НАО «Казахский национальный университет имени аль-Фараби»
Факультет химии и химической технологии
Кафедра физической химии, катализа и нефтехимии

Дисциплина: «Физическая химия 1» (ID 91792)
Образовательная программа: «6B05301 – Химия»

ЛЕКЦИЯ № 9

Правило фаз Гиббса. Фазовые переходы первого рода. Уравнение Клапейрона–Клаузиуса. Диаграммы состояния однокомпонентных систем

Цель, результаты обучения и план лекции

Цель: научить применять правило фаз Гиббса и уравнение Клапейрона–Клаузиуса к фазовым равновесиям и анализировать диаграммы состояния однокомпонентных систем.

РО 1. ИД 1.2 — объясняет понятия: фаза, компонент, число степеней свободы, фазовый переход I и II рода, тройная точка; ИД 1.3 — применяет правило фаз.

РО 2. ИД 2.1 — рассчитывает теплоты и энтропии фазовых переходов и давление насыщенного пара.

РО 4, 5. ИД 4.2, 5.1, 5.2 — анализирует диаграммы состояния (поля, кривые, наклон $\mathrm{d}p/\mathrm{d}T$, тройные точки).

План

1. Основные понятия
2. Правило фаз Гиббса
3. Фазовые переходы I и II рода
4. Уравнение Клапейрона
5. Диаграммы состояния воды и CO_2
6. Уравнение Клапейрона–Клаузиуса
7. Диаграмма состояния серы
8. Термический анализ

1. Основные понятия

Понятие	Определение
фазовое равновесие	равновесие в гетерогенной системе без химических реакций: вещества лишь переходят из фазы в фазу
фаза	совокупность гомогенных частей системы с одинаковыми свойствами, отделённых от других частей поверхностью раздела (может быть раздроблена)
число компонентов K	наименьшее число веществ, достаточное для выражения состава каждой фазы: $K = S - R - n$ (лекция 1)
число степеней свободы C	число параметров (T, p, концентрации), которые можно менять независимо без изменения числа и вида фаз

Условие фазового равновесия: химический потенциал каждого компонента одинаков во всех фазах: $\mu_i^{\alpha} = \mu_i^{\beta} = \ldots$ (лекция 6); кроме того, равны T и p всех фаз.

2. Правило фаз Гиббса

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

n — число внешних параметров; обычно T и p: $C = K - \Phi + 2$; для конденсированных систем при p = const: $C = K - \Phi + 1$

Вывод: состояние Ф фаз описывают $2 + \Phi(K - 1)$ переменных (T, p и $K - 1$ мольных долей в каждой фазе). Условия равенства μ дают $K(\Phi - 1)$ уравнений. Их разность: $C = K - \Phi + 2$.

Вода (K = 1)	**Ф**	***C***
жидкость	1	2 — можно менять T и p
жидкость ⇄ пар	2	1 — $p_{нас}$ задано T
тройная точка	3	0 — T и p фиксированы

В однокомпонентной системе в равновесии не может быть более трёх фаз ($C \geq 0$).

3. Фазовые переходы первого и второго рода

Признак	I род	II род
энергия Гиббса G	непрерывна	непрерывна
первые производные: $S = -(\partial G/\partial T)_p$, $V = (\partial G/\partial p)_T$	скачок: $\Delta S \neq 0$, $\Delta V \neq 0$	непрерывны
теплота перехода	есть: $\Delta H = T\Delta S$	нет
вторые производные (C_p, сжимаемость)	—	скачок или особенность
примеры	плавление, испарение, возгонка, полиморфные превращения	λ-переход в жидком He, точка Кюри ферромагнетика, переход в сверхпроводящее состояние

Классификация П. Эренфеста (1933): род перехода — порядок производной G, испытывающей скачок. Далее рассматриваются переходы I рода.

