

Фазовые равновесия

Правила фаз. Фазовые диаграммы.

В лекции использованы материалы проф. В.В.Еремина, химический ф-т МГУ,
учебного пособия Н.В.Карякина «Основы химической термодинамики», т.1 «Неорганической химии»
под ред. Акад. Ю.Д.Третьякова

Принцип смещения равновесий



Если на систему, находящуюся в устойчивом равновесии, воздействовать извне, изменяя какое-либо из условий, определяющих положение равновесия, то в системе усилится то из направлений процесса, течение которого ослабляет влияние произведенного воздействия, и положение равновесия сместится в том же направлении (А.Л.Потылицын, 1880; Вант-Гофф, 1883; Ле-Шателье, 1885; Браун, 1886) - "действие равно противодействию"

увеличение (уменьшение) p - уменьшение (увеличение) объема
увеличение (уменьшение) T - эндо (экзо)- процессы

Принцип Ле Шателье носит обобщенно – философский характер, но часто полезен для «мнемонического» предсказания смещения равновесия при тех или иных воздействиях.

Гетерогенные системы



«Фазы»
(визуально
видимые
части)

Газ
Лед
Кока-кола



«Компоненты»
(выражение
химического
состава)

Вода
Сахар
 H_3PO_4
Кофеин
 CO_2
...

Любая (гетерогенная) система, как правило, является сложной и состоит из нескольких компонентов и фаз.



В современной химии понятие «вещество определенного состава» не является ни необходимым, ни достаточным термином для описания превращений, которые происходят с «веществами». Как только появляется видимая (или невидимая невооруженным взглядом, но реально существующая) граница раздела, переход через которую приводит к скачку свойств и / или состава, мы вынуждены руководствоваться другими, более точными и четкими терминами, которые определяют и состав, и строение, и свойства (общность свойств) различных частей системы, разделенных границами, которая в таком случае перестает быть быть «гомогенной» (однородной), а называется гетерогенной («неоднородной»). Очевидно, отдельные части такой системы могут обмениваться веществом, энергией, а также приходят к равновесному состоянию в результате такого обмена, которое, собственно, и является предметом химической термодинамики.

Основные понятия



- **Элемент** – совокупность атомов
- **Вещество** – соединение химических элементов определенного состава
- **Фаза** - совокупности всех *гомогенных* частей *гетерогенной* системы с постоянным составом и свойствами, отделенной от других частей системы межфазными границами.
- Фаза – гомогенная часть **равновесной** гетерогенной системы, характеризующаяся одинаковыми физическими и химическими свойствами во всех ее частях. Фаза – это вещество или раствор (?), все составные части которого описываются **одним и тем же уравнением состояния** (та часть равновесной системы, которая имеет одинаковые термодинамические свойства).
- Система будет называться гетерогенной, если она состоит из множества (по меньшей мере, двух) фаз, которые отделены друг от друга поверхностями раздела. Отдельные части (фазы) должны иметь такие размеры (**содержать достаточно большое число частиц**), чтобы можно было применить понятия температуры, давления, концентрации...



Заметьте, что граница раздела в гетерогенной системе должна существовать по определению и приводить к скачку свойств при переходе через нее (иногда, и часто, но не обязательно совершенно, и состава тоже). То есть она является «резкой», четко определенной.

В высокодисперсных системах с наночастицами площадь границы раздела имеет огромные величины и предопределяет химические и физические особенности системы, в то же время, в «обычных» системах играют роль, в основном, различия «объемных» свойств отдельных составляющих частей системы, разделенных границами раздела. Таким образом, акцент в определениях выше делается на «обычные», «объемные», «макроскопические» свойства фаз, которые не изменяются границами раздела.

Основные понятия



- Вещества (составляющие вещества), которые необходимы и достаточны для определения состава (и свойств) любых (всех) фаз системы, называют **компонентами**.
- **Число степеней свободы** — число независимых параметров состояния системы, которые можно изменять **независимо** друг от друга, не изменяя природы и числа фаз, находящихся в равновесии.
- Обычно независимые параметры состояния системы — это **температура, давление, концентрация** (парциальные давления, активности...). Однако, если система находится «в поле действия» каких — либо сил (поверхностное натяжение, электрическое, магнитное поле), которые оказывают существенное воздействие, то они становятся параметром состояния системы.



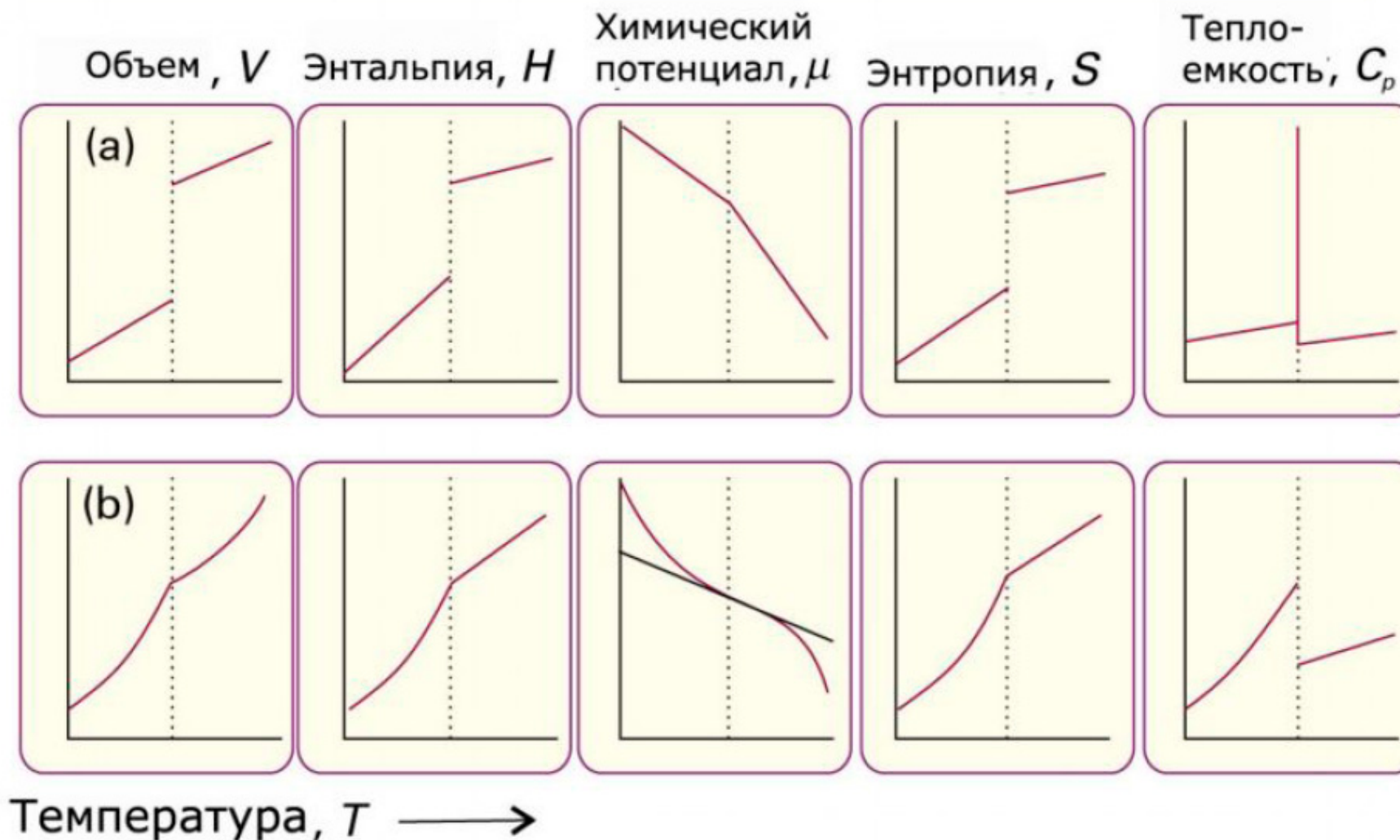
Компонент **не обязан** быть «фазой» (совпадать по составу с какой либо из реальных фаз, присутствующих в системе), от него не требуется иметь какие – либо определенные свойства, у него одна простая функция – описывать **состав фаз**, присутствующих в системе. Количество компонентов просто подбирается так, чтобы их **самый минимальный набор** формально мог описать состав всех фаз системы, не должно остаться ни одной фазы, которая не описана выбранным набором компонентов.

В качестве **независимых** параметров системы обычно не выбираются ни параметры возможно присутствующих полей, ни дисперсность, ни поверхностная энергия. В силу тех упрощений, которые вводились ранее, это, как правило, **только температура, давление и составы фаз** (концентрации компонентов в фазах).

Фазовые переходы



Изменение термодинамических функций при фазовых переходах: (a) 1-го, (b) 2-го рода



Н.С.Курнаков и физ.-хим. анализ



Бертоллиды

Физико-химический анализ



Клод Луи Бертолле
(1748 - 1822)



Николай Семенович Курнаков
(1860-1941)

Дальтонида



Жозеф-Луи Пруст
(1754 - 1826)



Джон Дальтон
(1766-1844)

Закон кратных соотношений.

непрерывный состав

смеси, а не индивиды

Направление химических реакций определяется массой, свойствами реагентов и условиями реакции. Состав продуктов должен изменяться непрерывно, т. е. быть переменным.

1801 - 1808 г.г.

Закон постоянства состава: состав не зависит от способа получения

Физико — химический анализ и его подходы позволяют в математическом и графическом виде («фазовые диаграммы») представить всю информацию о возможных равновесиях фаз в системе в области выбранных условий. Тем самым, такой подход имеет большую предсказательную силу и позволяет планировать различные химические процессы и превращения — от лабораторных экспериментов до промышленного производства в химической промышленности.

Условия равновесия



- Равновесная система

Условия фазового равновесия

$$T^{(1)} = T^{(2)} - \text{тепловое равновесие}$$

$$p^{(1)} = p^{(2)} - \text{механическое равновесие}$$

$$\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)}, i = 1, \dots, n - \text{химическое равновесие}$$

- С компонентов (С-1 мольных долей компонентов для выражения состава каждой фазы), φ фаз, внешние параметры – температура и давление, $\varphi(C-1)+2$ – общее число переменных

$$\mu_1^I = \mu_1^{II} = \mu_1^{III} = \dots = \mu_1^\varphi$$

$$\mu_2^I = \mu_2^{II} = \mu_2^{III} = \dots = \mu_2^\varphi$$

$$\mu_3^I = \mu_3^{II} = \mu_3^{III} = \dots = \mu_3^\varphi$$

.....

$$\mu_C^I = \mu_C^{II} = \mu_C^{III} = \dots = \mu_C^\varphi$$

Правило фаз Гиббса



- Каждый компонент должен удовлетворять $\phi - 1$ равенствам, общее число уравнений взаимосвязи $C(\phi - 1)$
- Число степеней свободы = число переменных – число взаимосвязей = $\phi(C-1)+2 - C(\phi - 1) = C - \phi + 2$

Мнемоника: $C + \Phi = K + 2$

$$C = K - \Phi + 2(+\gamma) - \alpha$$

γ – новые «поля», α – условия



Увеличение количества компонентов увеличивает число степеней в системе, поскольку ее усложняет. Фазы связывают компоненты и сокращают число степеней свободы.

Если есть еще какие — то специально вводимые ограничения («условия»), будь то фиксация температуры, давления, как параметров системы, или парциальных давлений компонентов и т.д., число степеней свободы при этих условиях также понижается.

