

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ

Для v

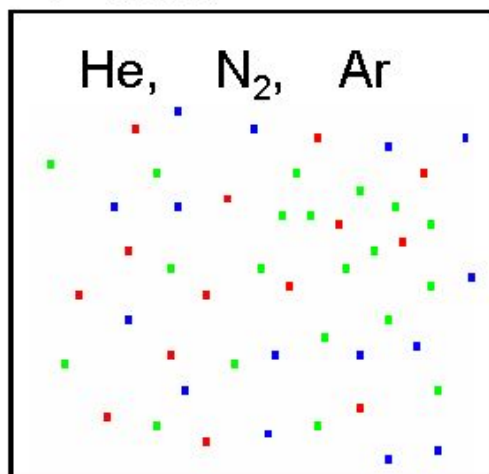
Если система состоит только из фаз, находящихся в конденсированном состоянии (Т,Ж), то исследовать ее с помощью константы равновесия нельзя. Для её изучения можно воспользоваться правилом Гиббса (1876г).

Основные понятия

- Фазы
- Составляющие вещества
- Независимые компоненты системы
- Число степеней свободы системы

Составляющие вещества и независимые компоненты системы

T = 300K

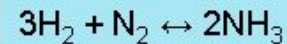
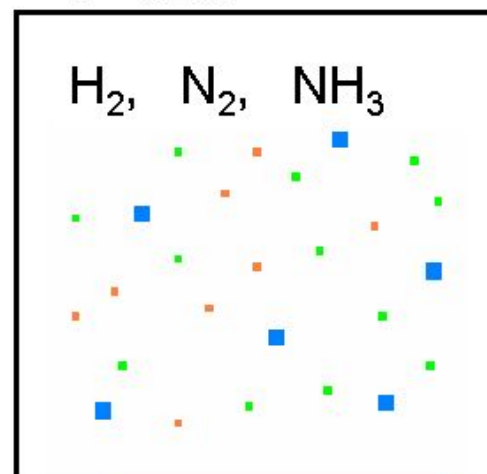


газы не реагируют друг с другом

число составляющих веществ = 3

число независимых компонентов:
K = 3

T = 600K



число составляющих веществ = 3

число независимых компонентов:
K = 2

ПРАВИЛО ФАЗ ГИББСА

Определяет влияние внешних параметров на фазовое равновесие и фазовые переходы и дает ответы на вопросы:

Правило фаз Гиббса устанавливает соотношение между числом степеней свободы, числом фаз и числом компонентов в системе.

Фаза – однородная часть системы, одинаковая по составу, физическим и химическим свойствам и отделённая от других частей системы поверхностью раздела, на которой свойства системы резко меняются.

Компонент – составная часть системы, представляющей из себя индивидуальное вещество, которое может быть выделено из системы и способное существовать вне её длительное время.

Число независимых компонентов– это наименьшее число компонентов, достаточное для образования всех фаз системы. Оно равно общему числу компонентов минус число уравнений, связывающих их.

S – число степеней свободы (или вариантность) термодинамической равновесной системы – это число параметров, которые можно произвольно и одновременно менять в определенных пределах без изменения числа и вида фаз.

Рассмотрим случай, когда в системе отсутствует химическое взаимодействие.
Пусть система имеет:

f — количество фаз

каждая фаза состоит из k компонентов

на состояние системы оказывают влияние — T и P

тогда $(k - 1)$ независимых переменных выражают состояние одной фазы

$f(k - 1)$ переменных выражают состояние всех фаз +2 (T и P)

$$n = f(k - 1) + 2$$

В состоянии равновесия:

$$\sum \mu_i dv_i = 0$$

Для двух фаз и одного компонента: $\mu_1' dv_1' + \mu_1'' dv_2'' = 0$; $dv_1' = -dv_2''$; $\mu_1' = \mu_1''$

Для f фаз: $\mu_1' = \mu_1'' = \mu_1''' = \dots = \mu_1^f$

Число уравнений для одного компонента — $(f - 1)$; для всех компонентов — $k(f - 1)$

$$m = k(f - 1)$$

$$S = n - m = f(k - 1) + 2 - k(f - 1)$$

$$S = k - f + 2$$

$$S = k - f + N$$

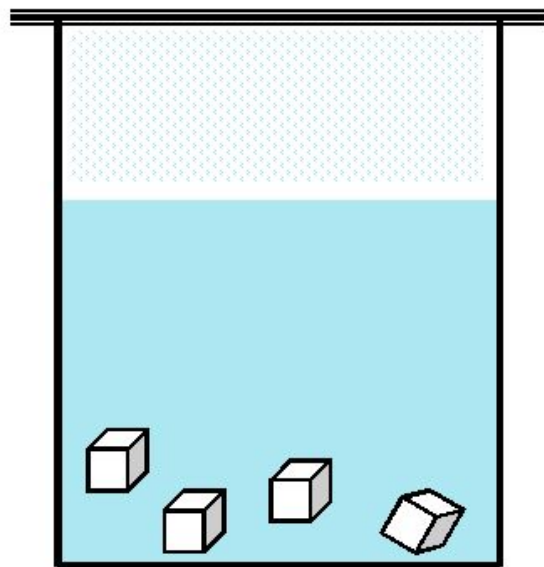
при $N \neq 2$

задача

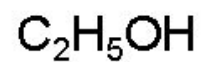
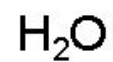
Равновесная система представляет собой водный раствор хлорида натрия и этилового спирта, находящийся в равновесии с кристаллами соли и насыщенным паром.

Определить число степеней свободы, которыми обладает система, если температура системы постоянна.

Решение задачи



$$\Phi = 3$$



P, T

$$K = 3$$

$$n = 1$$

$$C = K - \Phi + n = 3 - 3 + 1 = 1$$

Термодинамическая
система

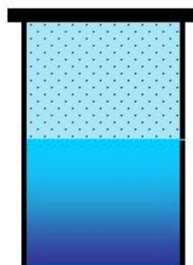
Однокомпонентная
($k = 1$)
Двухкомпонентная
($k = 2$)
Трёхкомпонентная
($k = 3$)

Однофазная
($\mathcal{f} = 1$)
Двухфазная
($\mathcal{f} = 2$)
Трёхфазная
($\mathcal{f} = 3$)

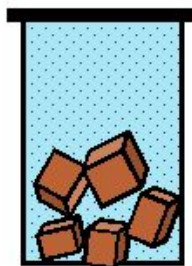
Безвариантная
($S = 0$)
Моновариантная
($S = 1$)
Бивариантная
($S = 2$)

Фазовые равновесия в однокомпонентных системах

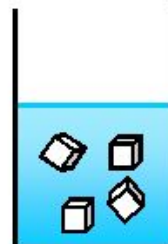
- испарение
- **жидкость $\leftrightarrow$ пар**
- конденсация



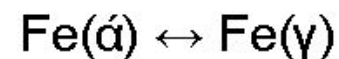
- Возгонка
- **кристаллы $\leftrightarrow$ пар**
- сублимация



- плавление
- **кристаллы $\leftrightarrow$ жидкость**
- кристаллизация



- фазовый переход из одной кристаллической модификации в другую
- **кристаллы(α) $\leftrightarrow$ кристаллы(β)**



ПРИМЕНЕНИЕ ПРАВИЛА ФАЗ ГИББСА К ОДНОКОМПОНЕНТНЫМ СИСТЕМАМ

$$S = k - f + 2 = 3 - f$$

Для фазовых переходов: $k = 1$, $f = 2$

$$S = 1 - 2 + 2 = 1$$

$$\begin{cases} T = f(P) \\ P = f(T) \end{cases}$$

уравнение Клаузиуса – Клайперона

Вывод:

$$\mu' = \mu'' \quad (\text{при равновесии})$$

Если $\bar{n} = 1$; $\mu = G$; $G' = G''$; $dG' = dG''$; $dG = VdP - SdT$; $V'dP - S'dT = V''dP - S''dT$;

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S'' - S'}{V'' - V'} = \frac{\Delta S}{\Delta V}; \quad \Delta S_{\text{фп}} = \frac{\Delta H_{\text{фп}}}{T_{\text{фп}}}$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{фп}}}{T_{\text{фп}} \cdot \Delta V}$$

(1)

– уравнение Клаузиуса – Клайперона (наиболее точный вариант)

Уравнение Клаузиуса - Клапейрона

- $A_I \rightarrow A_{II}$



$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{nep}}{T \cdot \Delta V}$$

Вывод уравнения Клаузиуса - Клапейрона

2-ой закон термодинамики

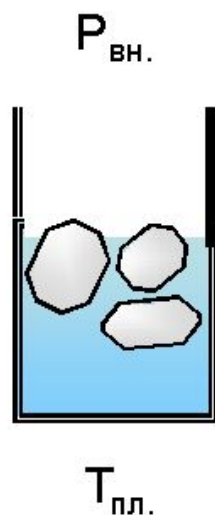
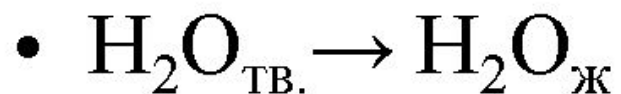


условие равновесия фаз



уравнение Клаузиуса - Клапейрона

Уравнение Клаузиуса-Клапейрона для процесса плавления



$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{T(V_{\text{ж}} - V_{\text{тв}})}$$

$$\frac{dP}{dT} - ?$$

2 группы фазовых переходов

1-я группа:

$$\Delta V - \text{велико, } \Delta V > 0 \quad \frac{dP}{dT} > 0 \quad \Delta H_{\text{фп}} > 0 \quad \begin{cases} V_n - V_{\text{ж}} \\ V_n - V_{\text{т}} \end{cases} \quad \begin{array}{l} \text{испарение} \\ \text{возгонка} \end{array}$$

2-я группа:

ΔV – мало

$$\Delta V > 0$$

$$\Delta V < 0$$

или

$$\frac{dP}{dT} > 0$$

$$\frac{dP}{dT} < 0$$

Для первой группы можно получить уравнение Клаузиуса – Клайперона в приближенном виде, которое представляет собой форму уравнения, удобную для интегрирования.

