

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ

доцент кафедры химии,

кандидат химических наук

Захарова Екатерина Константиновна

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

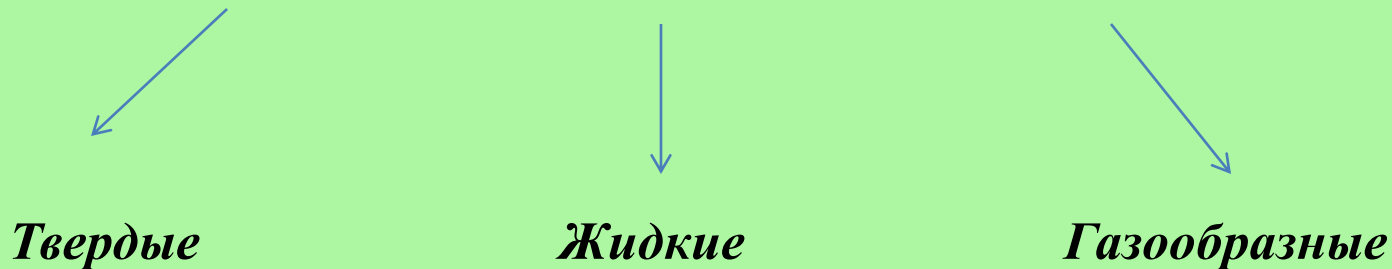
Фаза – это однородная часть системы, отделенная от других частей поверхностью раздела.

Фазовое равновесие -

Компонент -

Число независимых компонентов -

Фазы по агрегатному состоянию



ПРАВИЛО ФАЗ ГИББСА

$$C = K_n - \Phi + n,$$

n – число внешних факторов, влияющих на равновесие в системе.

- В состоянии равновесия $C = 0$ и число фаз $\Phi = K + N$, а в общем случае, когда $C \geq 0$,

$$\Phi \leq K + N$$

На фазовое равновесие обычно влияют температура и давление, т.е. два внешних условия, $N=2$

Правило фаз показывает, что число степеней свободы возрастает с увеличением числа компонентов и уменьшается с увеличением числа фаз системы.

КЛАССИФИКАЦИЯ СИСТЕМ

По числу фаз:



однофазные



двухфазные

По числу компонентов:



однокомпонентные



двухкомпонентные

По числу степени свободы:



C=0 инвариантные



C=1 моновариантные



C=2 бивариантные

и т.д.

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ОДНОКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЕ

- Примеры однокомпонентных систем:
 - вода образует три фазы: водяной пар, жидкая вода и твёрдая фаза – лёд; известно 14 различных модификаций льда, и каждая является отдельной фазой
 - сера кристаллизуется в ромбической и моноклинной формах, может быть в жидком и газообразном состоянии
 - белое и серое олово, а также жидкое олово и пары олова
- Число степеней свободы в однокомпонентной системе (при $K = 1$)

$$C = 1 - \Phi + 2$$

$$C = 3 - \Phi$$

- В состоянии равновесия $C = 3 - \Phi = 0$, т.е. $\Phi = 3$, а в общем случае $\Phi \leq (1 + 2)$ или $\Phi \leq 3$.
- Таким образом, в однокомпонентной системе число равновесных фаз не может быть больше трёх, т.е. могут существовать системы однофазные, двухфазные и трёхфазные

Задача

- Определить вариантность системы, состоящей из раствора K_2SO_4 и Na_2SO_4 в воде, в присутствии паров воды и кристаллов обеих солей.

Решение

- В системе имеются следующие фазы: $L(H_2O, K_2SO_4, Na_2SO_4)$, $S(K_2SO_4)$ и $S(Na_2SO_4)$, $G(H_2O)$.
- Общее число компонентов в системе равно трем ($K = 3$). Поскольку химических реакций в системе не происходит, $K_n = K = 3$. Так как в системе есть пар, $n = 2$. По правилу фаз определяем вариантность системы:
- $C = K_n - \Phi + n$,
- $C = 3 - 4 + 2 = 1$. Система моновариантна.

