



Лекция 4 Фазовые равновесия. Фазовые диаграммы..

§ 1. Вещество и его превращение

Химия рассматривает превращение веществ. Что такое вещество и его превращение? – Вещество – это совокупность взаимодействующих частиц, которая характеризуется следующими признаками – составом, размером частиц, структурой и особенностями химической связи (Рис. 1).

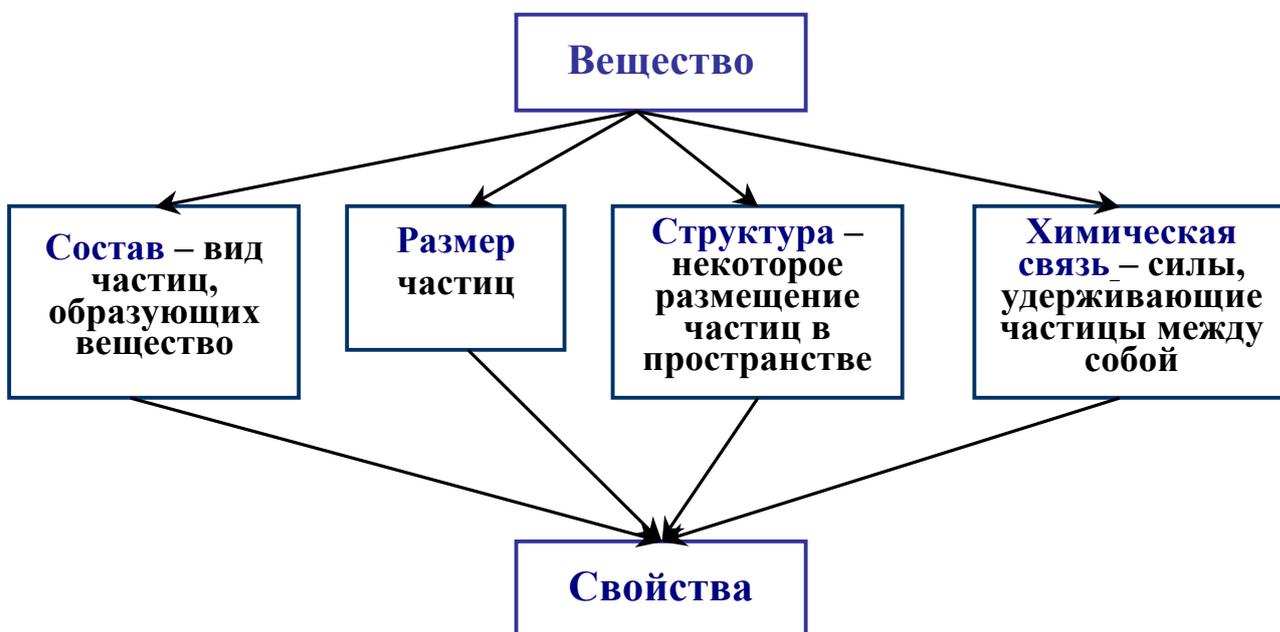


Рис. 1. Основные признаки вещества.

Состав – это виды частиц, из которых построено вещество. Например, кристалл хлористого натрия построен из ионов натрия и хлора, занимающих

соответственно катионные Na_{Na}^+ и анионные Cl_{Cl}^- узлы. Такими частицами могут быть не только атомы, ионы, но и молекулы, например, молекулы I_2 в кристаллах йода, воды, координационные многогранники (полиэдры), например, SO_4^{2-} в кристаллах сульфата калия (тетраэдры) и т.д.

Структура – некоторое упорядоченное размещение указанных частиц в пространстве.

Свойства кристалла – энергия кристаллической решетки, электрические, оптические, химические и т.д. – определяются составом и структурой кристалла. Различное же размещение в пространстве одних и тех же частиц, например, атомов углерода в алмазе и графите, приводит к различным свойствам – энергии кристаллической решетки, определяющей температуры плавления и кипения, твердость и т.д.

