

Министерство образования и науки России
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего профессионального образования
«Казанский национальный исследовательский
технологический университет»

Г. В. Булидорова, Ю. Г. Галяметдинов, Х. М. Ярошевская,
В. П. Барабанов, С. В. Шилова

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

Учебное пособие

Казань
Издательство КНИТУ
2014

УДК 544.015.4(075.8)

ББК 24.5я73

Булидорова Г. В.

Фазовые равновесия в однокомпонентных системах: учебное пособие / Г. В. Булидорова [и др.]; М-во образ. и науки России, Казан. нац. исслед. технол. ун-т. – Казань : Изд-во КНИТУ, 2014. – 92 с.

ISBN 978-5-7882-1550-1

Рассмотрены основные законы фазовых равновесий и фазовых переходов в однокомпонентных системах, в том числе фазовые переходы первого и второго рода, переходы в жидкокристаллических и наносистемах.

Предназначено для студентов технологических специальностей по дисциплинам «Физическая химия», «Физическая и коллоидная химия».

Подготовлено на кафедре физической и коллоидной химии.

Печатается по решению редакционно-издательского совета Казанского национального исследовательского технологического университета

Рецензенты: д-р хим. наук, проф. КГАСУ *Л. И. Лантева*
д-р техн. наук, проф. ФКП «ГосНИИХП»
Н. М. Ляпин

ISBN 978-5-7882-1550-1

© Булидорова Г. В., Галяметдинов Ю. Г.,
Ярошевская Х. М., Барабанов В. П.,
Шилова С. В., 2014

© Казанский национальный
исследовательски технологический
университет, 2014

ВВЕДЕНИЕ

Физическая химия – это самостоятельная фундаментальная дисциплина, устанавливающая взаимосвязь физических и химических явлений и объясняющая их на основе фундаментальных законов. Роль физической химии в разработке современных приборов, электронной техники микроэлектроники, в создании современных технологий, в том числе новейших нанотехнологий, огромна и неоспорима.

Термодинамика равновесий в гетерогенных системах – фазовых равновесий – является одним из неотъемлемых разделов дисциплины. Теория фазовых равновесий однокомпонентных систем, изучаемая в рамках термодинамики фазовых равновесий, является основой для восприятия многих понятий из других дисциплин. При изучении данного раздела у студентов формируются теоретические знания, связанные с задачами не только физической химии, но и смежных с ней наук, таких, как материаловедение и др.

Студенты получают также практические навыки, необходимые в последующей практической деятельности.

В данном пособии рассматриваются признаки и условия равновесий в однокомпонентных системах.

Обсуждаются фазовые переходы первого и второго рода и некоторые методы фазового анализа. Приводятся диаграммы состояния воды и серы.

Выводятся необходимые уравнения, такие, как правило фаз Гиббса, уравнение Клапейрона–Клаузиуса, и рассматривается их применение к конкретным системам.

Отдельные главы посвящены фазовым переходам в полимерах, в однокомпонентных наносистемах, в системах с образованием термотропных жидких кристаллах.

Пособие рекомендуется всем, изучающим дисциплину «физическая химия».

1 ГЕТЕРОГЕННОЕ РАВНОВЕСИЕ. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Фазой называется совокупность всех гомогенных частей системы, имеющих одинаковый химический состав и одинаковые макроскопические свойства. Фазы отделяются друг от друга физическими поверхностями раздела, при переходе через которые свойства резко меняются.

Компонентами, или составными частями системы, называют вещества, которые входят в состав системы и могут быть выделены из нее в чистом виде. Если в системе протекает химическая реакция, то концентрация одних компонентов зависит от концентрации других; в этом случае указывают число независимых компонентов K , которое подсчитывается следующим образом: из общего числа компонентов a вычитают число химических реакций r и число дополнительных условий m , связывающих концентрации компонентов:

$$K = a - r - m.$$

Фазовый переход – это любой переход какого-либо из компонентов системы из одной фазы в другую. К фазовым переходам можно отнести следующие процессы:

- плавление – переход вещества из твердого состояния в жидкое состояние или обратный процесс (кристаллизация);

- кипение – переход вещества из жидкого состояния в газообразное состояние или обратный процесс (конденсация);

- сублимация – переход вещества из твердого в газообразное состояние или обратный процесс (десублимация);

- полиморфный переход – переход одной кристаллической модификации вещества в другую (например, ромбической серы (α -серы) – в моноклинную (β -серу) или α -железа (Fe_α), имеющего объемно центрированную кубическую решетку – в γ -железо (Fe_γ), имеющее гранецентрированную кубическую решетку);

- переход вещества (жидкого гелия) из обычного в сверхтекучее состояние;

- переход металла в сверхпроводящее состояние;

- переход парамагнетика в ферромагнетик в точке Кюри;

- переходы в веществе, приводящие к образованию или разрушению жидких кристаллов;

- переход смектических жидких кристаллов в нематическую фазу, а также переходы между различными смектическими фазами;

- растворение соли в воде или наоборот – выпадение кристаллов из раствора соли при выпаривании или при понижении температуры;

- растворение газов в жидкости, находящейся в соприкосновении с газовой фазой (например, кислорода в воде) или обратный процесс;
- расслоение истинного раствора с образованием двух жидких слоев или обратный процесс (например, смесь воды и фенола при температуре выше 66,4°C представляет из себя истинный раствор; при охлаждении смеси взаимная растворимость жидкостей понижается, и система расслаивается на слой раствора фенола в воде и слой воды в феноле);
- переход вещества, растворенного в жидкости, в другой жидкий слой (экстракция) и другие.

