

Лекция 4

Фазовые равновесия и фазовые диаграммы

План лекции

1. Правило фаз Гиббса.
2. Фазовые переходы 1-го рода. Уравнения Клапейрона и Клаузиуса-Клапейрона.
3. Диаграммы состояния однокомпонентных систем.
4. Простейшие фазовые диаграммы двухкомпонентных систем:
 - а) «жидкость – газ»,
 - б) «жидкость – жидкость»,
 - в) «жидкость – твердое вещество».

Основные определения

Фаза — гомогенная часть гетерогенной системы, отделенная от других частей поверхностью раздела

Составляющие вещества — химически различные частицы (молекулы, ионы), присутствующие в системе

Компоненты — химически независимые составляющие

Число степеней свободы F — число интенсивных переменных, которые можно изменять, не меняя фазового состава системы.

Условия фазового равновесия

$T^{(1)} = T^{(2)}$ — тепловое равновесие

$p^{(1)} = p^{(2)}$ — механическое равновесие

$\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)}, i = 1, \dots, n$ — химическое равновесие

Правило фаз Гиббса

P фаз, C независимых компонентов.

Независимые интенсивные переменные:
 T , P , мольные доли компонентов в каждой фазе,
всего $2 + P(C-1)$ переменных.

Условие фазового равновесия:

$$\mu_i(1) = \mu_i(2) = \dots = \mu_i(P), \quad i = 1, 2, \dots, C$$

всего $C(P-1)$ уравнений

Число степеней свободы:

$$F = 2 + P(C-1) - C(P-1) = 2 + C - P$$

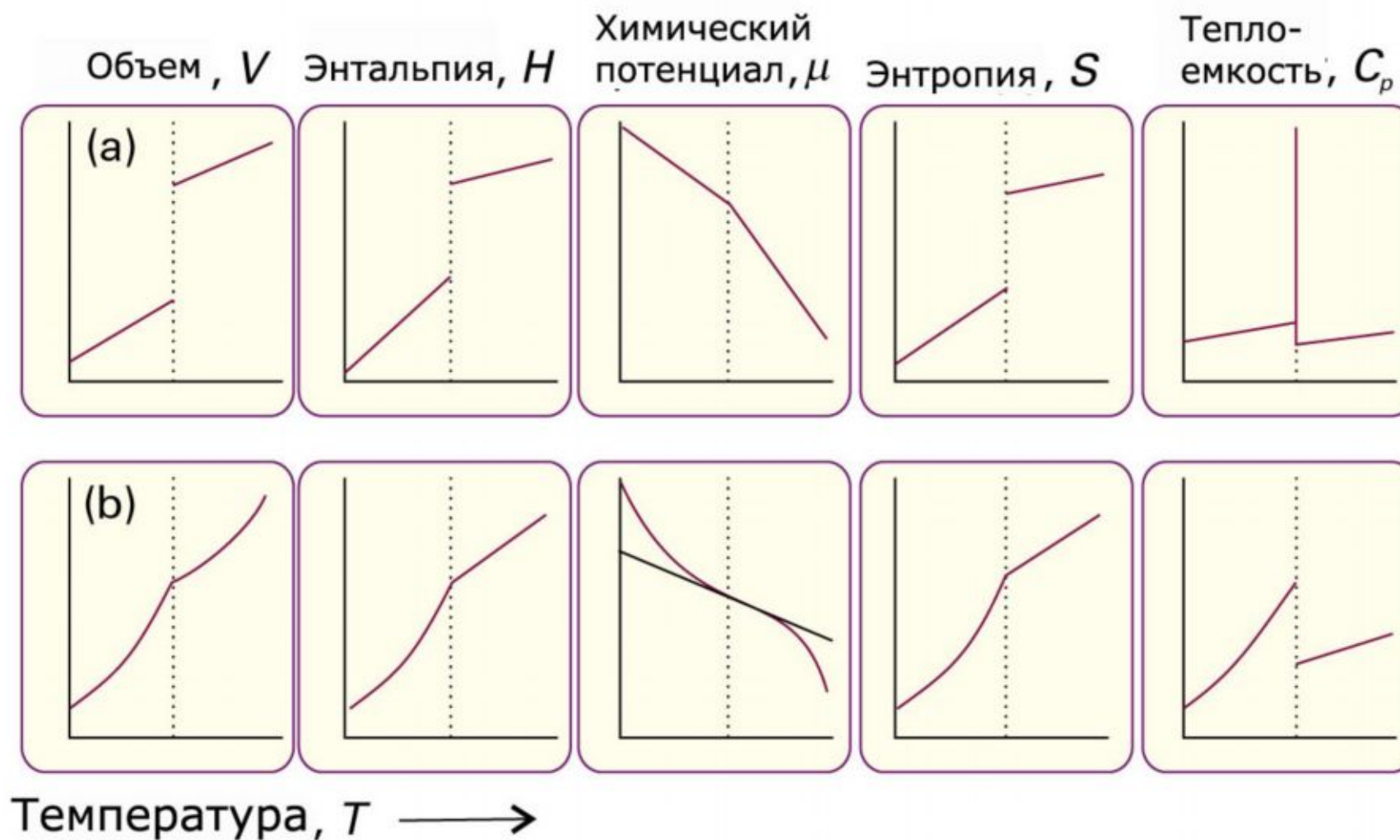
В однокомпонентной системе: $F = 3 - P$

В двухкомпонентной системе: $F = 4 - P$,

(при фиксированном давлении: $F' = 3 - P$)

Классификация фазовых переходов

Изменение термодинамических функций при фазовых переходах: (а) 1-го, (б) 2-го рода



Фазовые переходы 1-го рода

G непрерывна, ее первые производные – V и S имеют разрыв

Равновесие жидкость-газ:

$$\mu_{\text{ж}}(T_1, p_1) = \mu_{\text{г}}(T_1, p_1)$$

$$p_2 > p_1 \quad \mu_{\text{ж}}(T_1, p_2) < \mu_{\text{г}}(T_1, p_2), \quad \text{т.к. } V_{\text{ж}} < V_{\text{г}}$$

Чтобы снова выровнять потенциалы,
надо увеличить температуру, т.к. $-S_{\text{ж}} > -S_{\text{г}}$.

Какой должна быть температура T_2 , чтобы

$$\mu_{\text{ж}}(T_2, p_2) = \mu_{\text{г}}(T_2, p_2) ?$$

Уравнение Клапейрона

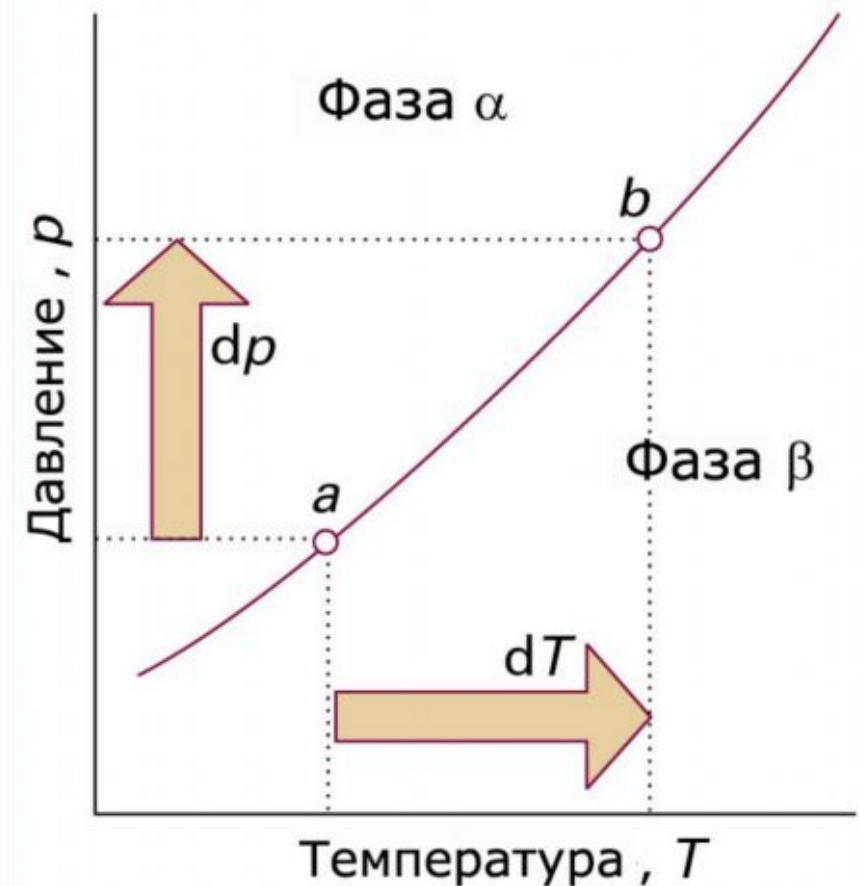
Зависимость давления равновесного фазового перехода 1-го рода от температуры

