

План лекции:

1. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса и фазовые переходы
2. Фазовые переходы при неодинаковых давлениях
3. Устойчивость фаз

1. УРАВНЕНИЕ КЛАПЕЙРОНА-КЛАУЗИУСА И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

Получим на основе известных соотношений связь термодинамических величин на линиях фазовых переходов. Рассмотрим две фазы, находящиеся в равновесии при давлении p и температуре T . Для фаз, находящихся в равновесии, имеет место условие:

$$\varphi_1(p, T) = \varphi_2(p, T) \quad (1)$$

Изменим температуру в каждой из фаз на величину dT , а давление - на величину dp . Если при изменении температуры давление изменилось таким образом, что фазы продолжают оставаться в равновесии, то, очевидно, и в этих новых условиях химические потенциалы фаз будут равны:

$$\varphi_1(p + dp, T + dT) = \varphi_2(p + dp, T + dT) \quad (2)$$

Функция φ может быть разложена в ряд Тейлора следующим образом:

$$\varphi(p + dp, T + dT) = \varphi(p, T) + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)_p dT. \quad (3)$$

С учётом дифференциальных соотношений термодинамики уравнение (3) можно переписать так:

$$\varphi(p + dp, T + dT) = \varphi(p, T) + v dp - s dT. \quad (4)$$

Применяя полученное соотношение (4) для каждой из фаз, и, используя соотношения (1) и (2), получим **уравнение Клапейрона-Клаузиуса**:

$$\cancel{\varphi_1(p, T)} + v_1 dp - s_1 dT = \cancel{\varphi_2(p, T)} + v_2 dp - s_2 dT$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1}. \quad (5)$$

Поскольку при постоянной температуре процесс перехода вещества из одной фазы в другую происходит при одинаковых давлениях фаз, т.е. по изобаре, и поскольку при этом температура в обеих фазах одинакова, то уравнение второго закона термодинамики $Tds = dh - vdp$ преобразуется к виду $Tds = dh$. Интегрируя последнее соотношения для любого процесса 1-2, получим $T(s_2 - s_1) = h_2 - h_1$. Тогда уравнение Клапейрона-Клаузиуса можно переписать в виде:

$$\boxed{\frac{dp}{dT} = \frac{h_2 - h_1}{T(v_2 - v_1)}}. \quad (6)$$

Применительно к процессу фазового перехода величина $h_2 - h_1$ представляет собой разность энтальпий сосуществующих фаз. Эта разность энтальпий является **теплотой**

фазового перехода, т. е. теплотой, которая поглощается (или выделяется) определенным количеством вещества (обычно 1 кг) в процессе фазового перехода.

Фазовый переход жидкость - пар. Применительно к фазовому переходу жидкость-пар уравнение (6) можно записать следующим образом:

$$\frac{dp_s}{dT} = \frac{r}{T(v'' - v')} \quad (7)$$

где r - теплота парообразования; v'' - удельный объем пара на линии насыщения; v' - удельный объем жидкости на линии насыщения; p_s - равновесное давление в точках фазового перехода жидкость - пар (**давление насыщения**).

Поскольку плотность пара всегда меньше плотности жидкости, то из уравнения (7) следует, что для фазового перехода жидкость-пар всегда $dp_s/dT > 0$, т.е. **с ростом температуры давление насыщения возрастает.**

Если давление пара мало, то удельный объем пара на несколько порядков больше удельного объема жидкости, т.е. $v'' \gg v'$, и поэтому стоящую в знаменателе правой части уравнения (7) разность $v'' - v'$ с достаточной степенью точности можно заменить просто величиной v'' . Кроме того, если давление пара мало, то этот пар с хорошим приближением можно рассматривать как идеальный газ, а для идеального газа в соответствии с уравнением состояния $p_s v'' = RT$. Отсюда можно получить:

$$\frac{1}{p_s} \frac{dp_s}{dT} = \frac{r}{RT^2} \quad (8)$$

Решением дифференциального уравнения (8) является функция:

$$p_s = p_{s0} \exp\left(\frac{r}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)\right), \quad (9)$$

где: p_{s0} - давление насыщения при какой-то характерной температуре T_0 . Как правило характерным давлением и температурой являются нормальное атмосферное давление и температура кипения соответствующей жидкости при нормальных условиях. Уравнение (9) носит название уравнения Клапейрона.

Уравнение Клапейрона вполне удовлетворительно описывает давление насыщения для многих жидкостей как при низких давлениях, для которых оно получено, так и при высоких давлениях, когда пар уже нельзя считать идеальным газом, а удельный объем жидкости и пара имеют сравнимые значения.