4. Уравнение Клапейрона

Вдоль кривой равновесия фаз α и β $\mu^{\alpha} = \mu^{\beta}$, поэтому $d\mu^{\alpha} = d\mu^{\beta}$:

$$-S^{\alpha}_{m}\mathrm{d}T + V^{\alpha}_{m}\mathrm{d}p = -S^{\beta}_{m}\mathrm{d}T + V^{\beta}_{m}\mathrm{d}p$$

$$\mathbf{d}p/\mathrm{d}T = \Delta_{trs}S/\Delta_{trs}V = \Delta_{trs}H/(T\Delta_{trs}V)$$

- Точное уравнение для любого перехода I рода (Б. Клапейрон, 1834; Р. Клаузиус, 1850).
- $\Delta_{trs}H$ — молярная теплота перехода; $\Delta_{trs}V$ — изменение молярного объёма; $\mathrm{d}p/\mathrm{d}T$ — наклон кривой равновесия на диаграмме p–T.
- Знак наклона определяется знаком $\Delta_{trs}V$, так как при плавлении, испарении и возгонке $\Delta_{trs}H > 0$.

5. Диаграммы состояния однокомпонентных систем

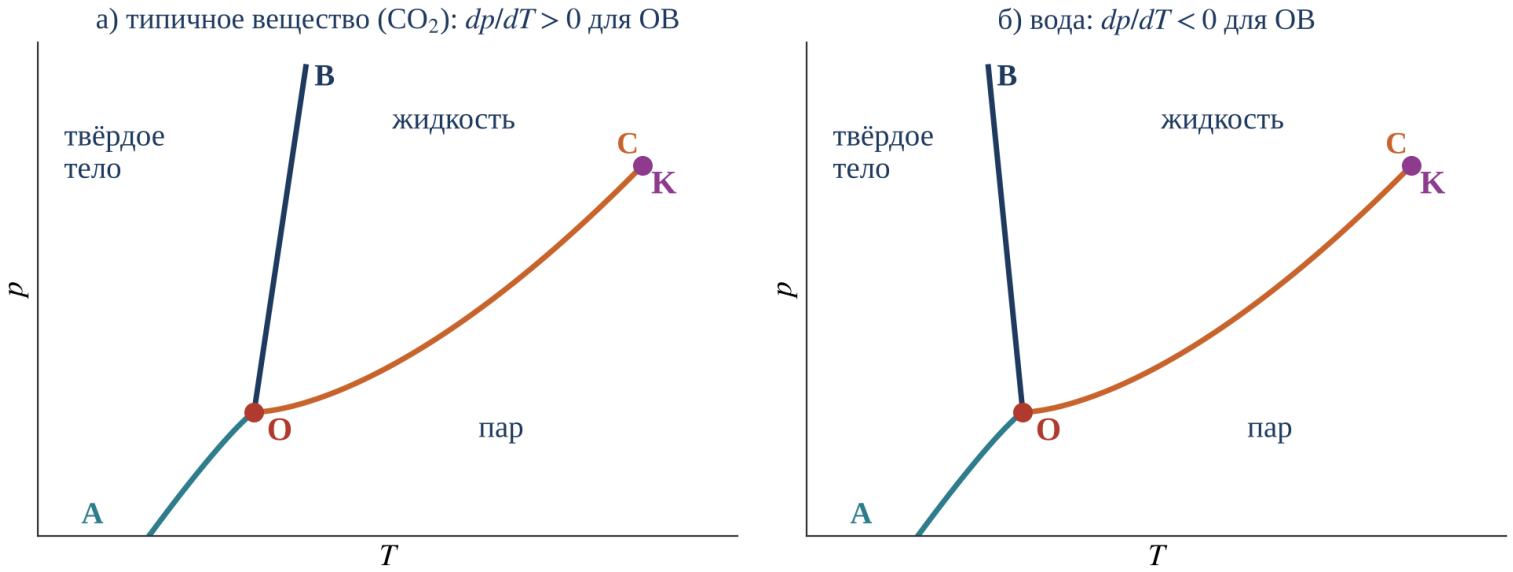

Рис. 1. Диаграммы состояния однокомпонентных систем (схема)

- OA — возгонка (тв ⇄ пар)
- OB — плавление (тв ⇄ ж)
- OC — испарение (ж ⇄ пар); заканчивается в критической точке K
- O — тройная точка

Поле: $C = 2$; линия: $C = 1$; точка O: $C = 0$.