$$\mu_1(T, p) = \mu_2(T, p)$$

$$\mu_1(T + dT, p + dp) = \mu_2(T + dT, p + dp)$$

$$-S_1 dT + V_1 dp = -S_2 dT + V_2 dp$$

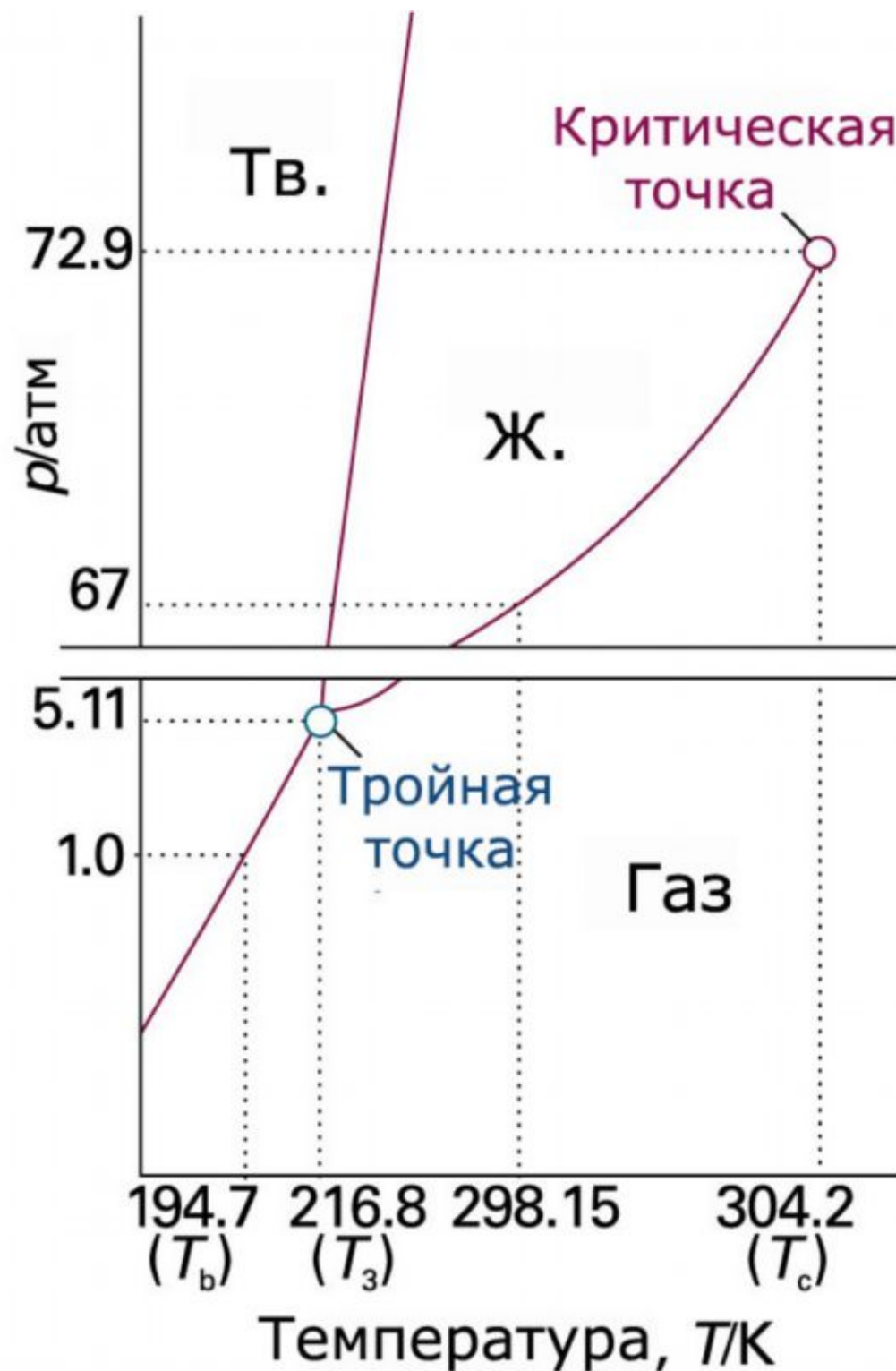
$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1} = \frac{\Delta S_{\text{ф.п.}}}{\Delta V_{\text{ф.п.}}} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T_{\text{ф.п.}} \Delta V_{\text{ф.п.}}}$$



Простейшие фазовые диаграммы. CO₂

В тройной точке

$$\Delta H_{\text{субл}} = \Delta H_{\text{пл}} + \Delta H_{\text{исп}}$$



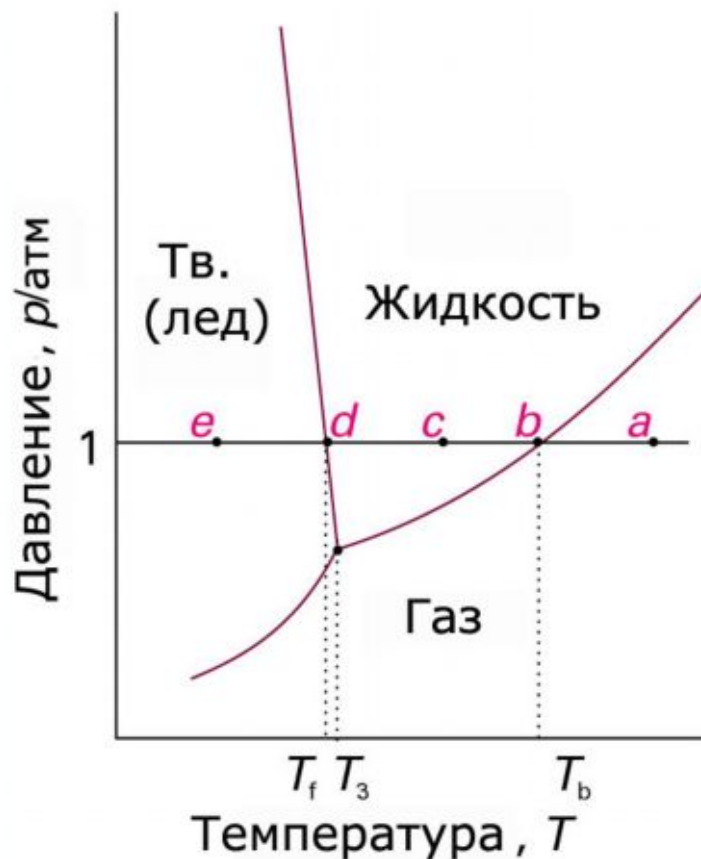
Свойства сверхкритического CO₂ как растворителя

1. Сверхкритическое состояние легко достижимо ($T_c = 31\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p_c = 73\text{ атм}$).
2. Плотность легко варьируется изменением T и p .
3. Неядовит (экологически чистый растворитель).
4. Может быть использован и как реагент, заменяющий ядовитые CO и COCl₂.
$$\text{CO}_2 + 2\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{O}-\text{CO}-\text{OCH}_3 \text{ (диметилкарбонат)} + \text{H}_2\text{O}$$

Недостатки:

1. Многие вещества нерастворимы в CO₂.
2. Низкая реакционная способность (по сравнению с CO и COCl₂).