Кроме уравнения Клапейрона для определения давления насыщения паров жидкости часто используют так называемую корреляцию Антуана:

$$p_s = \underbrace{p_{s0}}_1 \exp\left(\frac{r}{\underbrace{RT_0}_A} - \frac{\underbrace{B/R}}{t + C}\right) \rightarrow p_s = \exp\left(A - \frac{B}{t + C}\right), \quad (10)$$

где: A, B, C - эмпирические константы, подобранные таким образом, чтобы при подстановке в уравнение (10) температуры t в градусах Цельсия результаты расчётов давали значение давления насыщения p_s в мм. рт. ст.

Фазовый переход твёрдое тело - жидкость. Применительно к фазовому переходу твёрдое тело - жидкость (плавление) уравнение (6) можно записать в виде

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{T(v_{\text{ж}} - v_{\text{ТВ}})} \quad (11)$$

где λ - теплота плавления; $v_{\text{ж}}$ - удельный объем жидкости на линии плавления; $v_{\text{ТВ}}$ - удельный объем твердой фазы на линии плавления.

Поскольку обычно плотности вещества в жидкой и твердой фазах являются величинами одного порядка, значения $v_{\text{ж}}$ и $v_{\text{ТВ}}$ близки между собой. При этом возможны два случая: плотность твердого тела больше плотности жидкости ($v_{\text{ж}} > v_{\text{ТВ}}$) и плотность твердого тела меньше плотности жидкости ($v_{\text{ж}} < v_{\text{ТВ}}$). Из уравнения (11) очевидно, что в первом случае $dp/dT > 0$, т.е. с ростом давления температура плавления увеличивается. Во втором случае, величина $dp/dT < 0$, т.е. с ростом давления температура плавления уменьшается. Таким образом, у некоторых веществ (например, у воды) кривая плавления на p, T - диаграмме имеет отрицательный наклон.

Фазовый переход твёрдое тело-пар. Применительно к фазовому переходу твёрдое тело - пар уравнение (6) можно записать в виде:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(v_{\text{ПАР}} - v_{\text{ТВ}})} \quad (12)$$

где: L - теплота сублимации; $v_{\text{ПАР}}$ - удельный объем пара на линии сублимации; $v_{\text{ТВ}}$ - удельный объем твердого тела.

Поскольку сублимация обычно происходит при низких давлениях (ниже давления в тройной точке), удельный объем пара на линии сублимации на несколько порядков больше, чем удельный объем вещества в твердой фазе. Поэтому в соответствии с уравнением (12) величина dp/dT для фазового перехода твёрдое тело - пар больше нуля, т.е. кривая сублимации на p, T - диаграмме имеет положительный наклон.

Очевидно, что при сублимации $v_{\text{ПАР}} \gg v_{\text{ТВ}}$, величиной $v_{\text{ТВ}}$ в уравнении (12) можно пренебречь. Удельный объем пара на линии сублимации с высокой степенью точности описывается уравнением состояния идеального газа $p_s v = RT$ и уравнение (12) приводится к виду аналогичному (8):

$$\frac{1}{p} \frac{dp}{dT} = \frac{L}{RT^2} \quad (13)$$

Зная температурную зависимость теплоты сублимации, можно проинтегрировать это уравнение и получить зависимость давления паров на линии сублимации от температуры.

2. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ПРИ НЕОДИНАКОВЫХ ДАВЛЕНИЯХ

Рассмотрим условия фазового равновесия для случая, когда на каждую из двух сосуществующих фаз действуют различные давления. Такие случаи нередко встречаются на практике, например, при равновесии пар – вода в присутствии воздуха.

Смесь пара с воздухом можно рассматривать как идеальный газ, на свойства водяного пара присутствие инертного газа (не конденсирующегося) никак не влияет. С другой стороны, воздух передает свое давление жидкости. Таким образом, давления в жидкости и в ее паре будут различными.

Выясним, каковы условия термодинамического равновесия в изолированной системе с неодинаковыми давлениями фаз. Рассмотрим случай фазового равновесия жидкость - пар, когда дополнительное давление на жидкость создается инертным газом.

Такую систему можно представить себе в виде замкнутого теплоизолированного сосуда с жесткими стенками, в котором вещество находится в двух фазах - жидкость и ее насыщенный пар; над жидкостью вместе с паром находится инертный газ, создающий дополнительное давление $p_{иг}$ на жидкость (парциальное давление инертного газа). Важно подчеркнуть, что поведение пара и инертного газа соответствует закону Дальтона.

Из анализа фазового равновесия можно получить, что для такой системы:

$$\begin{aligned} T_{ж} &= T_{п} = T_{иг} \\ \Phi_{ж} &= \Phi_{п} \\ p_{ж} &= p_{п} + p_{иг} \end{aligned} \quad (14)$$

Эти условия справедливы не только для фазового равновесия жидкость-пар, но и для других случаев фазового равновесия (твердое тело-жидкость и твердое тело-пар).