Введём допущения: 1) $V_n \gg V_{\text{ж}} (V_{\text{тв}})$, тогда $\Delta V \approx V_n$
2) Пар – идеальный газ. $PV = RT$ (1 моль)

$$V_n = \frac{RT}{P}$$

Из (1) следует:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H \cdot P}{T \cdot R \cdot T} \quad \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H \cdot P}{R \cdot T^2} \quad (2)$$

Если $\Delta H_{\text{фп}} = \text{const}$, тогда:

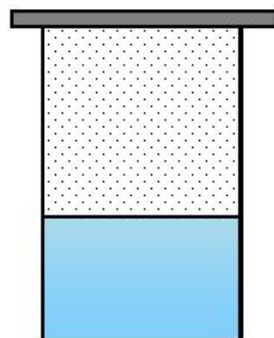
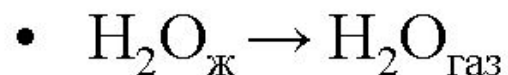
$$\ln P = -\frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} + \text{const} \quad (3)$$

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta H}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (4)$$

$$\frac{\Delta H_{\text{фп}}^o}{T_{\text{фп}}} = \Delta S_{\text{фп}}^o = \text{const} \approx 90 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \quad (5)$$

Правило Трутона

Уравнение Клаузиуса- Клапейрона для процесса испарения



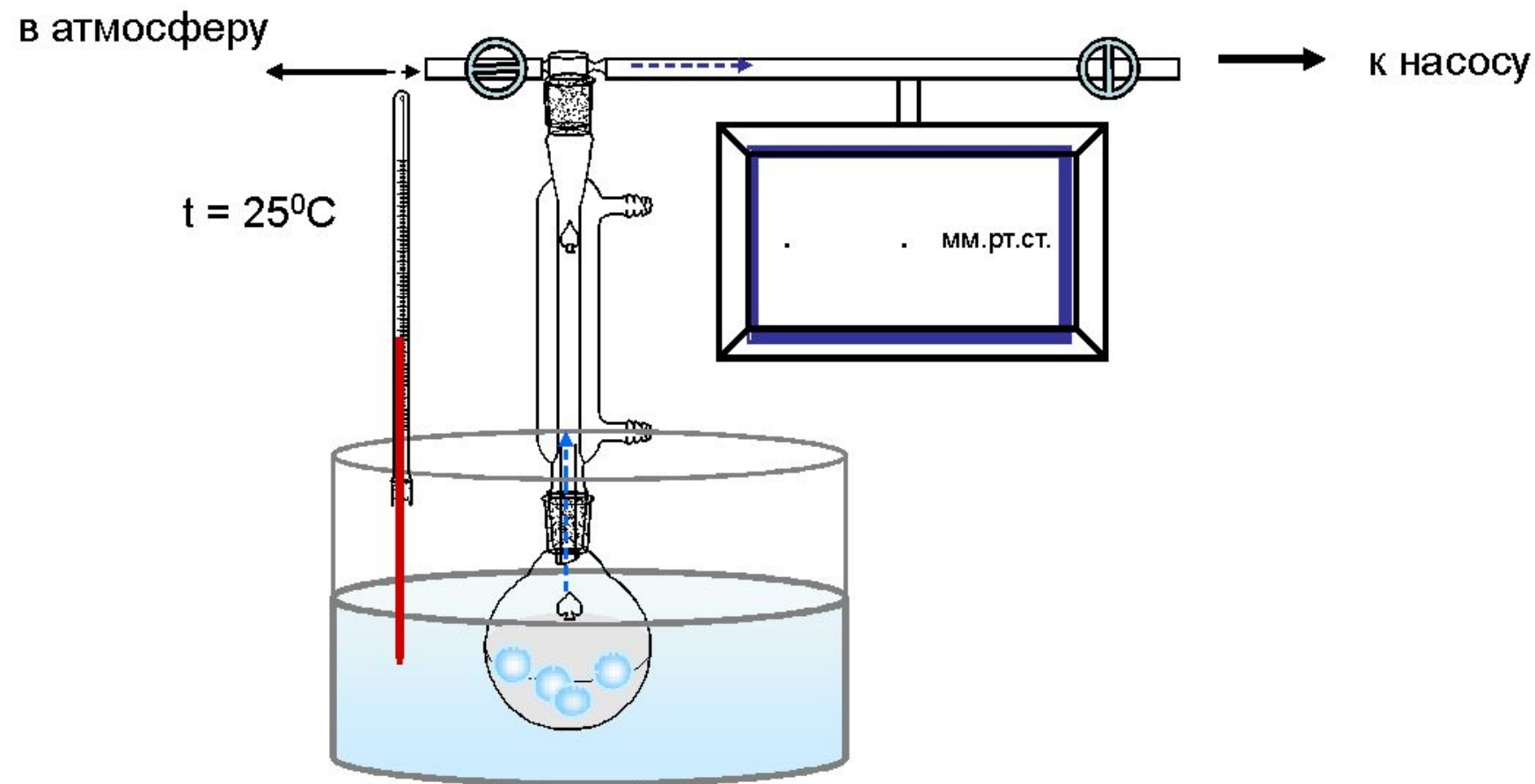
P – давление насыщенного пара

T - температура смеси

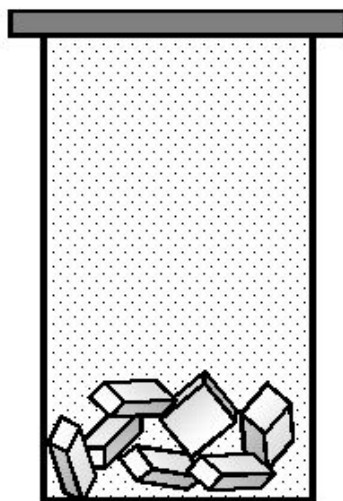
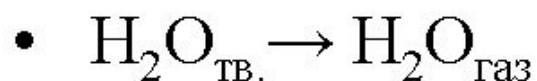
$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{T \cdot (V_{\text{г}} - V_{\text{ж}})}$$

$$\ln P = -\frac{\Delta H_{\text{исп}}}{RT} + B$$

Установка для измерения давления насыщенного пара над жидкостью



Уравнение Клаузиуса- Клапейрона для процесса возгонки



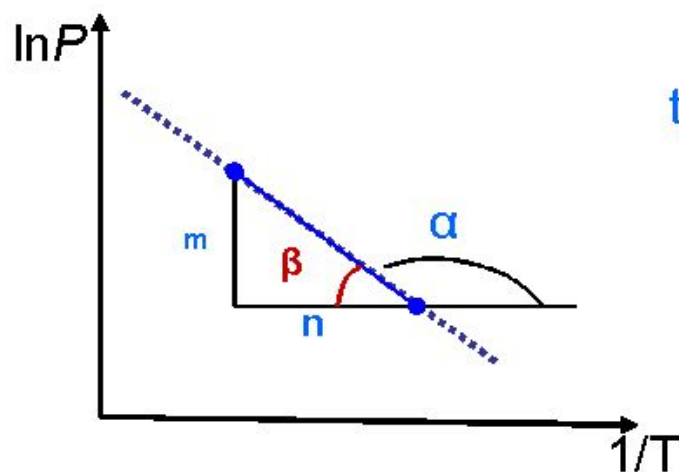
$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{возг}}}{T \cdot (V_{\text{г}} - V_{\text{ме}})}$$