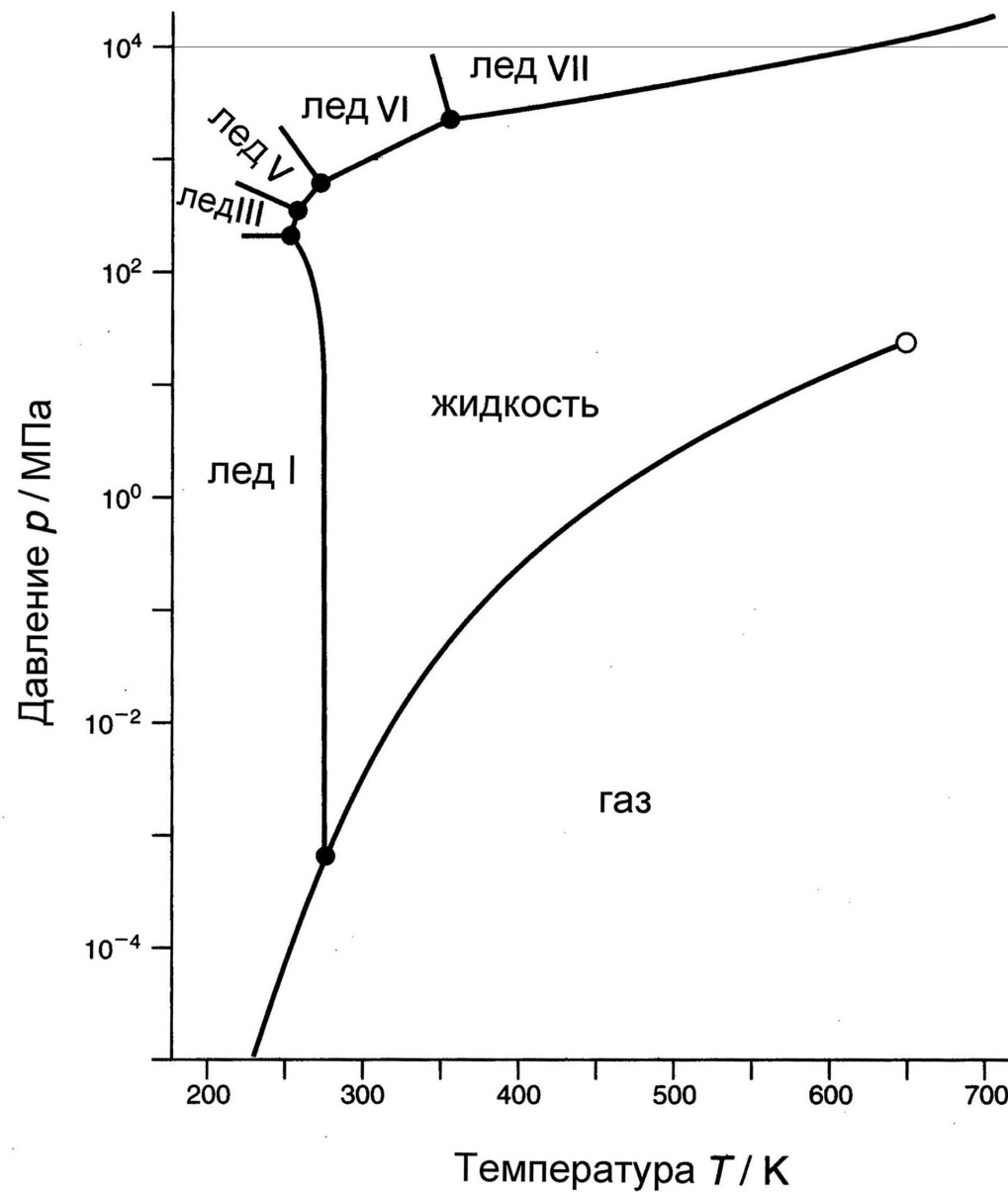
Простейшие фазовые диаграммы. H_2O



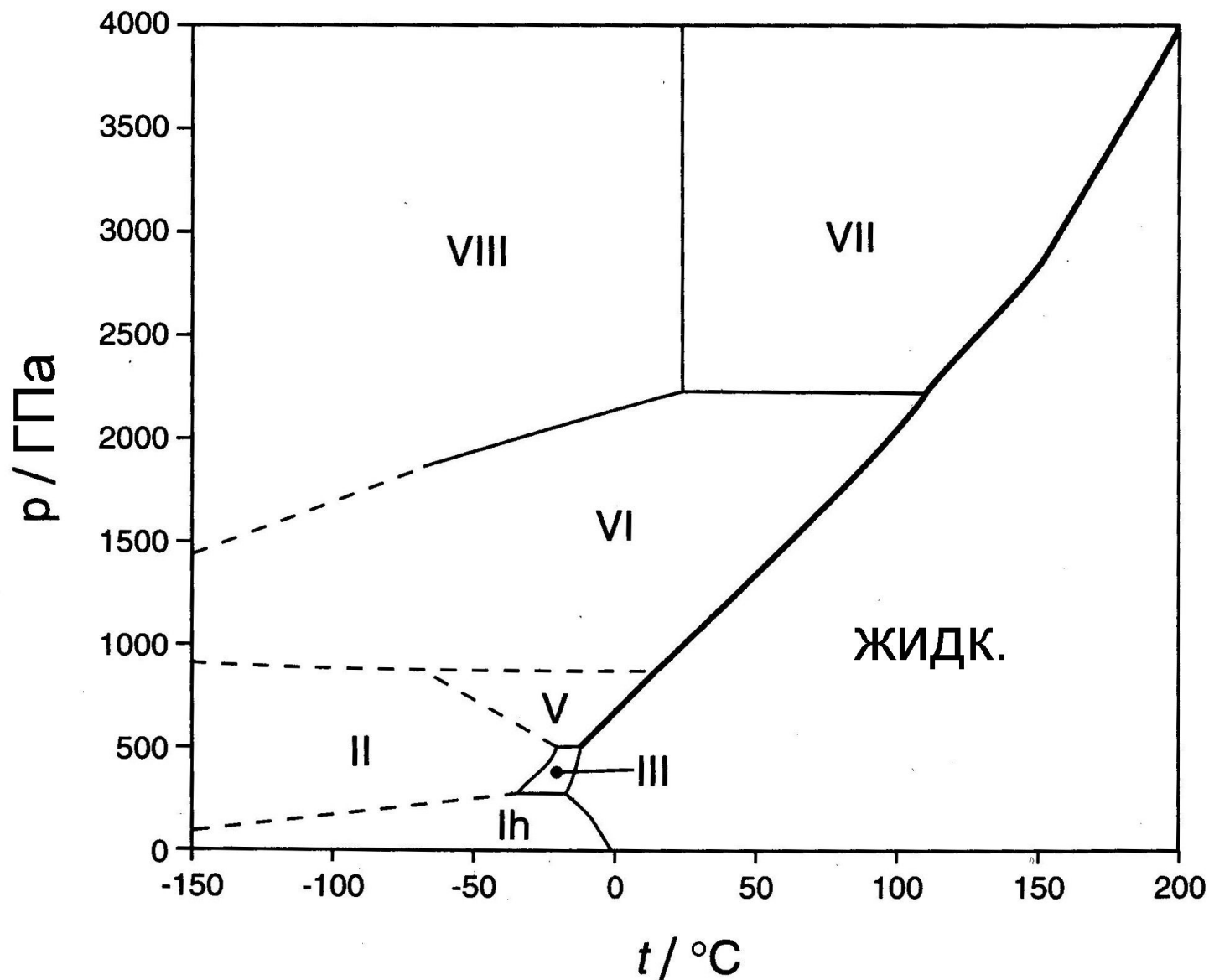
ТВ $\Leftrightarrow$ Ж

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T \Delta V} = \frac{6000}{273 \cdot (-2 \cdot 10^{-6})} \sim -1.1 \cdot 10^7 \frac{\text{Па}}{\text{К}}$$

Простейшие фазовые диаграммы. H_2O



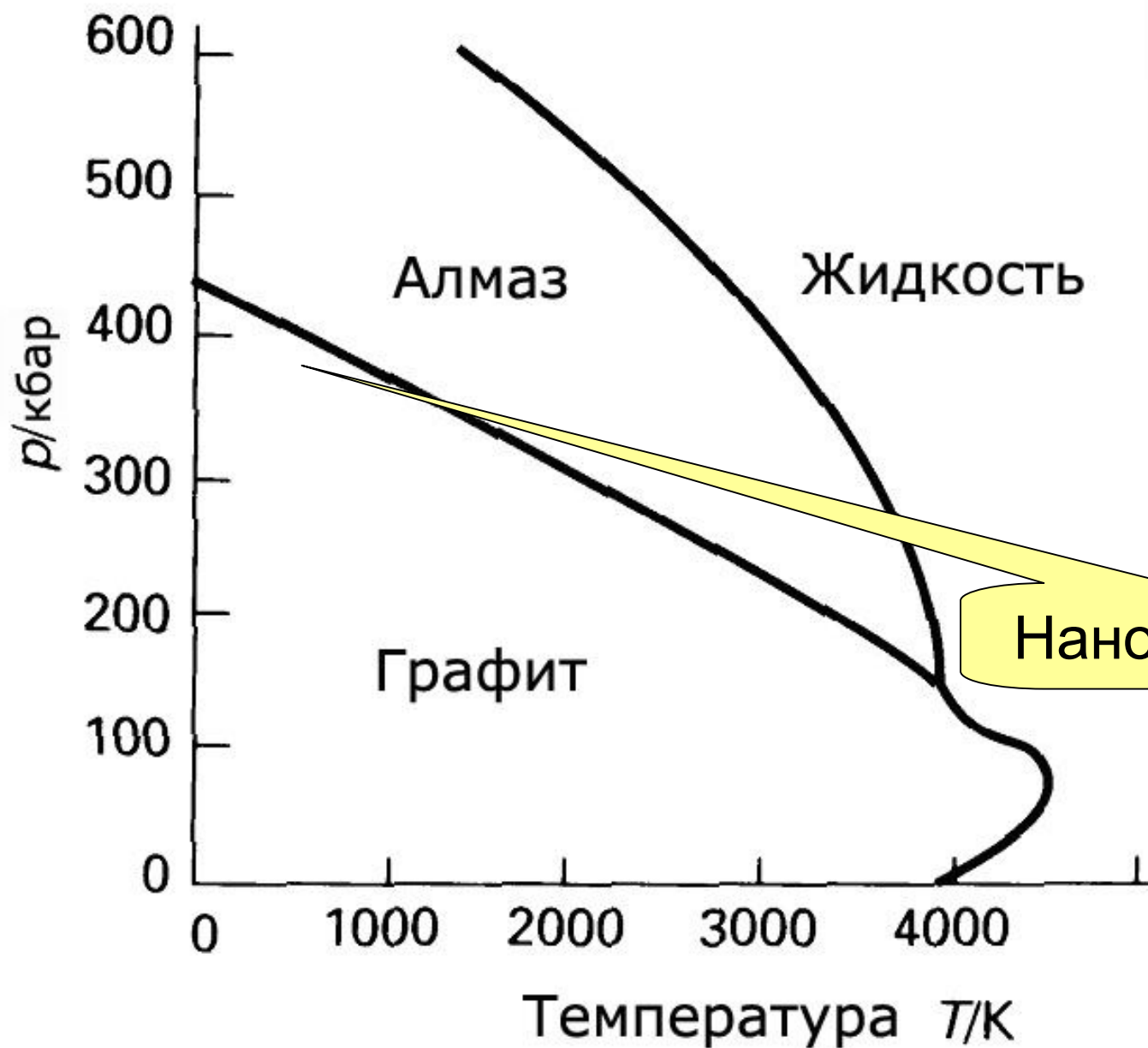
Простейшие фазовые диаграммы. H_2O



Координаты некоторых тройных точек воды

Тройная точка			$T, ^\circ\text{C}$	$p, \text{МПа}$
Г	Ж	I	0.01	$6 \cdot 10^{-4}$
Ж	I	III	-22.0	207.5
I	II	III	-34.7	212.9
II	III	V	-24.3	344.3
Ж	III	V	-17.0	346.3
II	V	VI	~ -55	~ 620
Ж	V	VI	0.16	625.9
VI	VII	VIII	~ 5	2100
Ж	VI	VII	81.6	2200
Ж	VII	X	> 700	43000

Фазовая диаграмма углерода



Уравнение Клаузиуса-Клапейрона

- 1) Переходы в газообразное состояние
- 2) Объемом конденсированной фазы пренебрегаем
- 3) Газ – идеальный

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$$
$$\Delta V = V_{\Gamma} - V_{\text{ж}} = V_{\Gamma} = \frac{RT}{p}$$
$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

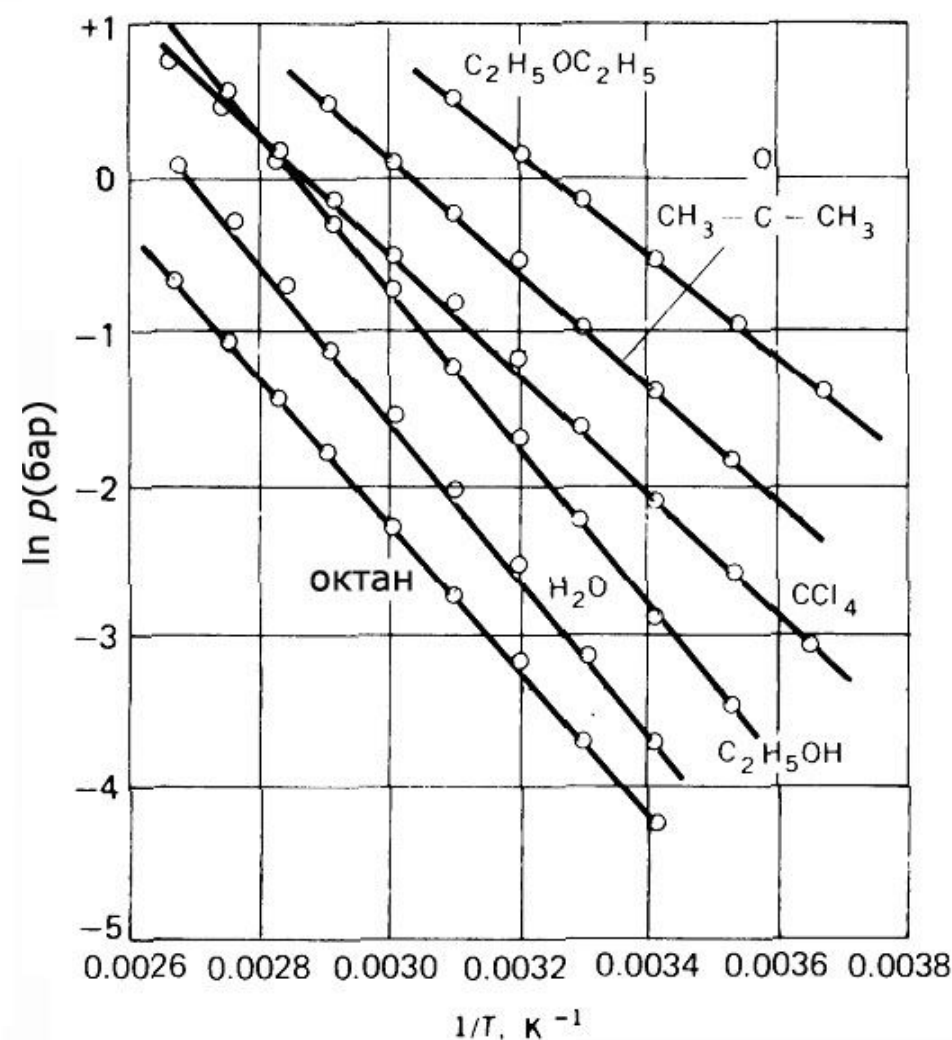
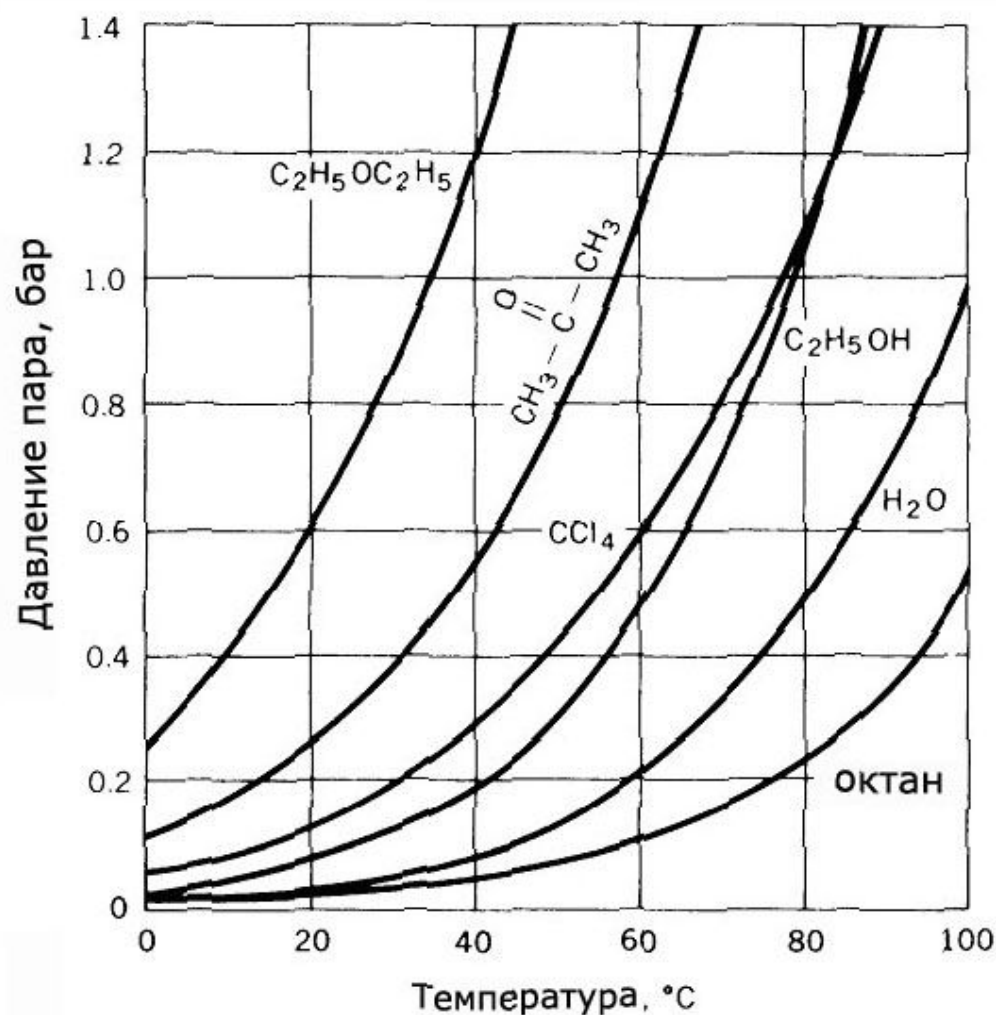
Если $\Delta H = \text{const}$

