



Лекция №26

Фазовые превращения в чистых веществах

- Фазовые превращения первого рода
- Тройная точка
- Фазовая Тр-диаграмма состояний
- Уравнение Клапейрона—Клаузиуса
- Зависимость давления парообразования от температуры
- Фазовые превращения второго рода. Уравнения Эренфеста

1. Фазовые превращения первого рода.

При нарушении условия фазового равновесия имеет место переход вещества из одной фазы в другую, называемый **фазовым превращением**, или **фазовым переходом**.

Фазовые переходы первого рода сопровождаются выделением (или поглощением) теплоты, которая называется **скрытой теплотой фазового превращения** (температура остается неизменной, несмотря на подвод или отвод теплоты).

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T; \quad S = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p$$

Уравнение кривой равновесия фаз определяют из условия равенства химических потенциалов фаз:

$$\mu'(p, T) = \mu''(p, T).$$

Равновесие трех фаз на диаграмме представлено **тройной точкой** ($N = 0$), в которой встречаются кривые равновесия фаз. Положение тройной точки находят на основе решения системы двух уравнений с двумя переменными:

$$\mu'(p, T) = \mu''(p, T); \quad \mu''(p, T) = \mu'''(p, T).$$



Рис. 1. Фазовая Tp -диаграмма состояний.

Таблица 1. Параметры тройных точек воды.

Сосуществующие фазы	$T, \text{ К}$	$p, \text{ МПа}$
Лед , жидкость, пар	273,16	$623 \cdot 10^{-4}$
Лед , жидкость, лед	251,15	207,5
Лед , жидкость, лед V	256,15	246
Лед V, жидкость, лед V	273,31	626
Лед , лед , лед	235,45	213
Лед , лед , лед V	248,85	344,5

При определенной температуре и соответственно давлении разница в свойствах жидкости и пара, находящихся в равновесии, исчезает. Это состояние с температурой T_K , давлением p_K и удельным объемом V_K названо *критическим состоянием*.

Чистые вещества - это однородные системы неизменного состава.

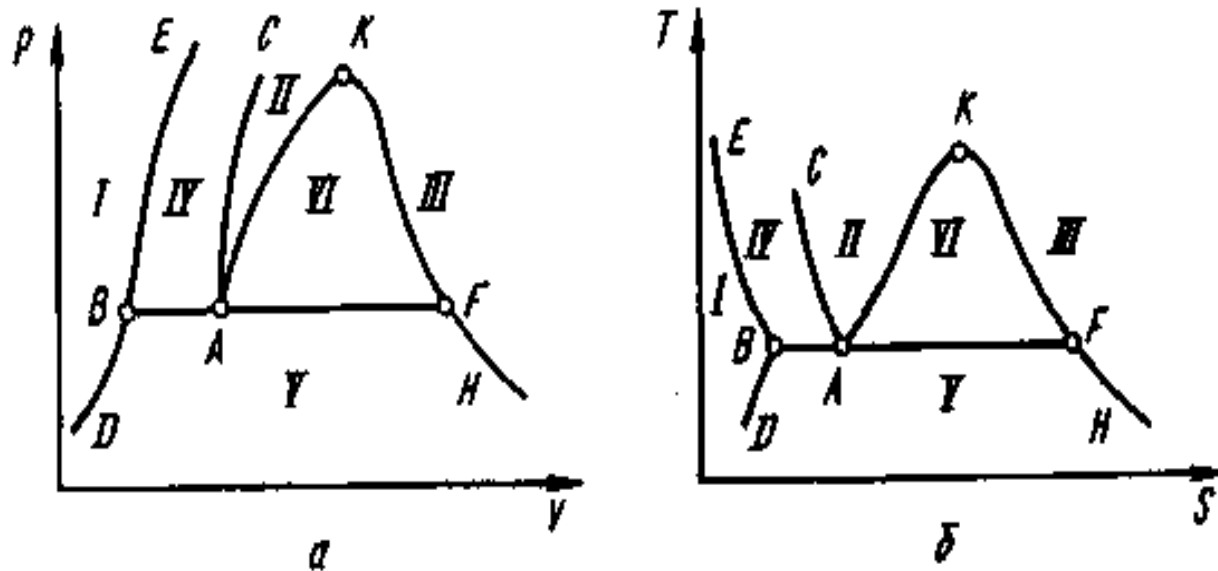


Рис. 2. Фазовая Vp - (а) и ST –диаграмма состояний(б).