Однокомпонентная система

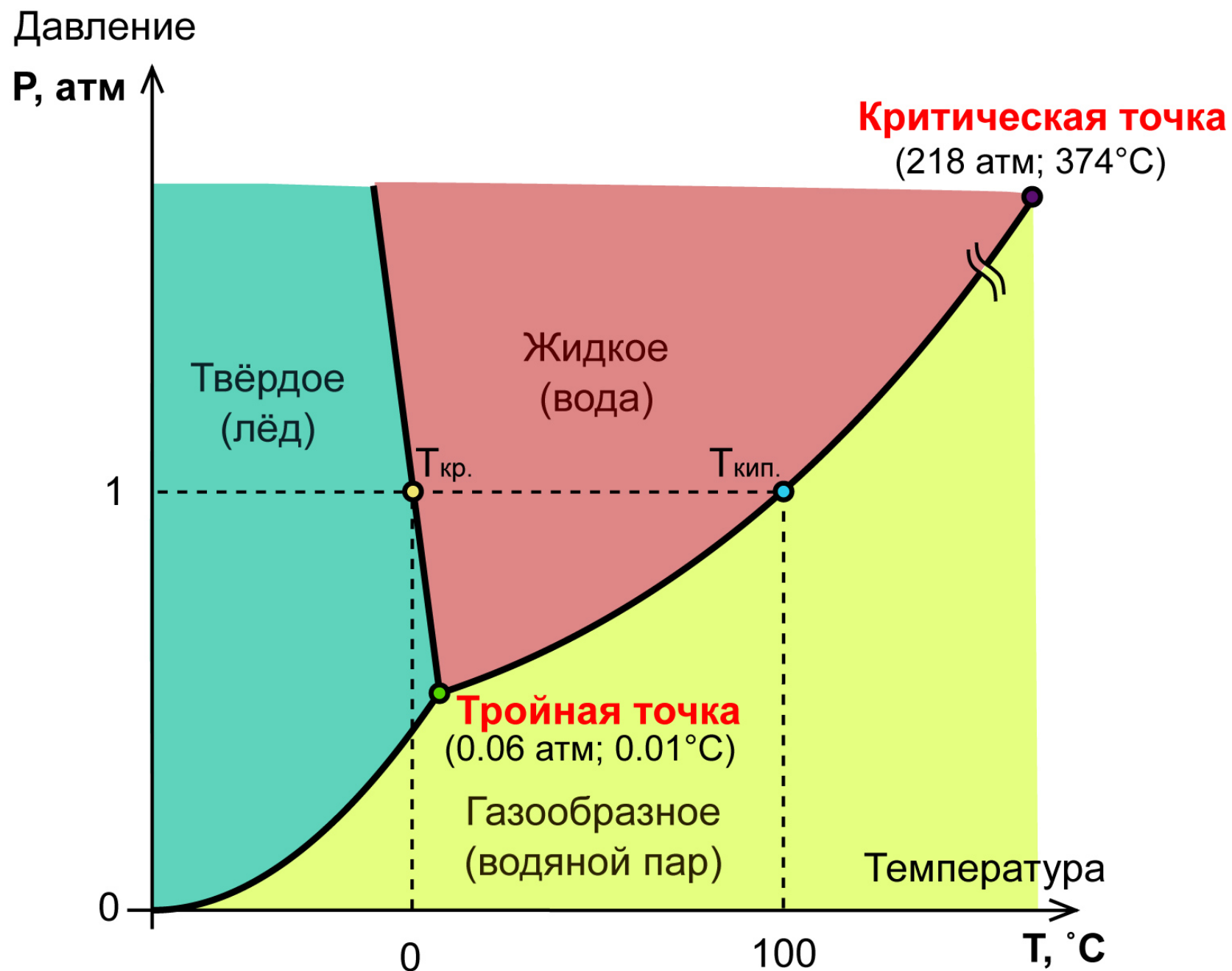
$$K = 1, C = 3 - \Phi$$

$\Phi = 1; C = 2$ – поле (бивариантная система)

$\Phi = 2; C = 1$ – линия (моновариантная система)

$\Phi = 3; C = 0$ – точка (инвариантная система)

Для **бивариантной** системы два параметра состояния могут изменяться **независимо** друг от друга, когда в системе есть **одна** единственная фаза и не появляются другие (и не исчезает имеющаяся). Для моновариантной системы один параметр является **функцией** другого, а в системе при этом имеются две равновесные фазы. При трехфазном равновесии **никакой** из параметров состояния не может быть изменен, иначе изменится фазовый состав (количество фаз в равновесии).

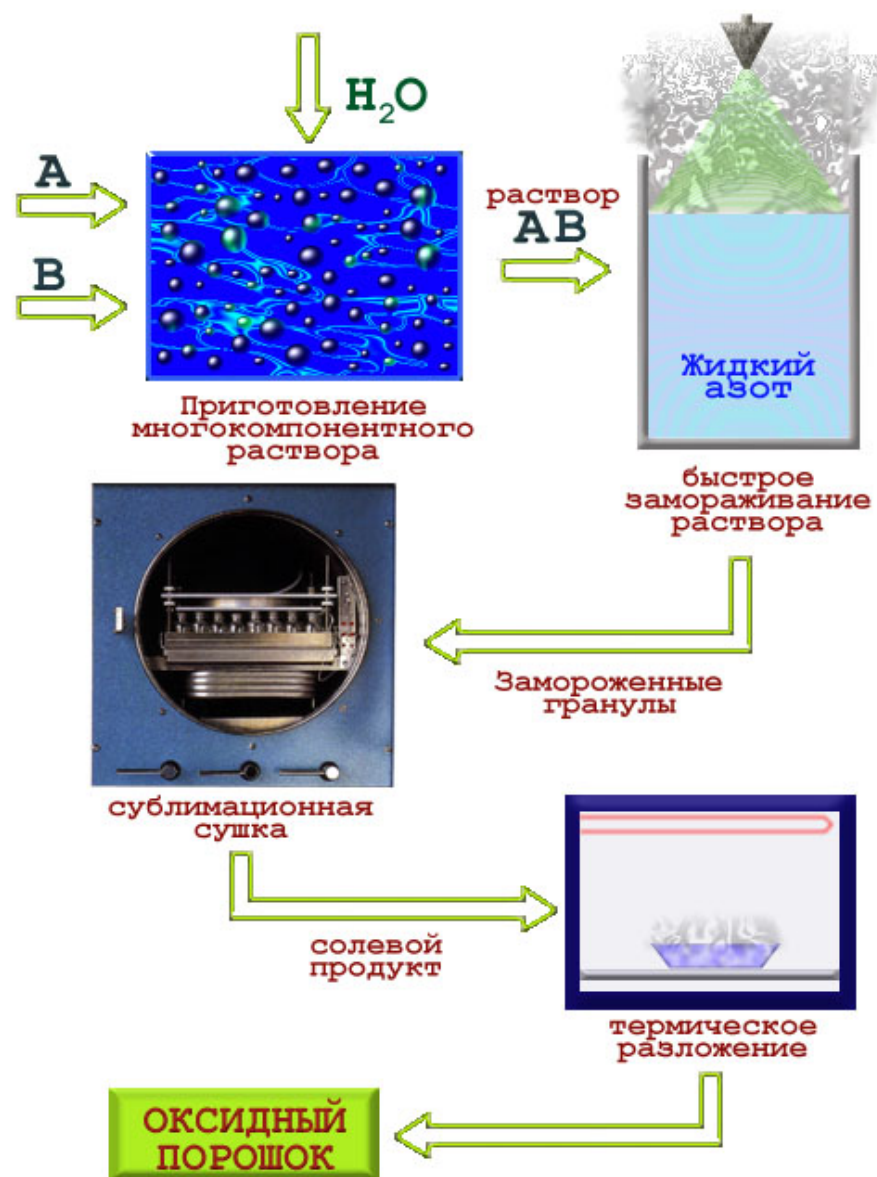


В критической точке воды вязкость (и свойства) жидкой фазы становятся похожи на свойства пара, поскольку межмолекулярные взаимодействия в жидкой воде «расшатываются» тепловыми колебаниями, а высокое внешнее давление не дает фазе стать газом с большими расстояниями между молекулами.

В тройной точке все просто — жидкая вода, водяной пар и лед все вместе находятся в равновесии, тем самым делая систему инвариантной (параметры тройной точки по давлению и температуре поэтому фиксированы).

Сублимационная сушка

СХЕМА КРИОХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ



В соответствии с фазовой диаграммой воды при пониженных температурах и давлениях лед находится в равновесии непосредственно с паровой фазой, тем самым возможен переход твердой фазы (льда) в газообразную (водяной пар), минуя жидкое состояние. Такой процесс называется сублимацией и используется в криохимической сушке («сублимационной сушке») для получения продуктов питания, «сухих» напитков, неорганических веществ и прекурсоров материалов с пониженным содержанием воды.

Удивительная вода



Торосы на озере Байкал:
плотность льда МЕНЬШЕ
плотности воды (переход в
твердую фазу с увеличением
объема)



Формирование жидкой
прослойки воды под
давлением (?).

Вода – уникальное вещество. В числе не очень многих веществ при замерзании и превращении в лед происходит не сжатие вещества, а расширение. Обычный лед имеет очень «рыхлую» структуру, поэтому плотность (обычного) льда меньше плотности воды и он может плавать по поверхности воды. Лед, полученный при высоких давлениях, имеет более плотную структуру и закономерно становится «нормальным» по плотности по отношению к воде (более «тяжелым»), однако при нормальном атмосферном давлении все эти модификации не являются стабильными.