$$\ln p = -\frac{\Delta H}{RT} + \text{const}$$

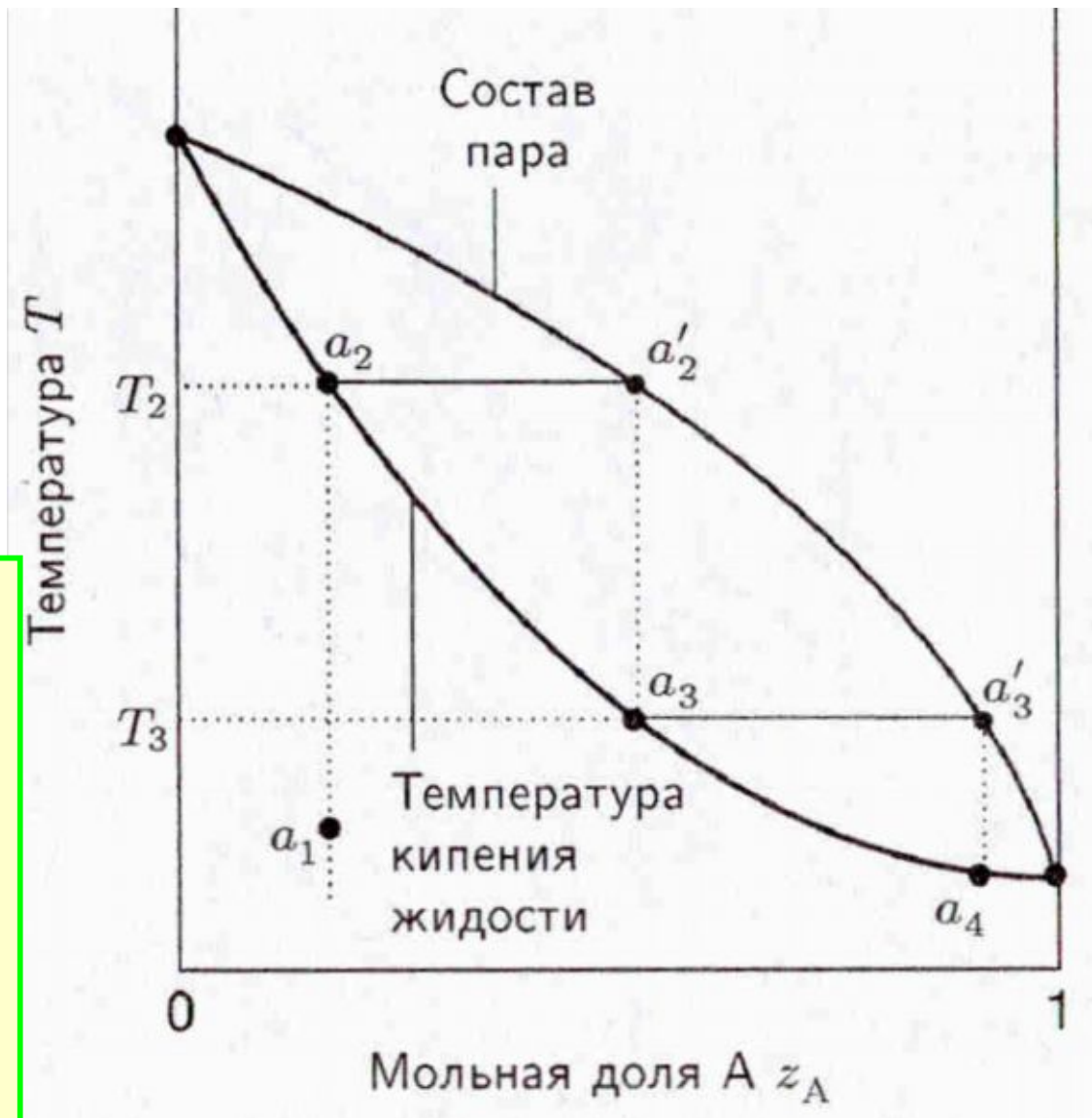
$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Давление насыщенного пара как функция температуры

Физики. Весна 2010



Два компонента, жидкость-газ, идеальный раствор



Уравнение кривой
т.кип. – состав:

$$x_A p_A(T) + x_B p_B(T) = p^\circ$$

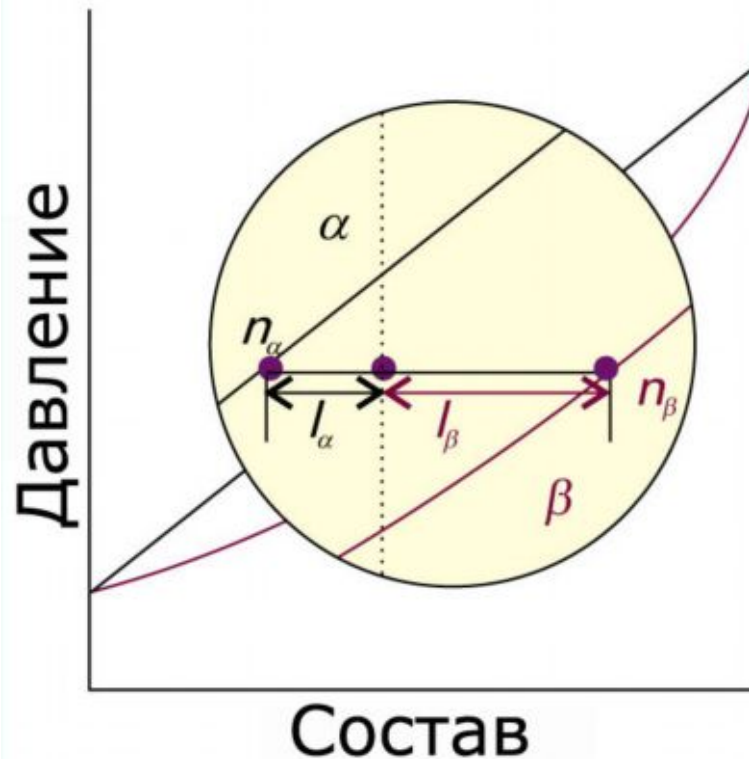
$$x_A \exp \left(\frac{\Delta_{\text{исп}} H_A}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_{\text{кип},A}} - \frac{1}{T} \right) \right) +$$

$$+ x_B \exp \left(\frac{\Delta_{\text{исп}} H_B}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_{\text{кип},B}} - \frac{1}{T} \right) \right) = 1$$

Состав насыщенного пара
определяется ур-ем Дальтона:

$$y_A = \frac{x_A p_A}{x_A p_A + x_B p_B}$$

Правило рычага

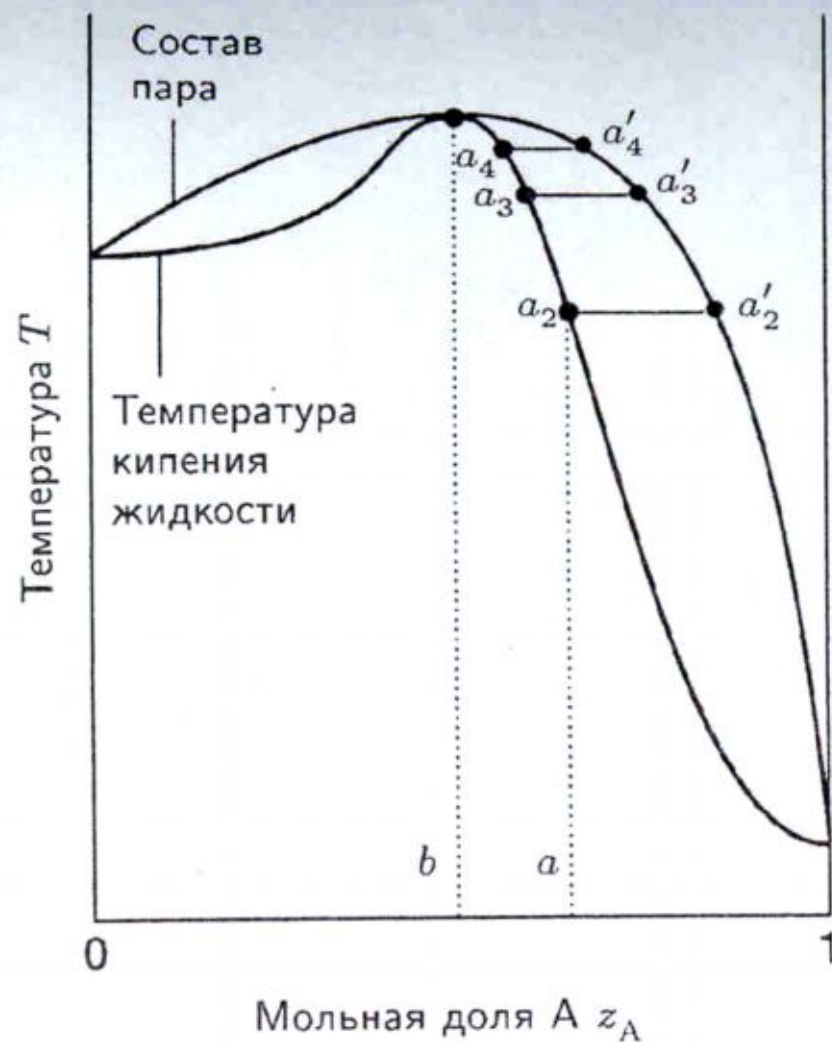


$n = n_\alpha + n_\beta$ – общее количество обоих веществ

$n\chi = n_\alpha\chi_\alpha + n_\beta\chi_\beta$ – общее количество вещества А

$$\frac{n_\alpha}{n_\beta} = \frac{\chi_\beta - \chi}{\chi - \chi_\alpha} = \frac{l_\beta}{l_\alpha}$$

