

РОЗДІЛ 2. ОДНОКОМПОНЕНТНІ СИСТЕМИ

2.1. p – T проекція однокомпонентної системи

Рівноважний стан однокомпонентних систем визначається температурою (T), тиском (p) і об'ємом (V). Ці величини і будуть координатними осями для просторового зображення діаграми. Як правило, при дослідженні однокомпонентних систем вивчають відповідні проекції об'ємної діаграми (p – T , V – T , V – p).

Правило фаз Гіббса для однокомпонентних систем має вигляд: $C=3-\Phi$ (оскільки $K=1$). Тоді залежність варіантності системи від кількості фаз буде:

- $\Phi=1$, $C=2$ – диваріантна рівновага,
- $\Phi=2$, $C=1$ – моноваріантна рівновага,
- $\Phi=3$, $C=0$ – нонваріантна рівновага.

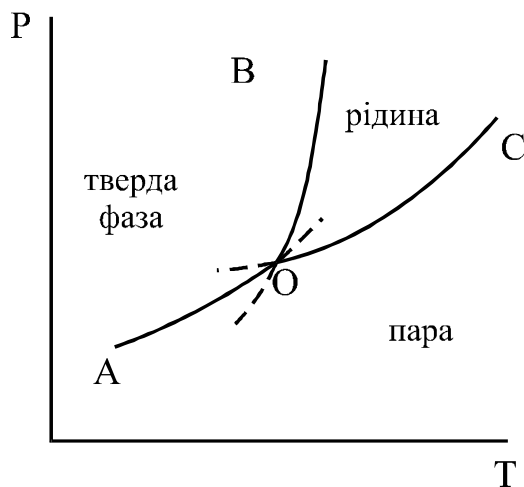


Рис.17. Діаграма стану однокомпонентної системи

Як видно, максимальна кількість фаз, які знаходяться в рівновазі для однокомпонентної системи рівна трьом. Стан системи визначається точкою, а положення її – абсцисою і ординатою (p і T , рис. 17). Така точка називається *фігуративною точкою* системи. Потрійна точка (O) разом з лініями моноваріантних рівноваг (OA , OB ,

OC) і відповідними полями утворює фігуру, що називається зіркою, для якої потрібна точка є вершиною. Площини, які лежать між лініями моноваріантних рівноваг, відповідають областям існування однієї із фаз (твердої, рідкої або газоподібної). На лініях моноваріантних рівноваг співіснують дві фази (лінія AO – тверда і пароподібна фази, BO – тверда і рідка фази, CO – пароподібна і рідка фази). Фігуративна точка O на p – T проекції відповідає нонваріантній рівновазі ($C=0$) і характерна тим, що при p і T , які відповідають даній точці, у рівновазі знаходяться всі три фази.

2.2. Лінії моноваріантних рівноваг

Розглянемо рівноважні процеси, які проходять на лініях моноваріантних рівноваг. Дані процеси описуються рівнянням Клаузіуса–Клапейрона, яке показує закономірності перетворення однієї фази в іншу. На основі рівняння (17) знаходимо, що для першої фази $dG_1 = V_1 dp - S_1 dT$, для другої – $dG_2 = V_2 dp - S_2 dT$. Оскільки дві фази знаходяться в рівновазі, то зміна ізобарно-ізотермічного потенціалу дорівнює нулю ($\Delta G = 0$):

$$V_1 dp - S_1 dT = V_2 dp - S_2 dT \quad \text{або} \quad (S_2 - S_1) dT = (V_2 - V_1) dp. \quad (35)$$

Оскільки $S_2 - S_1 = \Delta S$ (зміна ентропії при переході між фазами), $V_2 - V_1 = \Delta V$ (зміна об'єму при переході між фазами) одержуємо:

$$\Delta S / \Delta V = dp / dT. \quad (36)$$

Для зворотних ізотермічних процесів:

$$\Delta S = q / T. \quad (37)$$

де q – прихована теплота переходу однієї фази в іншу, T – температура фазового переходу.