Фазовые диаграммы

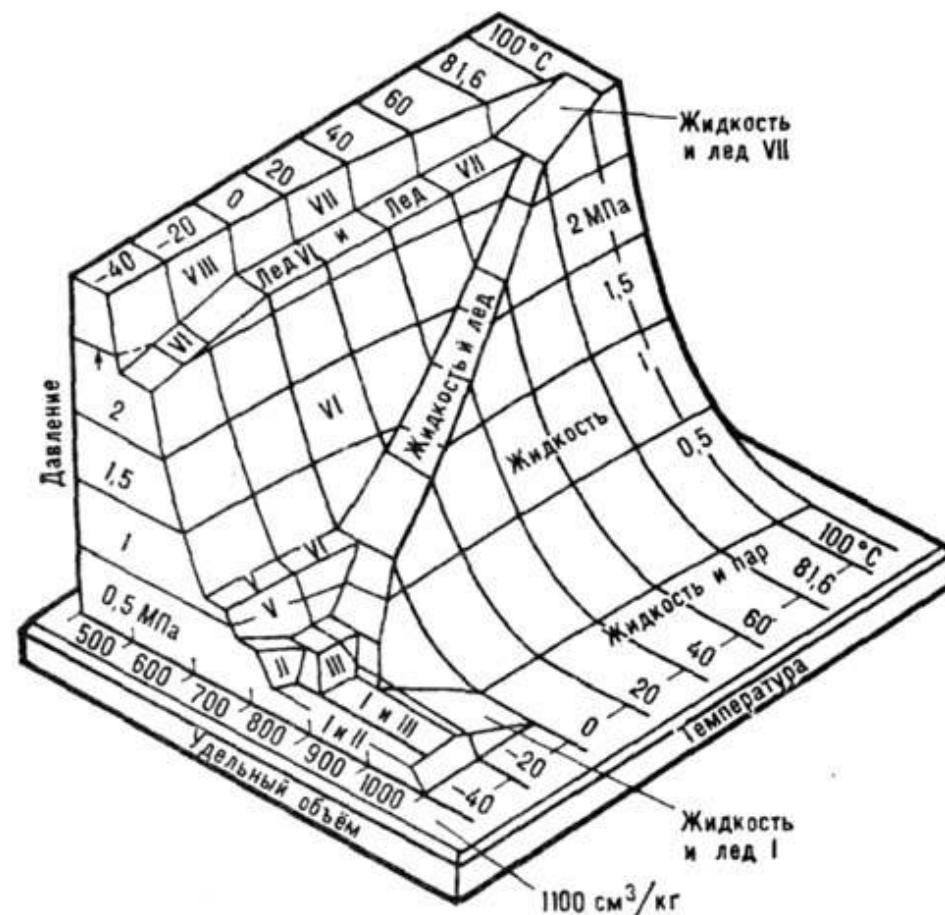
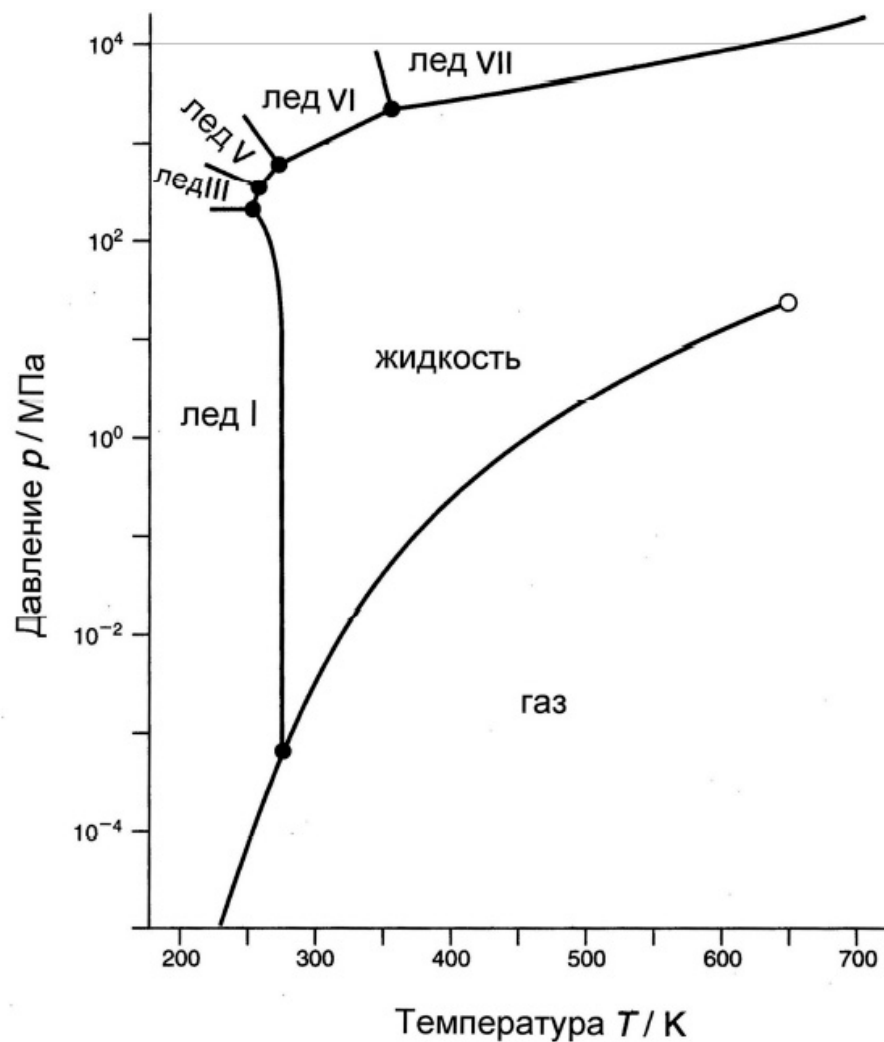
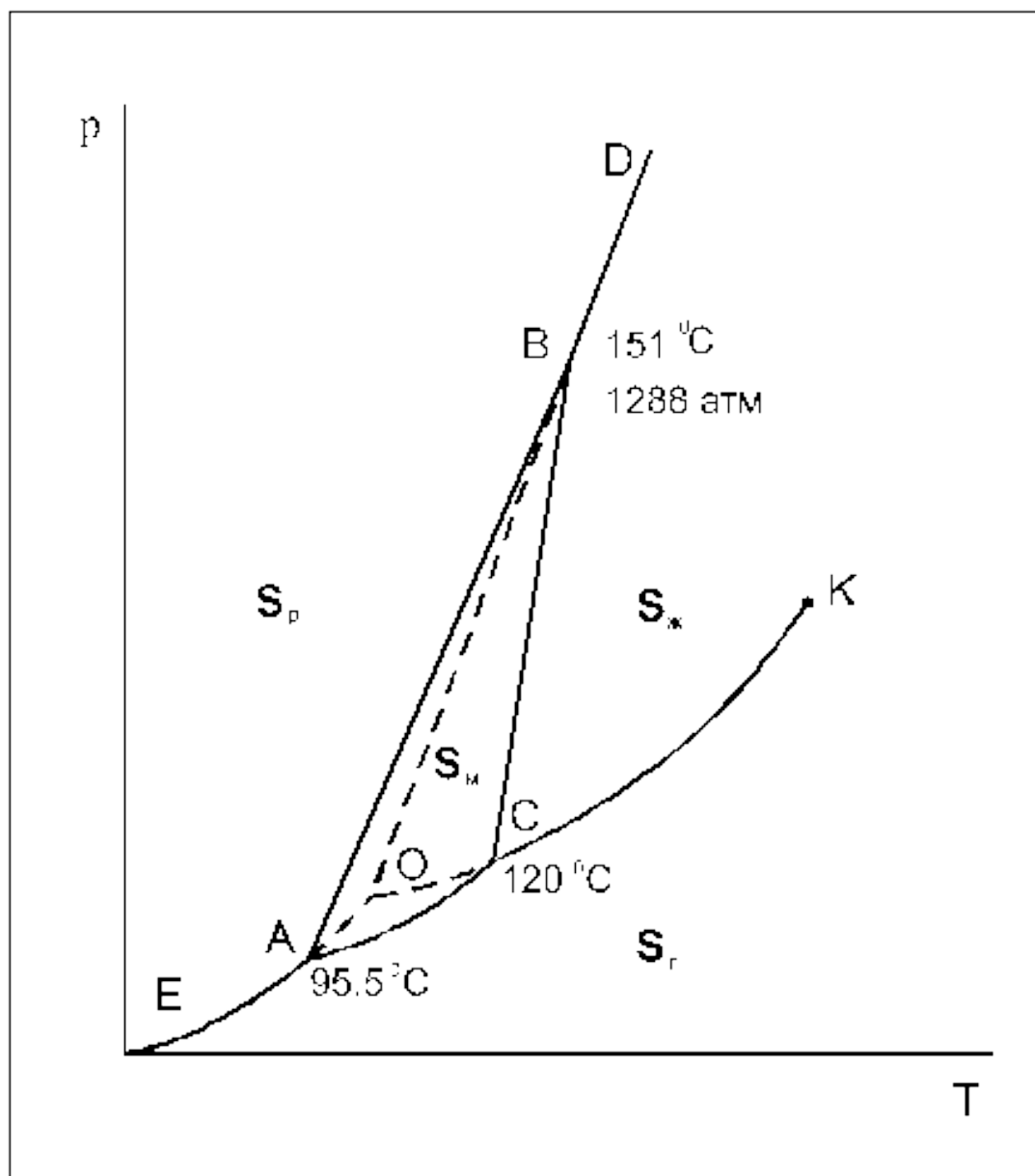


Диаграмма состояния серы





Пунктирными линиями показаны «метастабильные равновесия», описывающие сосуществование метастабильной моноклинной модификации серы с другими фазами. При резком охлаждении расплава серы можно получить еще одну нестабильную модификацию — пластическую серу («полимерную», «резиновую»), постепенно переходящую затем в стабильную ромбическую модификацию.