Два компонента, жидкость-газ, азеотроп



Два компонента, жидкость-газ, азеотроп

Высококипящий азеотроп:

более низкое давление пара по сравнению с идеальным раствором. Отрицательное отклонение от идеальности, $\Delta G^{\text{ex}} < 0$.

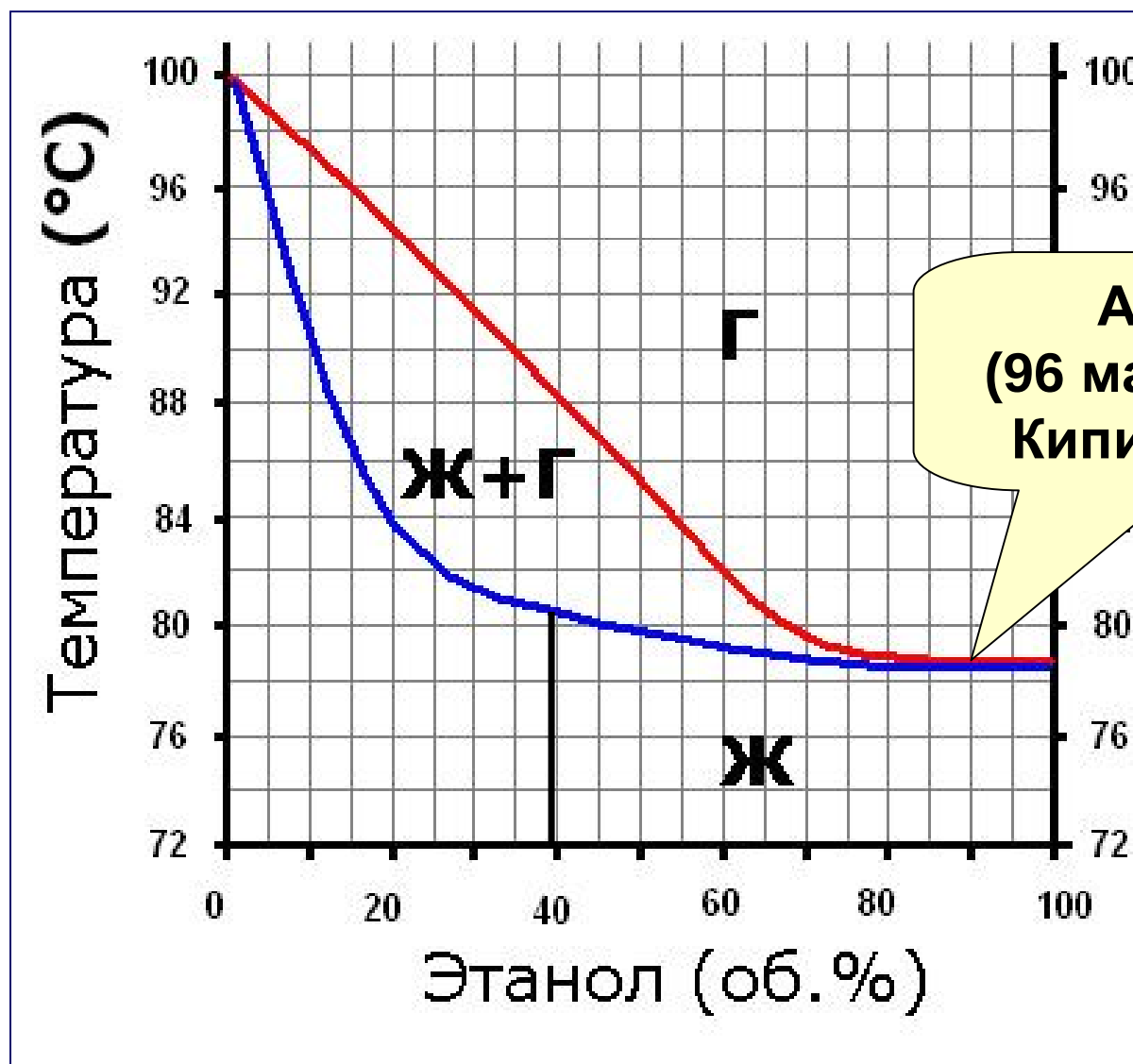
Примеры: $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$, хлороформ (CHCl_3) – ацетон

Низкокипящий азеотроп:

более высокое давление пара по сравнению с идеальным раствором. Положительное отклонение от идеальности, $\Delta G^{\text{ex}} > 0$.

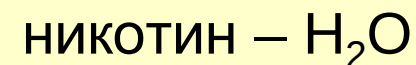
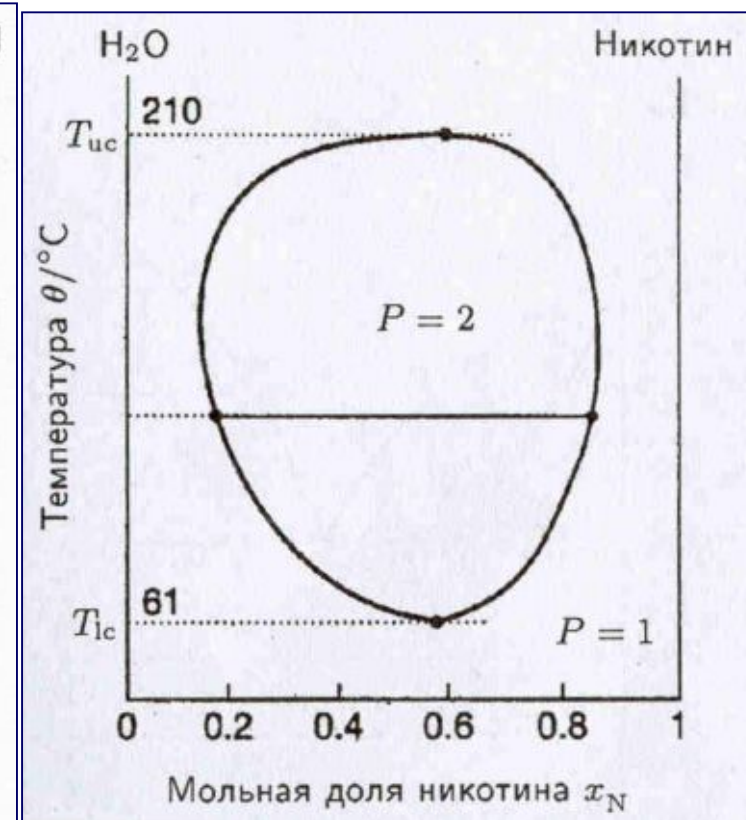
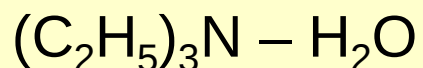
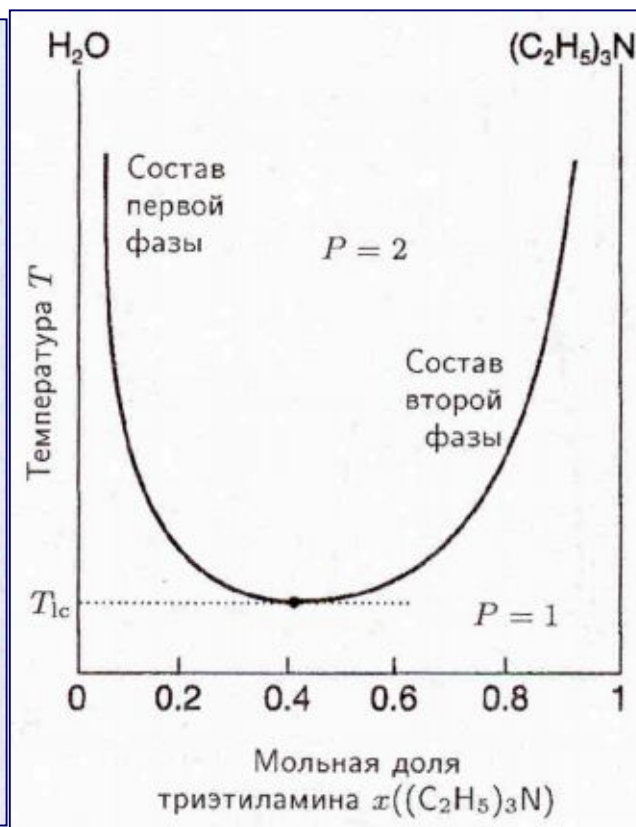
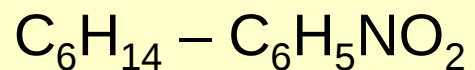
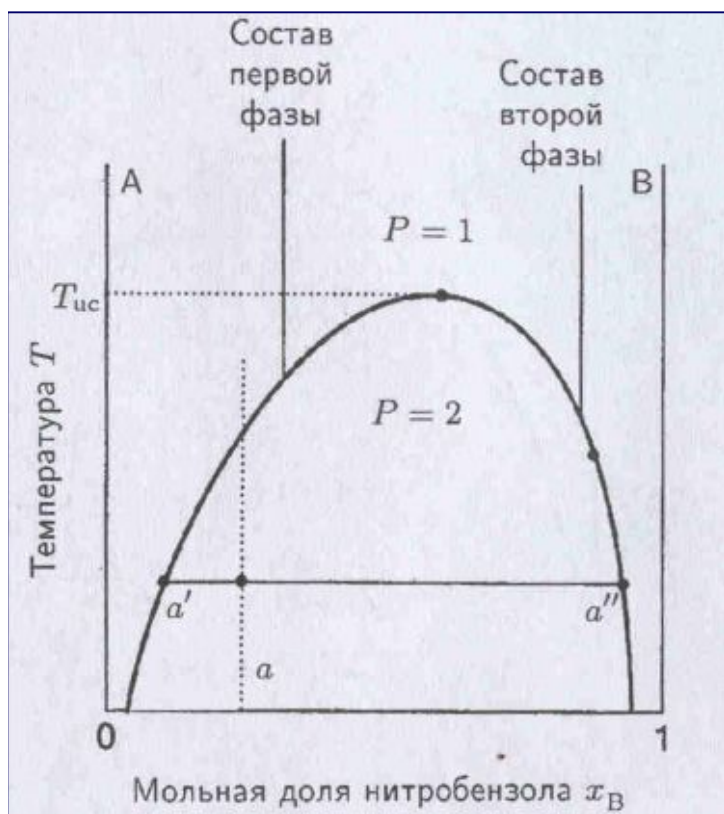
Примеры: диоксан ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$) – H_2O , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$