УРАВНЕНИЕ КЛАЙПЕРОНА-КЛАУЗИУСА

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

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T \Delta V}$$

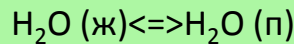
$$\Delta V = V_{\text{г}} - V_{\text{ж}} = V_{\text{г}} = \frac{RT}{p}$$

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

Если $\Delta H = \text{const}$

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

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



$$dG_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ж}} = -S_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ж}} dT + V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ж}} dp$$

$$dG_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{п}} = -S_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{п}} dT + V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{п}} dp$$

$$dG_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ж}} = dG_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{п}}$$

$$-S_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ж}} dT + V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ж}} dp = -S_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{п}} dT + V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{п}} dp$$

$$(S_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{п}} - S_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ж}}) dT = (V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{п}} - V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ж}}) dp$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{п}} - S_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ж}}}{V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{п}} - V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ж}}} = \frac{\Delta S_{\phi.n.}}{\Delta V_{\phi.n.}}$$

По II – му закону m / ∂

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} = \frac{\Delta H_{\phi.n.}}{T} \quad (\text{при } p = \text{const})$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\phi.n.}}{T \Delta V_{\phi.n.}}$$

$$\Delta H_{\phi.n.} = T(V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{п}} - V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ж}}) \times \frac{dp}{dT}$$

Уравнение Клайперона–Клаузиуса в дифференциальной форме

Интегрирование уравнения Клайперона–Клаузиуса

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\phi.n.}}{T \Delta V_{\phi.n.}}$$

$$pV = RT$$

$$V = \frac{RT}{p}$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\phi.n.}}{T} \times \frac{p}{RT}$$

$$\frac{dp}{p} = \frac{\Delta H_{\phi.n.}}{RT^2} dT$$

$$\int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H_{\phi.n.}}{RT^2} dT$$

$$\int_{p_1}^{p_2} d \ln p = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H_{\phi.n.}}{RT^2} dT$$

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H_{\phi.n.}}{R} \times \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}$$

$$\lg \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H_{\phi.n.}}{2.3R} \times \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}$$

Уравнение Клайперона–Клаузиуса в интегральной форме при определенном интегрировании

**При неопределенном
интегрировании уравнения
Менделеева - Клайперона**

$$\frac{dp}{p} = \frac{\Delta H_{\phi.n.}}{RT^2} dT$$

$$\ln p = -\frac{\Delta H_{\phi.n.}}{R} \times \frac{1}{T} + const$$

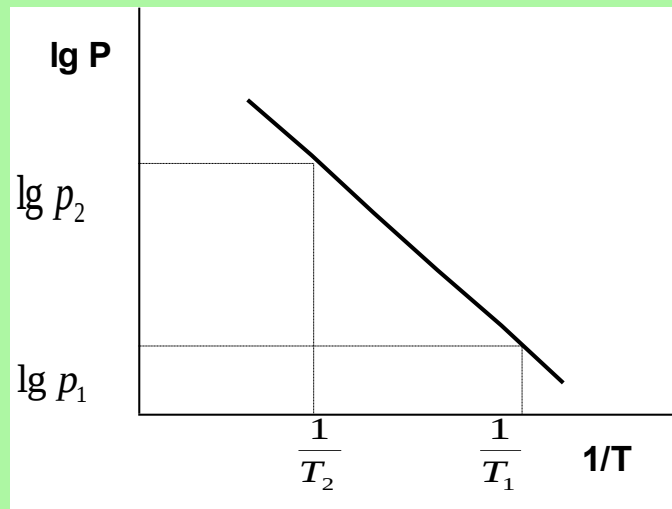
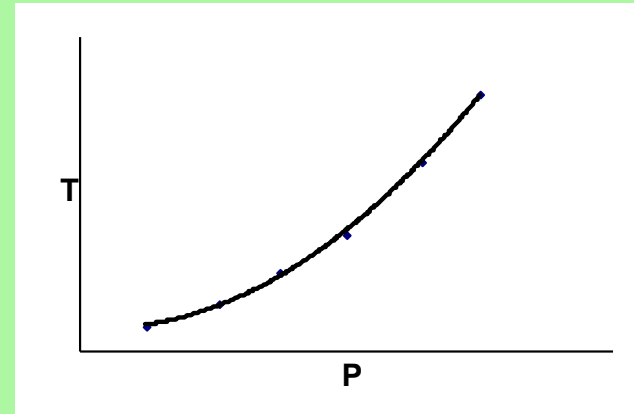
$$\lg p = \frac{\Delta H_{\phi.n.}}{2.3R} \times \frac{1}{T} + \frac{const}{2.3}$$

$$\lg p = -\frac{A}{T} + B$$

$$A = \operatorname{tg} \alpha = \frac{\lg p_2 - \lg p_1}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} = \frac{\Delta H_{\phi.n.}}{2.3R}$$

$$A = \operatorname{tg} \alpha = \frac{\Delta H_{\phi.n.}}{2.3R}$$

$$\Delta H_{\phi.n.} = \operatorname{tg} \alpha \times 2.3R$$



ТИПЫ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

1. процессы плавления

$$\Delta H_{пл} = T_{пл}(V_{жс} - V_{пл}) \times \frac{dp}{dT}$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{ф.п.}}{T(V_2 - V_1)}$$
2. полиморфные превращения

$$\Delta H_{пп} = T_{\beta-\alpha}(V_{\alpha} - V_{\beta}) \times \frac{dp}{dT}$$