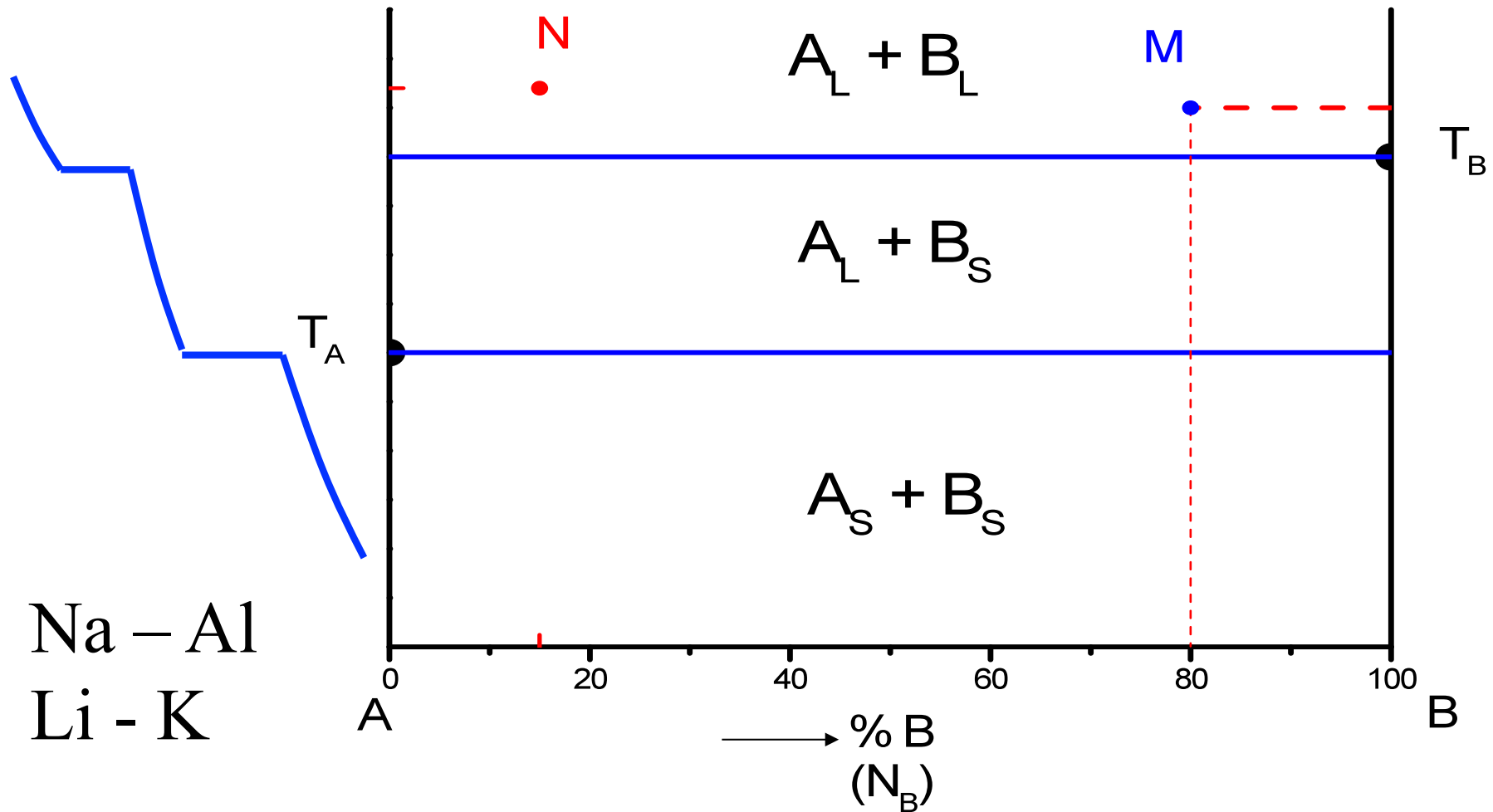
Двухкомпонентные системы



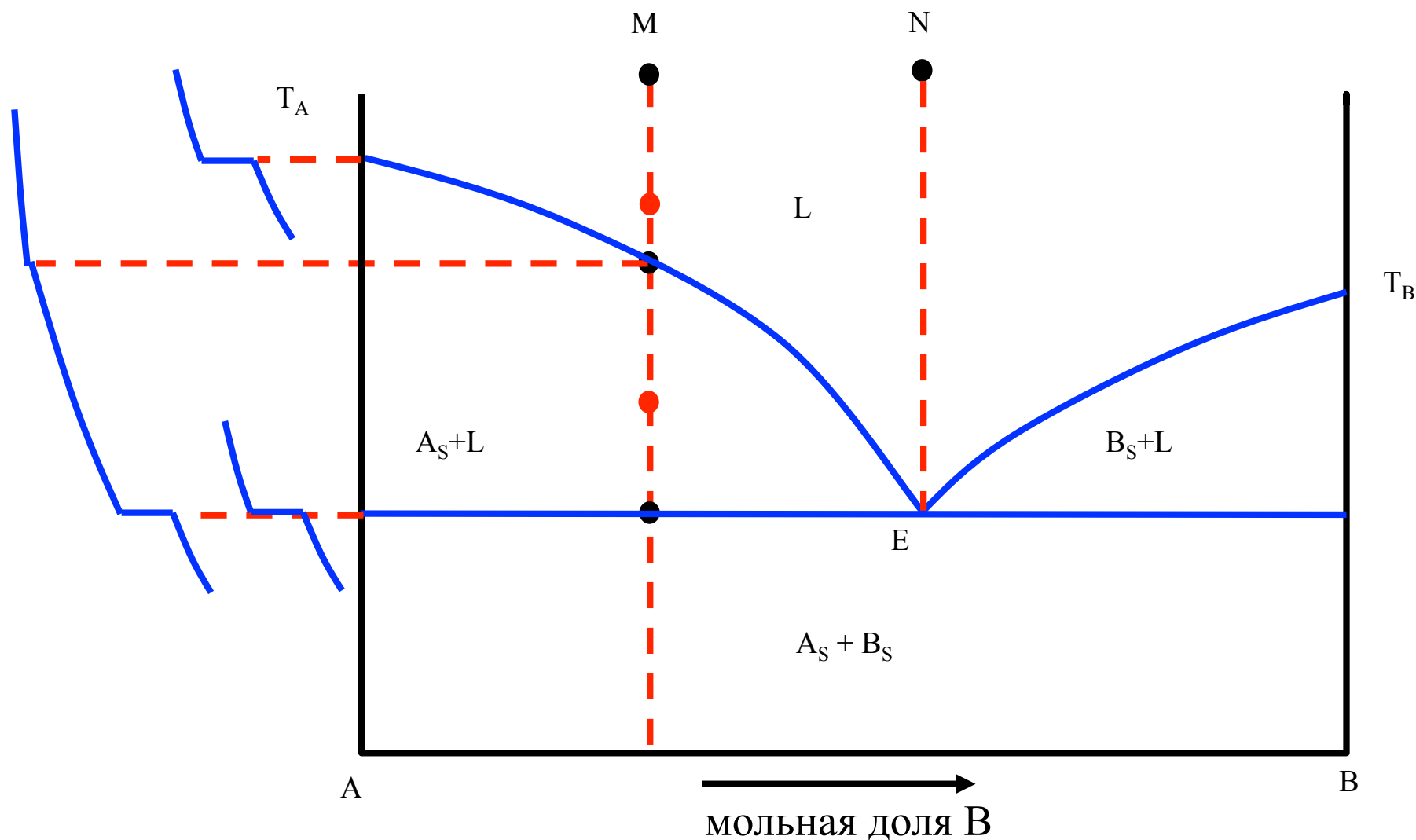
Число степеней свободы в двухкомпонентной системе при $P = \text{const}$

Число степеней свободы (С)	Область на диаграмме	Число фаз (Ф)	Состав равновесных фаз
2	а) при температуре выше линии ликвидуса (1)* б) в области составов от чистых компонентов до границ твердых растворов (5 и 6)*	1 1	Жидкость (расплав или, что то же, раствор) Твердый раствор (α или β)
1	а) на линии ликвидуса и в областях ниже ликвидуса до линии эвтектики (2 и 3)* б) ниже эвтектической линии (7)	2 2	Расплав и твердое вещество (твердые растворы α или β) Твердые фазы α и β
0	а) на линии эвтектики (4)* б) в точках плавления чистых веществ (T_1 и T_2)	3	Расплав (состава E) и две твердые фазы α и β Твердый и жидкий свинец (или олово), здесь $K = 1$

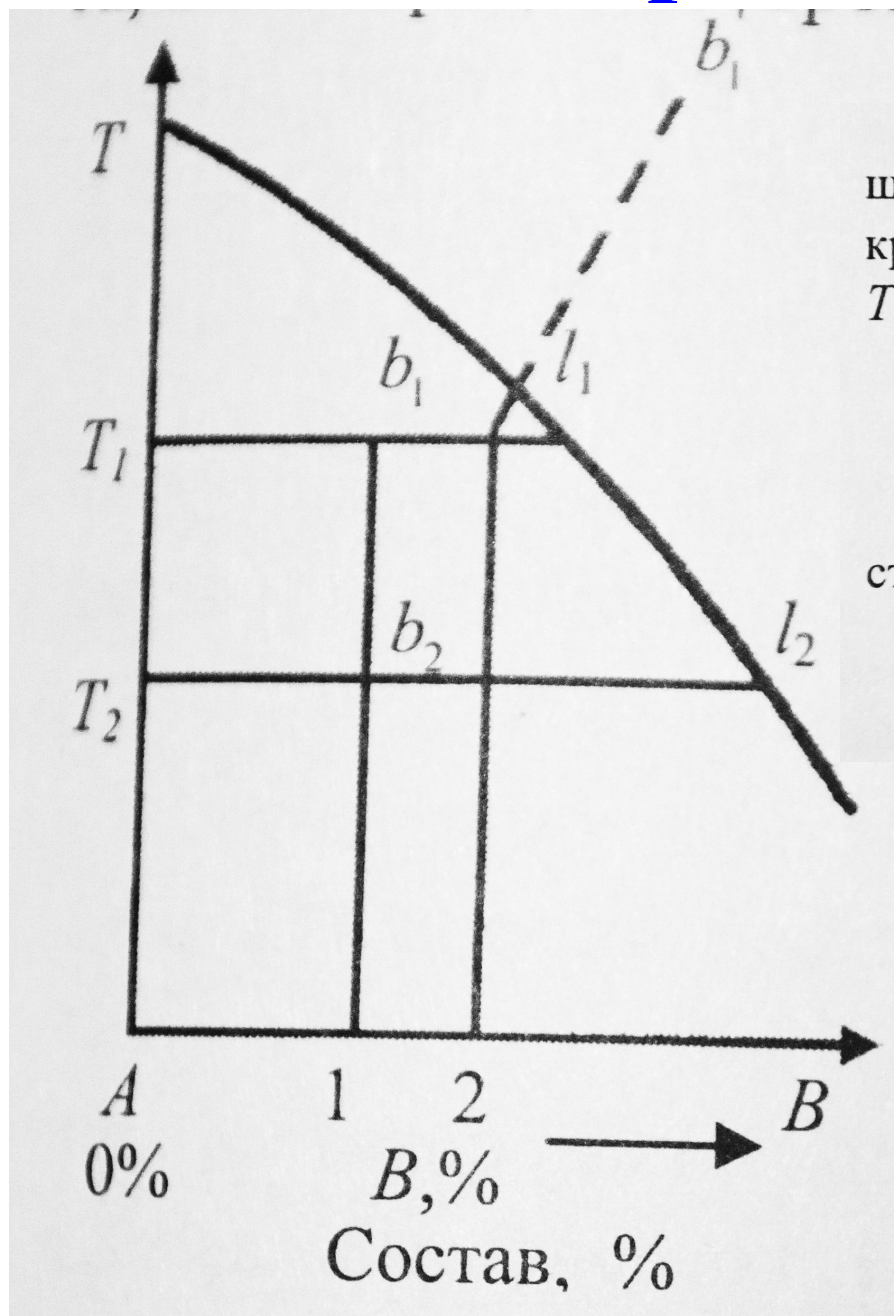
Бинарная конденсированная система (полная нерастворимость)



Бинарная система А - В с эвтектикой (полная растворимость в расплаве и нерастворимость в твердом состоянии)



Правило рычага



Для смеси состава 1 при температуре T_1 отношение массы расплава $m(\text{ж})$ к массе выделившихся кристаллов $A - m(\text{тв})$ равно отношению отрезков $T_1 b_1$ к $b_1 l_1$:

$$\frac{m(\text{ж})}{m(\text{тв})} = \frac{T_1 b_1}{b_1 l_1}.$$

При температуре T_2 для того же исходного состава

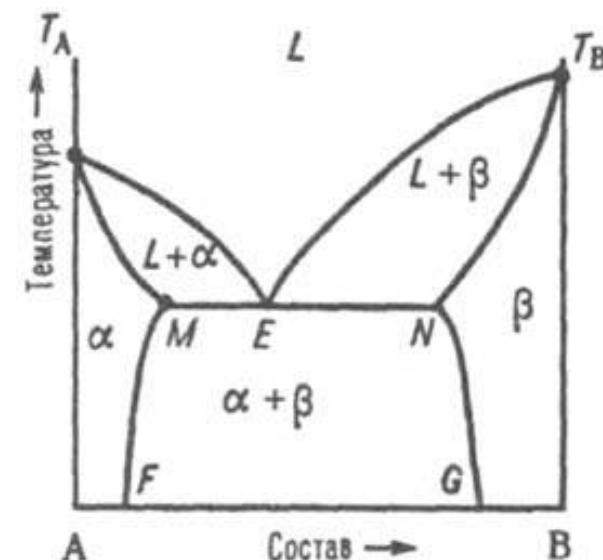
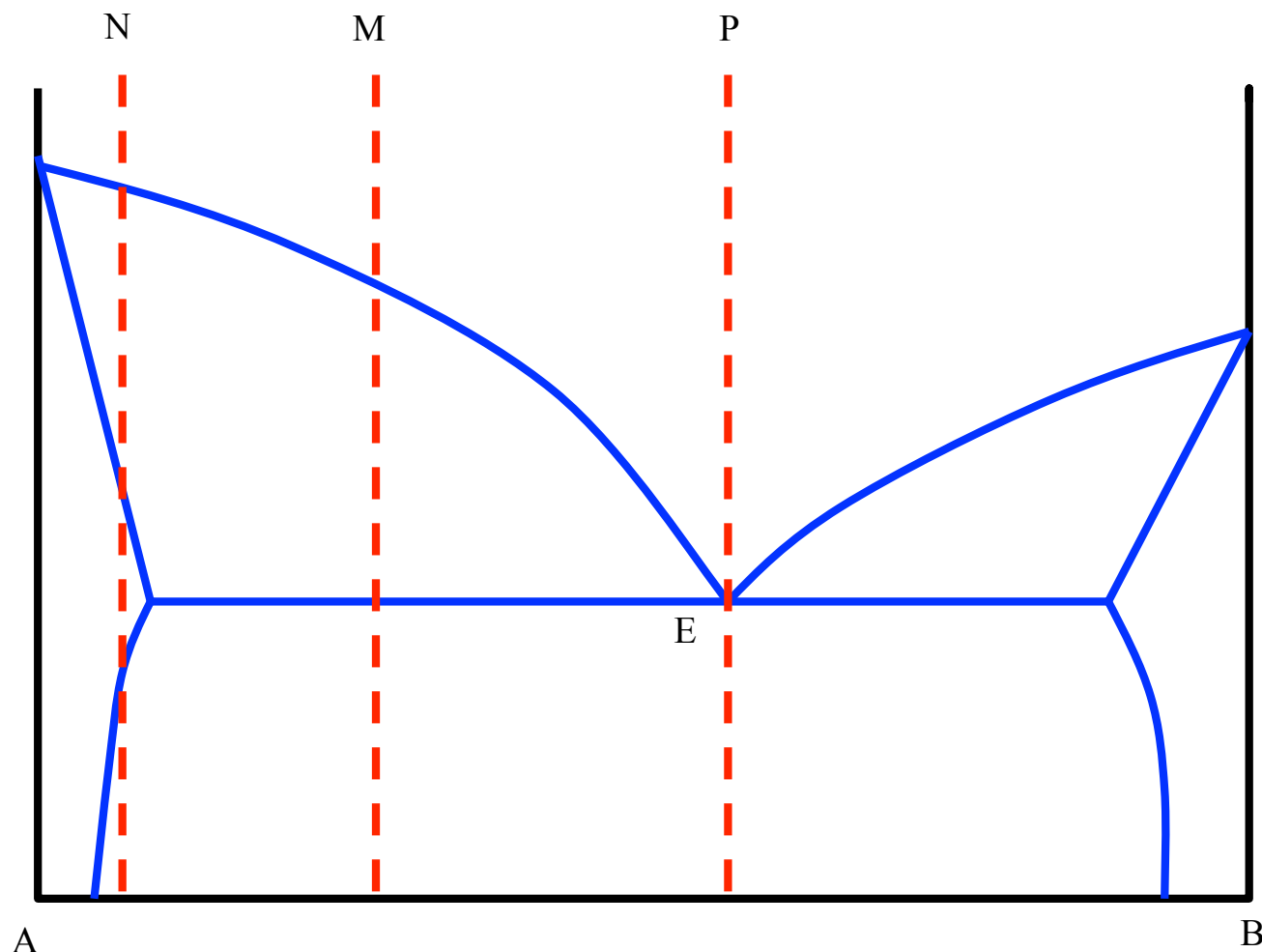
$$\frac{m(\text{ж})}{m(\text{тв})} = \frac{T_2 b_2}{b_2 l_2}$$



Доля – не степень свободы!
Активность компонентов
в фазах – степень свободы.

