

## ФАЗОВІ ДІАГРАМИ В ОДНОКОМПОНЕНТНИХ СИСТЕМАХ

У лабораторії ми найчастіше маємо справу з закритими системами, що знаходяться при постійному тиску і постійній температурі. Тому при розгляді задач про фазову рівновагу зручно використовувати енергію Гіббса. При русі до фазової рівноваги не тільки вирівнюються температури, тиски і хімічні потенціали, а й доволно зникають якісь фази і виникають нові. Система йде до мінімуму енергії Гіббса при постійних температурі, тиску, кількості молей молекул і т.д. Для однокомпонентної системи до характеристичних параметрів належать температура, тиск, число молей молекул компонента, хімічний потенціал цього компонента. Для рівноважних умов існує рівняння стану. Хімічний потенціал може бути представлений як функція температури і тиску. Згадуємо, що хімічний потенціал - це енергія Гіббса в розрахунку на один моль молекул. У однокомпонентній системі можуть бути в наявності різні фази: рідка, тверда, газоподібна. При цьому в твердій фазі може бути кілька варіантів фаз, які прийнято позначати грецькими буквами  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\dots$ .

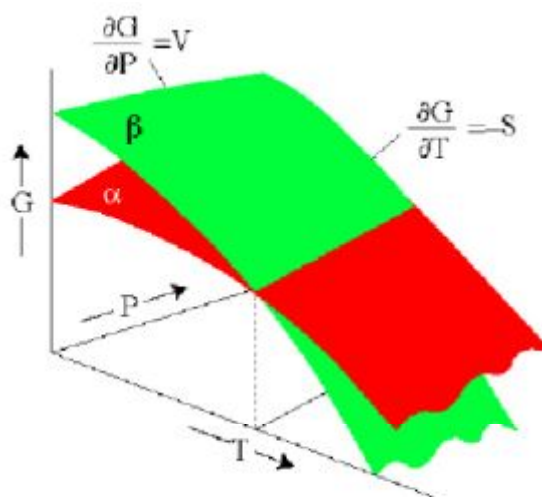


Рис.1. Об'ємна фазова діаграма для двофазної однокомпонентної системи.

На рисунку 1 представлена графічна інтерпретація поведінки однокомпонентної системи, в якій є в наявності дві фази -  $\alpha$  і  $\beta$ . Це можуть бути кристалічні модифікації, а можуть бути просто - тверда і рідка фази. Щоб важливо - потенціал Гіббса можемо уявити як функцію температури і тиску. Безліч точок в цих координатах утворюють поверхні рівноваги. Якщо початковий стан системи характеризується якоюсь точкою, що не лежить на цих поверхнях, то система знаходиться в нерівноважному стані, і якщо її ізолювати, то вона піде до рівноваги. При фіксованих температурі і тиску вектор зміни стану буде перпендикулярним до горизонтальної площини  $P - T$ . Зрештою, ми опинимося на поверхні зеленої, що відповідає фазі  $\beta$ , якщо спочатку перебували в області низьких температур. Але цей стан теж нестійкий, оскільки при тих же температурі і тиску можна ще більше зменшити вільну енергію. Таким чином, виявляється, що система повинна бути представлена фазою  $\alpha$ , яка має найменшу вільну енергію при даних фіксованих  $P$  і  $T$  (червона поверхня). В області високих температур, навпаки, система повинна бути представлена зеленою поверхнею, тому що точки - стану, що належать цій поверхні, лежать нижче відповідних (які мають ті ж значення  $P$  і  $T$ ) точок червоної поверхні. На лінії перетину двох поверхень обидві фази можуть співіснувати. Отже, дивлячись на рисунок 1, бачимо, що при низьких температурах зникне фаза  $\beta$  і буде існувати фаза  $\alpha$ , а при високих температурах навпаки, зникне фаза  $\alpha$  і буде існувати фаза  $\beta$ .

β. Тепер спроецируємо цю картинку на площину  $P - T$ . Причому, будемо вимагати, щоб на проєкції залишилися тільки рівноважні фази (Рис. 2).



Рис. 2. Найпростіша фазова діаграма двофазної однокомпонентної системи.

Однак реальні системи можуть перебувати в трьох фазах. У цьому випадку діаграма децю ускладнюється (Рис. 3).