Підставляючи вираз (37) у (36) одержуємо:

$$\frac{q}{T \Delta V} = \frac{dp}{dT}, \quad (38)$$

звідки

$$q = T \frac{dp}{dT} \Delta V \quad (\text{рівняння Клаузіуса–Клапейрона}), \quad (39)$$

де ΔV – зміна об'єму при переході від однієї фази в іншу.

Якщо q віднесене до 1 г речовини, то маємо питому приховану теплоту процесу, якщо ж до 1 моля речовини – мольну приховану теплоту.

Коли розглядати рівновагу двох фаз, одна з яких газоподібна (випаровування, сублімація), то об'ємом рідкої або твердої фаз можна знехтувати в порівнянні з об'ємом газоподібної фази, тоді $\Delta V = V_2$, де V_2 – об'єм одного моля газу.

Оскільки $pV_2 = RT$, тоді

$$V_2 = RT/p. \quad (40)$$

$$q = T \frac{dp}{dT} \frac{RT}{p} = RT^2 \frac{1}{p} \frac{dp}{dT}. \quad (41)$$

$$\text{Оскільки } \frac{1}{p} \frac{dp}{dT} = \frac{d \ln p}{dT}, \text{ то } \frac{d \ln p}{dT} = \frac{q}{RT^2}, \quad (42)$$

(другий вигляд рівняння Клаузіуса–Клапейрона).

Криві випаровування і сублімації. Вважаючи, що прихована мольна теплота процесу постійна у якомусь інтервалі температур, невизначений інтеграл виразу (42) дає:

$$\ln p = -\frac{q}{RT} + \text{const}. \quad (43)$$

Переходимо до десяткових логарифмів:

$$\lg p = -\frac{q}{2,303 * R * T} + A, \quad (44)$$

$$\text{де } A = \frac{\text{const}}{2,303}.$$

Вводимо позначення: $B = \frac{q}{2,303 * R}$ і одержуємо рівняння залежності тиску від температури:

$$\lg p = A - \left(\frac{B}{T}\right). \quad (45)$$

Якщо вираз (43) віднести спочатку до температури T_1 , а потім до T_2 , віднімаючи вираз один від одного і переходячи до десяткових логарифмів, одержуємо:

$$\lg(p_2 / p_1) = \frac{q}{2,303 * R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) = B \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right), \quad (46)$$

де p_1 і p_2 – тиск насиченої пари при температурах T_1 і T_2 .

Рівняння (46) дає можливість визначити тиск насичених парів при температурі T_2 , знаючи його значення при температурі T_1 (невеликий інтервал), і побудувати дану лінію моноваріантної рівноваги.

З підвищенням температури тиск насичених парів різко зростає. При переміщенні вздовж кривої випаровування OC (рис. 17) в область високих температур та тисків властивості газу та рідини все більше наближуються і настає критичний стан, при якому різниця між рідиною і газом зникає. Досягнення критичного стану відображається на кривій критичною точкою, якій відповідають строго визначені критична температура і критичний тиск. У критичній точці всі термодинамічні властивості існуючих фаз набувають однакових значень, тому система в критичній точці є нонваріантною. Вище за критичну точку при будь-яких значеннях тиску і температури розподілу речовин на дві фази – рідину і газ – не відбувається.

Крива сублімації (OA , рис. 17) знизу обмежена (теоретично) абсолютним нулем. Зверху крива сублімації обмежена точкою плавлення, оскільки тверду речовину не можна перегріти вище точки її плавлення. Якщо тиск пари твердого тіла перевищує тиск зовнішнього середовища, то речовина сублімує, минаючи розплавлений стан. При одній і тій же температурі крива сублімації повинна мати більший кутовий коефіцієнт (проходити більш круто), ніж крива випаровування. Із рівняння Клаузіуса–Клапейрона (39) визначаємо dp/dT для процесів сублімації і випаровування:

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{вип}} = \frac{q_{\text{вип}}}{T(\Delta V)_{\text{вип}}}, \quad (47)$$

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{субл}} = \frac{q_{\text{субл}}}{T(\Delta V)_{\text{субл}}}, \quad (48)$$

де $q_{\text{вип}}$, $q_{\text{субл}}$ – прихована теплота випаровування і сублімації відповідно.