Соотношение фаз, массовое или мольное, означает, что фазы с определенным составом просто смешаны друг с другом, одной больше, другой меньше, но состав у них фиксирован. При этом «смесь» будет отображаться на фазовой диаграмме разными **фигуративными** точками состава, описывающими общий (по «атомам») состав всей системы, которую выбрали для рассмотрения. Поэтому такое соотношение **не является степенью свободы**, как иногда думают.

Степенью свободы является изменение **состава самих фаз**, находящихся в равновесии, не соотношения массового, а именно состава, потому что это означает, что между ними перераспределились химические компоненты (вспомните вывод правила фаз).



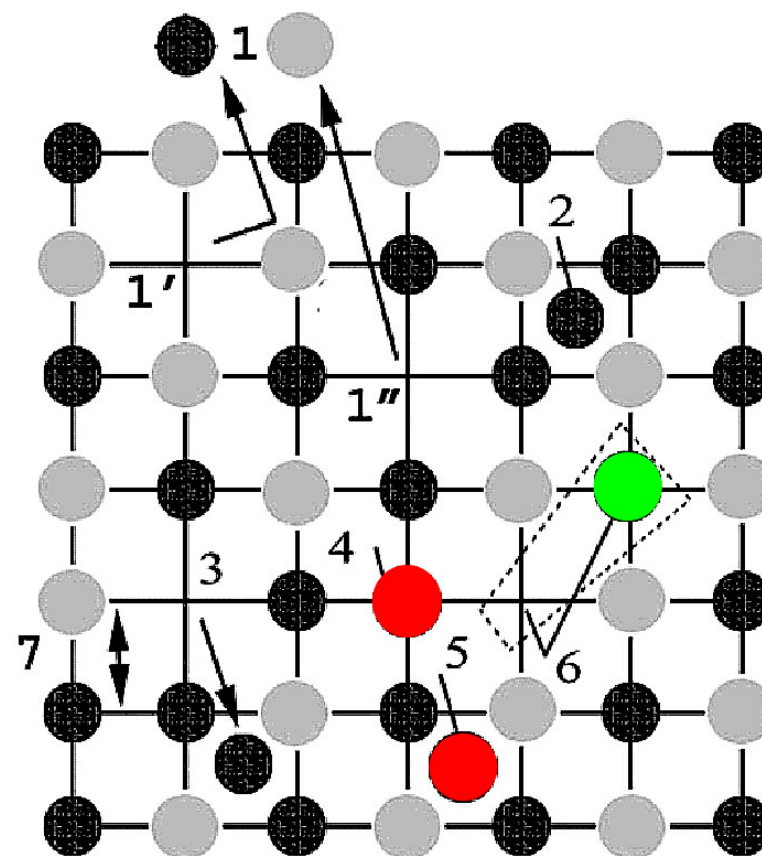
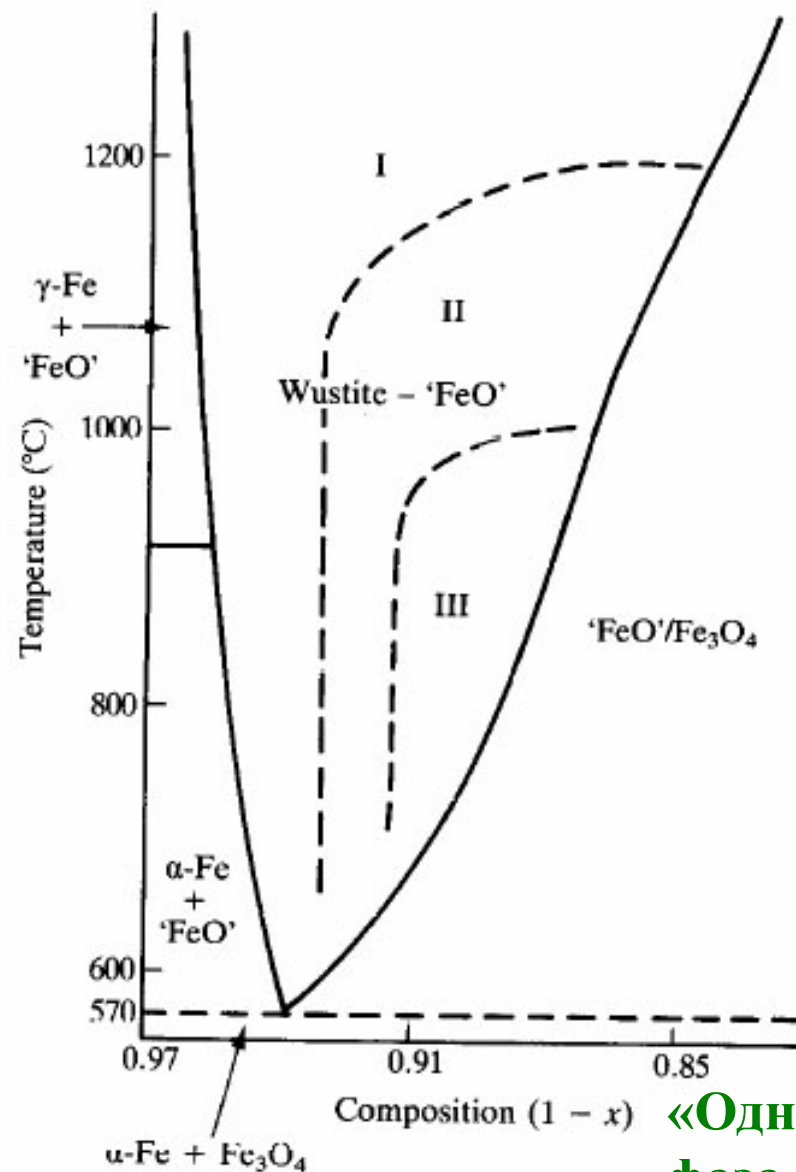
- полная растворимость в расплаве

- частичная растворимость в твердом состоянии



Для твердых фаз всегда существует определенная нестехиометрия, широкая или совсем узкая, но область гомогенности. С точки зрения фазовых диаграмм это означает, например, что при изменении температуры или давления состав фаз будет хотя бы незначительно, но изменяться (если он не фиксирован по правилу фаз намертво в инвариантных точках, в частности), чем выражается тот факт, что изменение состава фаз относится к «степеням свободы» системы.

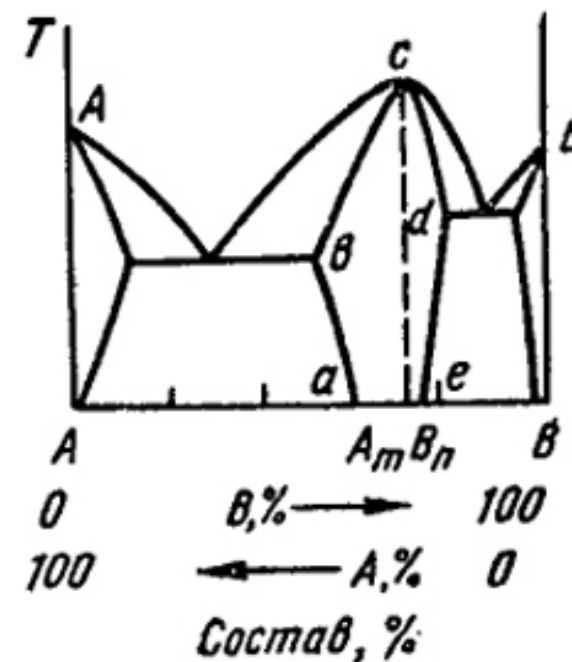
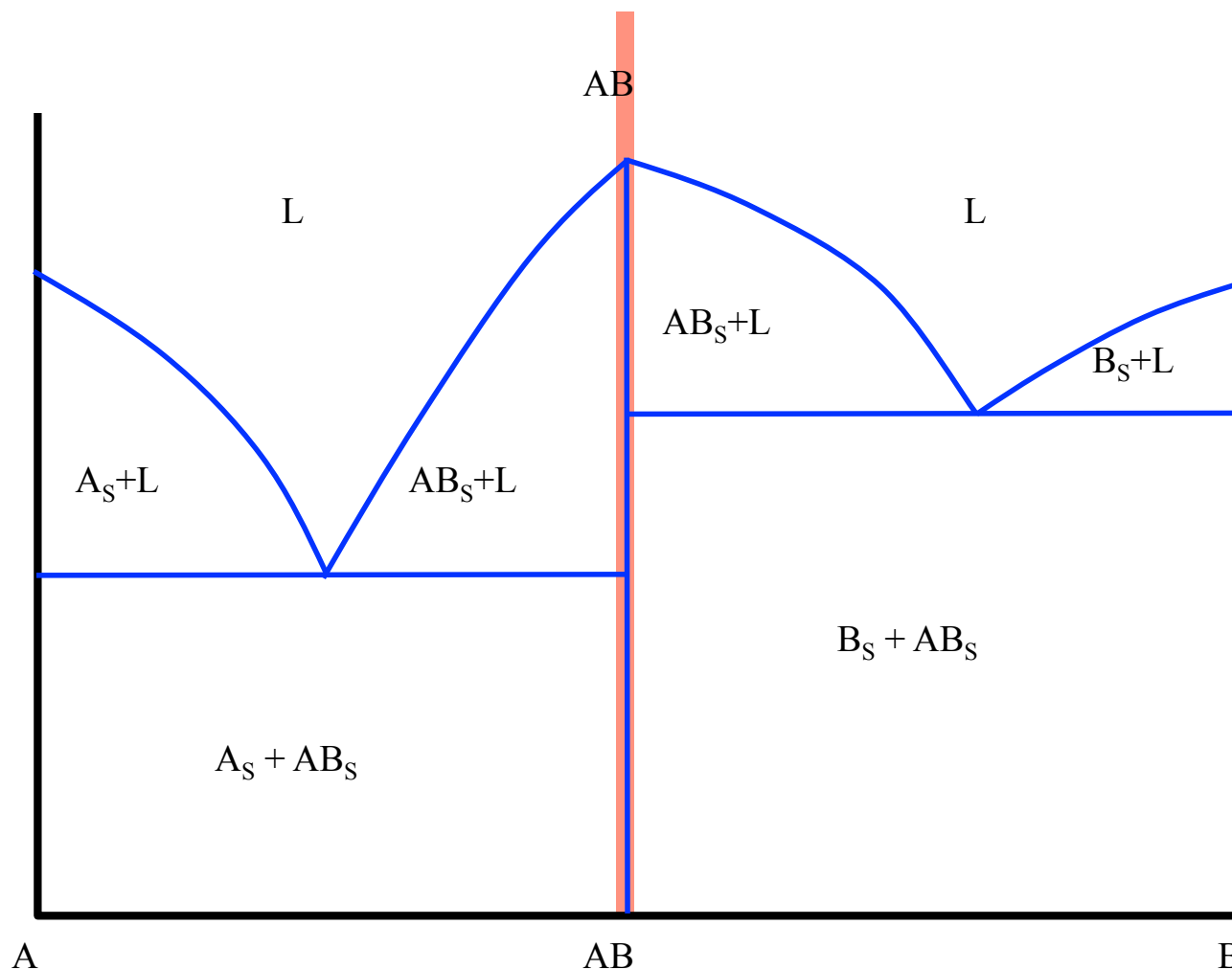
Вюстит