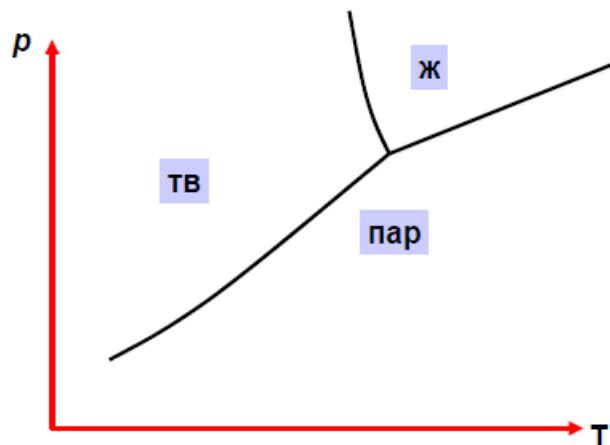


Рис. 3. Фазова діаграма трифазної однокомпонентної системи.

Рисунок 3 є результатом проєцирування на площину  $P - T$  трьох поверхонь рівноваги. Як і в двофазному випадку, кожна область, обмежена лініями, це область температур і тисків, при яких існує одна певна фаза, тому що у неї найменші значення хімічного потенціалу. На самих лініях фази співіснують. У точці перетину всіх ліній одночасно існують три фази.

Тепер подивимося, як виглядає залежність хімічного потенціалу від температури і тиску. (Рис. 4). Хімічний потенціал - це, по суті, енергія Гіббса, тільки в розрахунку на один моль молекул. Тому можемо записати для закритої системи

$$d\mu = -s dT + v dp$$

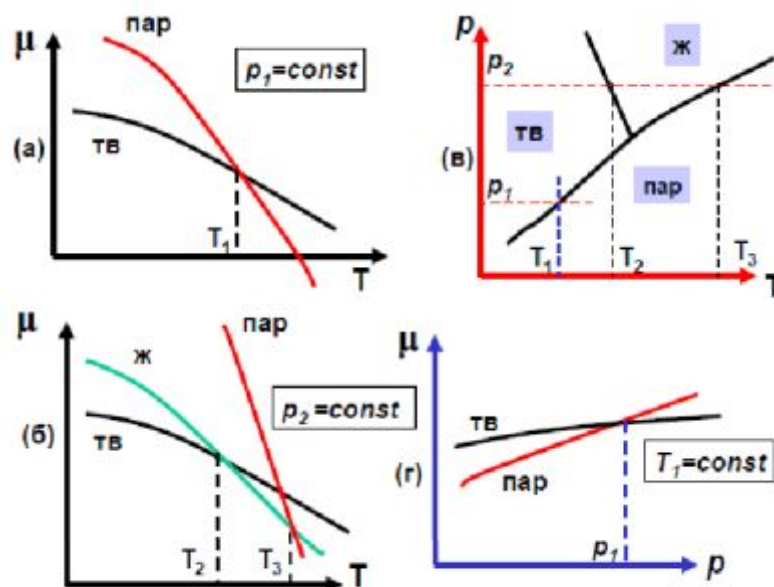


Рис. 4. Залежність хімічних потенціалів однокомпонентної системи від температури (а, б) і тиску (г).  
Фазова діаграма однокомпонентної системи (в).

На Рис. 4 (а) зображено залежність хімічного потенціалу від температури при постійному тиску. Тому маємо співвідношення

$$\left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p = -S$$

Ентропія завжди позитивна, відповідно - приватна похідна негативна, і залежність хімічного потенціалу від температури - функція спадна. Тепер зіставимо рисунки 4 (а) і 4 (в). Тиск  $p_1$  на Рис. 4 (а) постійний. Значить, рухаємося, відповідно до рисунку 4 (в), зліва направо паралельно осі абсцис до перетину з лінією рівноваги «тверде - пара» в точці  $T_1$ . Поки не досягли точки перетину, ми знаходимося в області, де існує жорстка фаза. Якщо після перетину при температурі  $T_1$  продовжувати рух вправо, то потрапимо в область, де система знаходиться в пароподібному стані. Цей фазовий перехід представлений наочно на Рис. 4 (а). Оскільки до досягнення температури  $T_1$  система існувала в твердому стані, хімічний потенціал твердої фази менше, ніж хімічний потенціал цієї ж системи в стані пароподібному. При переході через  $T_1$  потрапляємо в область пари, тому що хімічний потенціал пари нижче, ніж хімічний потенціал системи в твердій фазі. Отже, ще раз звертаємо увагу на те, що з двох фаз стійка та, у якої менше хімічний потенціал. На Рис. 4 (а) це зображено у вигляді двох кривих з різним нахилом, що перетинаються в точці фазового переходу. Тепер можна порівняти рисунки 4 (б) і 4 (в). Нехай буде постійним тиск  $p_2$ . Дивимося на рисунок 4 (в). Підвищуємо температуру системи до  $T_2$ . Поки ще не досягли цієї температури, стійка тверда фаза. Між температурами  $T_2$  і  $T_3$  стійка рідка фаза. При подальшому підвищенні температури потрапляємо в область стійкого пароподібного стану. Ці фазові переходи зображені на Рис. 4 (б). Нижче температури  $T_2$  найнижчий хімічний потенціал системи в твердому стані. Між температурами  $T_2$  і  $T_3$  найнижчий хімічний потенціал системи в рідкому стані. І, нарешті, при температурах вище  $T_3$  найнижчий хімічний потенціал має пара. А тепер по фазовій діаграмі підемо вертикально, тобто при постійній температурі. Тоді маємо співвідношення

