


Приложения химической
термодинамики

Термодинамика фазовых
равновесий



**Фазовые равновесия
в одно- и многокомпонентных
системах**



- Система называется **гетерогенной**, если она состоит из двух или более фаз.
- **Фаза** - совокупность однородных частей системы, одинаковых по физическим, химическим и термодинамическим свойствам, отделенная от других частей системы поверхностью раздела.



- Если вещество содержится одновременно в разных фазах и происходит его переход из одной фазы и другую, то такой переход называется **фазовым**. Состояние, при котором скорости противоположных фазовых переходов равны, называется **фазовым равновесием**.
- **Условие равновесия фаз:**

$$dG = VdP - SdT \quad (\delta A_{\text{пол}} = 0)$$

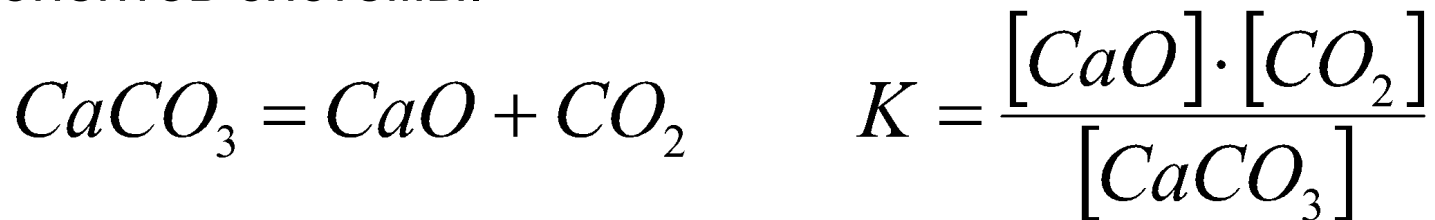
$$(P, T) = \text{const} :$$

$$dG = 0; \Delta G = 0; \mu'_i = \mu''_i = \mu''' = \dots$$

Гетерогенные системы классифицируют по числу компонентов (одно- и многокомпонентные).

- **Компонентами** (составляющими веществами) называются индивидуальные химические вещества, которые могут быть выделены из системы и существовать вне ее (I).
- **Число независимых компонентов** (K) – минимальное число компонентов, необходимое для образования каждой из фаз данной системы.
- $I=K$, если между компонентами системы отсутствуют химические взаимодействия.

$K = I - r$, r – число уравнений, связывающих концентрации компонентов системы.

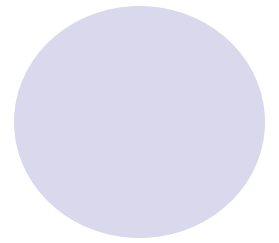
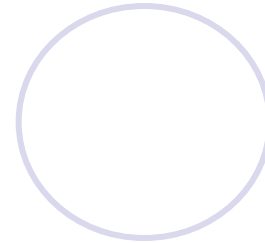
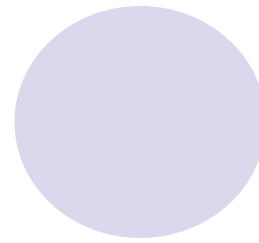
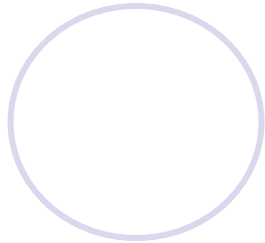
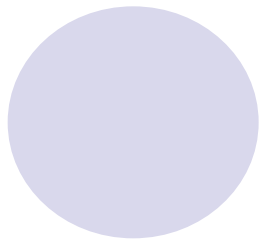


$$K = 3 - 1 = 2$$

Диаграммы, отражающие фазовый состав системы, называют **фазовыми диаграммами** или **диаграммами состояния** (объемные и плоские).

Принципы фазового анализа:

- 1) **Принцип непрерывности**: при непрерывном изменении параметров состояния системы свойства системы в пределах фазы также меняются плавно и непрерывно. При появлении новой фазы или исчезновении старых свойства системы меняются скачкообразно.
- 2) **Принцип геометрического соответствия**: на диаграмме состояния каждому фазовому состоянию системы соответствует свой геометрический образ (плоскость, линия, точка).