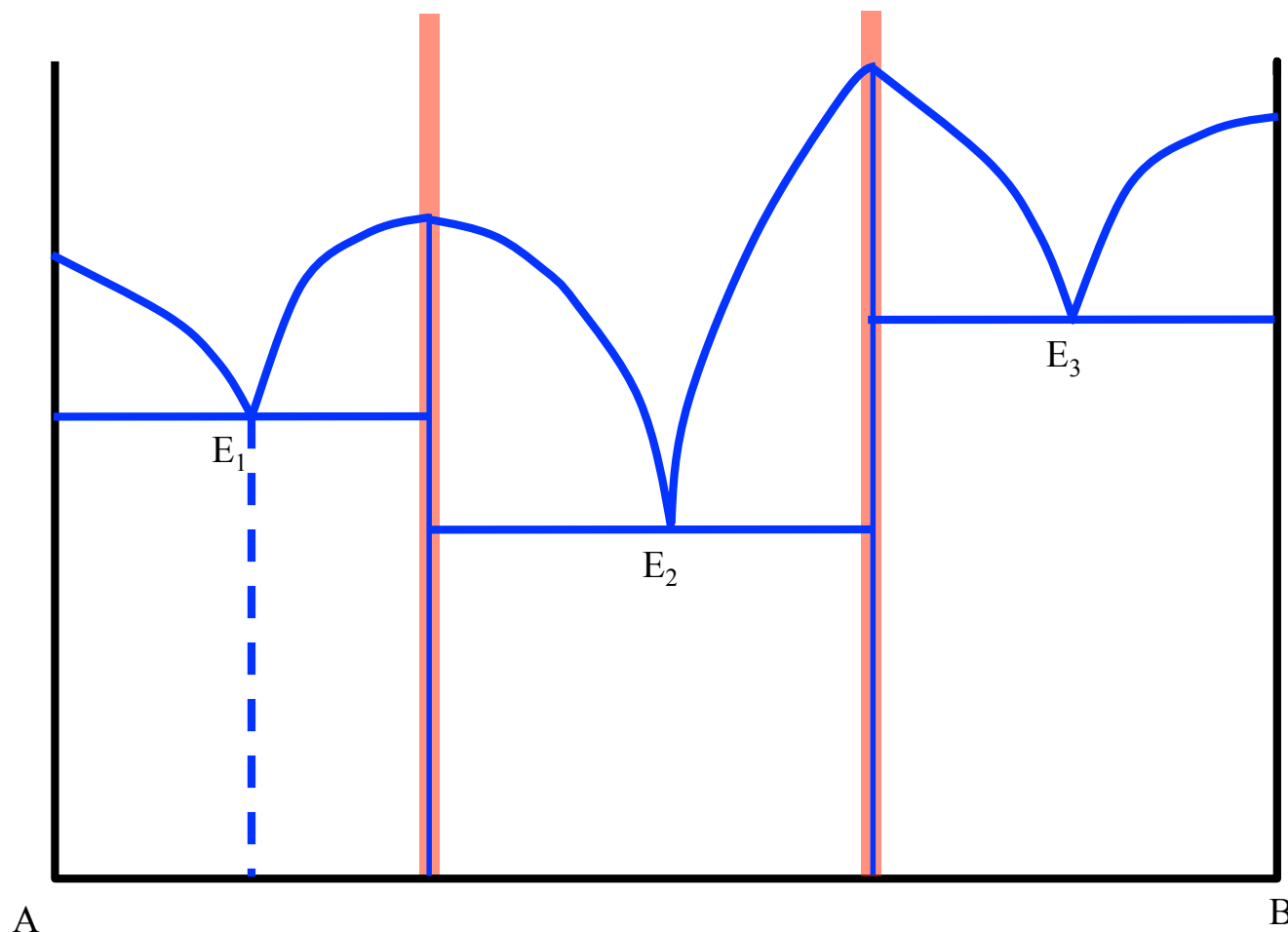
1', 1'' – вакансии, дефект по Шоттки,
2, 5 – междоузельный атом, 3 –
дефект по Френкелю, 4, 6 – дефект
замещения, 5 – дефект внедрения, 7 –
антиструктурные дефекты

«Односторонняя», «высокотемпературная»
фаза «FeO» (идеального состава не существует,
фаза неустойчива при комнатной температуре)

2^x компонентная конденсированная система с образованием химического соединения (полная растворимость в расплаве, полная нерастворимость в твердой фазе)

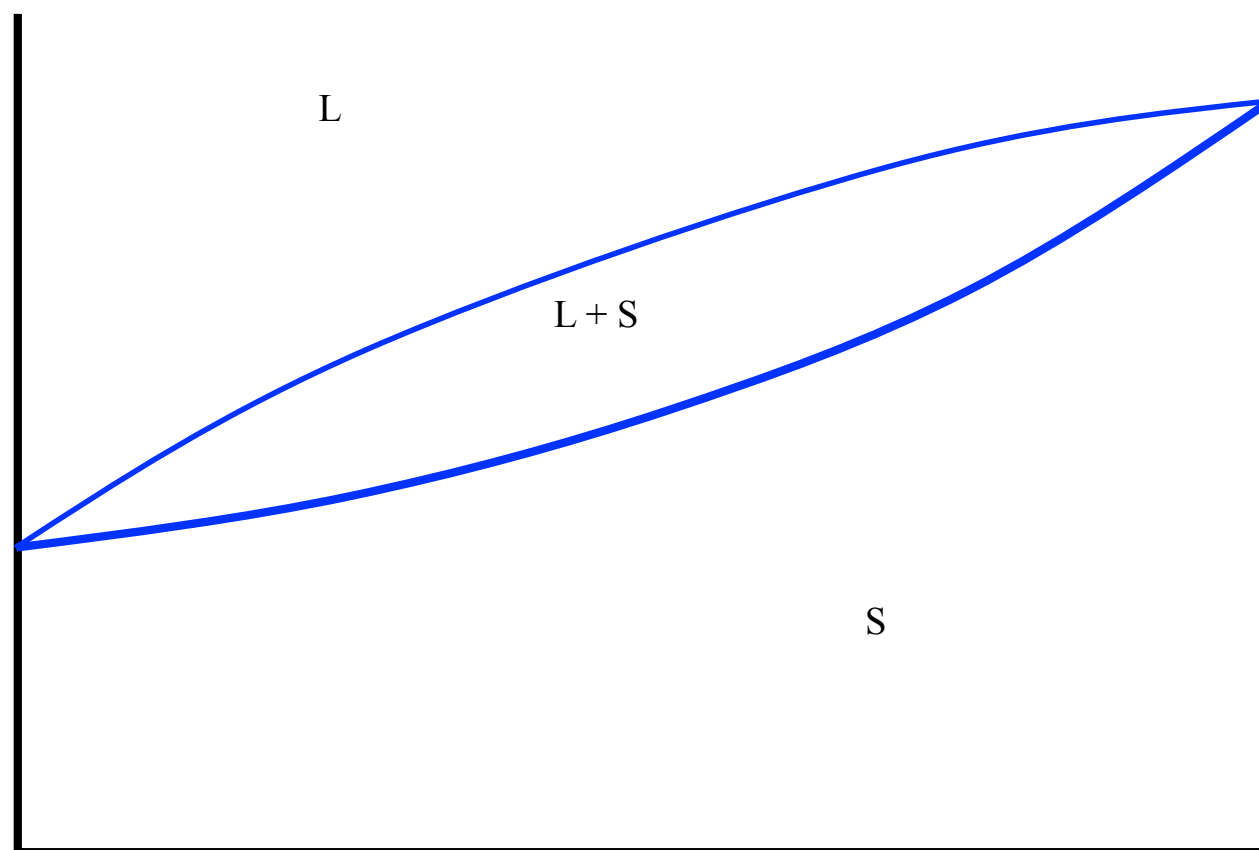


Фазовая диаграмма 2^x – компонентной конденсированной системы с несколькими химическими соединениями (полная растворимость в расплаве, полная нерастворимость в твердой фазе)