Относительное массовое содержание сухого насыщенного пара в этой смеси

$$x = m'' / (m' + m'')$$

где m' и m'' — массы жидкости и пара соответственно.

Удельный объем всей смеси вследствие аддитивности объема и в соответствии с уравнением (2)

$$V = xV'' + (1 - x) V'$$

где V' и V'' — удельные объемы кипящей жидкости и сухого пара при данной температуре или давлении.

2. Уравнение Клапейрона—Клаузиуса.

Дифференциал энергии Гиббса для каждой из фаз, согласно основному уравнению термодинамики, может быть представлен в виде

$$dG' = -S'd T + V' dp; \quad dG'' = -S''d T + V'' dp.$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S'' - S'}{V'' - V'} = \frac{\Delta S}{\Delta V}$$

Умножая и деля на T и учитывая, что в процессе $p = \text{const}$ количество теплоты равно изменению энтальпии, можно записать уравнение Клапейрона—Клаузиуса в виде

$$\frac{dp}{dT} = \frac{r}{T\Delta V}, \quad \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} \tag{1}$$

где $r = H'' - H'$ — скрытая теплота фазового превращения.

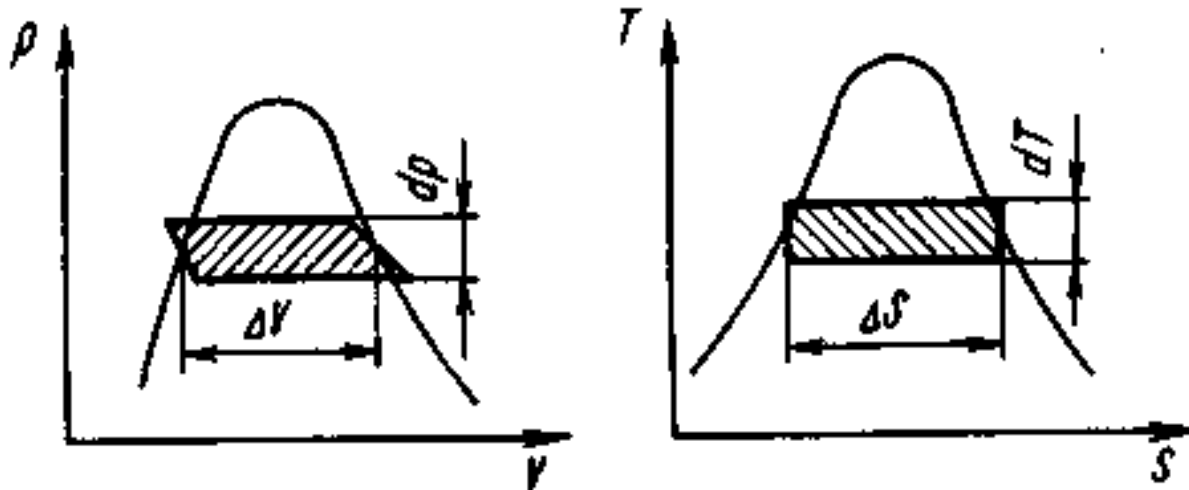


Рис. 3. К выводу уравнения Клапейрона—Клаузиуса методом циклов.

На основе первого закона термодинамики для цикла справедливо равенство

$$\oint \delta Q = \oint \delta L$$

Это значит, что площади цикла на Vp - и ST -диаграммах равны:

$$\Delta V dp = \Delta S dT,$$

отсюда

$$dp/dT = \Delta S/\Delta V$$

$$\Delta H_{\text{суб}} = \Delta H_{\text{ПЛ}} + \Delta H_{\text{П}},$$

где $\Delta H_{\text{ПЛ}}$ — скрытая теплота плавления.

3. Зависимость давления парообразования от температуры.