Значення dp/dT буде більшим там, де більший чисельник, оскільки зміна об'єму однакова при одній і тій же температурі. Але із закону Гесса відомо, що прихована теплота сублімації ($q_{\text{субл}}$) рівна сумі прихованих теплот плавлення ($q_{\text{пл}}$) і випаровування ($q_{\text{вип}}$): $q_{\text{субл}} = q_{\text{пл}} + q_{\text{вип}}$, відповідно $q_{\text{субл}} > q_{\text{вип}}$. При одній і тій же температурі

крива сублімації іде більш круто, ніж крива випаровування. Криві сублімації і випаровування перетинаються в точці плавлення, оскільки і в цій точці тиск пари рідини повинен дорівнювати тиску пари твердої речовини. При цій температурі рідка і тверда фази знаходяться в рівновазі. Якщо дві фази однієї речовини знаходяться в стані рівноваги, вони обов'язково повинні мати однаковий тиск парів. Штрих-пунктирна лінія (продовження лінії CO) – крива випаровування переохолодженої рідини.

Крива плавлення (OB , рис. 17). Вплив тиску на температуру плавлення незначний, але в одних випадках при підвищенні тиску температура плавлення понижується (H_2O , Bi), а в інших – підвищується (сірка).

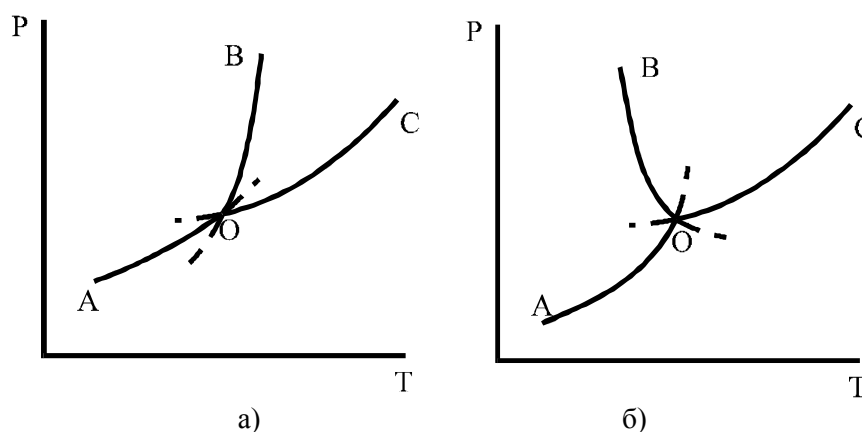


Рис.18. p – T проекції діаграми стану однокомпонентної системи:
а) тип сірки, б) тип води

Із виразу

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T\Delta V}{q_{пл}}, \quad (49)$$

де $q_{пл}$ – прихована теплота плавлення, видно, що пониження або підвищення температури плавлення при зміні тиску, залежить від знаку $\Delta V = V_{рід} - V_{тв}$. Якщо при плавленні об'єм зменшується (вода), то значення dT/dP буде від'ємне і при підвищенні тиску температура

плавлення понижується. Якщо ж при плавленні об'єм збільшується (сірка), то dT/dP буде додатнім і при підвищенні тиску температура плавлення підвищується. Виходячи із вищесказаного, p - T діаграми однокомпонентних систем ділять на *тип сірки* (рис. 18 а) і *тип води* (рис. 18 б).