Вещество	Тройная точка	Критическая точка
H_2O	273,16 K; 611,657 Па	647,1 K; 22,06 МПа
CO_2	216,6 K; 5,18 бар	304,1 K; 73,8 бар

Тройная точка CO_2 выше 1 бар, поэтому при атмосферном давлении «сухой лёд» возгоняется, не плавясь.

Анализ наклона кривых равновесия

Переход	ΔV	dp/dT	Следствие
плавление (большинство веществ)	> 0	> 0	$T_{пл}$ растёт с давлением
плавление воды, Bi, Ga, Sb	< 0	< 0	$T_{пл}$ понижается с давлением
испарение, возгонка	> 0	> 0	$T_{кип}$ и $T_{возг}$ растут с давлением

Пример: плавление льда при 273,15 К

$\Delta_{fus}H = 6010$ Дж/моль; V_m(ж) = 18,02 см^3/моль, V_m(лёд) = 19,65 см^3/моль

$dp/dT = 6010 / [273{,}15 \cdot (18{,}02 - 19{,}65) \cdot 10^{-6}] =$ **$-1{,}35 \cdot 10^7$ Па/К ≈ −135 бар/К**

Чтобы понизить температуру плавления льда на 1 К, нужно давление около 135 бар.

Вблизи тройной точки кривая возгонки круче кривой испарения: $\Delta_{sub}H = \Delta_{fus}H + \Delta_{vap}H > \Delta_{vap}H$.

6. Уравнение Клапейрона–Клаузиуса

Для испарения и возгонки вдали от критической точки: $\Delta V \approx V_{\text{пар}} = RT/p$ (объёмом конденсированной фазы пренебрегают, пар — идеальный газ):

$$\mathbf{d \ln p/dT = \Delta_{vap} H/(RT^2)}$$

$$\ln p = -\Delta_{\text{vap}} H/(RT) + \text{const}$$

$$\Delta_{\text{vap}} H = RT_1T_2 \ln(p_2/p_1) / (T_2 - T_1)$$

- Интегральная форма предполагает $\Delta_{\text{vap}} H = \text{const}$.
- Наклон прямой $\ln p$ — $1/T$ равен $-\Delta_{\text{vap}} H/R$: $\Delta H = -R \cdot$(наклон).
- Форма та же, что у изобары Вант-Гоффа: испарение — «реакция» с $K = p/p^\circ$.

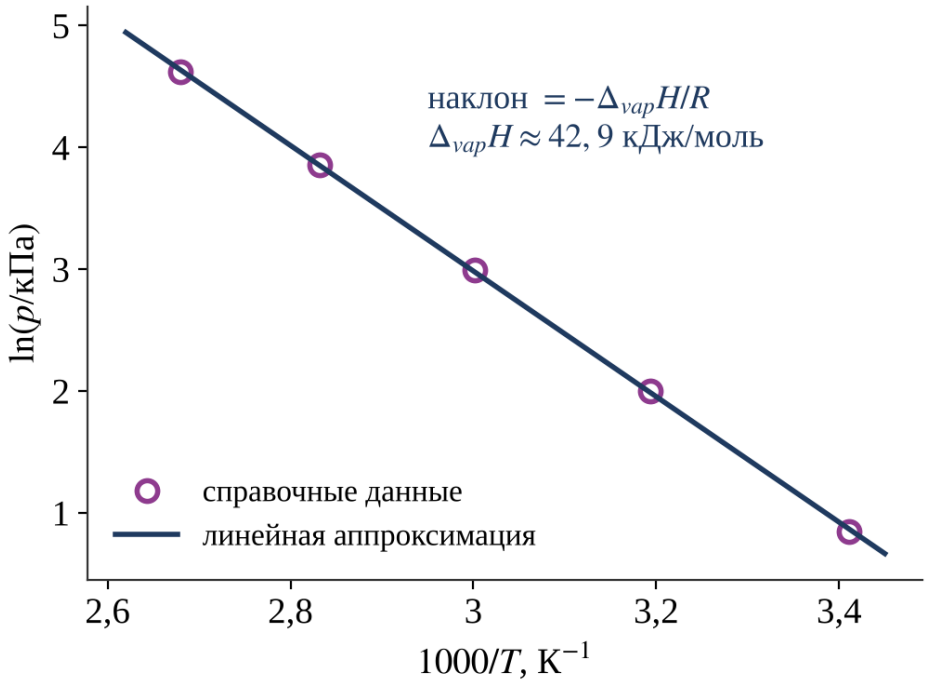

Рис. 2. $\ln p$ — $1/T$ для воды, 20–100 °C (справочные значения давления насыщенного пара)