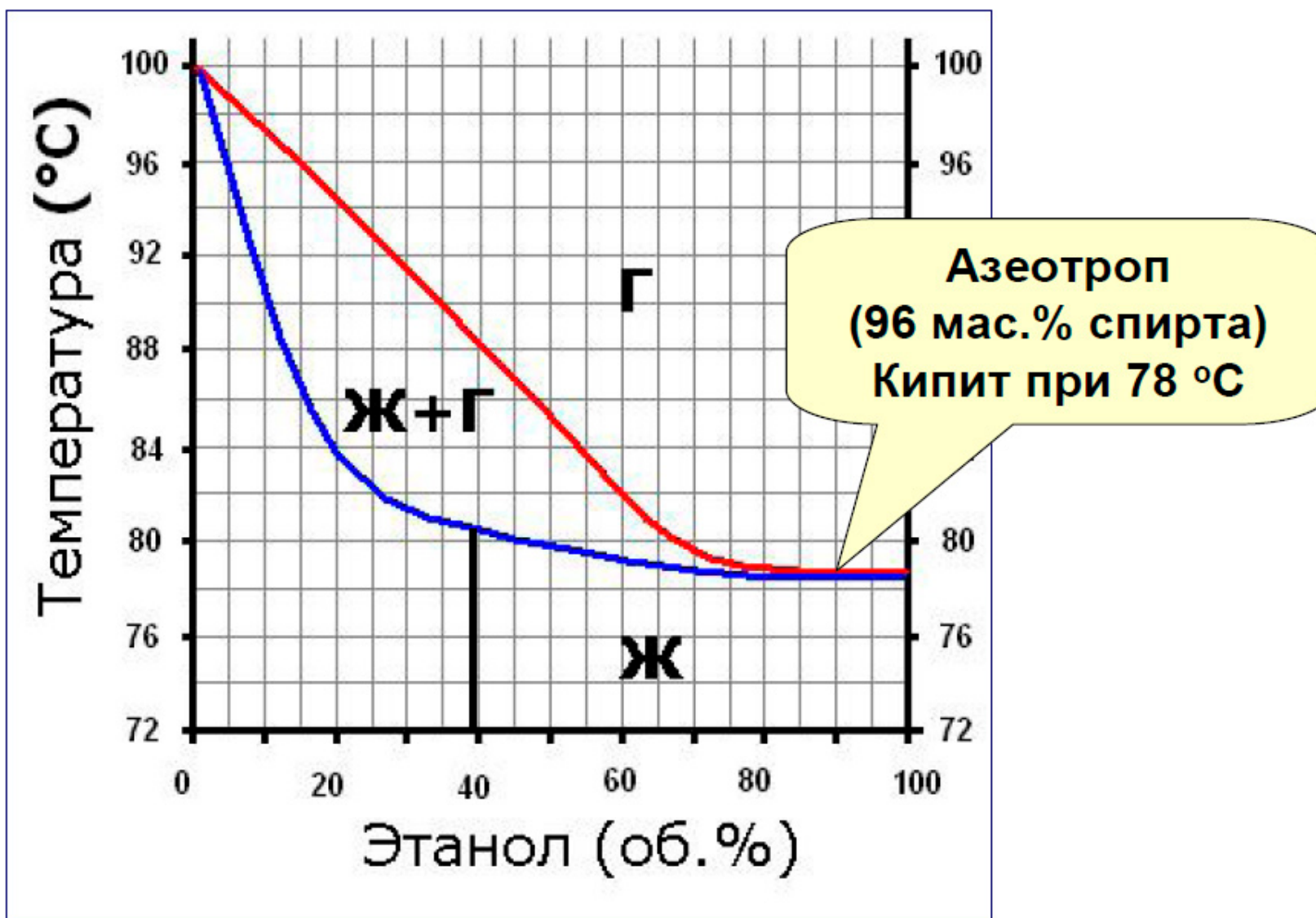




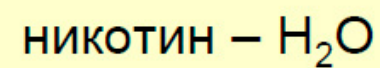
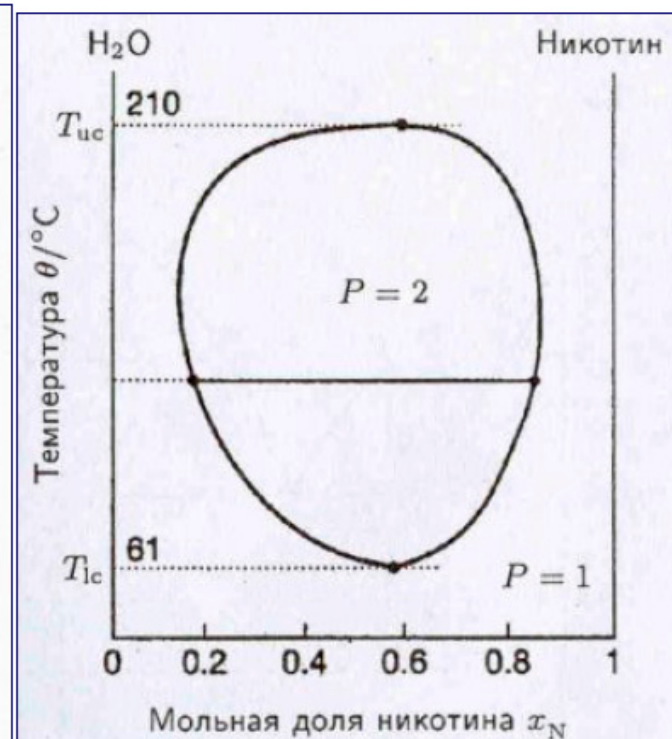
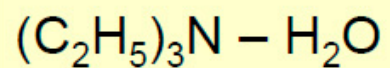
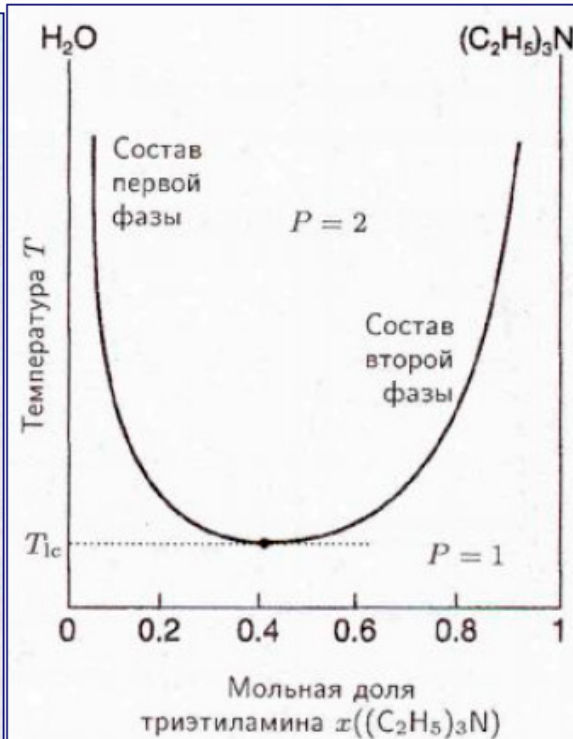
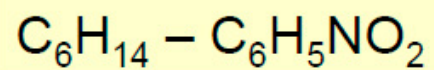
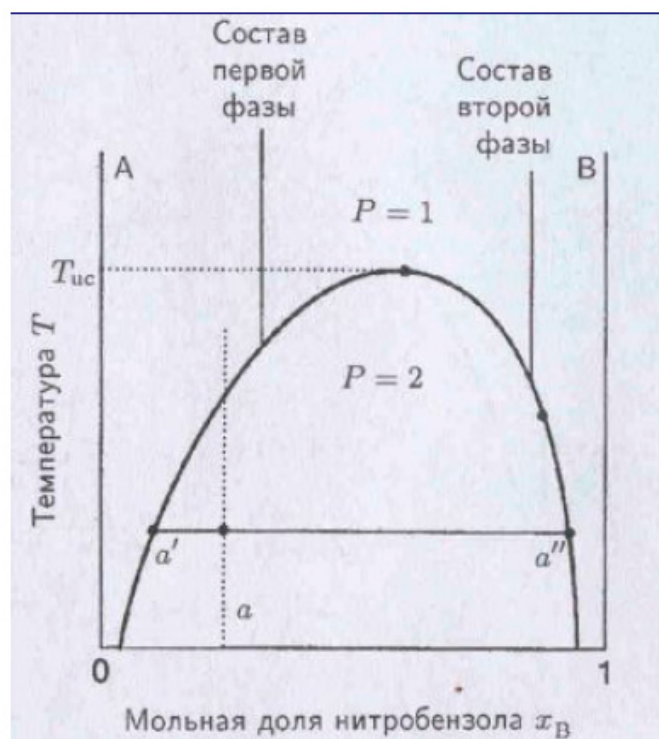
Показанные вертикальными линиями фазы – условность, это просто означает, что у них очень небольшая область гомогенности и состав таких фаз, находящихся в равновесии с другими фазами, слабо изменяется с температурой равновесия.



2-х компонентная конденсированная система -
компоненты неограниченно растворимы друг
в друге в твердом и жидком состоянии

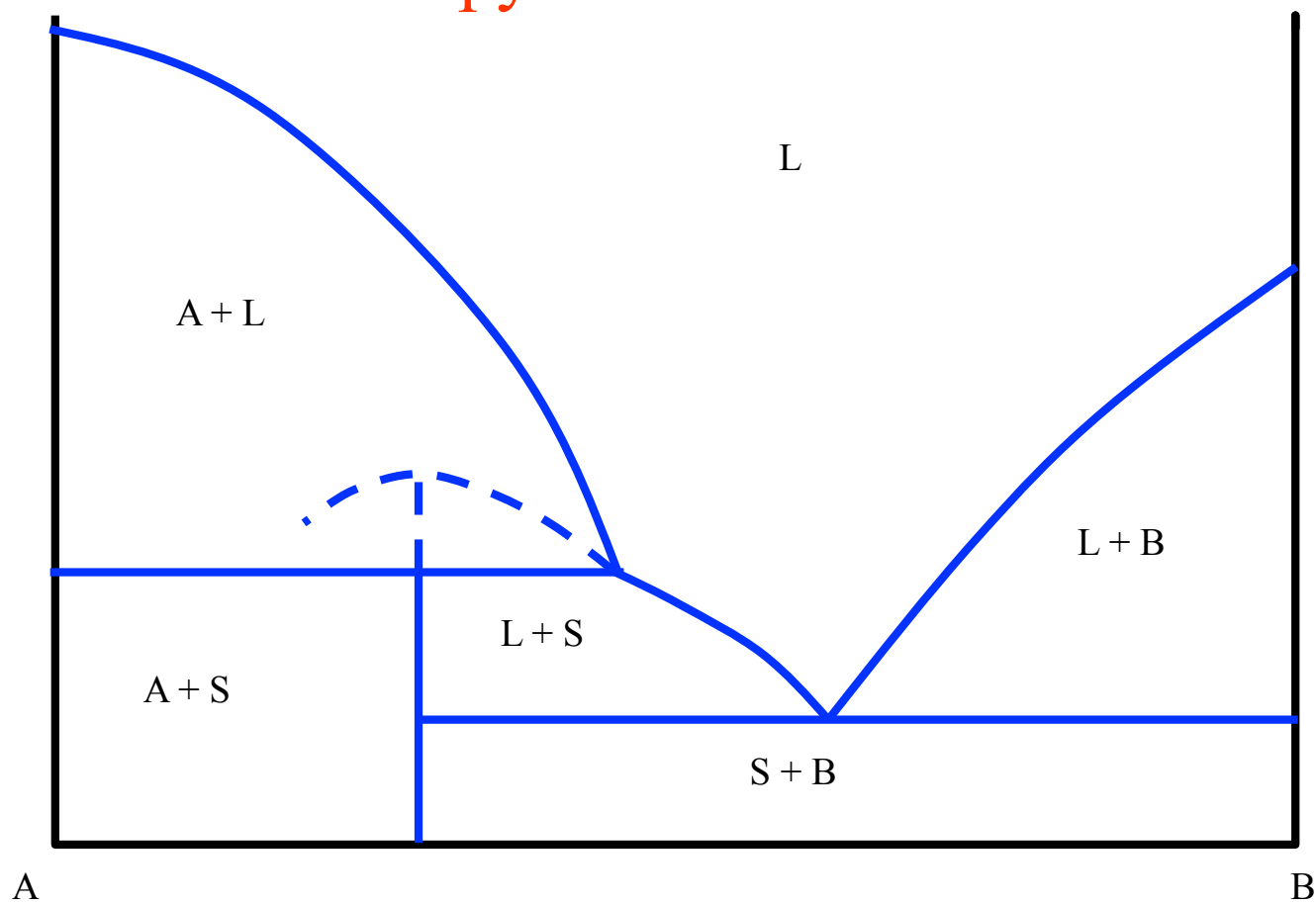


Медицинский спирт не является «сухим» или «абсолютным» из-за существования азеотропа при перегонке. Для осушения спирта и удаления из него воды используют «абсолютирование» - химические способы связывания или разрушения молекул воды.



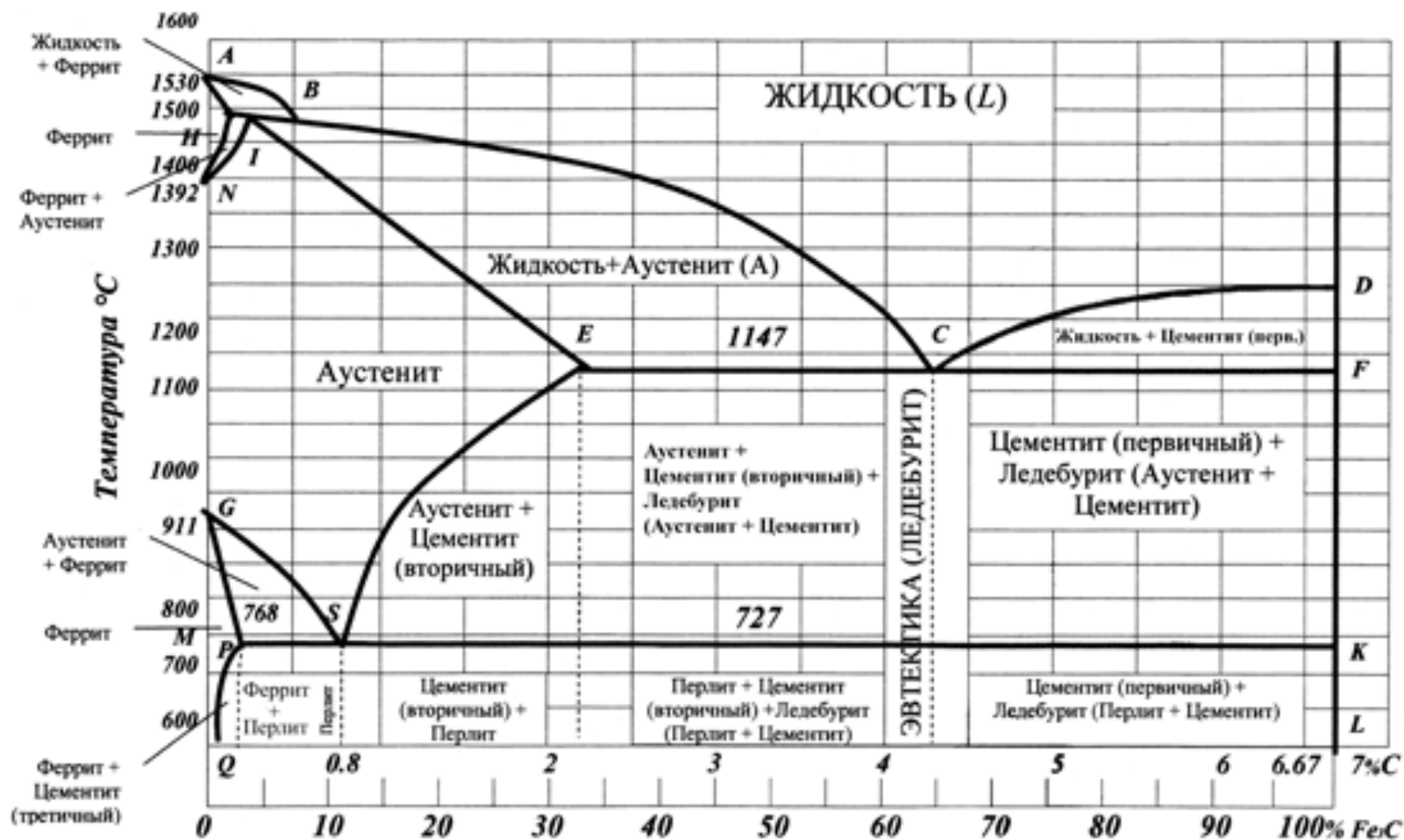


Инконгруэнтное плавление



При перитектическом распаде (плавлении) состав жидкой фазы не совпадает с тем, что плавится; чтобы выполнить закон сохранения вещества при этом может образоваться вторая («проперитектическая») твердая фаза с составом, тоже отличающимся от исходной инконгруентно плавящейся фазы. Исходная фаза слишком термически нестабильная, чтобы «дожить» до своего конгруэнтного плавления, поэтому разрушается с образованием разупорядоченной жидкой фазы и более термически стабильной твердой фазы.