Обозначим жидкость - 1, а пар - 2. В соответствии с (14) имеем для фаз, находящихся в равновесии:

$$\Phi_1(p_1, T) = \Phi_2(p_2, T) \quad (15)$$

Изменим температуру в каждой из фаз на величину dT , а давление в первой фазе - на величину dp_1 и во второй - на dp_2 . Если при этом изменении температуры давления p_1 и p_2 изменились так, что рассматриваемые фазы и при новой температуре продолжают оставаться в равновесии, то очевидно, что и в этих новых условиях химические потенциалы рассматриваемых фаз равны между собой:

$$\Phi(p_1 + dp_1, T + dT) = \Phi(p_2 + dp_2, T + dT) \quad (16)$$

Разлагая фигурирующие в этом уравнении функции $\Phi(p + dp, T + dT)$ в ряд Тейлора и учитывая при этом (15), (16), (4), получим:

$$\boxed{v_2 \frac{dp_2}{dT} - v_1 \frac{dp_1}{dT} = \frac{h_2 - h_1}{T}} \quad (17)$$

Это важное соотношение, до известной степени напоминающее уравнение Клапейрона-Клаузиуса, связывает между собой величины dp/dT для сосуществующих фаз при неодинаковых давлениях в этих фазах. Если давления в сосуществующих фазах одинаковы, то уравнение (17) автоматически преобразуется в обычное уравнение Клапейрона-Клаузиуса (6).

Для рассматриваемой нами системы жидкость-пар-инертный газ уравнение (17) сводится к виду:

$$\begin{aligned} \frac{dp_{ж}}{dT} &= \frac{r}{T(v'' - v')} \\ \frac{dp_{п}}{dT} &= \frac{r}{T(v'' - v')} - \frac{dp_{иг}}{dT} \end{aligned} \quad (18)$$

3. УСТОЙЧИВОСТЬ ФАЗ

Выражение для изобарно-изотермического потенциала двухфазной системы в соответствии с правилом аддитивности можно представить в виде:

$$\Phi = \varphi_{\text{ж}} G_{\text{ж}} + \varphi_{\text{п}} G_{\text{п}} \quad (19)$$

Рассмотрим систему, состоящую из двух фаз, находящихся при одном и том же давлении p и одинаковой температуре T . Если это состояние не является для рассматриваемой системы состоянием равновесия, то, следовательно, **в этой изобарно-изотермической системе** возможен процесс, который приведет к изменению потенциала системы Φ . Поскольку давление и температура все время постоянны, **очевидно, что $\varphi_{\text{ж}}$ и $\varphi_{\text{п}}$ сохраняются во время этого процесса постоянными, т.к. Φ является функцией параметров состояния.** При этом очевидно, что $\varphi_{\text{п}} \neq \varphi_{\text{ж}}$, $d\varphi_{\text{ж}} = 0$ и $d\varphi_{\text{п}} = 0$ ($\varphi_{\text{п}} = \varphi_{\text{ж}}$ только на линии насыщения). Отсюда следует, что изменение величины Φ может происходить только за счет изменения $G_{\text{ж}}$ и $G_{\text{п}}$, и из (19) получаем:

$$d\Phi = \varphi_{\text{ж}} dG_{\text{ж}} + \varphi_{\text{п}} dG_{\text{п}}. \quad (20)$$

Поскольку $G = G_{\text{ж}} + G_{\text{п}}$, то $dG_{\text{ж}} = -dG_{\text{п}}$, тогда из уравнения (20) можно получить:

$$d\Phi = (\varphi_{\text{п}} - \varphi_{\text{ж}}) dG_{\text{п}} < 0 \quad (21)$$

Поскольку в процессе установления равновесия в изобарно-изотермической системе потенциал Φ всегда уменьшается, стремясь к минимуму, т.е. $d\Phi < 0$, знак у дифференциала $dG_{\text{п}}$ определяется знаком разности $(\varphi_{\text{п}} - \varphi_{\text{ж}})$.

При $p < p_s$, $\varphi_{\text{п}} < \varphi_{\text{ж}}$ и, следовательно, должно быть $dG_{\text{п}} > 0$. Это значит, что в этой системе процесс будет идти в сторону перехода вещества из жидкой фазы в паровую.

При $p > p_s$, $\varphi_{\text{п}} > \varphi_{\text{ж}}$ и, следовательно, $dG_{\text{п}} < 0$; процесс в этом случае идет в сторону перехода вещества в жидкую фазу.

Таким образом:

Если $\varphi_{\text{п}} > \varphi_{\text{ж}}$, $dG_{\text{п}} < 0$, то устойчивым состоянием системы является жидкое состояние.

Если $\varphi_{\text{п}} < \varphi_{\text{ж}}$, $dG_{\text{п}} > 0$, то устойчивым состоянием системы является парообразное состояние.

Рассмотренный пример позволяет сделать однозначный вывод: **из двух фаз устойчивой при заданном давлении и температуре является та, у которой химический потенциал имеет наименьшее значение.**