2.3. p - T проекція діаграми стану води

Діаграма стану води в області невисоких тисків наведена на рис. 19. Тільки при одному співвідношенні значень температури та тиску, а саме 273,0076 К та 610,381 Па – потрійна точка (точка O на діаграмі), одночасно у рівновазі знаходяться три фази. Необхідно відмітити, що температура 273 К, яку відносять до температури плавлення льоду, відповідає рівновазі між льодом і водою, насиченим повітрям при тиску $1,013 \times 10^5$ Па.

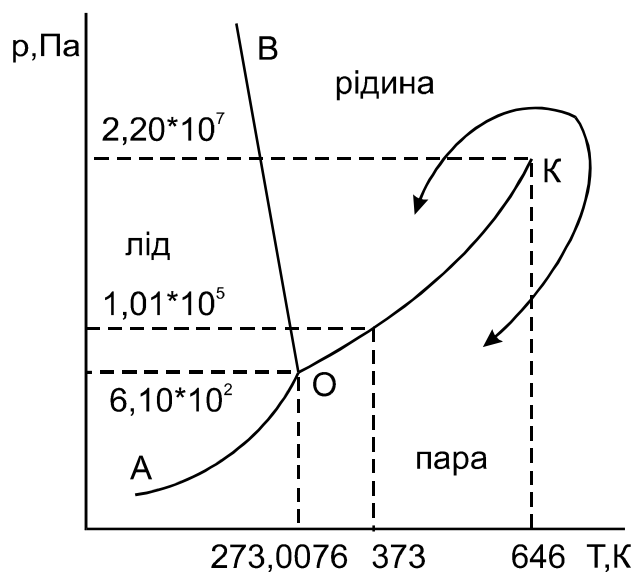


Рис.19. p - T проекція діаграми стану води

Крива OA вказує на рівноважні умови між льодом та парою і характеризує залежність тиску насиченої пари льоду від температури.

Крива *ОВ* відповідає рівноважним умовам між льодом та рідиною і являє собою залежність температури кристалізації води від тиску. Крива *ОК* відповідає рівноважним умовам між рідиною і парою та характеризує залежність тиску насиченої пари рідини від температури (залежність температури кипіння води від зовнішнього тиску).

Точка *К* – критична точка води. Вище температури 646 К вода не може знаходитися у рідкому стані при тиску, більшому за $2,20 \times 10^7$ Па. Вище критичної температури при будь-яких значеннях тиску не відбувається поділу на рідку та газоподібну фази. В областях, що знаходяться за межами кривої тиску насиченої пари і критичної температури, можливий неперервний перехід рідини у пару і пари у рідину (даний перехід на рисунку показано стрілками).

Щодо діаграм стану інших речовин діаграма стану води має ряд особливостей. У рідкому стані завдяки сильній взаємодії, яка зумовлена утворенням водневих зв'язків, молекули води розташовані впорядковано, що підтверджується відповідним нахилом кривих плавлення та випаровування. Плавлення льоду супроводжується зменшенням об'єму ($\approx 10\%$) і у відповідності до принципу Ле Шательє з підвищенням тиску температура плавлення льоду зменшується. Це знаходить своє відображення у нахилі кривої плавлення щодо осі тиску. Підвищення тиску на $1,3 \times 10^7$ Па призводить до того, що температура плавлення льоду стає рівною 272 К.

2.4. Діаграми стану однокомпонентних систем з поліморфними перетвореннями

Наявність поліморфізму у речовин ускладнює діаграму стану, оскільки кожній модифікації на діаграмі будуть відповідати свої лінії моноваріантної рівноваги і поля існування фаз.

Розглянемо *p–T* проекцію діаграми стану сірки (рис. 20), яка має у твердому стані дві найбільш вивчені поліморфні модифікації – ромбічну і моноклінну. Області існування твердої ромбічної сірки відповідає площа, яка прилягає до ліній двофазних рівноваг *AE*, *AB* і *BF*.