3) **Правило фаз Гиббса:**

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

C – число степеней свободы или вариантность системы – это число параметров состояния системы, которые можно одновременно изменить без изменения её фазового состава;

K – число независимых компонентов системы;

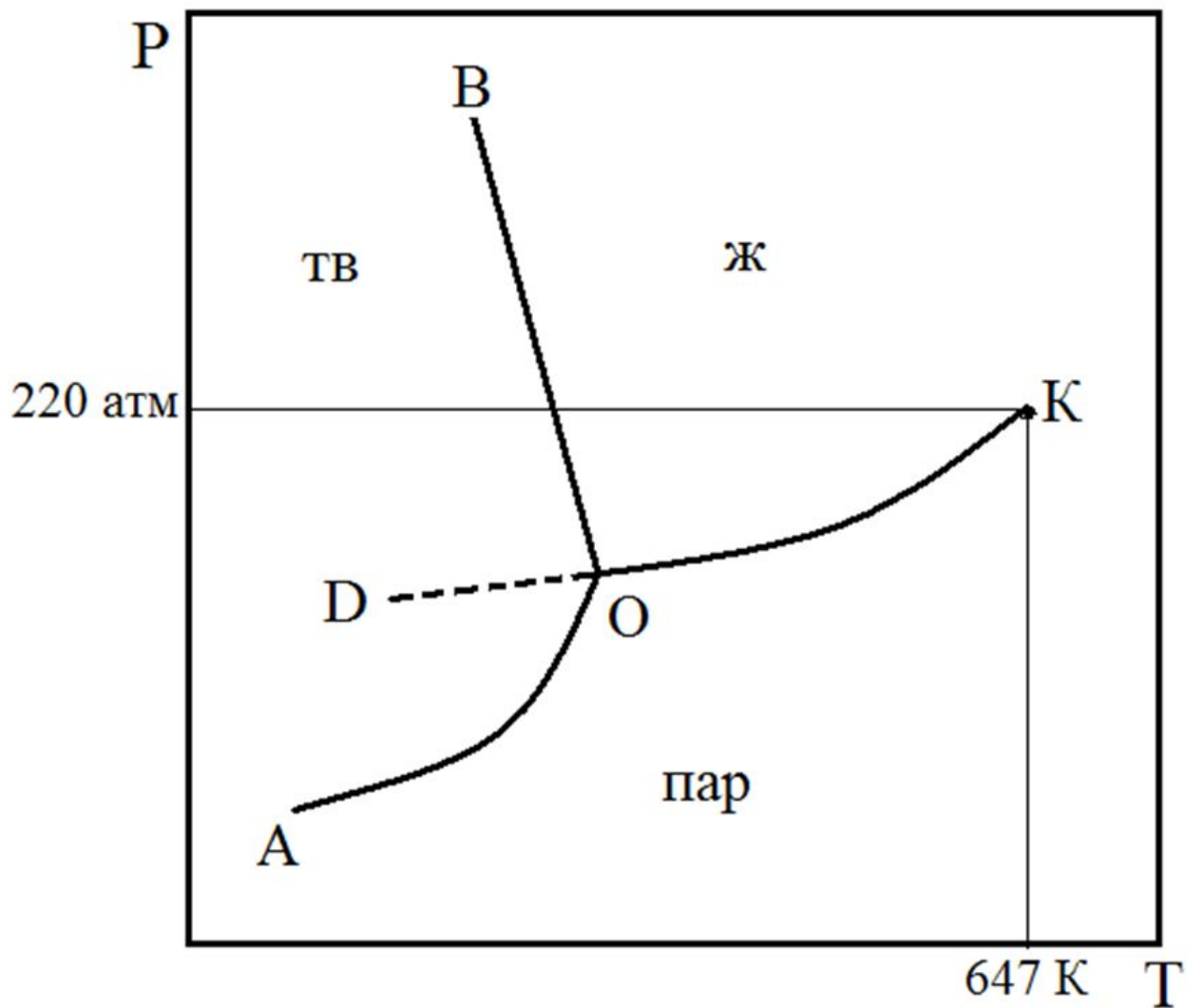
Φ – число фаз в данной точке системы;