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = v.$$

Об'єм - величина позитивна, тому нахил кривих залежності хімічного потенціалу від тиску при постійній температурі - позитивний, відповідна функція - зростаюча. Хід кривих цієї залежності представлений на Рис. 4 (г). Всі міркування при зіставленні цього рисунку з Рис. 4 (в) аналогічні раніше описаним.

Прикладом реальної фазової діаграми однокомпонентної системи є діаграма стану води (Рис. 5).



Рис. 5. Діаграма стану води.

Діаграма в координатах  $p - T$  описує стан рівноваги речовини  $H_2O$  (1 моль молекул) при різних температурах і тисках. Чому, наприклад, при температурі  $T_1$  і тиску  $p_2$  на діаграмі лід? Тому що саме ця фаза при  $T_1$  і  $p_2$  має мінімальну енергію Гіббса. Залежності хімічного потенціалу льоду і водяної пари від тиску і температури є поверхні в тривимірному просторі

$$\mu_{пар} = f(p, T); \quad \mu_{лед} = f(p, T)$$

Уздовж лінії перетину цих поверхонь реалізується двофазна рівновага «лід - водяна пара», тому що саме такий набір фаз забезпечує мінімальну енергію Гіббса системи при даному тиску і температурі.

Розглянемо, як влаштовані лінії рівноваги на фазових діаграмах. На всіх лініях виконується умова фазової рівноваги: хімічний потенціал компонента в одній фазі дорівнює хімічному потенціалу компонента в другій фазі. Температура першої фази дорівнює температурі другої фази. Тиск на першу фазу дорівнює тиску на другу фазу.

$$\begin{aligned} \mu^{(1)} &= \mu^{(2)}; & T^{(1)} &= T^{(2)}; & p^{(1)} &= p^{(2)}. \\ \mu^{(1)} &= -s^{(1)} dT^{(1)} + v^{(1)} dp^{(1)}; & \mu^{(2)} &= -s^{(2)} dT^{(2)} + v^{(2)} dp^{(2)}. \end{aligned}$$

Оскільки хімічні потенціали рівні в обох фазах і оскільки рівні температури і тиски, запишемо

$$-s^{(1)} dT + v^{(1)} dp = -s^{(2)} dT + v^{(2)} dp .$$

Після елементарних перетворень отримуємо рівняння Клаузіуса - Клапейрона

$$\boxed{\frac{dp}{dT} = \frac{s^{(2)} - s^{(1)}}{v^{(2)} - v^{(1)}}} . \quad (1)$$

Можна імічній потенціал уявити в децю іншому вигляді. При однаковій температурі в обох фазах можна записати

$$\mu^{(1)} = h^{(1)} - Ts^{(1)} ; \quad \mu^{(2)} = h^{(2)} - Ts^{(2)}$$

$$\frac{h^{(1)} - h^{(2)}}{T} = s^{(1)} - s^{(2)} ; \quad \frac{\Delta h}{T} = \Delta s .$$

Виявляється, що ентропія фазового перетворення, поділена на температуру перетворення, дорівнює ентропії фазового перетворення. Наприклад, ентальпія плавлення, поділена на температуру плавлення, дорівнює ентропії плавлення. Підставимо зміну ентропії у раніше отримане рівняння Клаузіуса-Клапейрона

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta h}{T(v^{(2)} - v^{(1)})} .$$

Тепер - окремий випадок. Будемо вважати, що друга фаза - газ. Тоді об'ємом першої фази (рідкої або твердої) можна нехтувати в порівнянні з об'ємом газу. Далі, будемо вважати, що газ ідеальний і тому його поведінка описується рівнянням Менделєєва-Клапейрона. В результаті отримуємо

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta h}{Tv^{(2)}} = \frac{\Delta hp}{RT^2} ; \quad \frac{dp}{pdT} = \frac{\Delta h}{RT^2} ;$$

$$\boxed{\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta h}{RT^2}} . \quad (2)$$

Отримано ще одна модифікація рівняння Клаузіуса-Клапейрона. Це рівняння описує фазовий перехід, якщо другою фазою, в яку переходить система з твердого або рідкого стану, є ідеальний газ. Тоді, наприклад, для води в цю формулу треба підставляти або ентальпію сублімації льоду, або ентальпію випаровування води. Отже, рівняння Клаузіуса-Клапейрона пов'язує ентальпію з тиском насиченої пари при температурі фазового переходу.