$$\ln P = -\frac{\Delta H_{\text{возг}}}{RT} + B$$

Графическая интерпретация уравнения

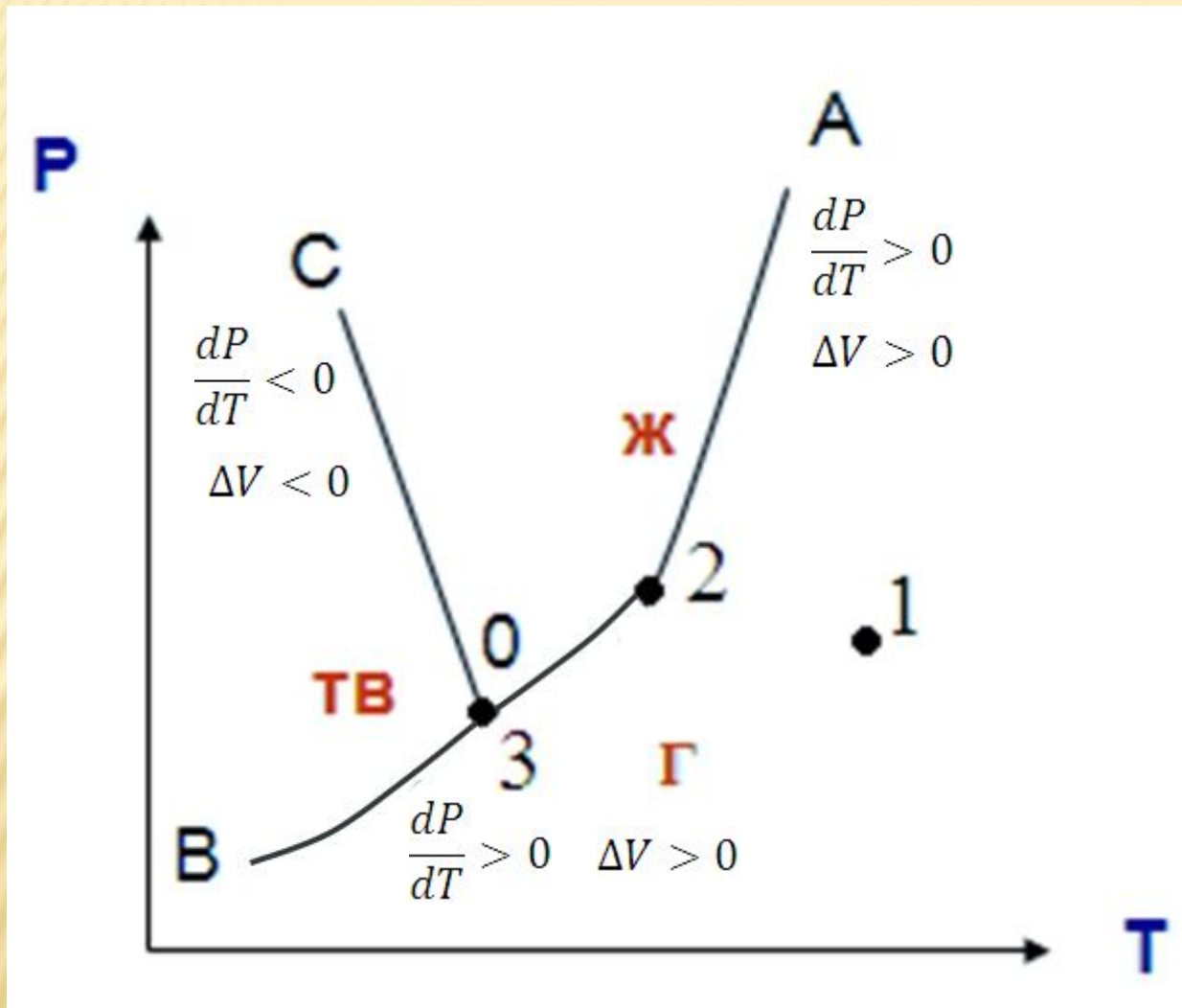
$$\ln P = - \frac{\Delta H_{исп}}{RT} \cdot \frac{1}{T} + B$$

$y = a \cdot x + b$



$$\operatorname{tg} \alpha = a = -\Delta H_{исп}/RT$$

Диаграмма состояния H_2O



Для точки 1:

$$S = 1 - 1 + 2 = 2$$

Для точки 2:

$$S = 1 - 2 + 2 = 1$$

Для точки 3:

$$S = 1 - 3 + 2 = 0$$

$K = 2$

Равновесия жидкость - кристаллы

- Как протекает процесс кристаллизации бинарной жидкой смеси?
- Что такое фазовые диаграммы бинарных систем?
- Как пользоваться диаграммами плавкости?
- Как получить экспериментальные данные для построения фазовых диаграмм?

Как получить экспериментальные
данные для построения
диаграммы плавкости

термический анализ



физико – химический анализ

Н.С.Курнаков

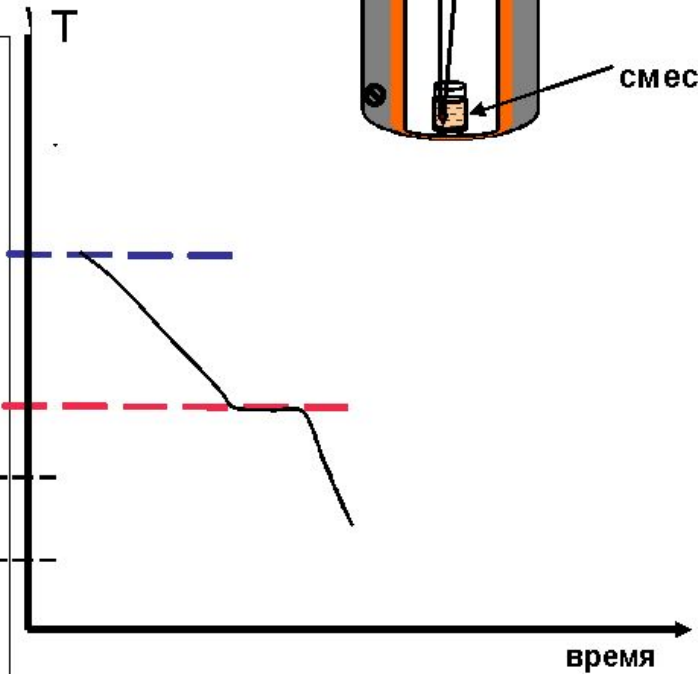
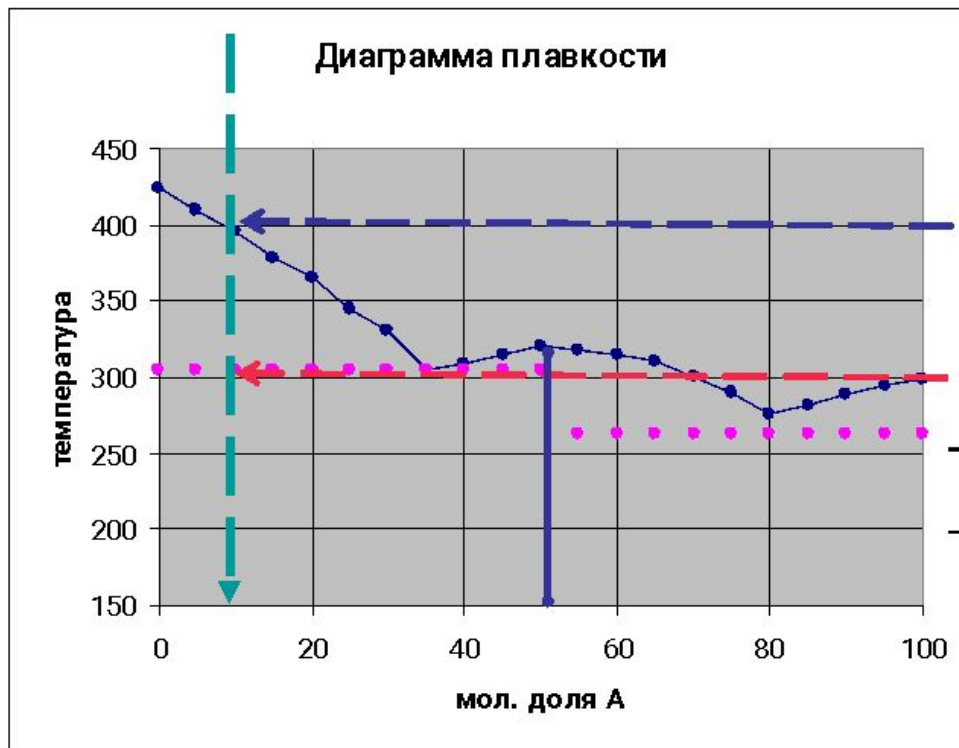
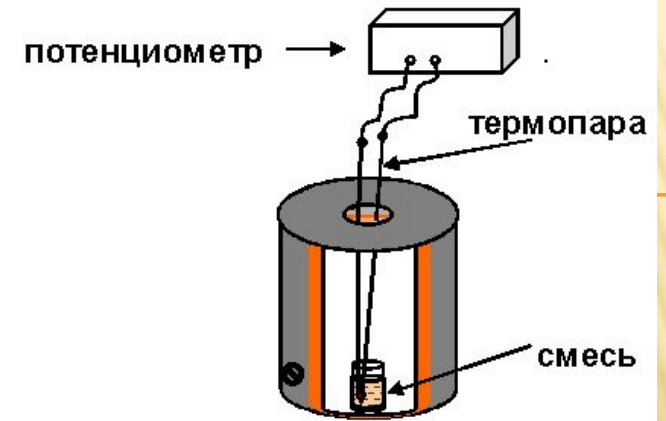
1.Принцип непрерывности

При **непрерывном** изменении параметров системы (**давления, температуры, состава**) свойства её отдельных фаз изменяются **непрерывно**.