Этанол – вода



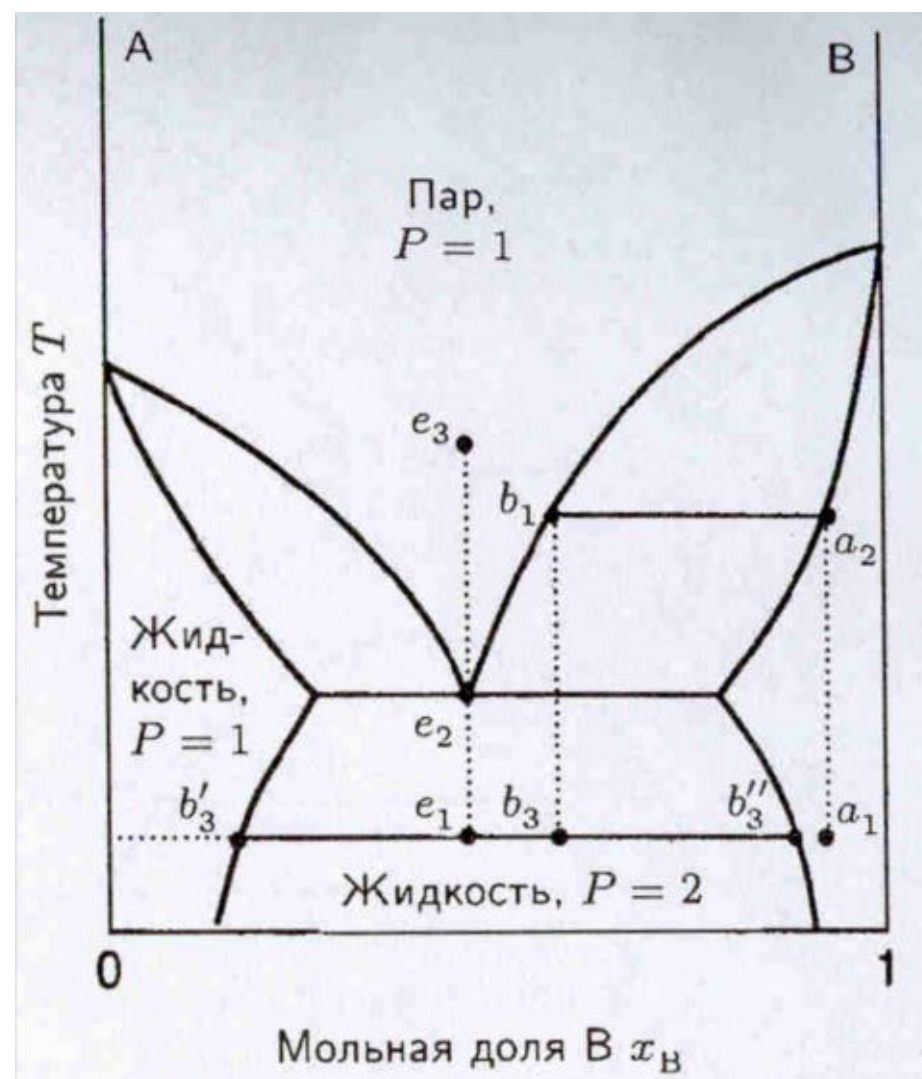
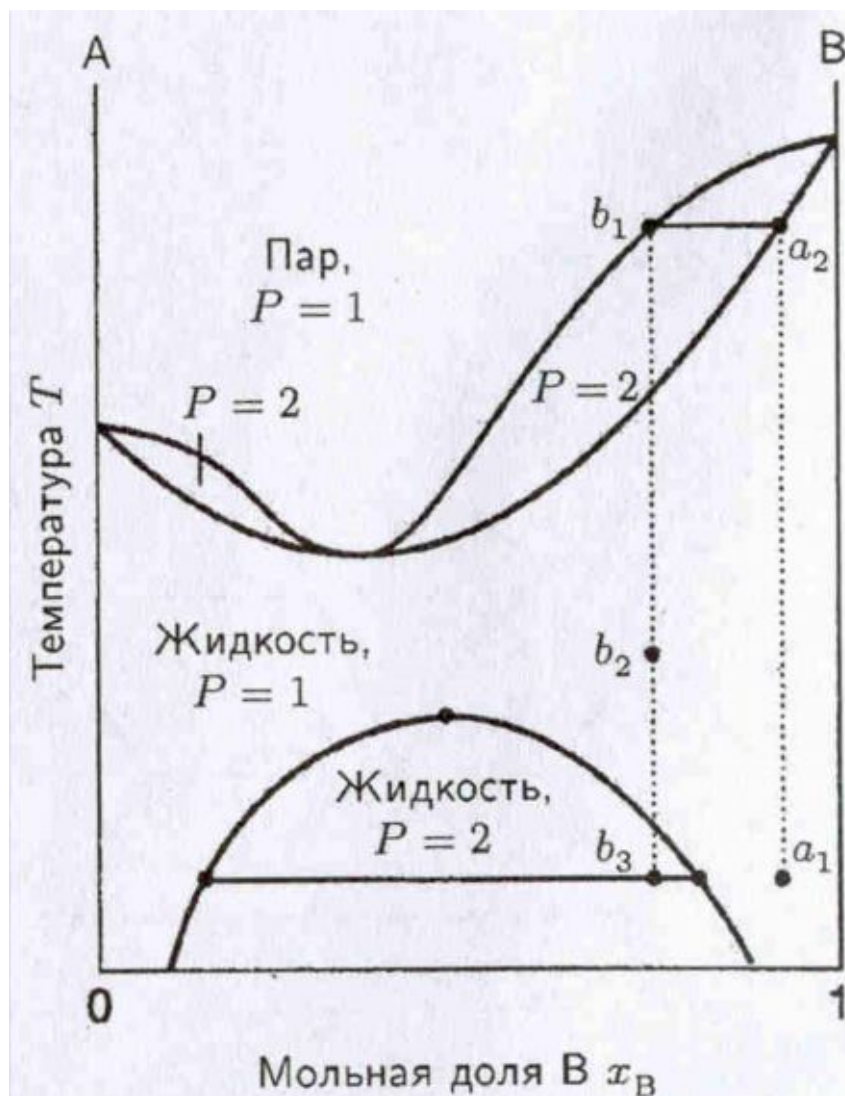
Азеотроп
(96 мас.% спирта)
Кипит при 78 °C

Два компонента, жидкость-жидкость. Расслаивание



Два компонента, жидкость-газ. Расслаивание, азеотроп.

