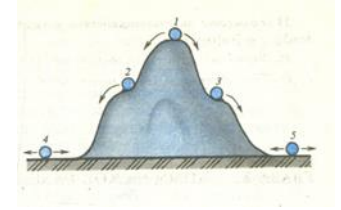


**Лекция 2**  
**Поверхностные свойства**  
**однокомпонентных двухфазных систем**

# Термодинамика равновесия



*Термодинамическое равновесие* — состояние системы, при котором остаются неизменными по времени макроскопические величины этой системы ( $T$ ,  $P$ ,  $V$ ,  $S$ ) в условиях изолированности от окружающей среды.

В неравновесных системах происходят изменения потоков материи или энергии, или, например, фаз.

В случае гетерогенной системы сосуществование термодинамически равновесных фаз называется **фазовым равновесием**.



$$\Delta G_{\text{Ф.Р.}} = 0$$



## Химический потенциал

При фазовых переходах компонент переходит из одной фазы в другую, и в одной фазе количество этого компонента уменьшается, а в другой фазе увеличивается. Таким образом, количества  $n_1, n_2, n_3, \dots, n_i$  компонентов в системе (или фазе) могут быть переменными.

При изменении количества веществ во время процесса энергия Гиббса представляет собой функцию не только температуры и давления, но и их количества:

$$G=f(T, p, n_1, n_2, \dots, n_i).$$

$$dG = f(P, T, n_1, n_2, n_3 \dots)$$

**Химический потенциал** – это величина приращения термодинамической функции Гиббса на единицу количества вещества (1 моль)

Полный дифференциал энергии Гиббса  $dG$  через частные производные записывается следующим образом:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n_i} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{p,T,n_j} \left(\frac{\partial G}{\partial n_2}\right)_{p,T,n_j} dn_2 \dots$$

При  $P=\text{const}$  и  $T=\text{const}$ :  $dG = \sum \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right) dn_i$

$$\frac{\partial G}{\partial n_i} = \mu_i - \text{химический потенциал}$$

$$dG = \sum \mu_i dn_i$$

$$0 = \sum \mu_i dn_i - \text{фазовое равновесие}$$

**Химический потенциал  $i$ -го компонента** – частная производная энергии Гиббса по массе  $i$ -го компонента при постоянных давлении и температуре и массах остальных компонентов.

Или, другими словами, **химический потенциал  $i$ -го компонента** равен приращению энергии Гиббса при добавлении одного моля этого компонента к большому объему системы при постоянных температуре и давлении.

$$\left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j} = \mu_i$$

Химический потенциал чистого вещества равен энергии Гиббса одного моля этого вещества:

$$\mu_i = G_i$$

так как, при изменении количества чистого вещества на один моль энергия Гиббса изменится на величину, равную энергии Гиббса одного моля вещества.

Известно, что самопроизвольные процессы в химических системах при постоянных  $p$  и  $T$  всегда направлены в сторону уменьшения энергии Гиббса  $G$ . Таким образом, энергия Гиббса играет роль, аналогичную, например, электрическому потенциалу, так как поток электричества направляется от большего потенциала к меньшему. По аналогии величину  $\mu_i$  и назвали химическим потенциалом.

## Правило фаз Гиббса

Число фаз  $\Phi$ , находящихся одновременно в равновесии, связано с числом компонентов  $K$ , числом  $n$  независимых параметров, определяющих состояние системы, и числом термодинамических степеней свободы  $C$  уравнением:

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

обычно, когда учитывается только влияние температуры и давления,  $n = 2$ :

$$C = K - \Phi + 2$$

*число степеней свободы равновесной термодинамической системы, на которую влияют только температура и давление, равно числу независимых компонентов системы минус число фаз плюс два*

*Для однокомпонентной системы:*

$$C = 3 - \Phi$$

***C*** – **число степеней свободы**, количество независимых переменных (давление, температура, концентрация), которые могут произвольно изменяться, не оказывая влияния на число равновесных фаз в системе

Число степеней свободы характеризует вариантность системы, т.е. число независимых переменных (давление, температура, концентрация компонентов), которые можно изменять в некоторых пределах так, чтобы число и природа фаз оставались прежними.



Из основного закона фазового равновесия следует, что **число степеней свободы возрастает с увеличением числа компонентов и уменьшается при росте числа фаз.**

При  $C = 0$  в равновесии находится наибольшее число фаз для данной системы.