Химическая связь – это те силы, которые связывают частицы между собой. Они обусловлены электростатическим взаимодействием электронов и ядер. В зависимости от распределения электронов между ядрами различают ионный, ковалентный и металлический типы химической связи.

Размер частиц – влияет на энергию взаимодействия частиц. В нанометровом диапазоне (1–100 нм) изменяются и становится возможным формирование новых физических и химических свойств вещества. Это связано с физикой и химией поверхности (зависимость энергии поверхности от размера частиц).

Превращение вещества – это процесс изменения одного или нескольких его признаков. Оно сопровождается изменением энергии (dU) в форме передачи теплоты (δQ) и совершения работы (δA).

Как описать превращение веществ? Как им управлять?

Для открытых же систем внутренняя энергия (U) зависит от массы системы, поэтому

$$dU = \delta Q - \delta A + dA_m \quad (2),$$

где A_m – работа, обусловленная изменением массы системы.

§ 2. Система. Состояние системы. Координаты состояния. Законы изменения координат состояния (уравнение состояния).

2.1 В таблице 1 сопоставлены задачи изучения, координаты состояния, процессы и основные законы изменения координат состояния в химических, механических и квантово-механических системах.

Таблица 1.

Состояние системы (набор некоторых координат), процесс, законы протекания процессов

		Типы систем		
		Механические	Химические	Квантово-механические
1.	Предмет изучения	Перемещение тел в пространстве	Превращение веществ	Распределение электронной плотности
2.	Координаты (параметры) состояния	x, y, z, t, m	а) <i>Интенсивные</i> параметры не зависят от количества вещества: P, T . б) <i>Экстенсивные</i> зависят от количества вещества: V, S, m, U	$\psi = \psi(n, l, m, S)$
3.	Процесс – изменение координат состояния	$V = \left(\frac{dx}{dt}\right)_{y,z}$ $a = \frac{dV}{dt} = \frac{d^2x}{dt^2}$	Изменение энергии, поглощение (выделение) теплоты, совершение работы	
4.	Законы изменения координат	$\overset{I}{F} = \overset{I}{a} \cdot m$ $\overset{I}{A} = \overset{I}{F} \cdot S$ $S = V \cdot t$	$dU = \delta Q - \delta A$	

2.2. Уравнение состояния

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i \cdot dn_i \quad (1)$$

$$dH = TdS + VdP + \sum_i \mu_i \cdot dn_i \quad (2)$$

$$dF = -SdT + PdV + \sum_i \mu_i \cdot dn_i \quad (3)$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i \cdot dn_i \quad (4)$$

$$VdP + SdT + \sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad (5)$$

(Уравнение Гиббса – Дюгема)

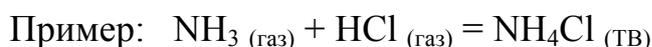
§ 3 Фаза вещества (фаза) – состояние вещества с определенным набором интенсивных параметров (координат) (У. Гиббс).

§ 4. Гомогенные и гетерогенные системы.

§ 5. Компоненты системы:

5.1. Частицы, из которых построена система, - составляющие; их число n .

5.2. Если их концентрации связаны m -уравнениями, то $k = n - m$ – независимые составляющие, или просто компоненты.



$$n = 3; \quad m = 1 \quad \text{и} \quad k = n - m = 3 - 1 = 2$$

5.3. Требования, которым должны удовлетворять компоненты:

- а) независимость;
- б) полнота описания свойств;
- в) сохранение условия электронейтральности.

§ 6. Условия равновесия фаз.