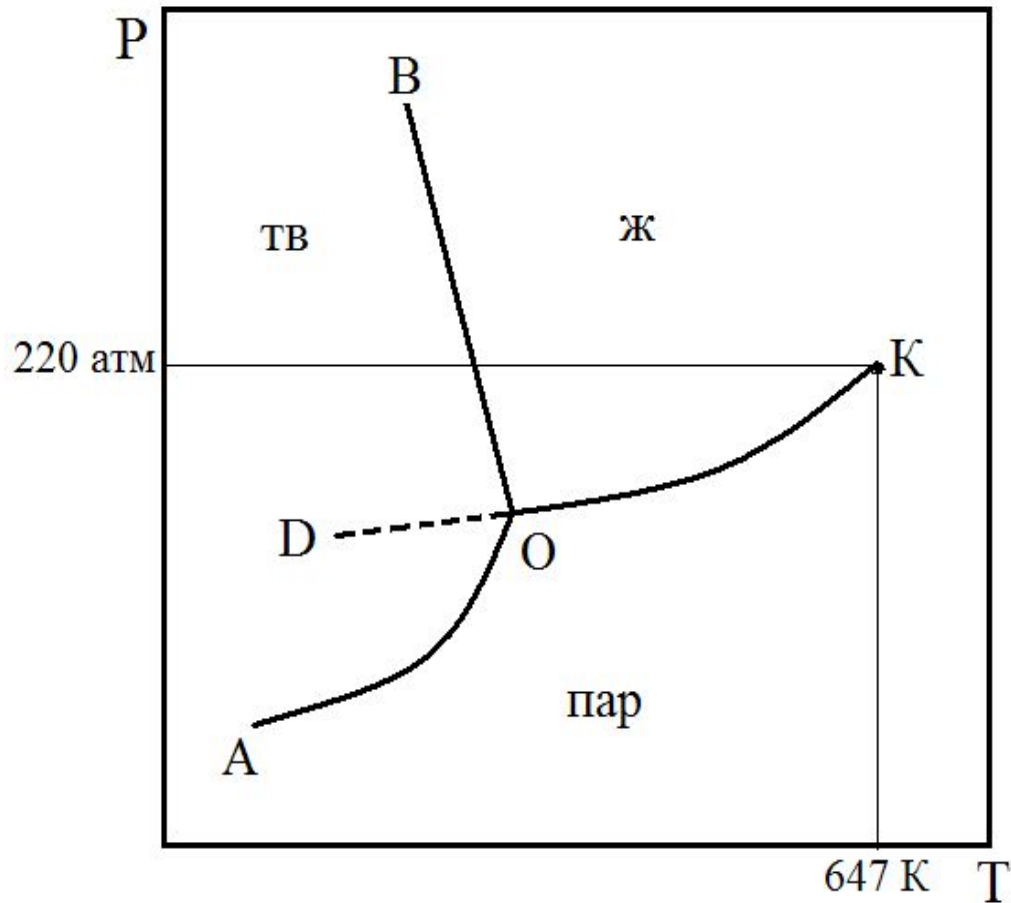
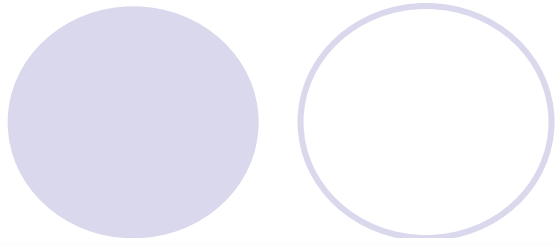
n – число параметров состояния, характеризующих систему.



**Однокомпонентные системы.
Уравнение Клаузиуса-Клапейрона**

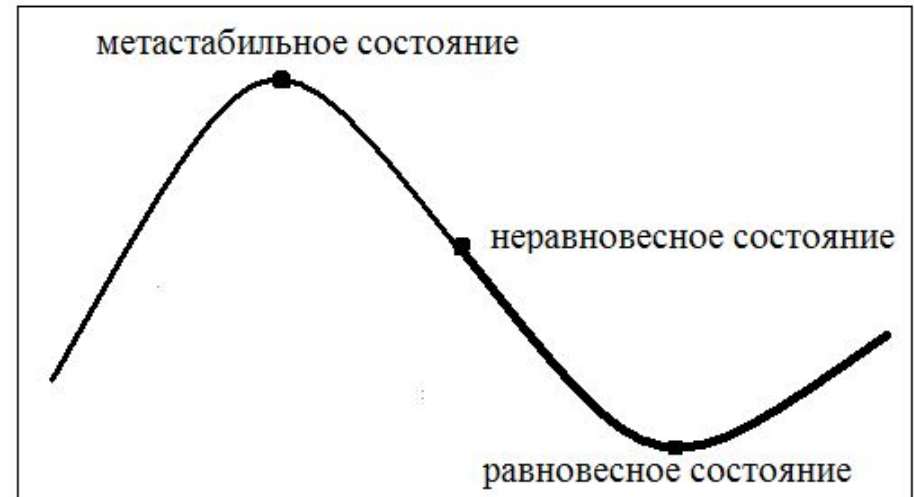
Модельная P-T-диаграмма однокомпонентной системы (диаграмма воды)