Физики. Весна 2010

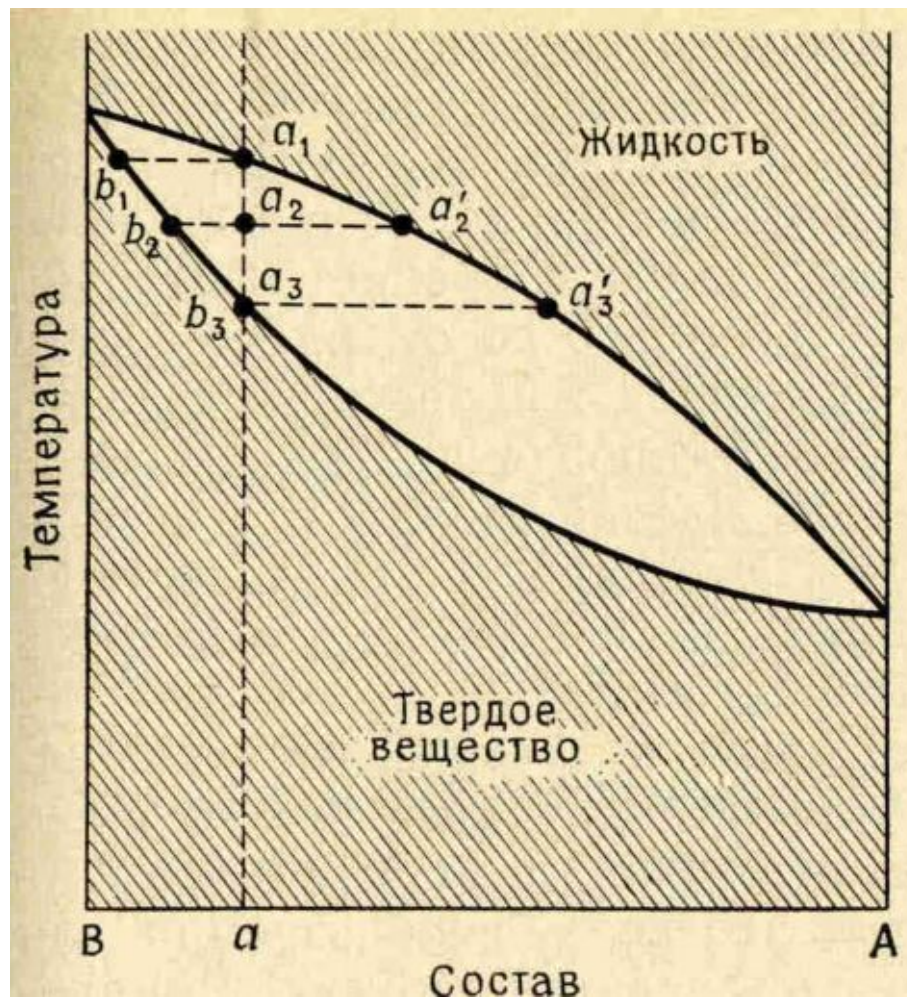


Пример: $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$

Два компонента, жидкость-ТВ. Полное смешивание, идеальный раствор

$$\mu_{A,ж}^* + RT \ln x_{A,ж} = \mu_{A,ТВ}^* + RT \ln x_{A,ТВ}$$

$$\mu_{B,ж}^* + RT \ln(1 - x_{A,ж}) = \mu_{B,ТВ}^* + RT \ln(1 - x_{A,ТВ})$$

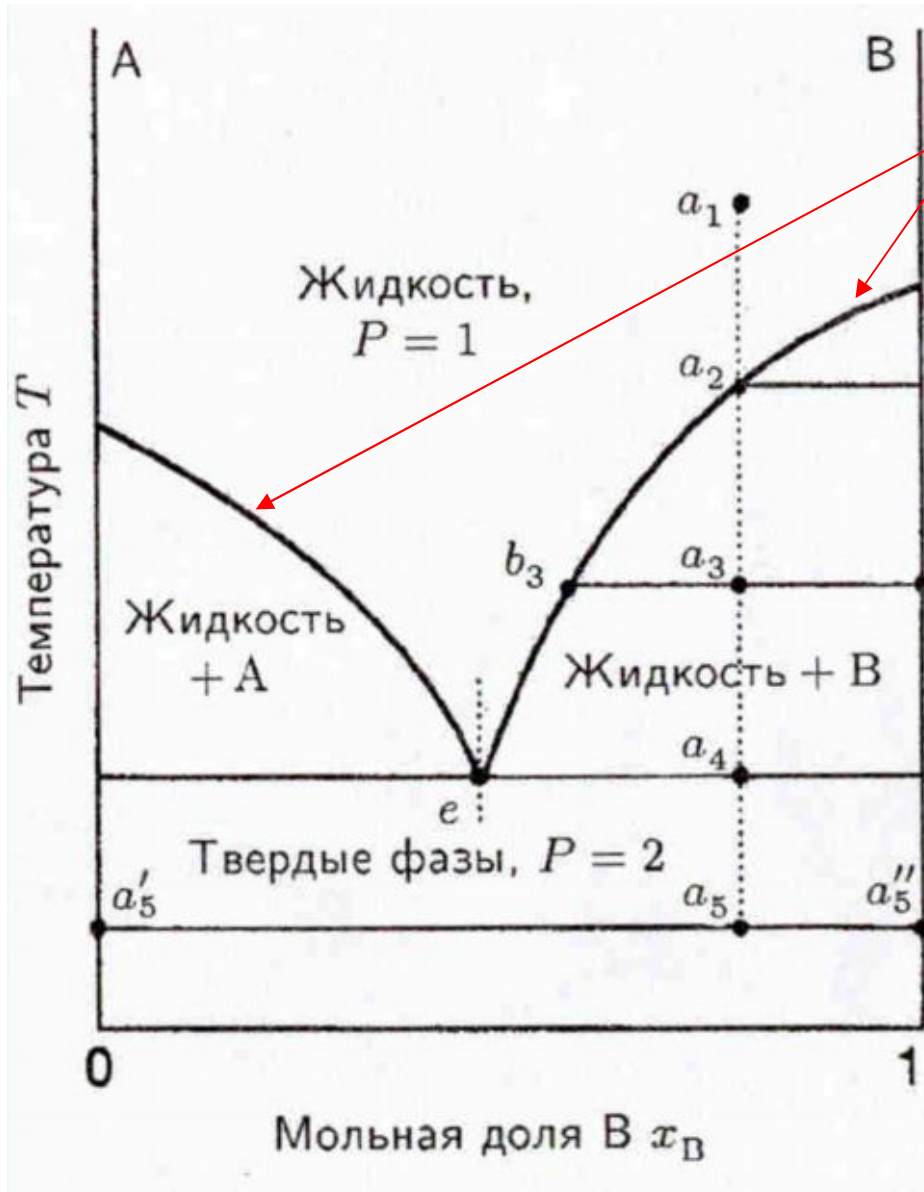


$$\mu_{A,ж}^* - \mu_{A,ТВ}^* = RT \ln \frac{x_{A,ТВ}}{x_{A,ж}}$$

$$\mu_{B,ж}^* - \mu_{B,ТВ}^* = RT \ln \frac{1 - x_{A,ТВ}}{1 - x_{A,ж}}$$

$$\begin{cases} \frac{x_{A,ТВ}(T)}{x_{A,ж}(T)} = \exp\left(\frac{\Delta_{пл} G_A(T)}{RT}\right) \\ \frac{1 - x_{A,ТВ}(T)}{1 - x_{A,ж}(T)} = \exp\left(\frac{\Delta_{пл} G_B(T)}{RT}\right) \end{cases}$$

Два компонента, идеальный жидкий раствор – чистые тв. компоненты. Эвтектика



Уравнение Шредера

ТВ. В-ВО = насыщ. ид. р-р

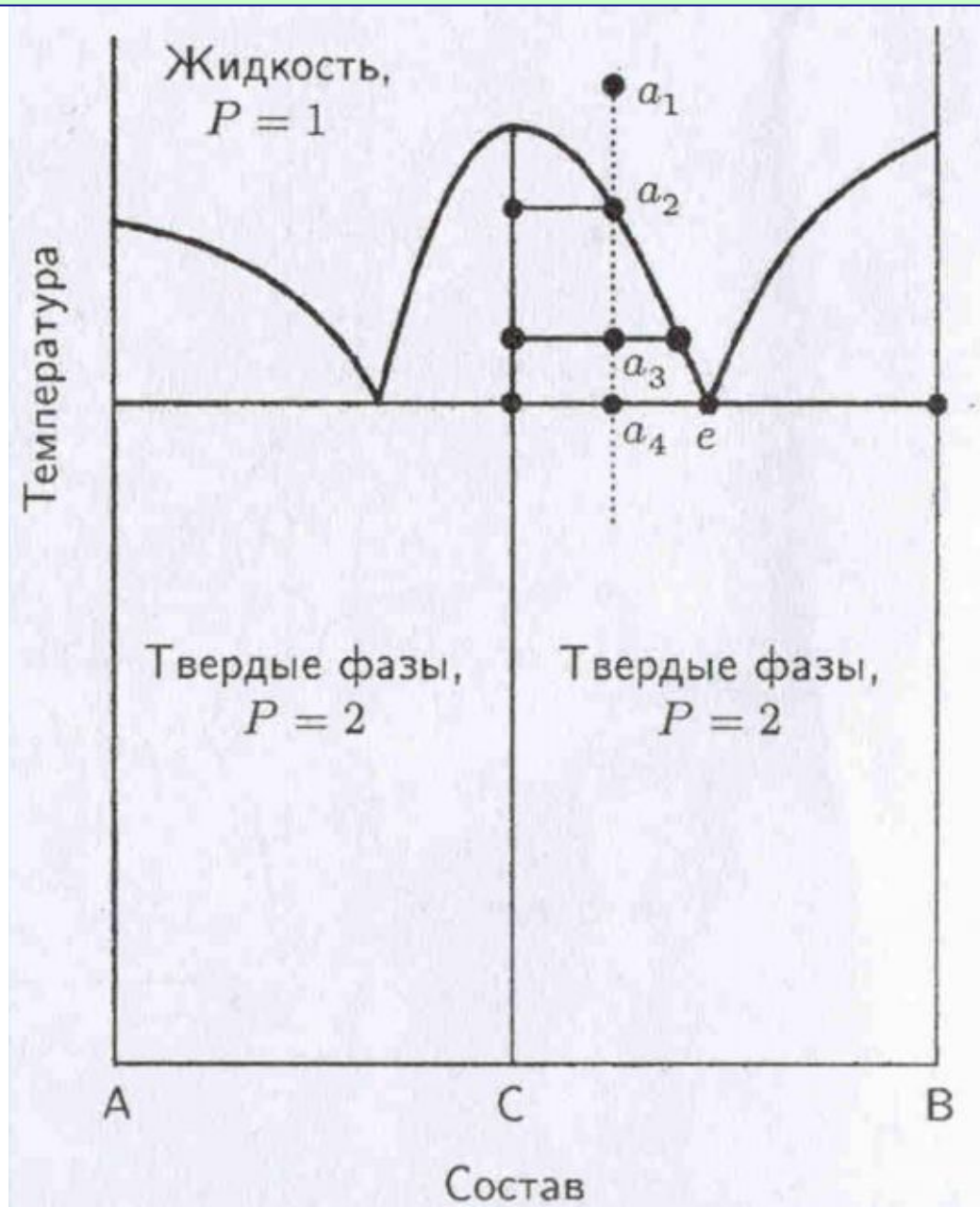
$$\mu_{\text{ТВ}}^* = \mu_{\text{Ж}}^* + RT \ln x_{\text{Ж}}$$

$$\ln x_{\text{Ж}} = - \frac{\Delta_{\text{пл}} G_T}{RT}$$

$$\left(\frac{\partial \ln x_{\text{Ж}}}{\partial T} \right)_{p, \text{насыщ}} = \frac{\Delta_{\text{пл}} H_T}{RT^2}$$

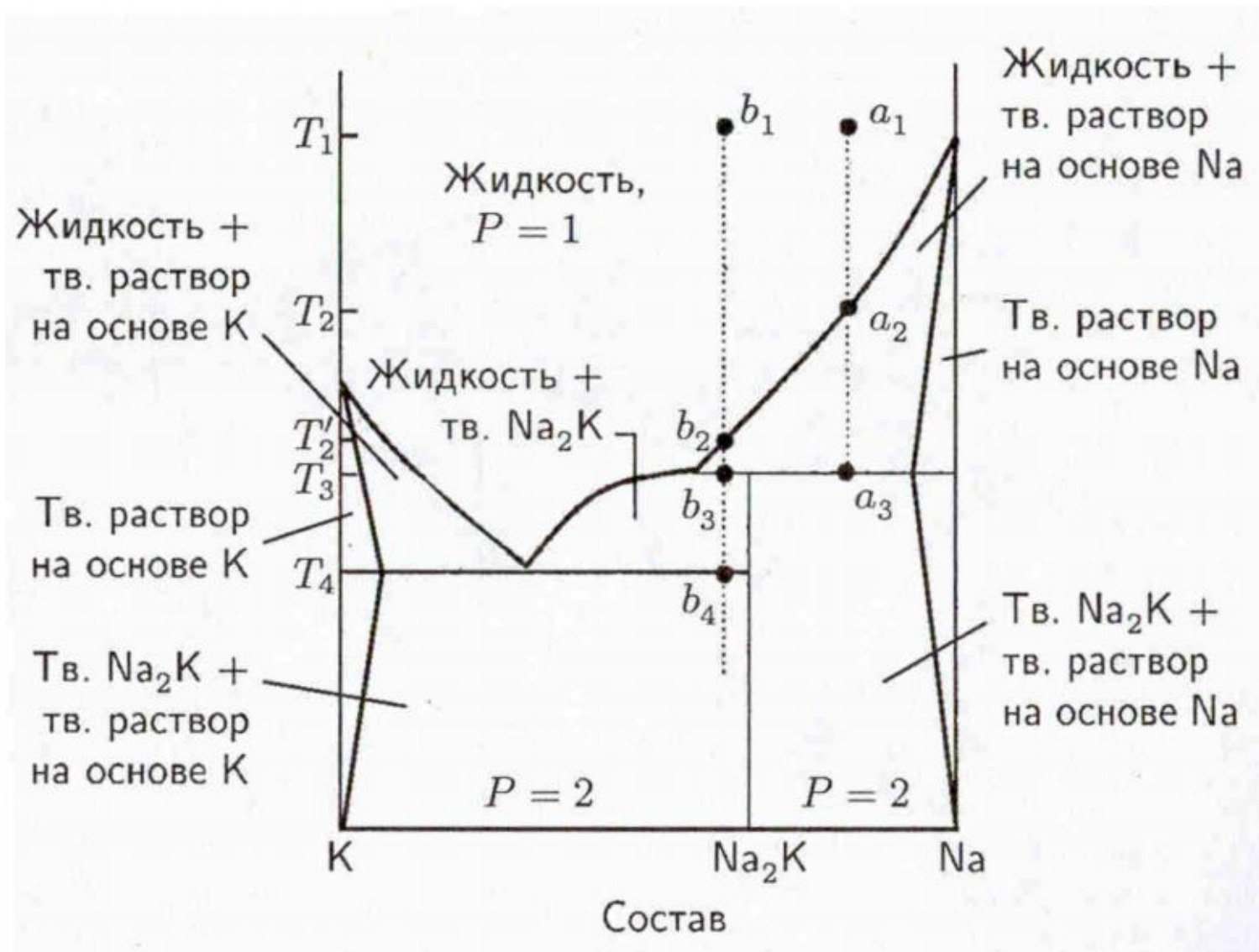
1. Растворимость твердых веществ в жидкости увеличивается с ростом T .
2. Вещества с более высокой т.пл. менее растворимы.
3. Растворимость не зависит от природы растворителя.