При этом свойства системы, взятой в целом, тоже меняются непрерывно **до тех пор пока не возникают новые фазы или не исчезают старые**.

2.Принцип соответствия

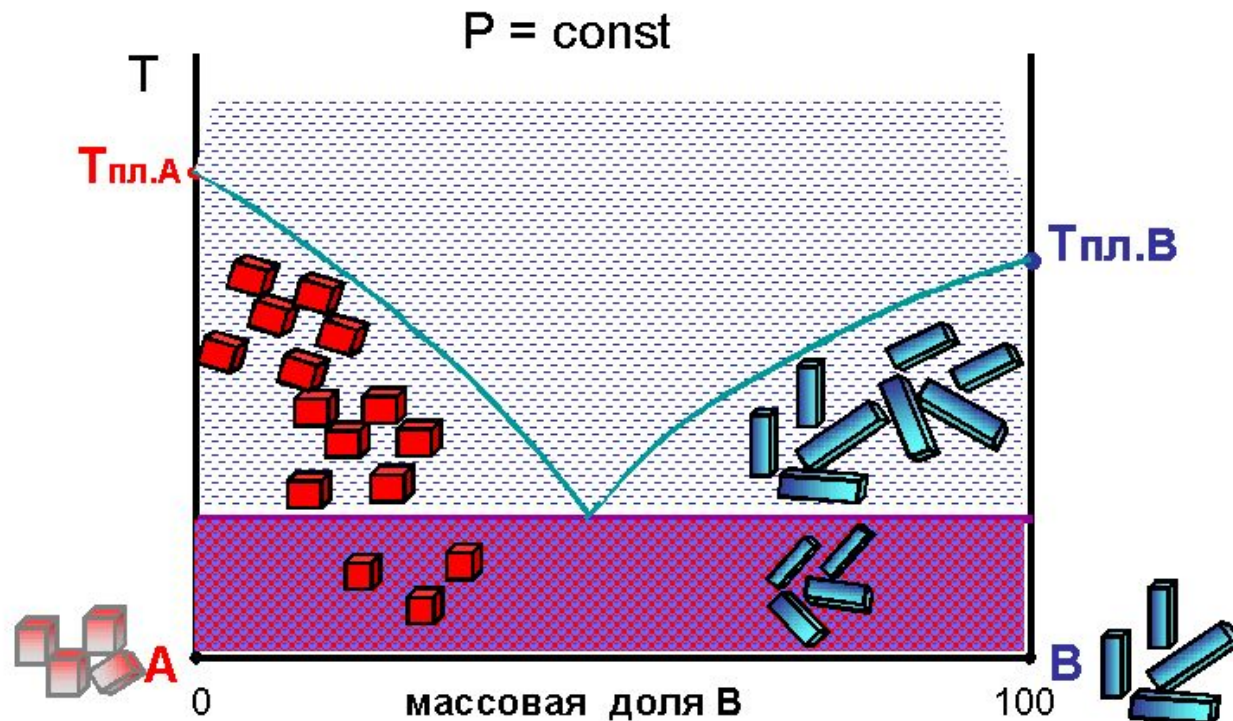
Каждому комплексу фаз, находящихся в равновесии в данной системе, соответствует на диаграмме состояния определённый геометрический образ



Точки перегиба на кривой охлаждения соответствуют $t_{\text{нач.кр.}}$ и $t_{\text{кон.кр.}}$ смеси

Диаграммы плавкости систем, компоненты которых **не образуют** химических соединений и **не образуют** твёрдых растворов

- При кристаллизации жидкой смеси **эвтектического** состава одновременно появляются кристаллы вещества **А** и кристаллы **В**