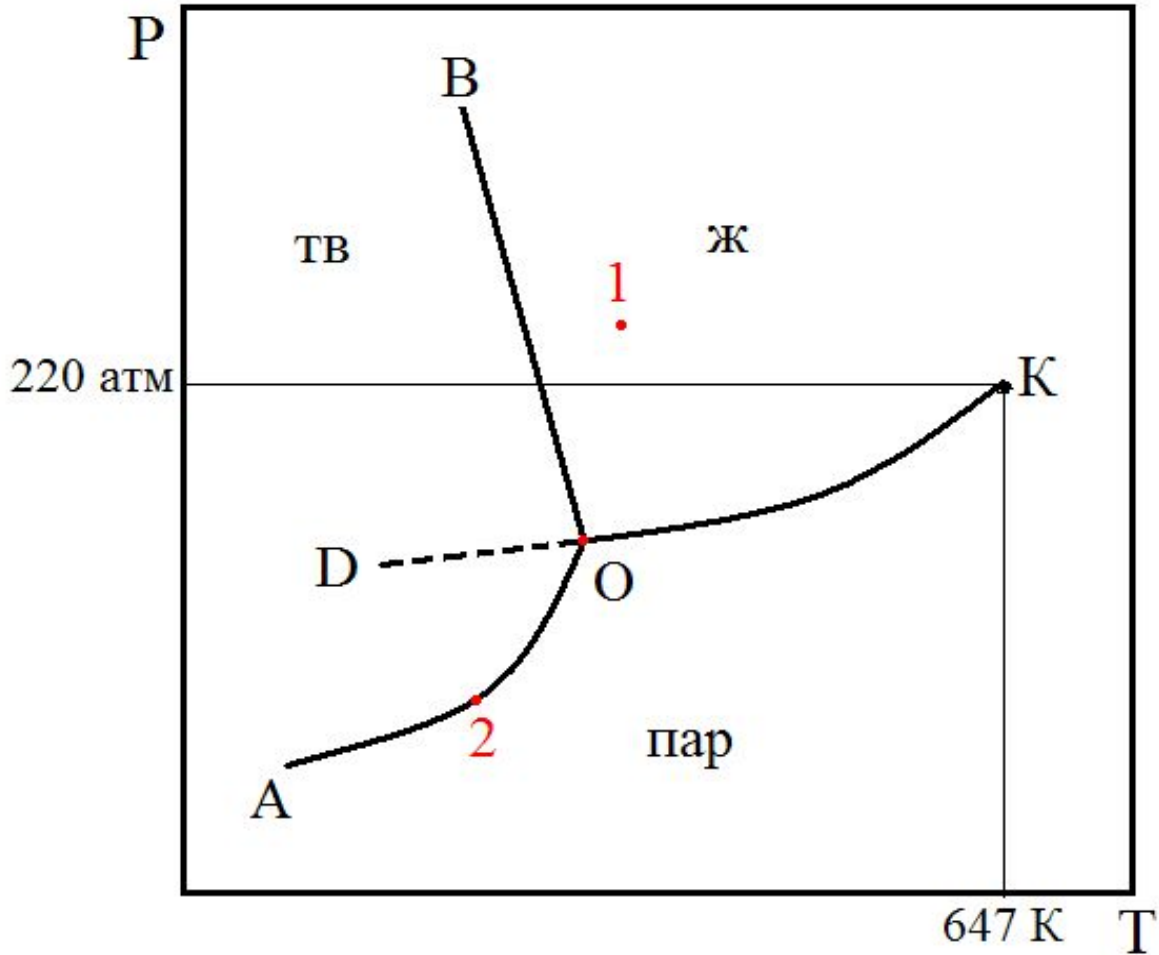
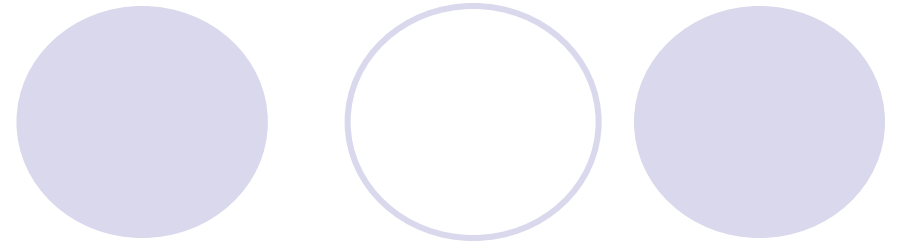
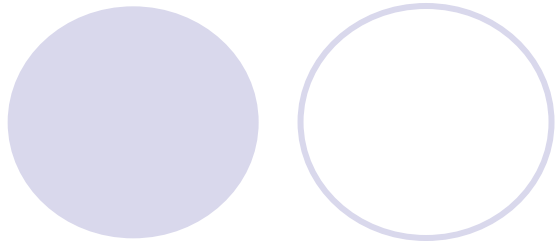




- ОА – линия возгонки (сублимации)
- ОВ – линия плавления (кристаллизации)
- ОК – линия испарения (конденсации)
- О – тройная точка
- К – критическая точка
- ОД – линия переохлажденной воды (метастабильная фаза)

$$\mu_{\text{метастаб. фазы}} > \mu_{\text{ТД уст. фазы}}$$





$C = K - \Phi + n$	
$C = 1 - \Phi + 2 = 3 - \Phi$	
точка 1	$C = 3 - 1 = 2 (1/2)$
точка 2	$C = 3 - 2 = 1 (2/1)$
точка O	$C = 3 - 3 = 0 (3/0)$