Два компонента, жидкость-ТВ. Конгруэнтное плавление



Два компонента, жидкость-ТВ. Инконгруэнтное плавление

Состав жидкости не совпадает с составом твердого соединения



Реальная система. $\text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$

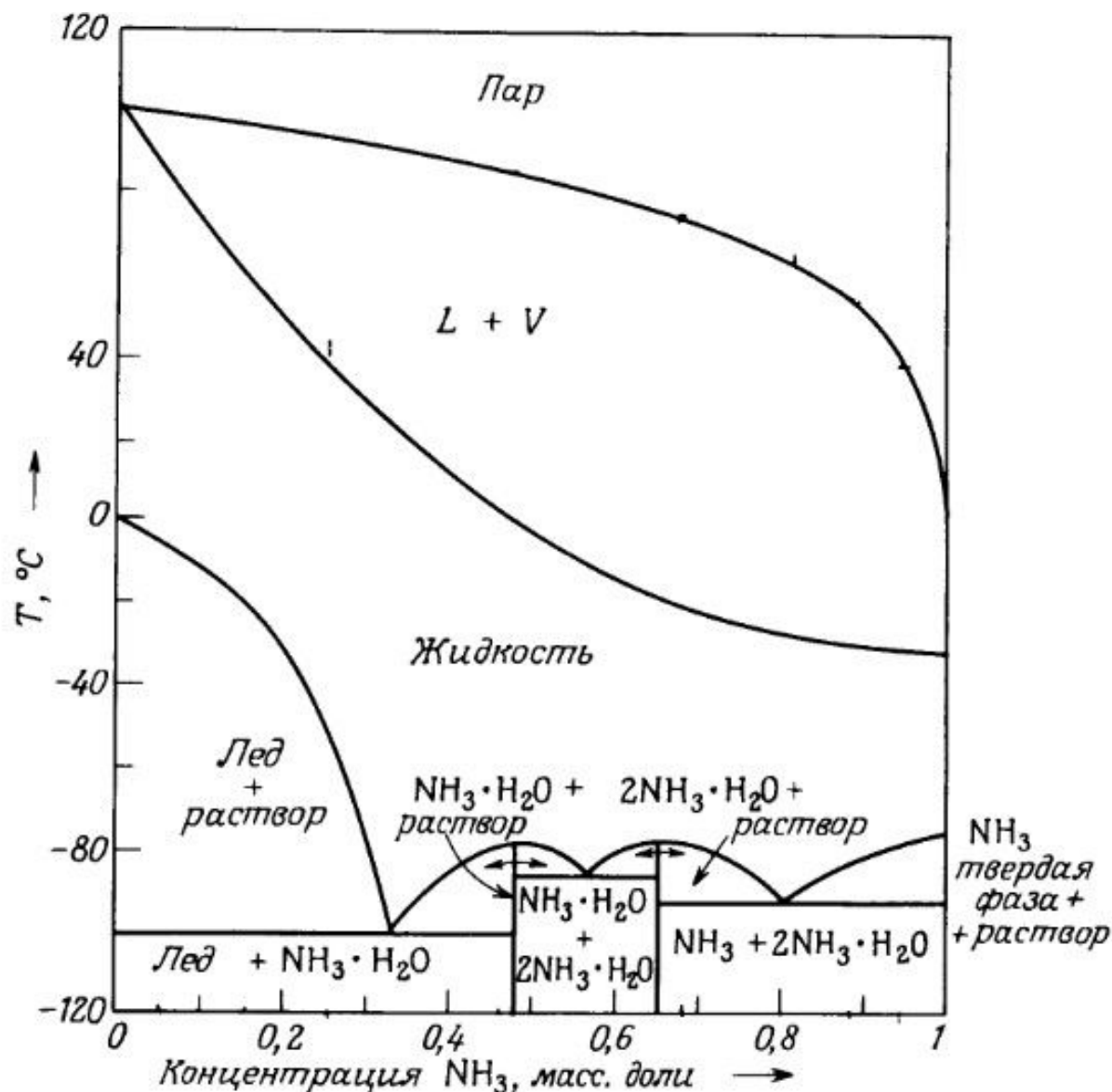


Рис. 5.15. Система аммиак + вода при 1 атм (Landolf-Börnstein, II/2a, р. 377, 1960).

Реальная система. $\text{CH}_3\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$

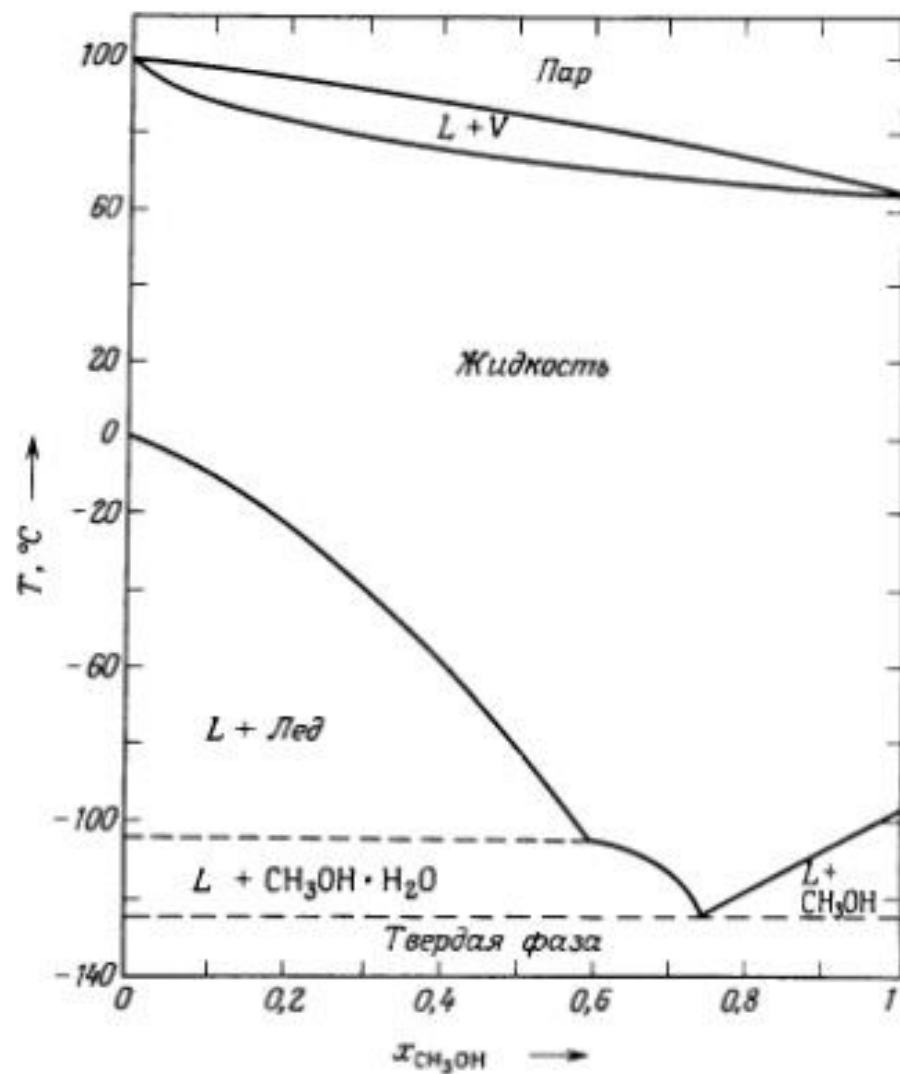


Рис. 5.13. Равновесие пар — жидкость — твердая фаза в смесях метанола и воды. Твердый моногидрат $\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ стабилен в диапазоне температур от $-104,5$ до -125 $^\circ\text{C}$.

Коротко о главном

1. **Фазовые переходы первого рода** в однокомпонентных системах происходят с изменением первых производных энергии Гиббса – объема и энтропии.
2. Зависимость давления от температуры для таких переходов описывается **уравнением Клапейрона** или **Клаузиуса-Клапейрона** (переходы в газовую фазу).
3. При **фазовом равновесии** во всех фазах равны температура, давление и химический потенциал каждого компонента.
4. **Фазовые диаграммы** многокомпонентных систем показывают число и состав равновесных фаз.

Важнейшие формулы

Правило фаз Гиббса:

$$F = 2 + C - P$$

Уравнение Клапейрона для фазовых переходов 1-го рода:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T_{\text{ф.п.}} \Delta V_{\text{ф.п.}}}$$

Уравнение Клаузиуса-Клапейрона для переходов в газ. фазу:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{RT_{\text{ф.п.}}^2}$$

Правило рычага для количеств равновесных фаз:

$$\frac{n_{\alpha}}{n_{\beta}} = \frac{l_{\beta}}{l_{\alpha}}$$

Литература

1. Еремин, Каргов, Успенская, Кузьменко, Лунин. Основы физической химии. – М.: Экзамен, 2005. § 7, 8.
2. Эткинс. Физическая химия. – М.: Мир, 2007. Гл. 6, 8.

Дополнительная литература

1. Нечаев. Основы прикладной термодинамики. Фазовые равновесия. – М.: МИФИ, 2002.