Пример: кипение воды в горах

Задача. При какой температуре кипит вода на высоте около 2000 м (например, в горах Заилийского Алатау), где $p \approx 80$ кПа? $\Delta_{vap}H = 40{,}66$ кДж/моль, $T_{кип} = 373{,}15$ К при 101,325 кПа.

$$1/T_2 = 1/T_1 - (R/\Delta_{vap}H)\cdot\ln(p_2/p_1)$$

$$1/T_2 = 1/373{,}15 - (8{,}314/40\,660)\cdot\ln(80/101{,}325) = 2{,}728\cdot10^{-3}\ \text{К}^{-1}$$

$$T_2 = \mathbf{366{,}5\ К\ (93{,}4\ °C)}$$

Энтропия испарения: $\Delta_{vap}S = 40\,660/373{,}15 = 109$ Дж/(моль·К)

Для большинства неассоциированных жидкостей $\Delta_{vap}S \approx 85$–88 Дж/(моль·К) (правило Трутона). У воды больше: при испарении разрушаются водородные связи.

По рис. 2 средняя $\Delta_{vap}H$ в интервале 20–100 °C ≈ 42,9 кДж/моль — она немного уменьшается с ростом T.

7. Диаграмма состояния серы (полиморфизм)

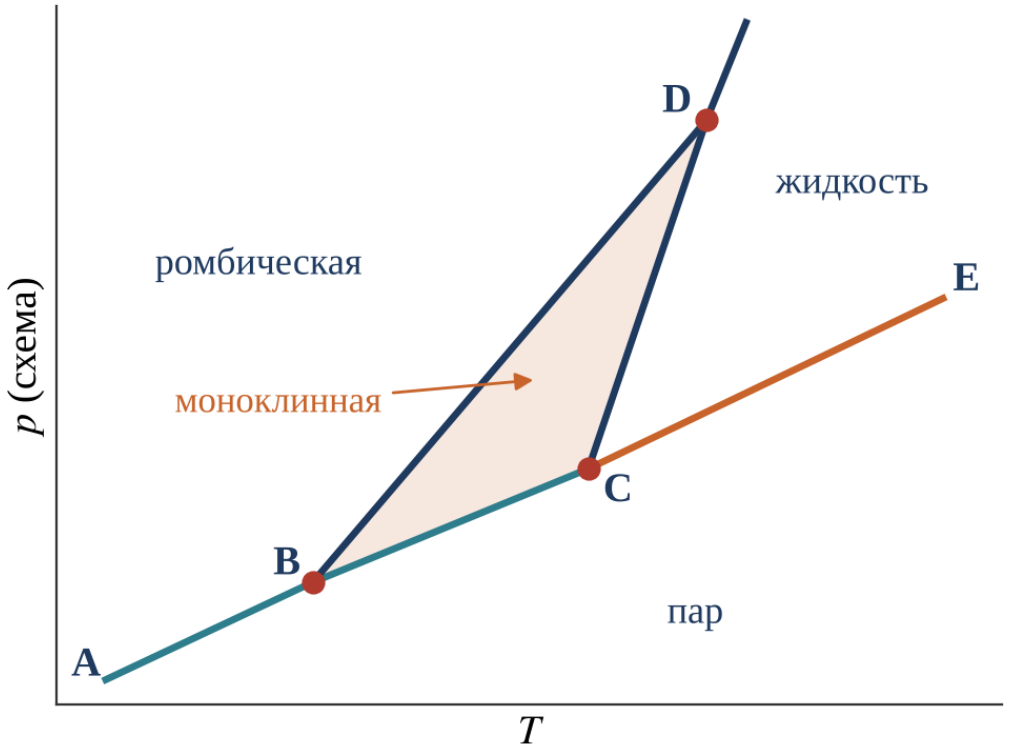

Рис. 3. Диаграмма состояния серы (схема, без масштаба)