Вывод и анализ уравнения Клаузиуса-Клапейрона

равновесие жидкость \Leftrightarrow пар

$$\mu_{\text{ж}} = \mu_{\text{п}} \quad (1)$$

$$G_{\text{ж}} = G_{\text{п}}$$

$$dG = VdP - SdT \quad (\delta A_{\text{пол}} = 0) \quad (2)$$

$$dG_{\text{ж}} = dG_{\text{п}} \quad (3)$$

$$V_{\text{ж}} dP - S_{\text{ж}} dT = V_{\text{п}} dP - S_{\text{п}} dT \quad (4)$$

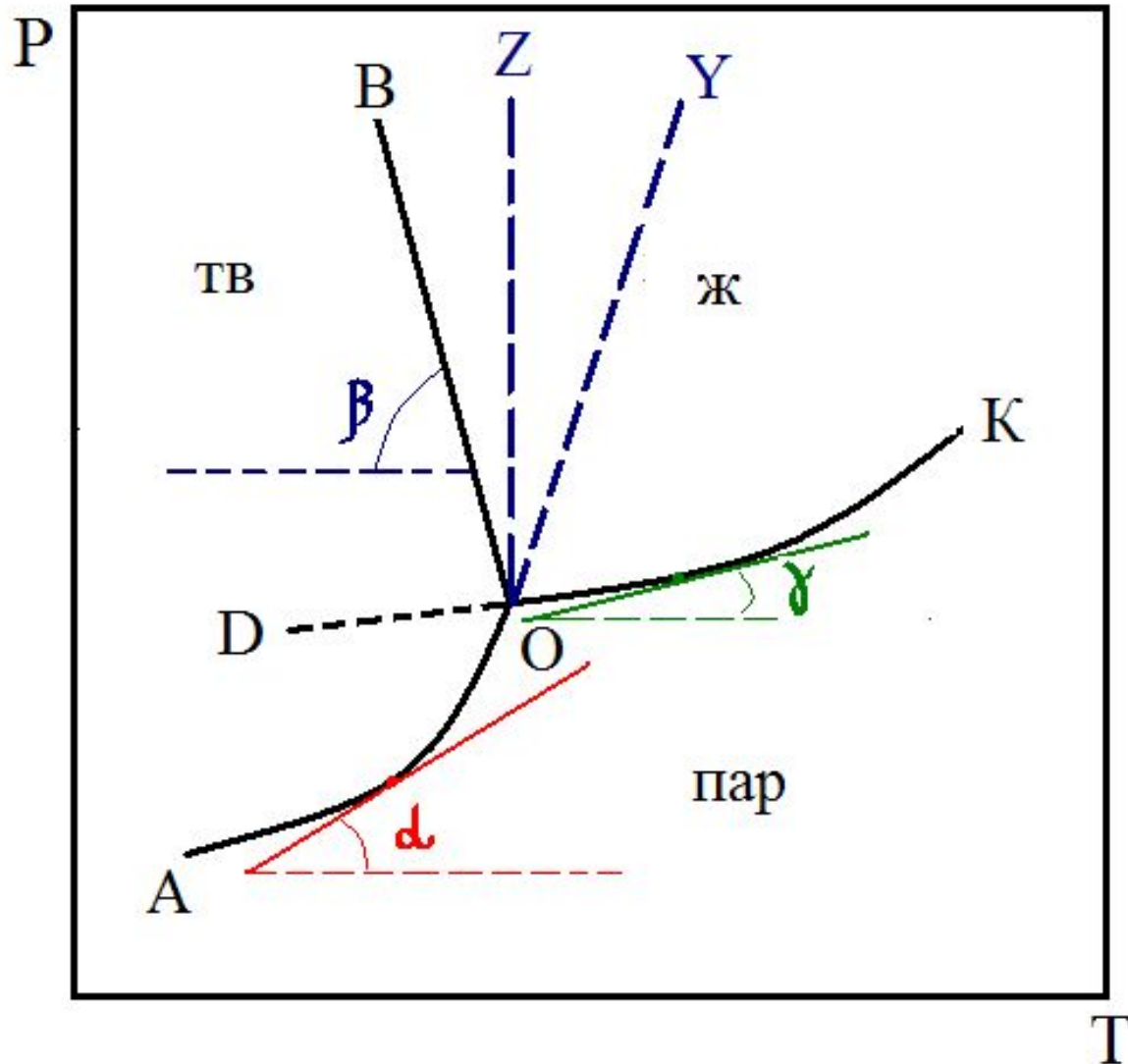
$$S_{\text{п}} dT - S_{\text{ж}} dT = V_{\text{п}} dP - V_{\text{ж}} dP \quad (5)$$