Уравнение Клапейрона—Клаузиуса

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\Pi}}{TV''}$$

Полагая, что при умеренных давлениях к сухому насыщенному пару применимо уравнение состояния идеального газа $pV = RT$, можно уравнение Клапейрона—Клаузиуса записать так:

$$\frac{1}{p} \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad \text{или} \quad \frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H_{\Pi}}{RT^2}$$

Умножая уравнение на dT и интегрируя, получаем

$$\ln p = \int \frac{\Delta H_{\Pi}}{RT^2} dT + i'' \quad (2)$$

где i'' - постоянная интегрирования.

$$\ln p = -\frac{\Delta H_{\Pi}}{RT} + i''$$

7 (3)

$$\lg p = -\frac{\Delta H_{\Pi}}{19,157} + i$$

где $i = i''/2,3$

Интегрирование приближенного уравнения Клапейрона—Клаузиуса в предположении

$$\Delta H = \text{const} \text{ дает } \ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta H_{\Pi}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \frac{\Delta H_{\Pi}}{R} \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \quad (4)$$

или можно записать

$$\lg \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H}{19,15} \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}$$

Имея в виду, что $\Delta H_{\Pi} = H'' - H'$, эту зависимость можно записать так:

$$\left(\frac{\partial \Delta H_{\Pi}}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial H''}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial H'}{\partial T} \right)_p = C_p'' - C_p' = \Delta C_p \quad (5)$$

Приняв зависимость теплоемкости от температуры

$$C_p = \alpha + \beta T + \gamma T^2,$$

можно записать

$$\Delta C_p = \Delta \alpha_n + \Delta \beta_n T + \Delta \gamma_n T^2,$$

где $\Delta \alpha_n = \alpha'' - \alpha'$; $\Delta \beta_n = \beta'' - \beta'$; $\Delta \gamma_n = \gamma'' - \gamma'$

$$\Delta H_{II} = \Delta H_H + \Delta\alpha_{II}(T - T_H) + \frac{\Delta\beta_{II}}{2}(T^2 - T_H^2) + \frac{\Delta\gamma_{II}}{2}(T^3 - T_H^3) \quad (6)$$

Подставляя уравнение (6) в (2) и интегрируя в пределах $T_H — T$, полагая при этом $\ln p_H = \ln l = 0$, получаем зависимость давления парообразования от температуры:

$$\ln p = \frac{A}{T} + B \ln T + CT + DT^2 + E \quad (7)$$

Здесь

$$A = -\frac{\Delta H_H}{R} + \frac{\Delta\alpha_{II}T_H}{R} + \frac{\Delta\beta_{II}T_H^2}{2R} + \frac{\Delta\gamma_{II}^3T_H^3}{3R};$$

$$B = \frac{\Delta\alpha_{II}}{R}; \quad C = \frac{\Delta\beta_{II}}{2R}; \quad D = \frac{\Delta\gamma_{II}}{6R};$$

$$E = \frac{\Delta H_H}{RT_H} - \frac{\Delta\alpha_{II}}{R} - \frac{\Delta\alpha_{II}}{R} \ln T_H - \frac{\Delta\beta_{II}}{R} T_H - \frac{\Delta\gamma_{II}}{2R} T_H^2$$

4. Фазовые превращения второго рода. Уравнения Эренфеста.

Существуют фазовые переходы, при которых первые производные характеристической функции не претерпевают резких изменений (скачков), но зато имеют место резкие изменения значений физических величин, выражаемых вторыми производными характеристической функции. Такими величинами являются теплоемкость

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_p = T \left(\frac{dS}{dT} \right)_p = - \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_p$$

коэффициент изотермической сжимаемости

$$\alpha = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2} \right)_T$$

коэффициент термического расширения

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{V} \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p}$$

Уравнения Эренфеста отражают особенности фазовых переходов второго рода. Они связывают между собой наклон касательной к кривой фазового равновесия в точке перехода и скачки теплоемкости C_p , коэффициентов изотермической сжимаемости α и термического расширения β .

Уравнения Эренфеста могут быть получены следующим образом. Правая часть уравнения Клапейрона—Клаузиуса

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S'' - S'}{V'' - V'}$$

Продифференцировав числитель и знаменатель правой части уравнения по T , а также по p , получим

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\left(\frac{\partial S''}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial S'}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial V''}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial V'}{\partial T}\right)_p}; \quad \frac{dp}{dT} = \frac{\left(\frac{\partial S''}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial S'}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial V''}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial V'}{\partial p}\right)_T}$$

Имея в виду, что $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T}$, а $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ можно записать уравнения

Эренфеста в виде

$$\frac{dp}{dT} = \frac{C_p}{T \Delta \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}; \quad \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{\Delta \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T}$$

Контрольные вопросы

- Фазовые превращения первого рода
- Тройная точка
- Фазовая Тр-диаграмма состояний
- Уравнение Клапейрона—Клаузиуса
- Зависимость давления парообразования от температуры
- Фазовые превращения второго рода. Уравнения Эренфеста