Цікаве питання про поведінку граничних ліній на фазових діаграмах. Зазвичай у них позитивний нахил. Дивимося на малюнок 5. Лінії, що відокремлюють тверді фази від газоподібної, нахилені позитивно, тобто відповідні функції - зростаючі. Це пояснюється тим, що знак правої частини рівняння Клаузіуса-Клапейрона (рівняння (1)) позитивний. Дійсно, нехай система переходить в газоподібний стан. Тоді чисельник правої частини позитивний, оскільки ентропія газу більше, ніж ентропія конденсованої фази. Знаменник теж позитивний, оскільки обсяг газу більше, ніж обсяг тієї ж кількості конденсованої речовини. А тепер розглянемо лінію, що розділяє лід і рідку воду. У неї нахил негативний. Пояснюється це за допомогою того ж рівняння (1). Для переходу «лід - рідина» ентропія, природно, є позитивною. А ось в знаменнику виходить знак «-», оскільки для води має місце аномалія: обсяг льоду більше, ніж обсяг відповідної кількості води. Звідси, похідна тиску по температурі негативна.

Розглянемо кілька типів реальних фазових діаграм. Діаграма стану сірки (Рис. 6). На перший погляд - все, як у воді. Але в центрі - трикутник. Крім рідкої, твердої і газоподібної сірки є друга тверда модифікація - моноклінна сірка (поряд з ромбічною).

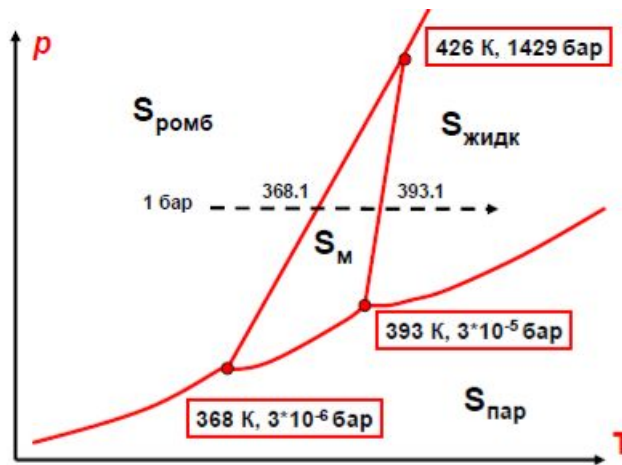


Рис. 6. Діаграма стану сірки.

Бачимо, що всі лінії (червоні) нахилені позитивно. Це означає, що і чисельник, і знаменник правої частини рівняння (1) мають однаковий знак.

Складніше виглядає діаграма стану фосфору (Рис. 7).

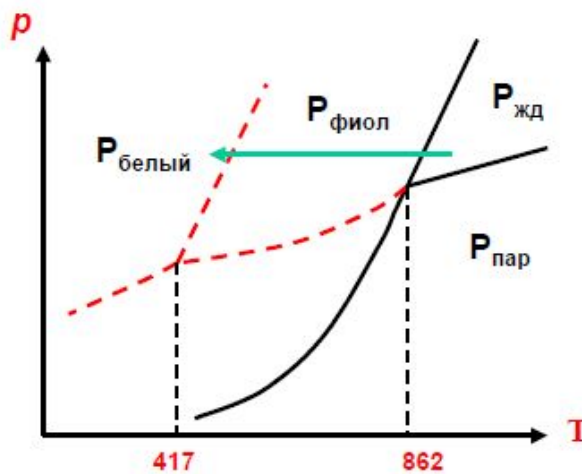


Рис. 7. Діаграма стану фосфору

Починаємо охолоджувати рідкий фосфор. Рухаємося по зеленій лінії. При перетині лінії, що розділяє рідку і тверду фази, мав би випадати твердий фіолетовий фосфор. Але цього не відбувається. Рухаємося далі, маючи в системі рідкий фосфор. І тільки при перетині червоної пунктирної лінії випадває білий фосфор, який з часом переходить в фосфор фіолетовий. Що ж відбувається? Чому фіолетовий фосфор не випає відразу? Дивимося на рисунок 8.