Линия	Равновесие
AB	ромбическая ⇄ пар
BC	моноклинная ⇄ пар
CE	жидкость ⇄ пар
BD	ромбическая ⇄ моноклинная
CD	моноклинная ⇄ жидкость
выше D	ромбическая ⇄ жидкость

- Треугольник BCD — область устойчивости **моноклинной** серы.
- Тройные точки: B ≈ 95,4 °C; C ≈ 119 °C; D ≈ 151 °C и ≈ 1300 атм (данные источников различаются).
- Четыре фазы одновременно сосуществовать не могут: $C = 1 - 4 + 2 < 0$.

8. Термический анализ

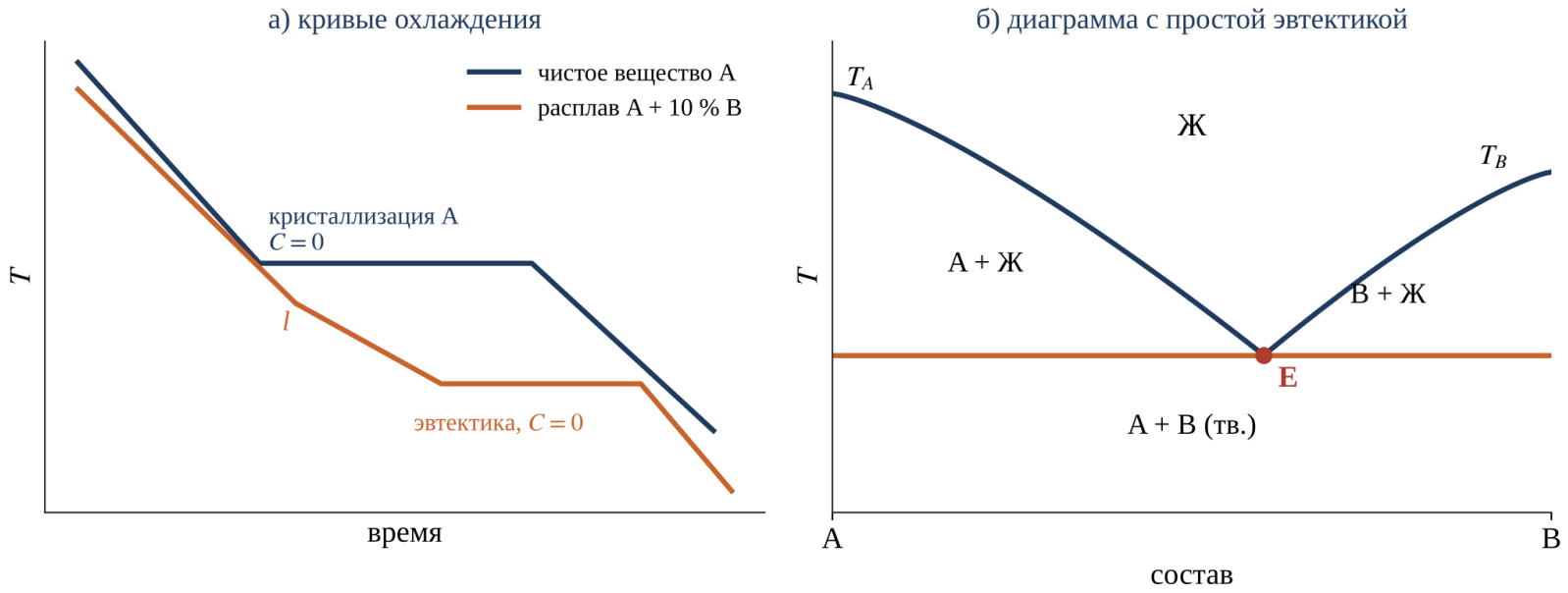

Рис. 4. Кривые охлаждения и построенная по ним диаграмма плавкости с простой эвтектикой

При p = const: $C = K - Ф + 1$.