$$(S_{\text{п}} - S_{\text{ж}}) dT = (V_{\text{п}} - V_{\text{ж}}) dP \quad (6)$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_{\text{п}} - S_{\text{ж}}}{V_{\text{п}} - V_{\text{ж}}} = \frac{\Delta S_{\text{исп}}}{\Delta V} \quad (7)$$

$$\Delta S_{\text{фп}} = \Delta H_{\text{фп}} / T_{\text{фп}} \quad (8)$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\Phi\Pi}}{T_{\Phi\Pi} \Delta V_{\Phi\Pi}} \quad (9)$$



$$\Delta V_{\text{исп}} = V_{\Pi} - V_{\text{ж}} \approx V_{\Pi} > 0$$

$$\text{tg}\gamma = \frac{\partial P}{\partial T} > 0$$

$$\Delta V_{\text{возг}} = V_{\Pi} - V_{\text{ТВ}} \approx V_{\Pi} > 0$$

$$\text{tg}\alpha = \frac{\partial P}{\partial T} > 0$$

$$\Delta V_{\text{пл}} = V_{\text{ж}} - V_{\text{ТВ}} < 0$$

$$\text{tg}\beta = \frac{\partial P}{\partial T} < 0$$

$$\Delta V_{\text{пл}} = V_{\text{ж}} - V_{\text{ТВ}} > 0$$

$$\text{tg}\beta = \frac{\partial P}{\partial T} > 0$$

$$\Delta V_{\text{пл}} = V_{\text{ж}} - V_{\text{ТВ}} = 0$$

$$\text{tg}\beta = \frac{\partial P}{\partial T} = 0$$

Интегрирование уравнения Клаузиуса-Клапейрона

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{фп}}}{T_{\text{фп}} \Delta V_{\text{фп}}} \quad (9)$$

для процессов испарения и возгонки

$$\Delta V_{\text{фп}} \approx V_{\text{п}} \Rightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{фп}}}{TV_{\text{п}}} \quad (10)$$

$$PV = RT \Rightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{фп}}}{RT^2} P \quad (11)$$

$$\frac{dP}{P} = \frac{\Delta H_{\text{фп}}}{RT^2} dT \quad (12)$$

а) $\int_1^2 d \ln P = \frac{\Delta H_{\text{фп}}}{R} \int_1^2 \frac{dT}{T^2}, \Delta H \neq f(T)$

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_{\text{фп}}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (13)$$

б)

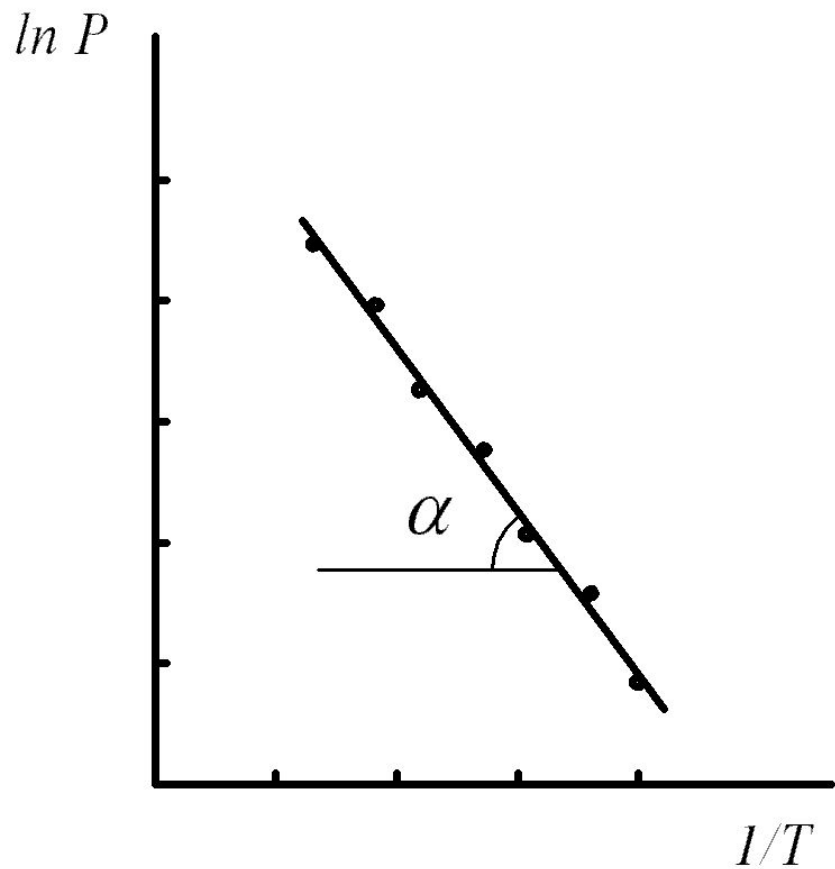
$$\int d \ln P = \frac{\Delta H_{\text{фп}}}{R} \int \frac{dT}{T^2}, \Delta H \neq f(T)$$

$$\ln P = -\frac{\Delta H_{\text{фп}}}{R} \cdot \frac{1}{T} + \text{const} \quad (14)$$