Как их найти? – Из условия минимума функции $F (G)$

6.1. $T^{(1)} = T^{(2)} = T^{(3)}$ (Условие теплового равновесия)

6.2. $P^{(1)} = P^{(2)} = P^{(3)}$ (Условие механического равновесия)

6.3. $\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} = \mu_i^{(3)}$ (Условие химического равновесия)

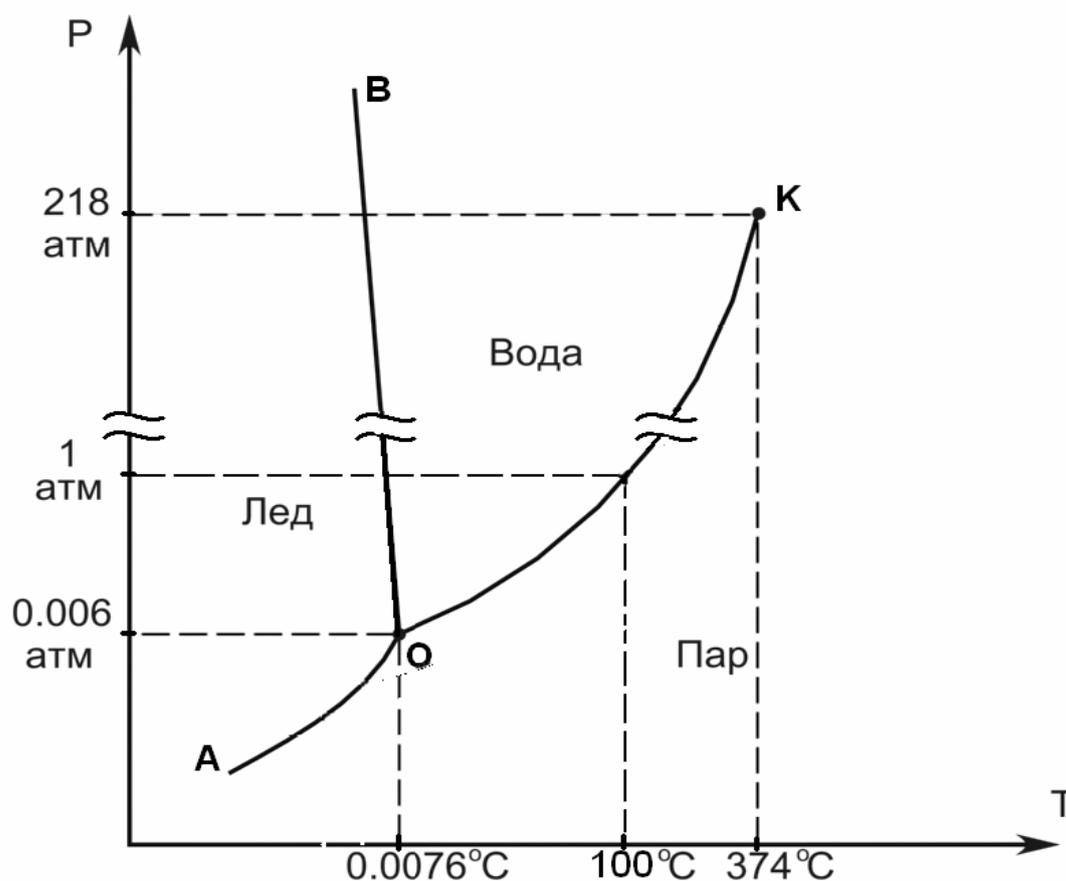
§ 7. . Правило фаз

$$c = k + 2 - r \quad (6)$$

c – число независимых параметров (координат) или степеней свободы, которое можно изменять, сохраняя число фаз.

§ 8. Диаграммы состояния

8.1. Диаграмма состояния воды ($k=1$)



АО – зависимость давления насыщенного пара надо льдом от температуры (зависимость температуры сублимации от давления)

ОК – зависимость давления насыщенного пара над жидкостью от температуры (зависимость температуры кипения от давления)