Твёрдая эвтектика – смесь мелких кристаллов **А** и **В**

Применение правила фаз Гиббса к двухкомпонентным системам

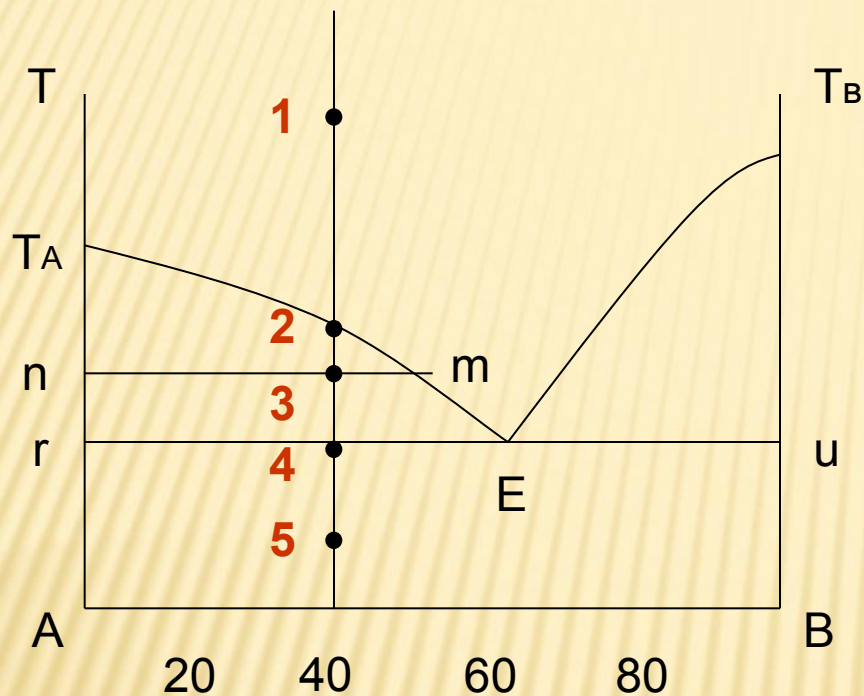


Диаграмма плавкости
двухкомпонентной системы

$T_A E T_B$ – линия ликвидуса

nu – линия солидуса

60 % A и 40 % B

$$1 - S = 2 - 1 + 1 = 2$$

$$2 - S = 2 - 2 + 1 = 1$$

$$3 - S = 1$$

$$4 - S = 1$$

$$5 - S = 1$$

$P = \text{const}$, тогда

$$S = \kappa - f + 1$$

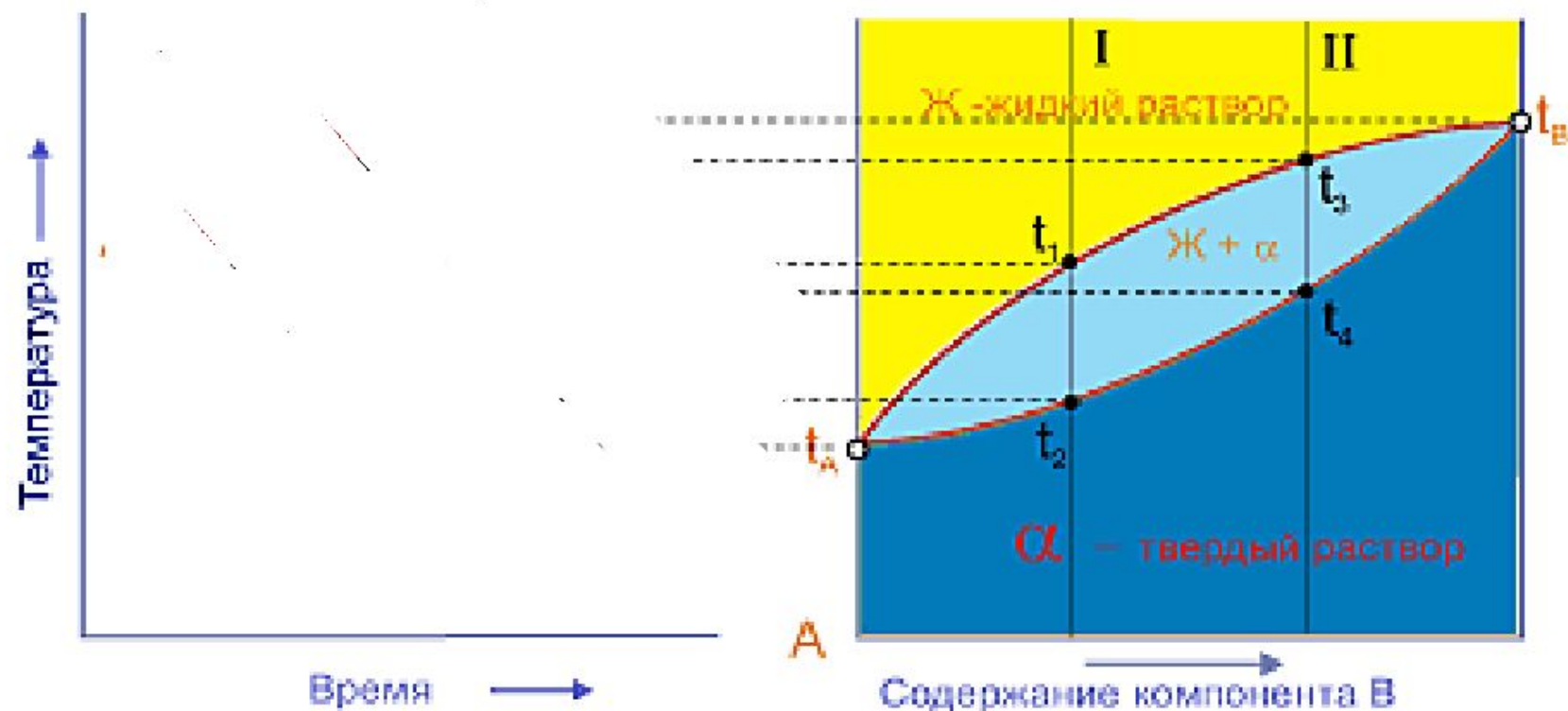
В точке E – $S = 0$

Как пользоваться фазовыми диаграммами

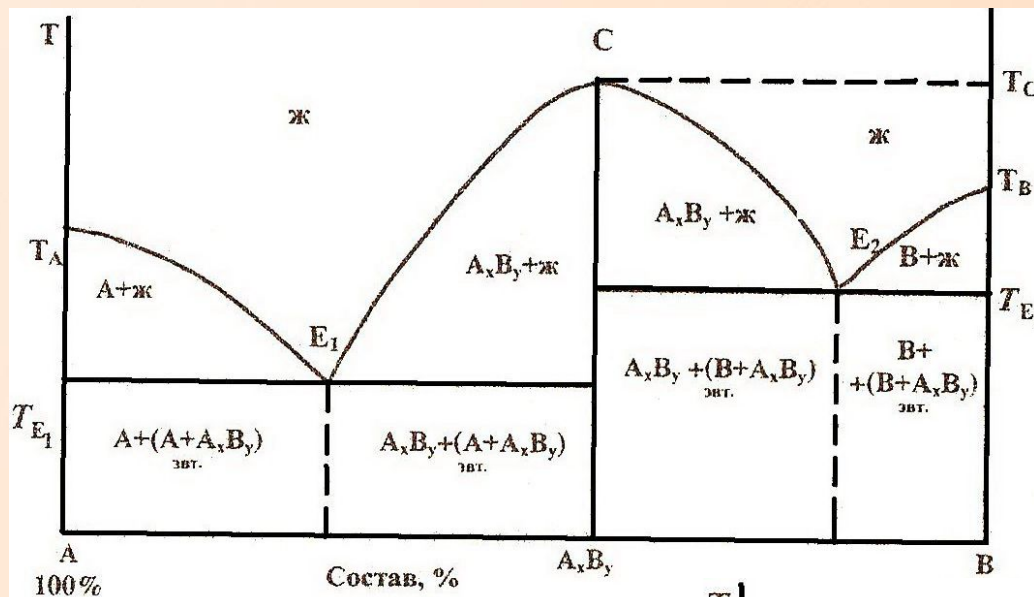
- Образуют ли компоненты системы **химические соединения**?
- Образуют ли компоненты системы **твёрдые растворы**?
- Если известен **общий состав** исследуемой смеси и **температура**, при которой она находится (т.е. заданы координаты **фигуративной точки**), то нужно уметь определять:
 - 1) **число** равновесных фаз,
 - 2) **состав** каждой равновесной фазы,
 - 3) **количественное соотношение** фаз в системе.

(«Правило рычага»)

Диаграмма состояний сплавов с неограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии



Системы, образующие химические соединения.



– Диаграмма плавкости с конгруэнтно плавящимся химическим соединением (без разложения)

– Диаграмма плавкости с инконгруэнтно плавящимся соединением (с разложением)

$$T_p < T_{пл}$$

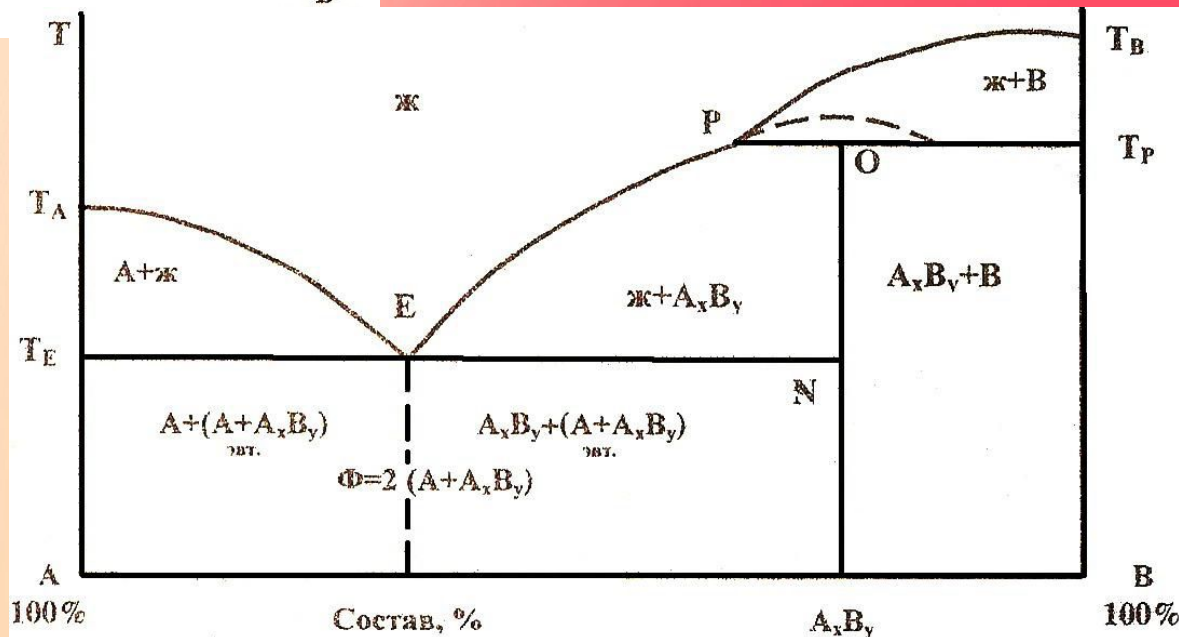
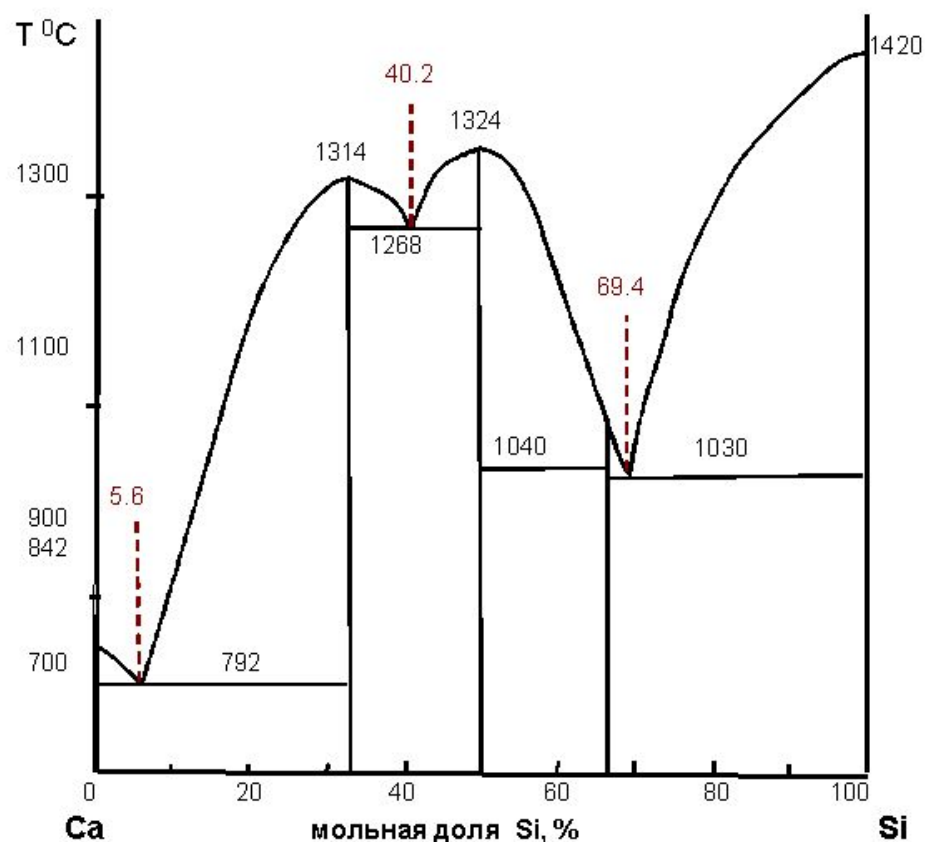


Диаграмма плавкости системы, компоненты которой образуют 2 химических соединения

Диаграмма плавкости системы Ca - Si



Гетерогенные системы

- Частицы считают отдельной фазой, если их диаметр больше $\sim 10^{-7}$ см



Расслоение системы на несколько фаз



Системы с ограниченной растворимостью в жидкой фазе

1) Изучение взаимной растворимости жидкостей показало, что не все жидкости в одинаковой степени смешиваются между собой.

