почти всех веществ сопровождается увеличением объема, т. е. $\Delta V > 0$. Так как все остальные величины правой части уравнения тоже положительны, то $dT/dp > 0$, т. е. **увеличение давления вызывает повышение температуры плавления.**

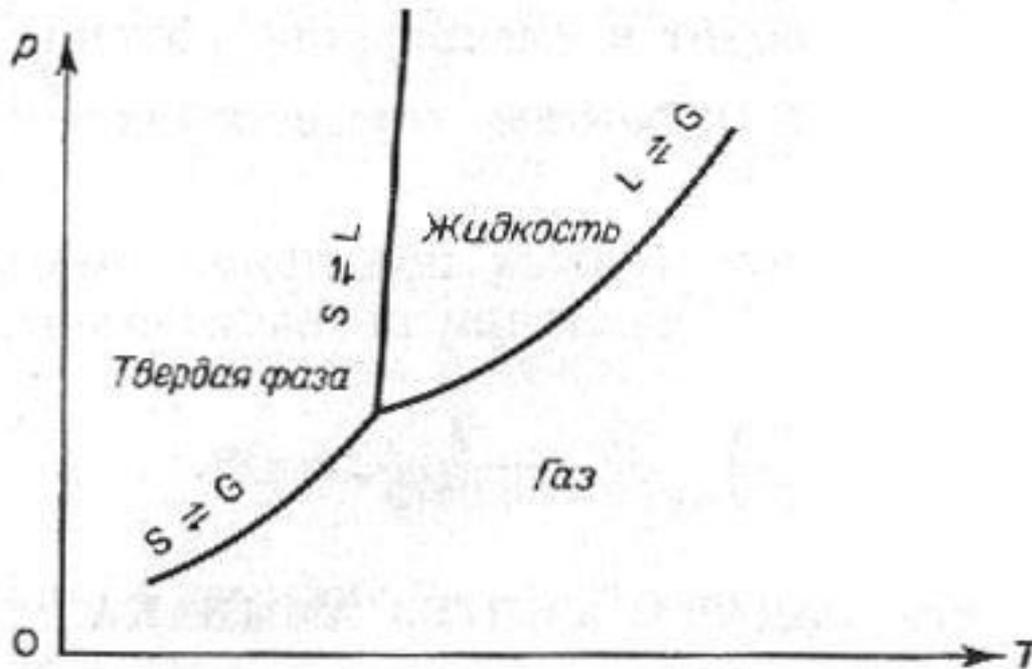


Диаграмма состояния чистых веществ, когда плавление протекает с увеличением объема.

Для тех же немногих веществ, плавление которых сопровождается уменьшением объема (сюда относятся обычный **лед**, висмут, некоторые сорта чугуна и др.), *увеличение давления вызывает, наоборот, понижение температуры плавления.*

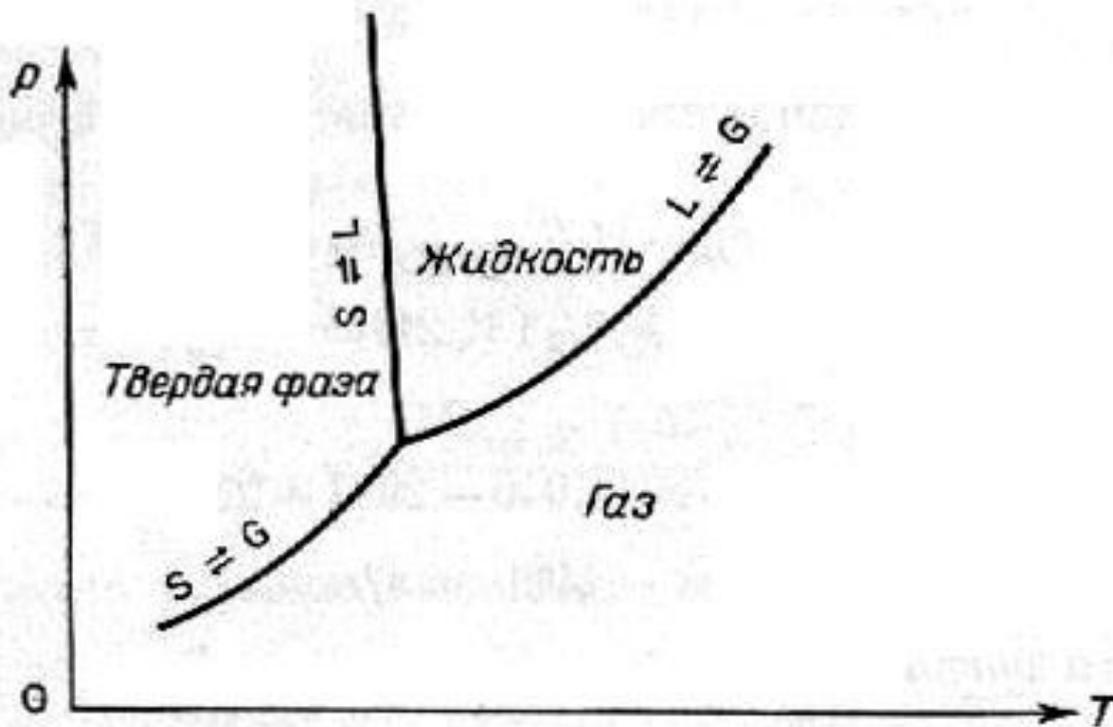


Диаграмма состояния чистых веществ, когда плавление протекает с уменьшением объема