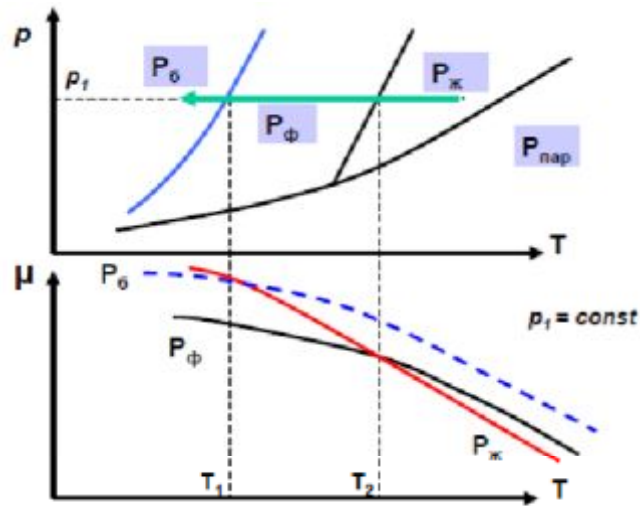


Рис. 8. Фазові переходи фосфору.

Хімічний потенціал рідкого фосфору найменший до температури  $T_2$  (червоною лінією). Тому при більш високих температурах стійкий рідкий фосфор. При температурах, менших ніж  $T_2$ , повинен випадати фіолетовий фосфор, тому що у нього виявляється найменший хімічний потенціал. Але випадати заважає загальмована кінетика - процес кристалізації фіолетового фосфору дуже повільний. При охолодженні ми опускаємося до температури  $T_1$  швидше, ніж встигне утворитися фіолетовий фосфор. Зате білий фосфор кристалізується швидко, і при досягненні температури  $T_1$ , де його потенціал стає нижче, ніж у фосфору рідкого, він моментально випадває, хоча хімічний потенціал фіолетового значно нижче. Існування білого фосфору термодинамічно незаконно - немає умов, при яких його хімічний потенціал був би менше, ніж потенціал інших фаз. Але кінетика вносить свої корективи. Це вище в хімії досить поширене, чому яскравий приклад - фазові переходи вуглецю в системі «алмаз - графіт» (Рис. 9).

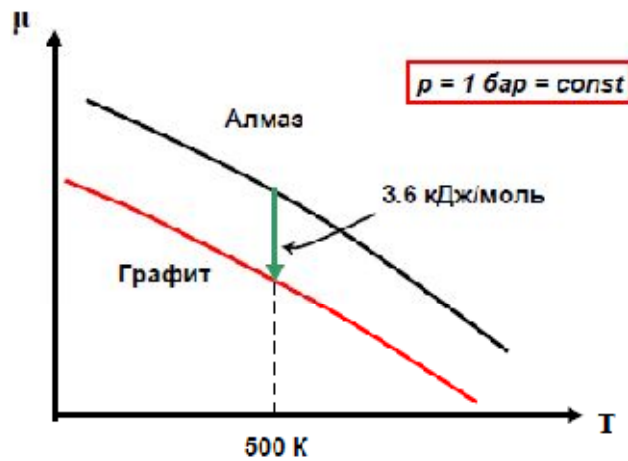


Рис. 9. Залежність хімічного потенціалу від температури і тиску для алмазу і графіту.

При осмисленні цієї діаграми не обізнані в кінетиці власники алмазних прикрас повинні були б дуже перейматися. З рисунку видно, що при нормальних умовах алмаз нестійкий і переходить в звичайний графіт, тобто алмаз повинен почорніти. Але, як ми знаємо, цього не відбувається. Точніше - ми цього не помічаємо, тому що процес переходу дуже повільний. При температурі порядку 2000 K і тиску близько 60000 бар отримують штучні алмази з того ж графіту. При цих умовах хімічний потенціал алмазу нижче, ніж графіту, і алмаз існує цілком законно. А потім систему різко охолоджують і знижують тиск до атмосферного. Хімічні потенціали міняються місцями, але фаза алмазу як би заморожується, і зворотний перехід в графіт відбувається вкрай повільно.

Весь каталіз базується на розгальмовуванні перетворень, які дозволені термодинамічно. Якщо ж хочемо здійснити перетворення, яке суперечить Другому началу, то не допоможе ні який каталізатор, навіть шляхетний. Процес просто не піде, бо є фундаментальна заборона.