2) Взаимная растворимость жидкостей может варьироваться в широких пределах в зависимости от их свойств. Различают:

а) полностью растворимые или неограниченно смешивающиеся жидкости;

б) полностью нерастворимые или несмешивающиеся жидкости;

в) ограниченно растворимые или ограниченно смешивающиеся жидкости.

Изучение взаимной растворимости жидкостей имеет большое практическое значение, так как многие технологические процессы в самых различных отраслях химической и пищевой промышленности связаны с особенностями растворения жидкостей друг в друге. Например, в любом производстве часто возникает необходимость извлечения вещества из раствора методом *экстракции*, который возможен в системах, содержащих нерастворимые или ограниченно растворимые жидкости.

3) При диспергировании взаимно нерастворимых или ограниченно растворимых жидкостей образуются *эмульсии* – дисперсные системы, которые широко распространены при нефтедобыче и производстве нефтепродуктов, переработке натурального каучука, получении смазочно-охлаждающих жидкостей (СОЖ). Эмульсии определяют свойства многих продуктов питания и играют большую роль в жизнедеятельности человека. В связи с этим представляется важным изучать свойства жидкостей, обладающих ограниченной взаимной растворимостью.

4) В случае ограниченно растворимых жидкостей однородные смеси компонентов могут существовать лишь в определенном интервале составов и температур. Вне этого интервала смесь жидкостей разделяется на два слоя, то есть система становится *гетерогенной*. В ней образуется граница раздела между двумя жидкими слоями, которые называются *сопряженными*, при этом каждый из слоев содержит все компоненты раствора. Как правило, внешние условия оказывают влияние на взаимную растворимость жидкостей. Если, например, повышение или понижение температуры приводит к увеличению растворимости компонентов, то при некоторой температуре они могут стать полностью взаимно растворимыми друг в друге. Смеси жидкостей могут иметь много компонентов. Мы будем рассматривать только двух- и трехкомпонентные смеси (бинарные и тройные растворы), обладающие ограниченной взаимной растворимостью компонентов.

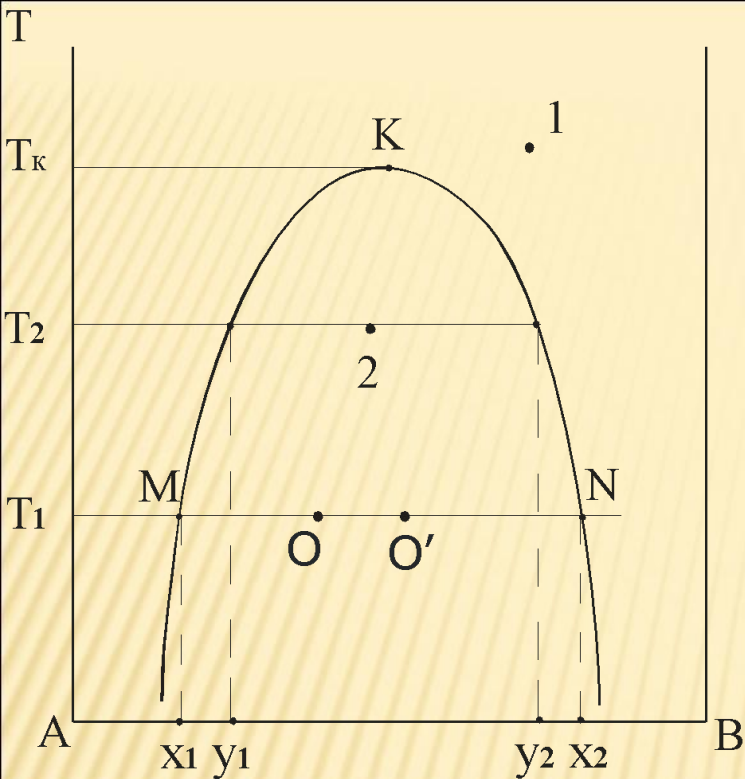


Диаграмма состояния бинарной системы с ограниченной растворимостью

$$1 \quad S = 2 - 1 + 1 = 2$$

$$2 \quad S = 2 - 2 + 1 = 1$$

M и N – сопряжённые растворы

$$\frac{m_{x_1}}{m_{x_2}} = \frac{ON}{OM}$$

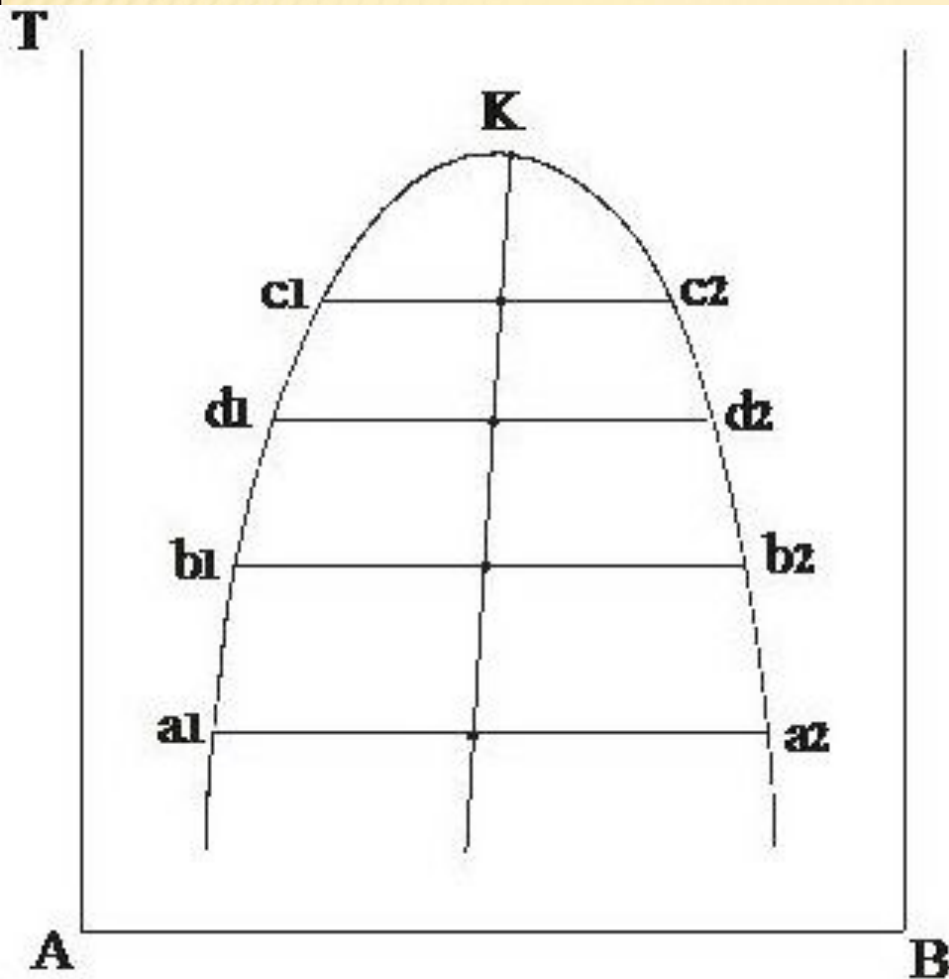
5) Диаграммы состояния бинарных систем с ограниченной растворимостью обычно строят в координатах *температура-состав*. Области на диаграмме разделяются кривыми, которые часто имеют вид перевернутой параболы и называются *кривыми расслаивания*. Каждая точка этой кривой отвечает составам *сопряженных* (равновесных) растворов. Кривая расслаивания делит все поле диаграммы на две области: *гомогенную* (выше кривой расслаивания) и *гетерогенную* (под кривой расслаивания). В гомогенной области компоненты A и B полностью растворимы друг в друге и образуют однородную смесь. В гетерогенной области, (ниже кривой расслаивания) в равновесии будут находиться две фазы, каждая из которых представляет собой раствор одной жидкости в другой. Одна фаза является насыщенным раствором A в B , а вторая - насыщенным раствором B в A .

6) Растворы x_1 и x_2 являются сопряженными, то есть сосуществующими при одинаковой температуре, а линия MN, соединяющая сопряженные растворы называется *конодой* (*нодой*). При движении вдоль коноды составы сопряженных фаз не меняются, а меняется соотношение между ними по массе. Соотношение между массами сопряженных растворов определяется по правилу рычага.

7) Чем ближе находится точка к данному раствору, тем больше масса этого раствора в смеси. Так, в точке O' масса раствора состава x_2 будет больше, чем в точке O.

8) Системы с ВКТ образуют жидкости, в которых взаимное растворение фаз сопровождается поглощением тепла. Поэтому с повышением температуры растворимость жидкостей увеличивается. Примерами систем с верхней критической точкой могут служить системы: *фенол-вода*; *анилин-вода*.