Моноваріантній лінії *AE* відповідає рівновага між ромбічною сіркою і її парою, *AB* – рівновага між ромбічною і моноклінною модифікаціями сірки. Область існування моноклінної сірки обмежена трьома лініями двофазних рівноваг: *AB*, *AC* і *CB*. По лінії *AC* у

рівновазі знаходиться моноклінна сірка з її парою, по лінії CB в рівновазі – моноклінна сірка і розплав. При температурі 392 К моноклінна сірка плавиться і крива KC відповідає рівновазі рідкої сірки з її парою.

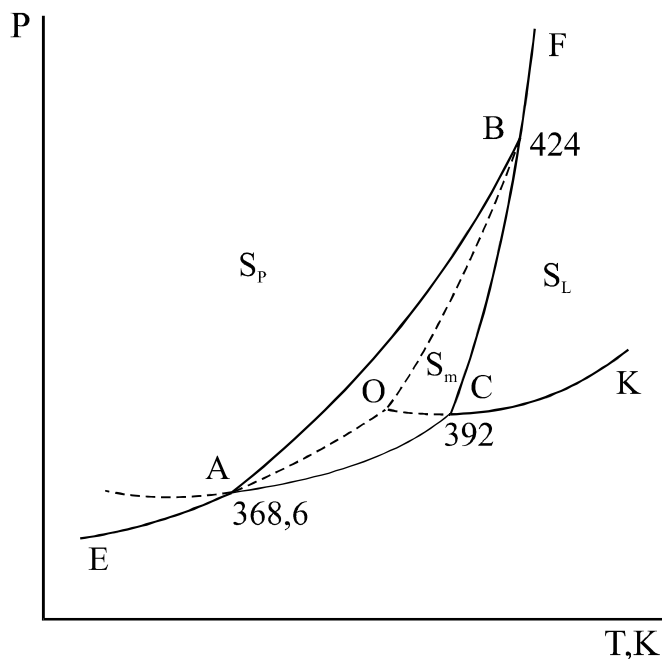


Рис.20. p - T проекція діаграми стану сірки

Ромбічну сірку можна перегріти, і тоді вона, не переходячи в моноклінну модифікацію, плавиться при температурі 385 К. Якщо розплав перегрітої моноклінної сірки швидко охолодити, то при температурі 392 К затвердіння сірки може не пройти, і переохолоджений розплав твердне при 385 К у вигляді ромбічної сірки (точка O). Лінія OB – крива плавлення перегрітої ромбічної сірки. Це метастабільний стан сірки, і лінії, які йому відповідають, є лініями метастабільних моноваріантних рівноваг. На рис. 20 вони позначені штрих-пунктиром, на відміну від суцільних ліній стабільних рівноваг. Слід відмітити, що лінії, які відповідають

двофазним метастабільним рівновагам, знаходяться в полях стабільних фаз (наприклад, лінія OA). При будь-якій температурі на лінії OA тиск пари ромбічної сірки вищий, ніж при тій же температурі над моноклінною сіркою (на лінії AC). Як бачимо, тиск пари над метастабільною фазою вищий, ніж над стабільною при тій же температурі.

На p – T проекції діаграми сірки є три точки неваріантних рівноваг для стабільних фаз (A , C , B) і одна – для метастабільних фаз (точка O). Точка A характеризує рівновагу ромбічної, моноклінної сірки і її пари. У точці C – рівновага моноклінної сірки, розплаву і парів, у точці B – рівновага ромбічної, моноклінної сірки і розплаву при температурі 424 К. Метастабільній неваріантній точці відповідає рівновага ромбічної сірки з її розплавом і парою. Таким чином, сірка має дві енантіотропні модифікації (ромбічну і моноклінну). В енантіотропних перетвореннях потрібна точка переходу модифікацій знаходиться нижче кривої плавлення, на відміну від монотропних перетворень. При монотропії потрібна точка перетворень лежить вище точок плавлення першої і другої модифікацій.