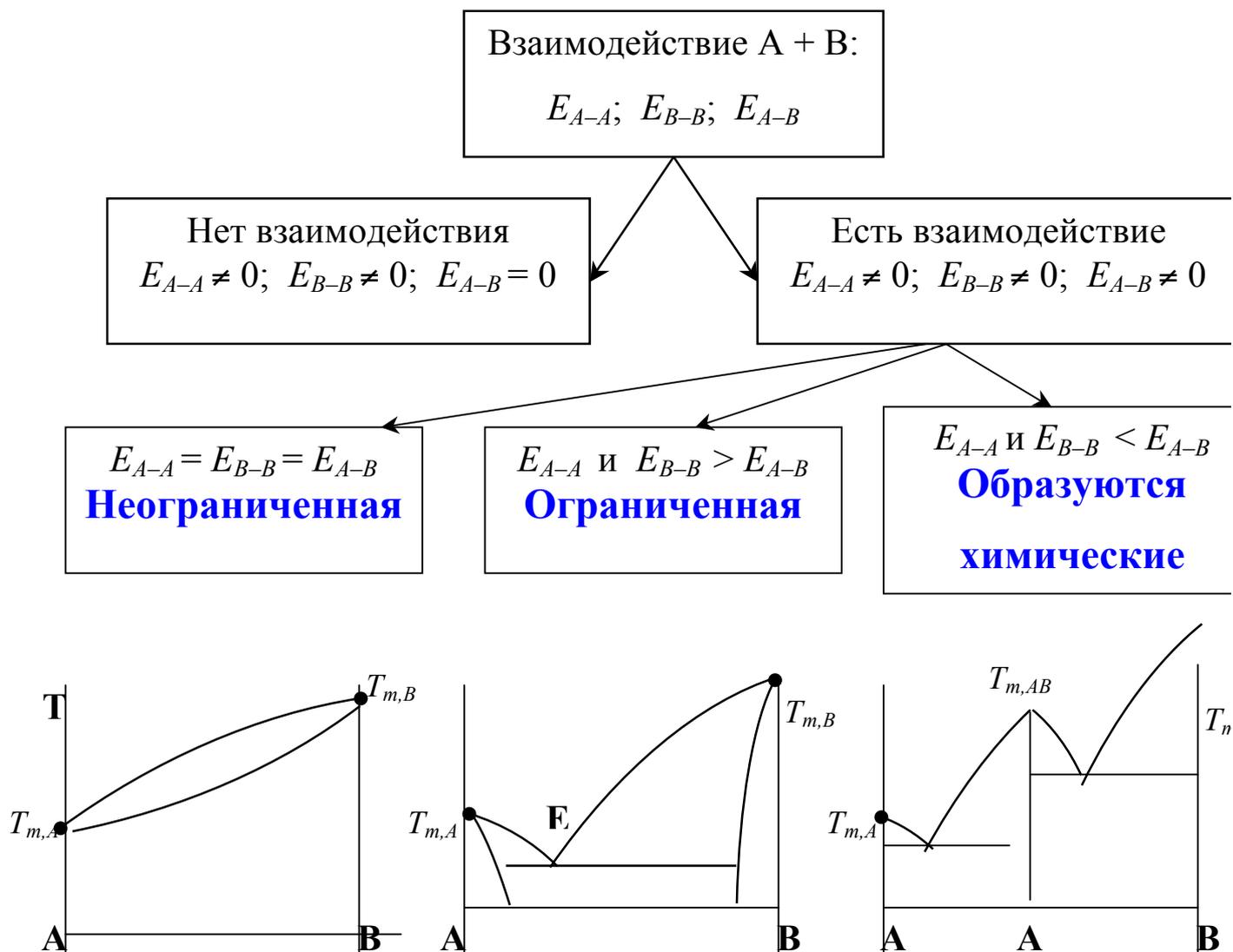
ОВ – зависимость температуры плавления льда от давления

О – тройная точка (сосуществуют три фазы: лед, вода, пар)

К – критическая точка (исчезает различие между газом и жидкостью)

§ 9 Химическое взаимодействие веществ и типы фазовых диаграмм.

§9. 1. Типы взаимодействия твердых веществ $A + B$.



§ 9. 2. Диаграмма состояния двухфазной (L + V) двухкомпонентной ($k=2$, $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$) системы