Наиболее изучены процессы фазовых переходов и гетерогенные равновесия в однокомпонентных системах. Процессы в многокомпонентных системах сложны, их изучение связано с практической востребованностью таких систем. Например, многолетние труды большого числа исследователей позволили охарактеризовать большинство многокомпонентных систем, использующихся в металлургии. Сложные органические системы реже имеют широкое промышленное значение, и потому фазовым равновесиям в таких системах уделено значительно меньшее внимание.

1.1 Критерии равновесия в гетерогенной системе

Основы термодинамической теории позволяют исследовать условия фазовых переходов и фазовые равновесия в самых разнообразных по физико-химической природе гетерогенных системах. Так, например, можно определить изменение энтропии при плавлении одного моля воды, находящейся при давлении 1 атм. и температуре плавления:

- как разность между энтропиями воды в конечном (жидком) и начальном (твердом) состоянии:

$$\Delta S_{пл}^{\circ} = \Delta S_{жидк}^{\circ} - \Delta S_{тверд}^{\circ};$$

- по формуле изменения энтропии в ходе фазового перехода, как отношение теплового эффекта фазового перехода (теплоты плавления) к температуре плавления:

$$\Delta S_{пл}^{\circ} = \Delta H_{пл}^{\circ} / T_{пл}.$$

Следует понимать, что к фазовым переходам нельзя без определенных оговорок применять такие уравнения, как, например, уравнение Кирхгофа. Условия фазового перехода – это условия, при кото-

рых в равновесии находятся две (или более) фазы. Температура и давление фазового перехода взаимосвязаны, каждому равновесному состоянию соответствуют строго определенные значения температуры и давления.

Для фазовых переходов и гетерогенных систем справедливы и критерии устойчивости и равновесия, сформулированные Гиббсом. Термодинамическое равновесие в гетерогенных системах характеризуется сколь угодно долгим сосуществованием нескольких фаз при постоянстве внешних условий (обычно имеется в виду постоянство давления и температуры); при равновесии концентрации всех веществ в каждой фазе неизменны.

Необходимо отметить, что в условиях фазового равновесия процессы на границе раздела не прекращаются и носят статистический характер. Например, на границе раздела находящихся в равновесии жидкости и кристаллов (скажем, воды и льда) происходит постоянный процесс перехода молекул из одной фазы в другую и обратно.

В целом многофазная система в состоянии равновесия имеет минимальное значение функции Гиббса. Условие фазового равновесия

$$(\partial G)_{P,T} = 0. \quad (1)$$

Иначе это условие можно записать, используя химические потенциалы компонентов: при $P = const$ и $T = const$

$$\sum \mu_i dn_i = 0. \quad (2)$$

При этом химический потенциал каждого из компонентов системы одинаков в каждой из фаз. Для системы, состоящей из K компонентов, которые распределены в Φ фазах, можно записать:

$$\mu_i^I = \mu_i^{II} = \mu_i^{III} = \dots = \mu_i^\Phi. \quad (3)$$

Здесь верхний индекс – номер фазы, а нижний – номер компонента системы).

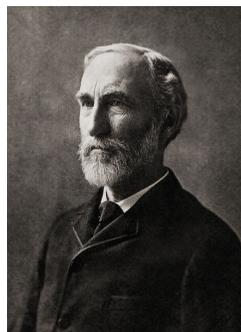
Фазовый переход будет происходить в случае, когда химический потенциал какого-либо компонента в одной из фаз выше, чем в другой. Условие фазового перехода, например, самопроизвольного перехода i -го компонента из фазы I в фазу II, будет

$$\mu_i^I > \mu_i^{II}.$$

При этом $\Delta G < 0$.

1.2 Правило фаз Гиббса

Гиббса нередко сравнивают с Ньютоном: как Ньютон, открыв законы движения, заложил основы механики, как научной дисциплины, так и Гиббс создал законы физической химии, которая легла в основание современной химической науки. Практически все биографы Гиббса отмечают, что жизнь его была небогата яркими событиями. А вот выдающиеся результаты его научных исследований и сейчас продолжают использовать практически в первозданном виде.



*Рис. 1 –
Дж.У. Гиббс*

Джозайя Уиллард Гиббс (рис. 1), сын профессора Йельского университета, родился в 1839 г. в штате Коннектикут. В этой семье было несколько поколений ученых. В 1863 г. Гиббс получил степень доктора физики за работу «О форме зубцов в зубчатом сцеплении». Кроме нее он написал несколько работ о паровых турбинах и изобрел железно-дорожный тормоз. Углубленное образование Гиббс получил в Европе – в Сорбонне и Коллеж де Франс. Став профессором Йельского университета, он читал лекции по механике, волновой оптике, векторному анализу, теории электричества и магнетизма.