Черная металлургия



Трехкомпонентные системы

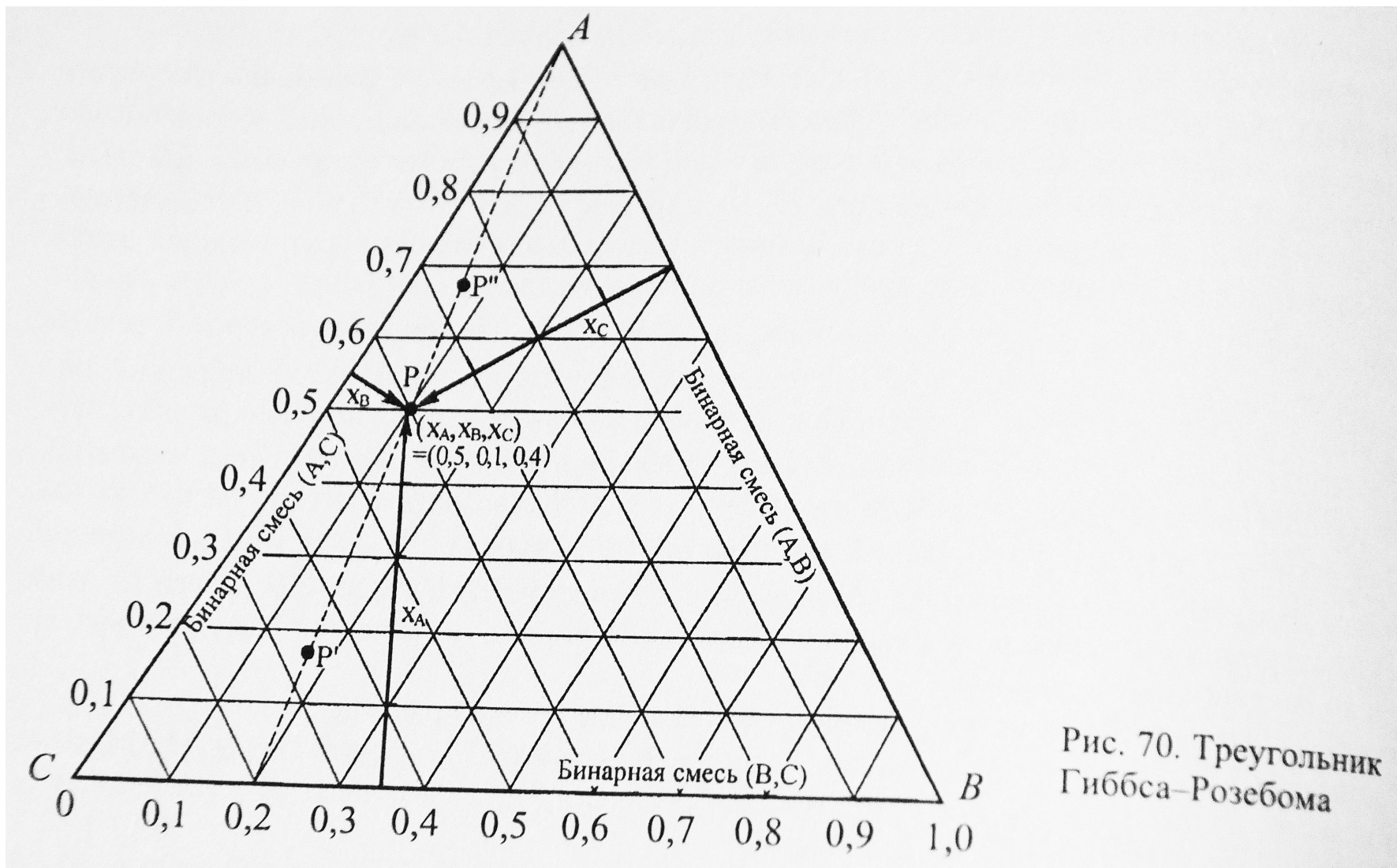
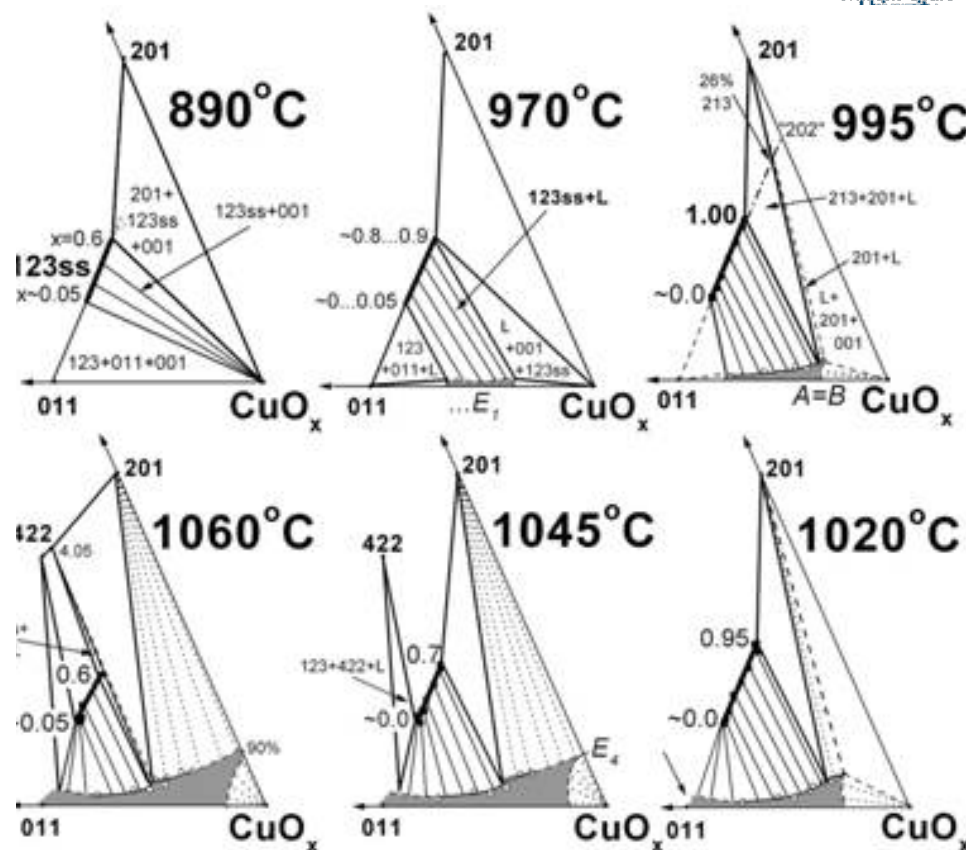
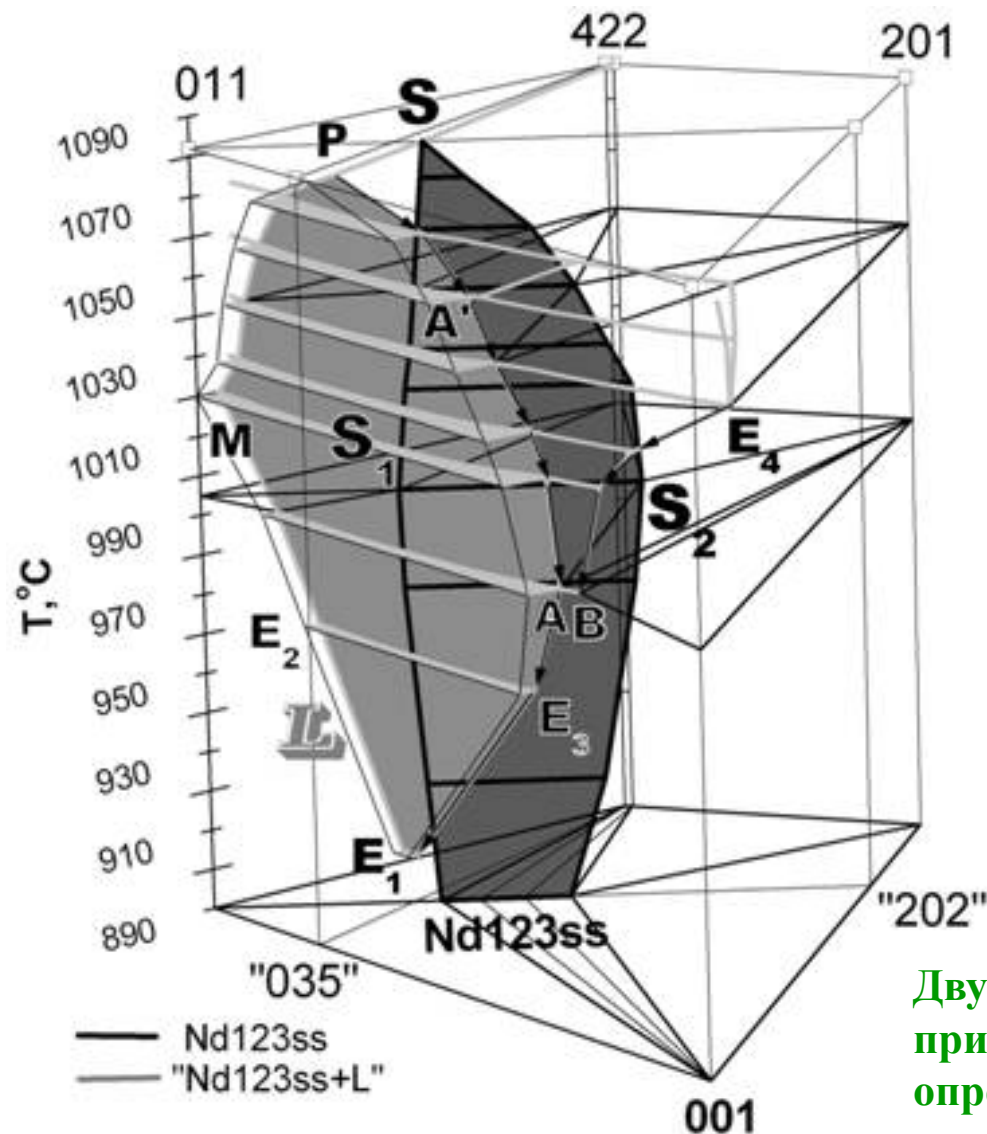


Рис. 70. Треугольник
Гиббса-Розебома

Образование твердого раствора



Двухфазная область Nd123ss+L:
при заданных $p\text{O}_2$ и температуре состав расплава
определяет состав (и, следовательно, свойства)
твёрдой фазы

Фазовые диаграммы — мощнейший инструмент для разработки новых и оптимизации существующих технологических процессов в науке, технике, химической промышленности, при получении современных многокомпонентных конструкционных и функциональных материалов.