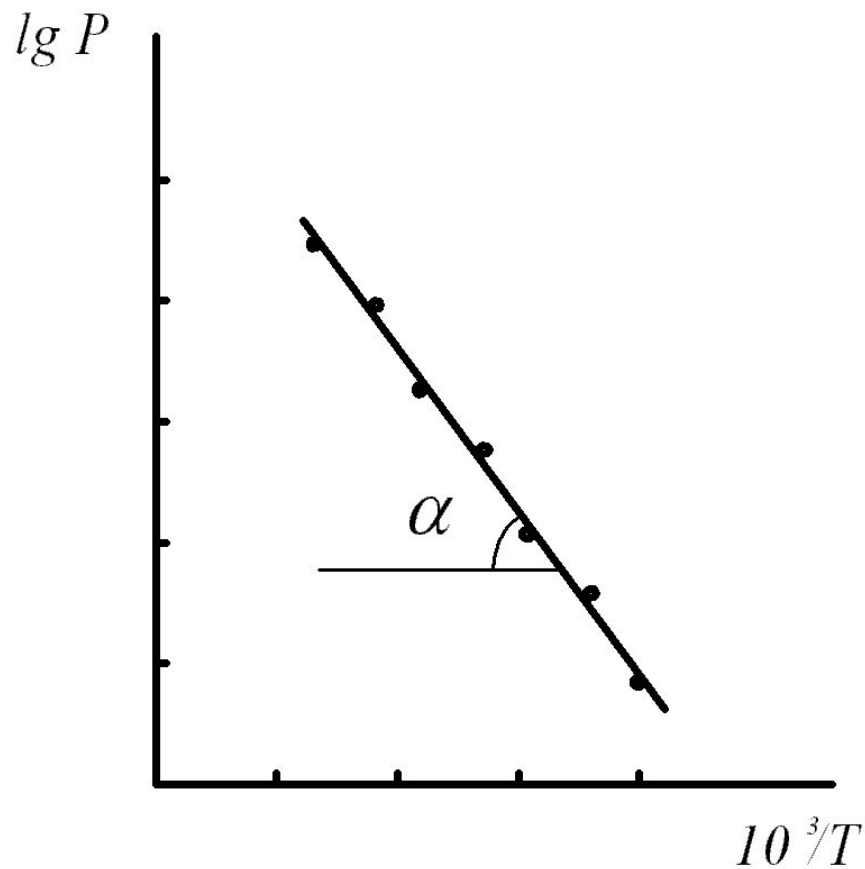
$$\lg P = -\frac{\Delta H_{\text{фп}}}{2,303 \cdot R \cdot 10^3} \cdot \frac{10^3}{T} + \text{const} \quad (15)$$