При классификации систем их принято разделять по числу фаз на **однофазные, двухфазные и т.д.**, по числу компонентов – на **однокомпонентные, двухкомпонентные, трехкомпонентные** и по числу степеней свободы – **двухвариантные ( $C = 2$ ), трехвариантные ( $C = 3$ ) и т.д.**

## Правило фаз Гиббса

В некоторых системах изменение давления или температуры практически не влияют на равновесие. Так, небольшое изменение давления не влияет на равновесие в конденсированных системах. При этом число степеней свободы уменьшается на единицу:

$$C = K - \Phi + 1$$

## Уравнение Клапейрона –Клаузиуса

Рассмотрим равновесный переход одного моля вещества из одной фазы 1 в другую 2 при постоянных давлении и температуре. В таком процессе производится только работа расширения и изменение внутренней энергии будет равно

$$U_2 - U_1 = T (S_2 - S_1) - p (V_2 - V_1)$$

или

$$U_2 - TS_2 + pV_2 = U_1 - TS_1 + pV_1$$

Левая и правая суммы равенства равны, по определению, изобарным потенциалам  $G_2$  и  $G_1$  моля вещества в сосуществующих фазах, т.е. изобарные потенциалы единицы массы вещества в двух фазах, находящихся в равновесии, равны между собой:

$$G_2 = G_1$$

## Уравнение Клапейрона –Клаузиуса

Изменение температуры (или давления) приводит к нарушению равновесия, и новое равновесие устанавливается при другом давлении (или температуре). При этом изобарные потенциалы фаз изменяются:

$$dG_1 = -S_1 dT + V_1 dp, \quad dG_2 = -S_2 dT + V_2 dp$$

Но в новых условиях остаются справедливыми условия равновесия и  $G_2 + dG_2 = G_1 + dG_1$ , т.е.  $dG_2 = dG_1$  и после вычитания уравнений получим

$$(V_2 - V_1) dp = (S_2 - S_1) dT$$

или

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1}$$

## Уравнение Клапейрона –Клаузиуса

Так как фазовые превращения представляют собой равновесный изотермический процесс, то изменение энтропии:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \frac{Q}{T} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T}$$

- уравнение Клапейрона – Клаузиуса приложимо ко всем агрегатным превращениям индивидуальных веществ

## Фазовые переходы (1-го, 2-го рода)

Фазовые переходы, характеризующиеся равенством изобарных потенциалов двух сосуществующих в равновесии фаз и скачкообразным изменением энтропии и объема при переходе вещества из одной фазы в другую, называются *фазовыми переходами первого рода*. К ним относятся агрегатные превращения – **плавление**, **испарение**, возгонка и др.

## Фазовые переходы (1-го, 2-го рода)

Фазовые переходы, характеризующиеся равенством изобарных потенциалов двух сосуществующих в равновесии фаз и скачкообразным изменением энтропии и объема при переходе вещества из одной фазы в другую, называются *фазовыми переходами первого рода*. К ним относятся агрегатные превращения – **плавление**, **испарение**, возгонка и др.

**Плавление:** теплота плавления – перехода твердой фазы в жидкую – всегда положительна. Объем (мольный, удельный) жидкой фазы ( $v_{ж} = v_2$ ) в общем случае может быть больше или меньше объема того же количества твердой фазы ( $v_{т} = v_1$ ).

## Фазовые переходы (1-го, 2-го рода)

Отсюда в соответствии с уравнением

$$\lambda = T \frac{dP}{dT} (V_2 - V_1)$$

вытекает, что величина  $dp/dT$  или обратная ей величина  $dT/dp$ , характеризующая изменение температуры с увеличением давления, может быть положительной или отрицательной. Это значит, что температура плавления может повышаться или снижаться с увеличением давления.



## Фазовые переходы (1-го, 2-го рода)

для бензола

$$t_{пл} = 5,4^\circ; L = 30,6 \text{ кал/г} = 30,6 \cdot 41,29 = 1263 \text{ см}^3 \text{ атм/г} \cdot \text{град};$$
$$v_{ж} = 1,119 \text{ см}^3/\text{г}; v_T = 1,106 \text{ см}^3/\text{г}$$

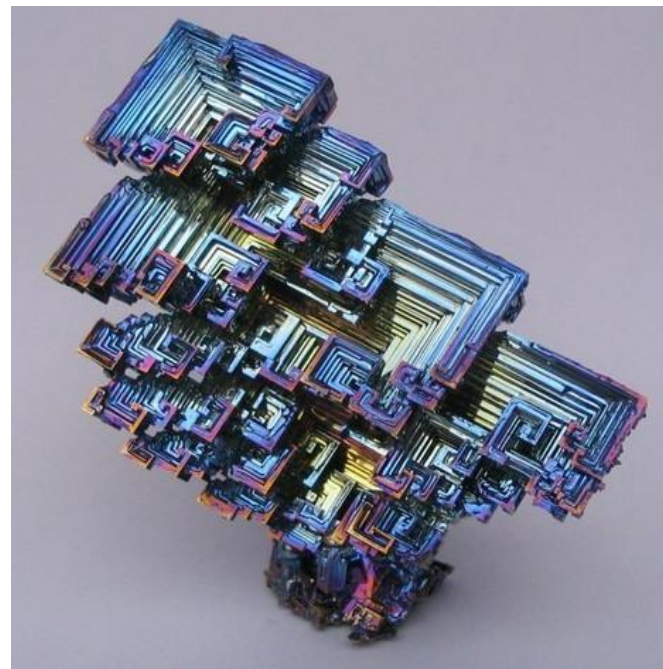
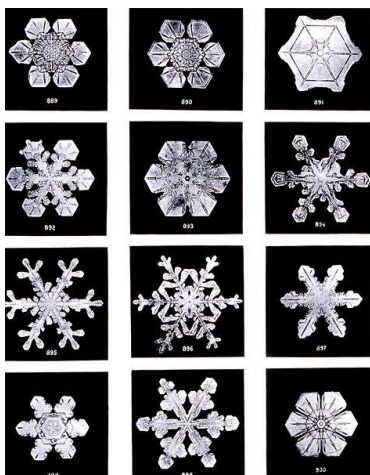
получаем по уравнению  $\lambda = T \frac{dP}{dT} (V_2 - V_1)$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L_{пл.}}{T(v_2 - v_1)} = \frac{1263}{278,6 \cdot 0,013} = 349 \text{ атм/град}$$