В 1875 г. Гиббс опубликовал работу «О равновесии гетерогенных систем», в которой он сформулировал свое знаменитое правило фаз. Гиббс изложил его всего на четырех страницах и не привел каких-либо конкретных примеров его использования. Последователи Гиббса опубликовали огромное количество книг и монографий, посвященных правилу, чтобы донести до читателя глубину идеи, то, что написано «между строк». Комментарии к работам Гиббса – беспрецедентное издание, превосходящее по объему собрание трудов автора.

Статья «О равновесии гетерогенных систем» долгое время оставалась неизвестной европейским ученым, пока ее не перевел на немецкий В.Ф. Оствальд, а затем на французский – А.Л. Ле Шателье. Вскоре правило фаз было признано наиболее важным линейным уравнением в истории науки.

Правило фаз несложно вывести математически.

Представим себе исследователя, желающего создать у себя в лаборатории некую многокомпонентную гетерогенную систему. Допустим, исследователь поставил цель получить систему из K независи-

мых компонентов, которые распределены в Φ фазах; эта система должна находиться в состоянии равновесия. Возникает вопрос, какие параметры системы (кроме заранее известного числа фаз и числа компонентов) исследователь может задать сам, произвольно, по собственному выбору, а на какие он повлиять не сможет, и они при равновесии установятся сами, в соответствии с законами природы.

Допустим, что исследователь хочет по своему выбору задать концентрации каждого из веществ. Например, для фазы I он выбирает следующие концентрации компонентов:

$$C_1^I = 10 \%, C_2^I = 20 \%, C_3^I = \dots$$

Здесь верхний индекс – номер фазы, а нижний – номер компонента системы.

Очевидно, что таким образом можно задать концентрации всех компонентов, кроме последнего (K -го), поскольку его концентрация определяется концентрациями остальных и равна ста процентам минус сумма концентраций всех остальных. Чтобы задать состав двухкомпонентной фазы, достаточно указать концентрацию одного из компонентов, для трехкомпонентной – двух. Следовательно, для содержащей K компонентов фазы I исследователь может произвольно задать K минус одно ($K - 1$) условие по концентрации. Для всех Φ фаз число таких условий равно

$$\Phi(K - 1).$$

Однако, если вспомнить правило фазового равновесия (формула 2), становится понятным, что произвольно выбрать концентрации веществ во всех фазах невозможно. Дело в том, что при равновесии концентрации одного и того же вещества в разных фазах взаимосвязаны. Химический потенциал любого компонента должен быть одинаков во всех фазах. Напомним, что химический потенциал связан с концентрацией в соответствии с уравнениями:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \tilde{P}_i,$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln N_i.$$

То есть для компонента № 1 следует записать уравнения, связывающие концентрации этого компонента в различных фазах системы:

$$\mu_1^I = \mu_1^{II};$$

$$\begin{aligned}\mu_1^I &= \mu_1^{III}; \\ \mu_1^I &= \mu_1^{IV}; \\ &\dots \\ \mu_1^I &= \mu_1^\Phi.\end{aligned}$$

Всего для компонента №1 запишется Φ минус одно ($\Phi - 1$) уравнение.

Для всех K компонентов таких (связывающих концентрации) уравнений следует записать

$$K(\Phi - 1).$$

Таким образом, из $\Phi(K - 1)$ условий, произвольно заданных изначально, приходится вычесть $K(\Phi - 1)$ связывающее концентрации условие. Получается, что количество параметров системы, которые исследователь может задать произвольно, равно

$$\Phi(K - 1) - K(\Phi - 1) = K - \Phi.$$

Исследователь может задать также некоторое количество n не зависящих друг от друга внешних факторов, влияющих на состояние системы. В первую очередь, это давление и температура. Кроме того, на фазовое равновесие могут влиять такие факторы, как интенсивность магнитного и электрического полей, поле тяготения.

Например, магнитное поле оказывает сильное влияние на фазовый переход металла в сверхпроводящее состояние. Опыты показывают, что, если напряженность магнитного поля оказывается больше некоторого значения, то при охлаждении металла сверхпроводимость не возникает. Магнитное поле такой напряженности называется критическим для данного материала. Электрическое поле существенно влияет на фазовый переход в сегнетоэлектрических кристаллах.

Дополнительным (влияющим на равновесие) фактором может быть величина поверхностной энергии системы. Это необходимо учитывать в гетерогенных системах, обладающих развитой межфазной поверхностью, например, в эмульсиях.

С другой стороны, в некоторых системах могут существовать дополнительные взаимосвязи (корреляции) между параметрами системы, из-за которых на систему накладываются дополнительные ограничения. Например, если между компонентами системы протекают химические реакции, то при равновесии их концентрации зависят