$$P = e^{-\Delta H_{\text{фп}}/RT} \cdot e^{\text{const}}$$

$$P = Ae^{-\Delta H_{\text{фп}}/RT} \quad (16)$$

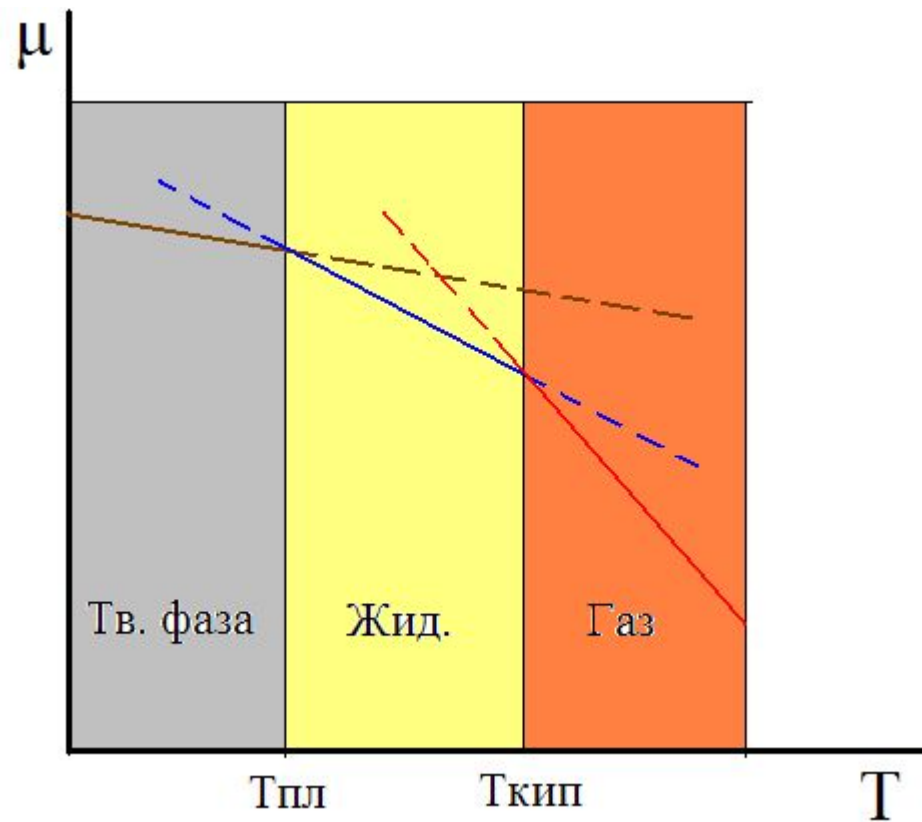
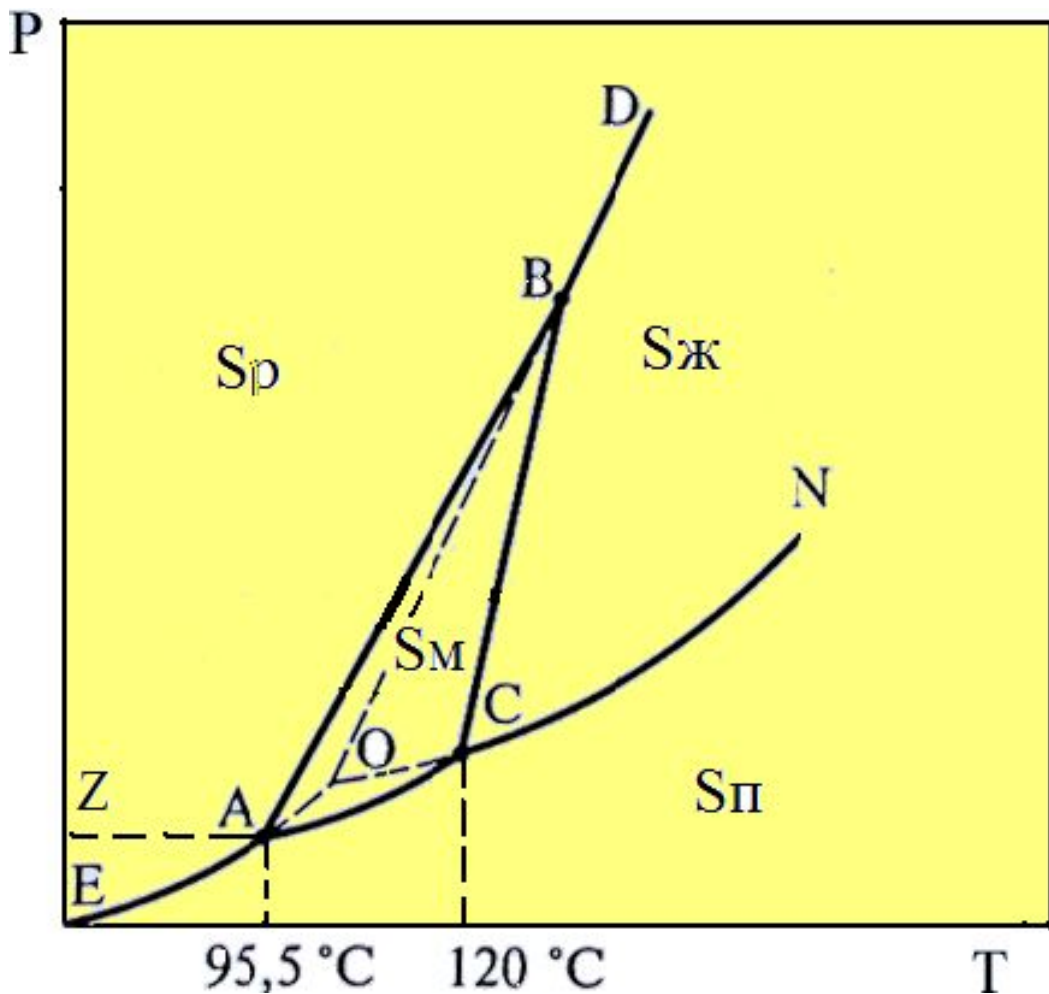


$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{\partial(\ln P)}{\partial(1/T)} = -\frac{\Delta H_{\phi.n.}}{R}$$



$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{\partial(\lg P)}{\partial(10^3 / T)} = -\frac{\Delta H_{\phi.n.}}{2,303 \cdot R \cdot 10^3}$$

Диаграмма состояния серы



$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln P_i$$

$$t < 95,5^\circ C \Rightarrow \mu(S_p) < \mu(S_M)$$

$$95,5 < t < 120^\circ C \Rightarrow \mu(S_p) > \mu(S_M)$$