- **Чистое вещество** ($K = 1$): при кристаллизации $Ф = 2$, $C = 0$ — горизонтальная площадка.
- **Расплав A + B** ($K = 2$): жидкость — $C = 2$; выпадают кристаллы A (точка l) — $Ф = 2$, $C = 1$, излом; эвтектика — $Ф = 3$, $C = 0$, площадка.

Линия ликвидуса строится по точкам начала кристаллизации, солидуса — по эвтектической площадке. Ниже солидуса — смесь кристаллов A + B. Принципы соответствия и непрерывности (Н.С. Курнаков) лежат в основе физико-химического анализа. Двухкомпонентные системы подробно — в модуле 3.

Заключение

$C = K - Ф + 2$	Правило фаз определяет, сколько параметров можно менять, не нарушая фазового состава.
$dp/dT = \Delta H/(T\Delta V)$	Уравнение Клапейрона объясняет наклон линий на диаграмме состояния.
$\ln p$ — $1/T$	Уравнение Клапейрона–Клаузиуса связывает давление пара с теплотой испарения.
Диаграммы состояния	Поля, линии и тройные точки — графическое выражение правила фаз.

Вопросы и задачи для самоконтроля

1. Дайте определения фазы, компонента и числа степеней свободы. Выведите правило фаз Гиббса.
2. Чем различаются фазовые переходы I и II рода? Приведите примеры.
3. Выведите уравнение Клапейрона. Почему у воды линия плавления имеет отрицательный наклон?
4. Какие допущения приводят к уравнению Клапейрона–Клаузиуса?
5. Определите число степеней свободы в точках B, C, D и в поле моноклинной серы.
6. Почему «сухой лёд» при атмосферном давлении не плавится?
7. **Задача.** Давление пара этанола 5,9 кПа при 293 К и 29,5 кПа при 323 К. Найдите $\Delta_{vap}H$.
8. **Задача.** Оцените температуру кипения воды в скороварке при 200 кПа ($\Delta_{vap}H = 40{,}7$ кДж/моль).

Рекомендуемая литература

Основная

1. Atkins P., de Paula J., Keeler J. Atkins' Physical Chemistry. – 12th ed. – Oxford: Oxford University Press, 2022. – 960 p.
2. Levine I.N. Physical Chemistry. – 6th ed. – Boston: McGraw-Hill, 2009. – 989 p.
3. Engel T., Reid P. Physical Chemistry: Thermodynamics, Statistical Thermodynamics, and Kinetics. – 4th ed. – Harlow: Pearson, 2021. – 692 p.
4. Оспанова А.К., Сейлханова Г.А., Сыздыков Л.И., Жусупова А.К. Физическая химия. Ч. 1–2: учебное пособие и тесты. – Алматы: Қазақ университеті, 2019. – 148 с.
5. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. – М.: Высшая школа, 1999. – 527 с.
6. Краснов К.С., Воробьев Н.К., Годнев И.Н. и др. Физическая химия. Кн. 1. – М.: Высшая школа, 1995. – 512 с.

Дополнительная

7. Wagner W., Pruß A. The IAPWS Formulation 1995 for the Thermodynamic Properties of Ordinary Water Substance for General and Scientific Use // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 2002. – Vol. 31. – P. 387–535.
8. NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database 69. – URL: https://webbook.nist.gov
9. Ерёмин В.В., Каргов С.И., Успенская И.А. и др. Основы физической химии. Ч. 1. Теория. – 5-е изд. – М.: Лаборатория знаний, 2021. – 262 с.
10. Морачевский А.Г., Фирсова Е.Г. Физическая химия. Термодинамика химических реакций: учебное пособие. – СПб.: Лань, 2015. – 112 с.
11. Романовский Б.В. Основы химической кинетики. – М.: Экзамен, 2016. – 416 с.
12. LibreTexts Chemistry: Physical and Theoretical Chemistry (открытый ресурс, CC BY-NC-SA). – URL: https://chem.libretexts.org