Обратная величина  $dT/dp = 0,00285 \text{ град/атм}$ . Таким образом, с ростом давления вблизи точки плавления температура плавления бензола повышается

## Фазовые переходы (1-го, 2-го рода)

Величина  $dT/dp$  положительна для огромного большинства веществ. Она имеет отрицательное значение лишь для воды, висмута и немного других веществ, для которых плотность жидкости при температуре плавления больше плотности твердой фазы и  $(v_{ж} - v_{т}) < 0$

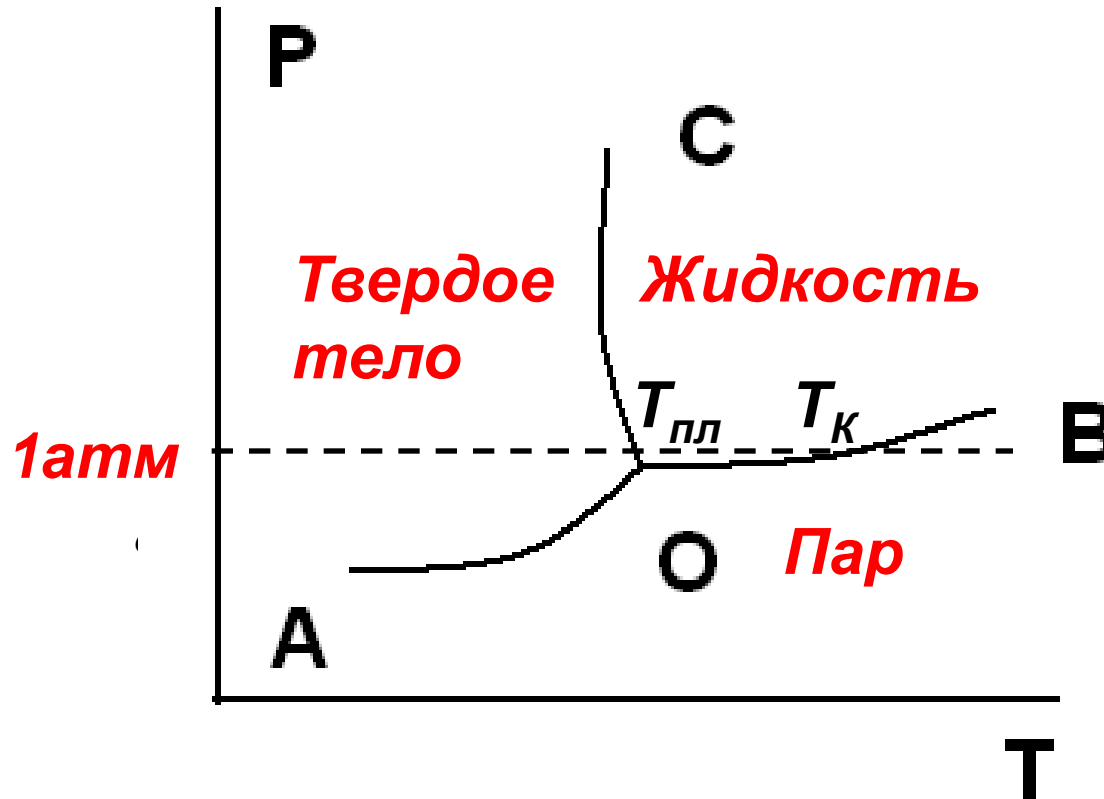


## **Фазовые переходы (1-го, 2-го рода)**

Испарение!

# Диаграммы состояния

$$C = 3 - \Phi$$



*АО, СО, ВО – две фазы*

*О – тройная точка (три фазы одновременно)*

$p = 6,1 \text{ гПа}$  и  $T = 273,1576 \text{ К}$  ( $0,0076^\circ \text{С}$ )