Правило Алексева:



**Иллюстрация правила
прямолинейного диаметра (правила
Алексеева)**

Фенол-вода, анилин-вода

9) Повышение температуры до T_2 приведет к сближению составов сопряженных растворов (y_1 и y_2), и при некоторой температуре T_K их составы станут одинаковыми, а конода превратится в точку К. Эта точка называется *верхней критической точкой* (ВКТ) растворения. К верхней критической точке можно применить правило Алексева:

середины конод, соединяющих сопряженные растворы лежат на прямой, проходящей через верхнюю критическую точку.

Это правило называют "правилом прямолинейного диаметра".

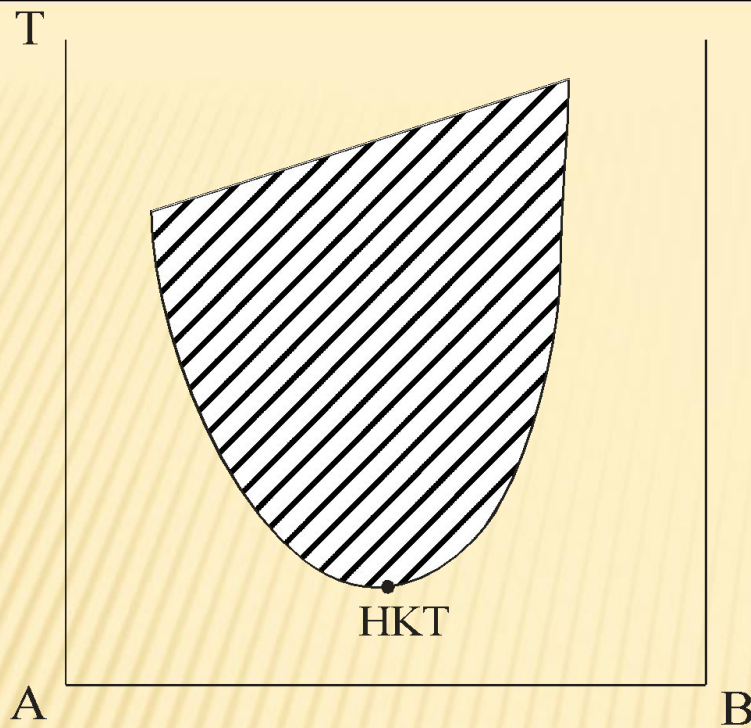


Диаграмма состояния бинарной системы
с нижней критической температурой
растворения
Триэтиламин - вода

10) Иногда с увеличением температуры взаимная растворимость жидкостей понижается. Тогда закономерности носят противоположный характер. Кривые, отвечающие составам сопряженных растворов сближаются и сливаются при некоторой более низкой температуре, называемой *нижней критической температурой* (НКТ) растворения. В таких системах смеси жидкостей становятся гомогенными при температуре ниже НКТ, а при более высокой температуре разделяются на два слоя (рис. 3). К подобным системам относятся, например, смеси: *γ-коллидин-вода; триэтиламин-вода*. Увеличение

растворимости при понижении температуры в таких системах связано, как правило, с тем, что между компонентами существует химическое взаимодействие, например, сольватация. В таких случаях повышение температуры будет способствовать разрушению сольватов и, как следствие, снижению растворимости жидкостей. Понижение же температуры в таких системах, наоборот, будет способствовать образованию химических соединений, увеличению растворимости компонентов.

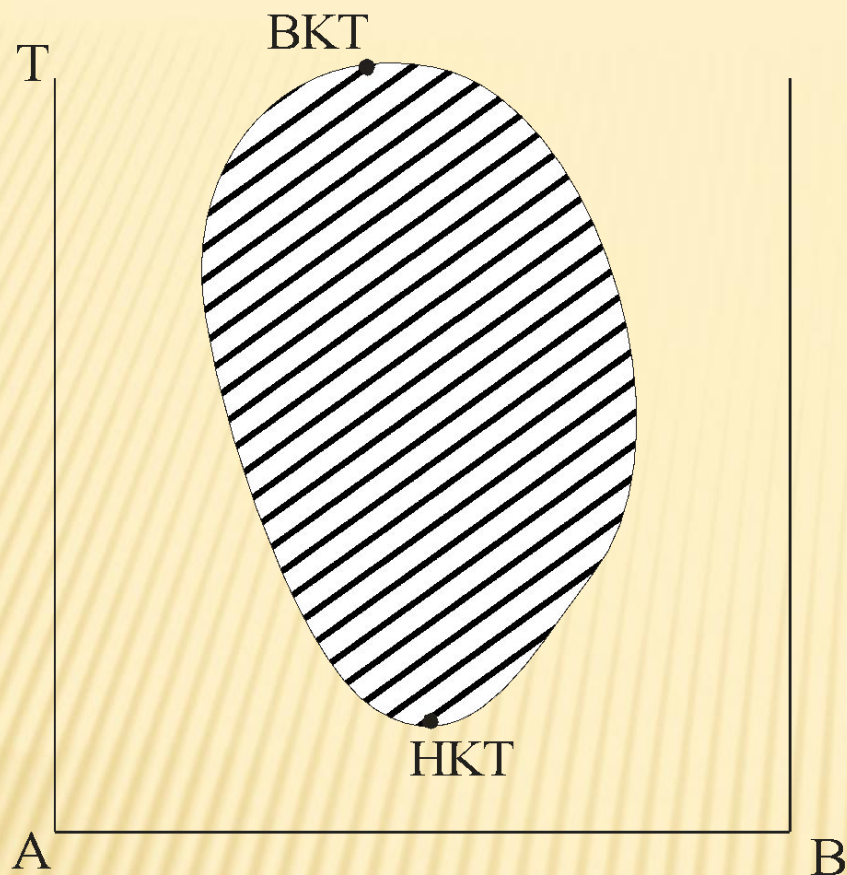
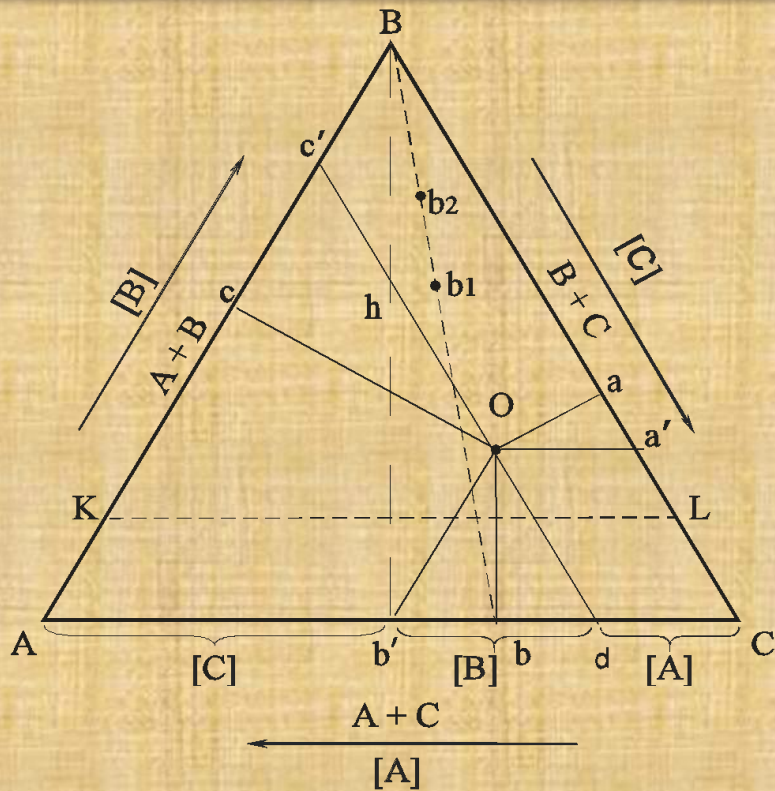


Диаграмма состояния бинарной системы
с нижней и верхней критическими
температурами растворения
Никотин - вода

11) Возможны случаи существования одновременно нижней (НКТ) и верхней (ВКТ) критических температур растворения. Например, в системе никотин-вода (рис.4) Причину появления верхней и нижней критических точек растворения связывают с образованием при определенной температуре нестойкого химического соединения и последующим его разложением при более высокой температуре.



Наиболее удобным для практического использования является разновидность метода Розебома. По этому методу из точки "О" проводят две прямые, параллельные двум сторонам треугольника до пересечения с третьей. При этом третья сторона разбивается на отрезки, соответствующие содержанию всех трех компонентов (рис. 5).

Рис. 5. Треугольная диаграмма Гиббса-Розебома

По методу Гиббса

$$h = Oa + Ob + Oc = 100\%$$

$$[A] = \frac{Oa}{h} \cdot 100\%$$

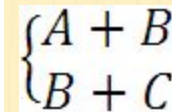
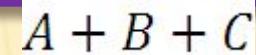
По методу Розебома:

$$AB = BC = AC = 100\%$$

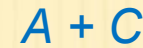
$$Oa' + Ob' + Oc' = AB = 100\%$$

$$[A] = \frac{Oa_1}{AB} \cdot 100\%$$

Ограниченная растворимость в трёхкомпонентной системе

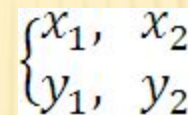


– растворимы неограниченно



– нерастворимы

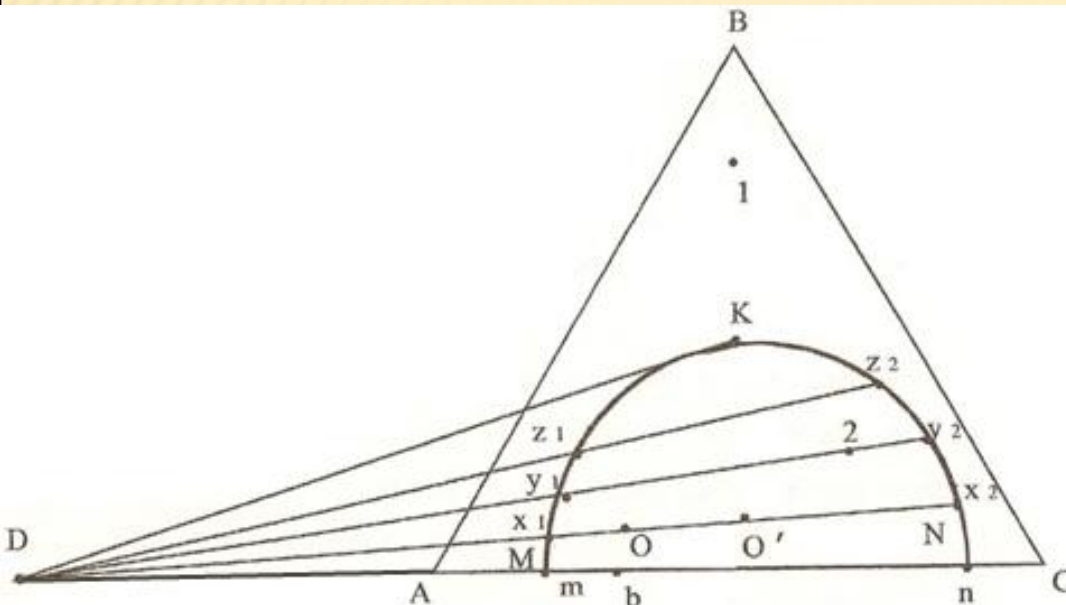
(или ограниченно растворимы)



– сопряжённые растворы

K

– верхняя критическая точка



Правило Тарасенкова (эмпирическое)

Продолжения конод, соединяющих сопряженные растворы, пересекаются в одной точке с продолжением стороны треугольника, на которую опирается область гетерогенности. С этой же точкой пересекается касательная, проведенная к кривой расслаивания в верхней критической точке K .

Правило фаз Гиббса

$$S = k - f$$

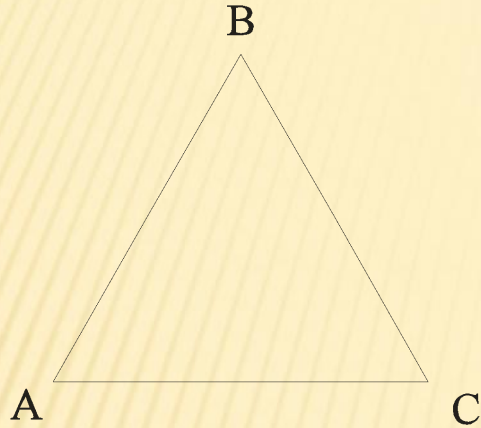
$$1 \quad S = 3 - 1 = 2$$

$$2 \quad S = 3 - 2 = 1$$

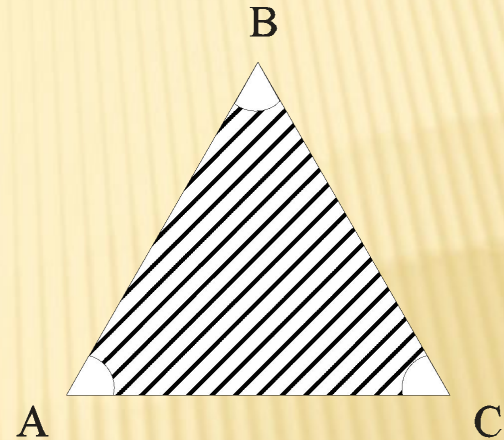
Правило рычага

В точке O :
$$\frac{m_{x1}}{m_{x2}} = \frac{ON}{OM}$$

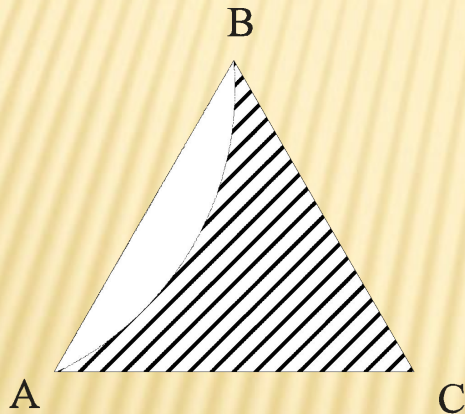
Типы диаграмм состояния трехкомпонентных систем



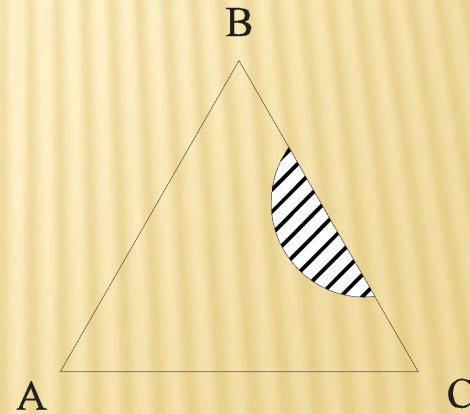
Тип 1
Полная взаимная растворимость



Тип 2
Полная взаимная нерастворимость



Тип 3
Взаимная растворимость
двух компонентов (A и B)

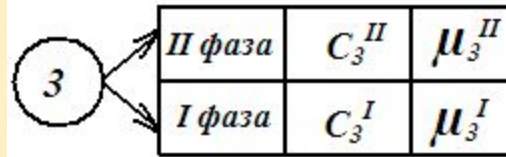


Тип 4
Взаимная нерастворимость
двух компонентов (B и C)

Рис. 8. Типы треугольных диаграмм при разной взаимной растворимости компонентов

Закон распределения. Экстракция

Для трёхкомпонентной системы, где третий компонент растворим в первом и во втором. Компоненты 1 и 2 не смешиваются (или ограниченно смешиваются) и образуют I и II фазы



Закон распределения Нернста – Шилова

Отношение концентраций третьего компонента в двух несмешивающихся слоях является величиной постоянной и называется $K_{\text{распр}}$

Применение: Для процессов экстракции – извлечение третьего компонента из первого растворителя с помощью второго растворителя.

При равновесии: $\mu_3^{II} = \mu_3^I$

$$\mu_3^{(I)o} + RT \ln C_3^I = \mu_3^{(II)o} + RT \ln C_3^{II}$$

$$\ln \frac{C_3^{II}}{C_3^I} = \frac{\mu_3^{(I)o} - \mu_3^{(II)o}}{RT}$$

$$K_{\text{распр}} = \frac{C_3^{II}}{C_3^I} = e^{\frac{\mu_3^{(I)o} - \mu_3^{(II)o}}{RT}} = f(T)$$

При $T = \text{const}$ $K_{\text{распр}} = \text{const}$
Зависит только от природы трёх компонентов.

Количественные закономерности экстракции

Пусть: V_1 – объём первого растворителя (экстрагируемый раствор);

V_2 – объём второго растворителя (экстрагент);

g_0 – количество вещества в первом растворителе (экстрагируемое вещество);

g_1 – количество вещества, оставшееся в первом растворителе (после первой экстракции);

$(g_0 - g_1)$ – количество вещества, перешедшее во второй растворитель (экстрагируемое вещество)

$$C_3^{II} = \frac{g_0 - g_1}{V_2}$$

$$C_3^I = \frac{g_1}{V_1}$$

$$K_{\text{распр}} = \frac{C_3^{II}}{C_3^I} = \text{const}$$

$$K_{\text{распр}} = \frac{(g_0 - g_1) \cdot V_1}{V_2 \cdot g_1}$$

тогда:

$$g_1 = g_0 \cdot \frac{V_1}{KV_2 + V_1}$$

– после 1-й экстракции

после 1-й экстракции:

$$g_2 = g_1 \cdot \frac{V_1}{KV_2 + V_1}$$

или:

$$g_2 = g_0 \cdot \left(\frac{V_1}{KV_2 + V_1} \right)^2$$

$$g_n = g_0 \cdot \left(\frac{V_1}{KV_2 + V_1} \right)^n$$

$$g'_n = g_0 \cdot \left(\frac{V_1}{nKV_2 + V_1} \right)$$

Количество оставшегося вещества после экстракции сразу всем экстрагентом

g_n ↑ при K ↓ и n ↓

$$g'_n > g_n$$

Экстракция повышается, если объём экстрагента приливать не весь, а разделить на малые порции.

В промышленности многократную экстракцию заменяют противотоком.