ΔV – **незначительно**, следовательно $T_{ф.п.}$ - мало зависит от P

Если $\Delta H > 0$, то знак $\frac{dp}{dT}$ зависит от знака ΔV

Если $\Delta V > 0$, то при увеличении $T_{ф.п.}$ увеличивается $P_{ф.п.}$,
и при увеличении $P_{ф.п.}$ увеличивается $T_{ф.п.}$

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

Так на фазовых диаграммах серы, диоксида углерода линия плавления имеет наклон вправо

Если $\Delta V < 0$, то при увеличении $T_{ф.п.}$ уменьшается $P_{ф.п.}$,
и при увеличении $P_{ф.п.}$ уменьшается $T_{ф.п.}$

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

Поэтому на фазовой диаграмме воды линия плавления имеет наклон влево

ТИПЫ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

испарение

$$\Delta H_{исп} = T_{исп} (V_n - V_{ж}) \times \frac{dp}{dT}$$

возгонка

$$\Delta H_{воз} = T_{воз} (V_n - V_m) \times \frac{dp}{dT}$$

ΔV – **велико**, следовательно $T_{ф.п.}$ - существенно зависит от P

Если $\Delta H > 0$, то знак $\frac{dp}{dT}$ зависит от знака ΔV

Всегда $\Delta V > 0$, поэтому $\frac{dp}{dT} > 0$ всегда

следовательно на фазовых диаграммах *линии испарения и возгонки всегда имеют наклон вправо*

Правило Трутона

$$\frac{\Delta H_{исп}}{T_{исп}} = 2,3RB = 89.12 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \times K}$$

Физический смысл

$$\frac{\Delta H_{исп}}{T_{исп}} = \Delta S$$

УСЛОВИЯ РАВНОВЕСИЯ МЕЖДУ ФАЗАМИ В ГЕТЕРОГЕННОЙ СИСТЕМЕ

термическое условие равновесия

$$T_i^I = T_i^II = \dots = T_i^N$$

механическое условие

$$p_i^I = p_i^II = \dots = p_i^N$$

химическое условие

$$\mu_i^I = \mu_i^II = \dots = \mu_i^N$$

Правило фаз Гиббса

$C = K - \Phi + 2$ (в равновесной системе, на которую оказывают влияние только T и P)

$C = K - \Phi + 1$ (в равновесной системе, на которую оказывают влияние только один из параметров T или P)

C – число степеней свободы

K – число компонентов системы

Φ – число фаз системы

Уравнение Клайперона - Клаузиуса

Описывает процессы

Плавления:

тв. вещество – жидкость

Испарения:

жидкость - газ

Возгонки:

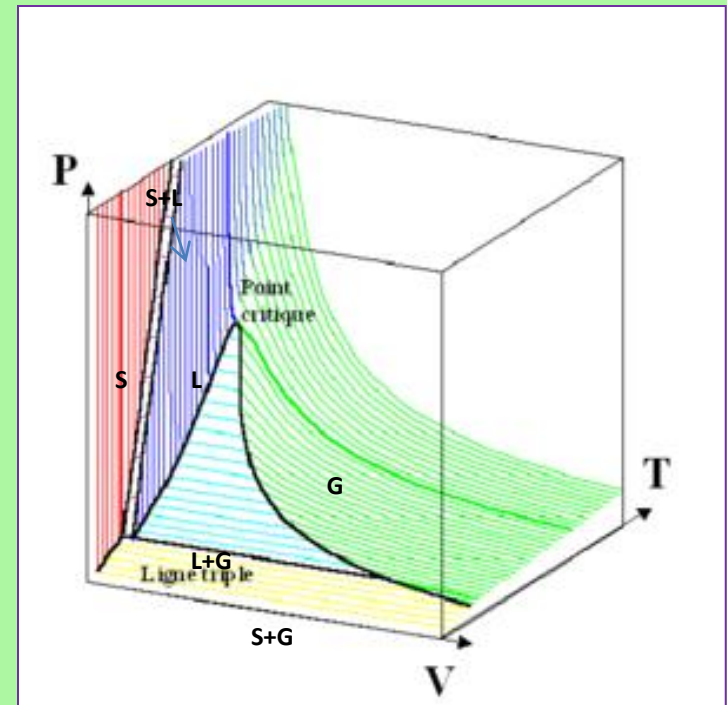
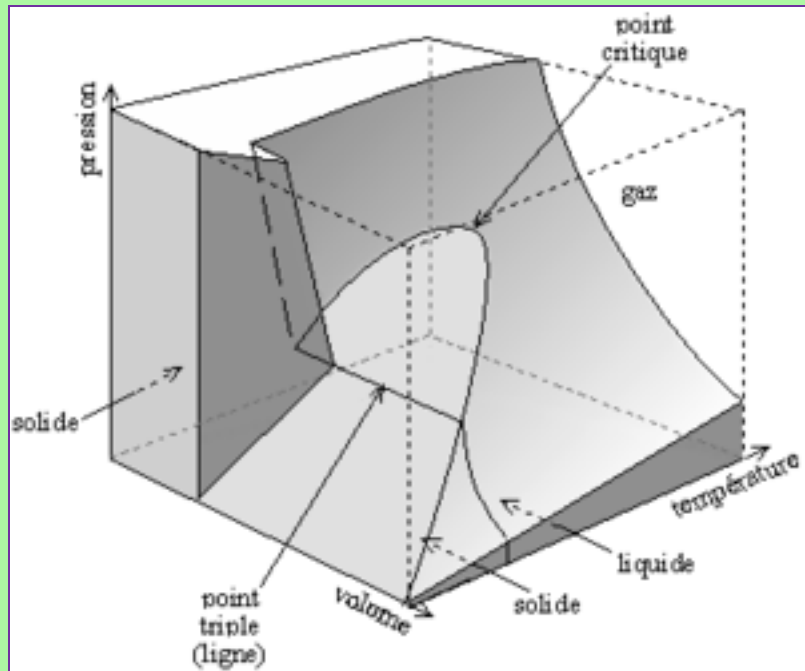
тв. вещество – газ

Полиморфных превращений:

твердое вещество (α) - твердое вещество (β)

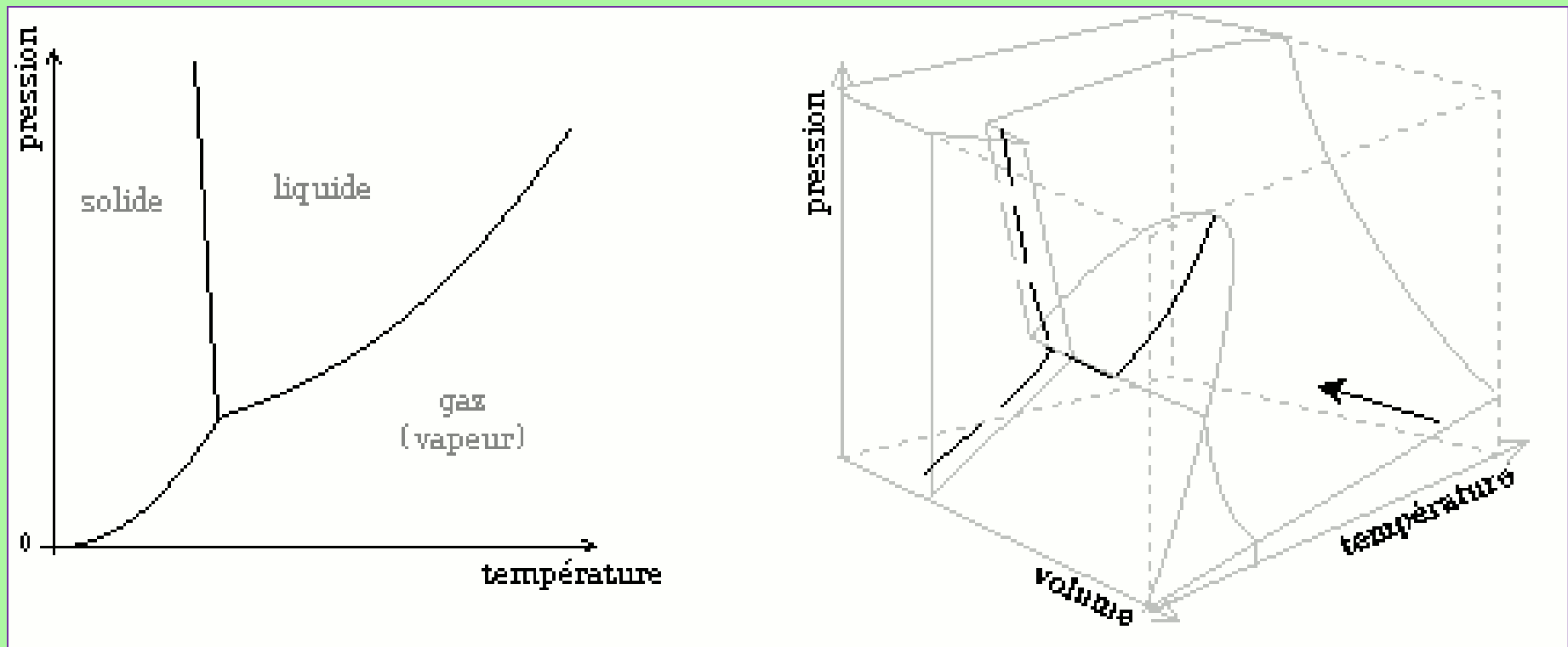
Все они характеризуются точкой фазового перехода - температурой фазового перехода, которая зависит от внешнего давления, т.о. уравнение Клайперона - Клаузиуса устанавливает зависимость $T_{ф.п.} = f(P)$.

ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ (ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ)

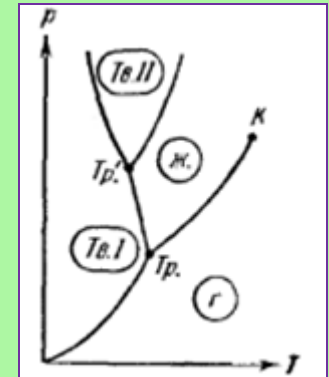
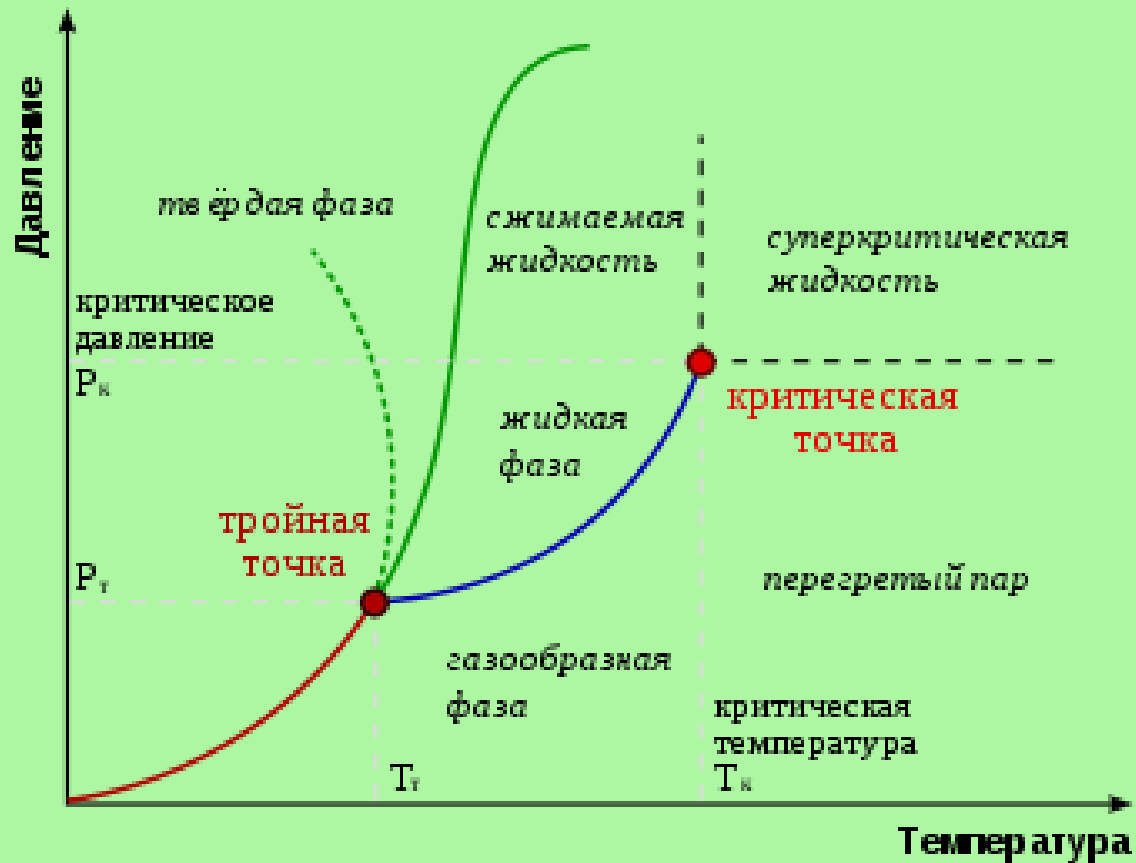


p-V-T диаграмма

ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ (ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ)



ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ



Фазовая диаграмма $p=f(T)$ однокомпонентной системы
при $V=\text{const}$

ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА ВОДЫ

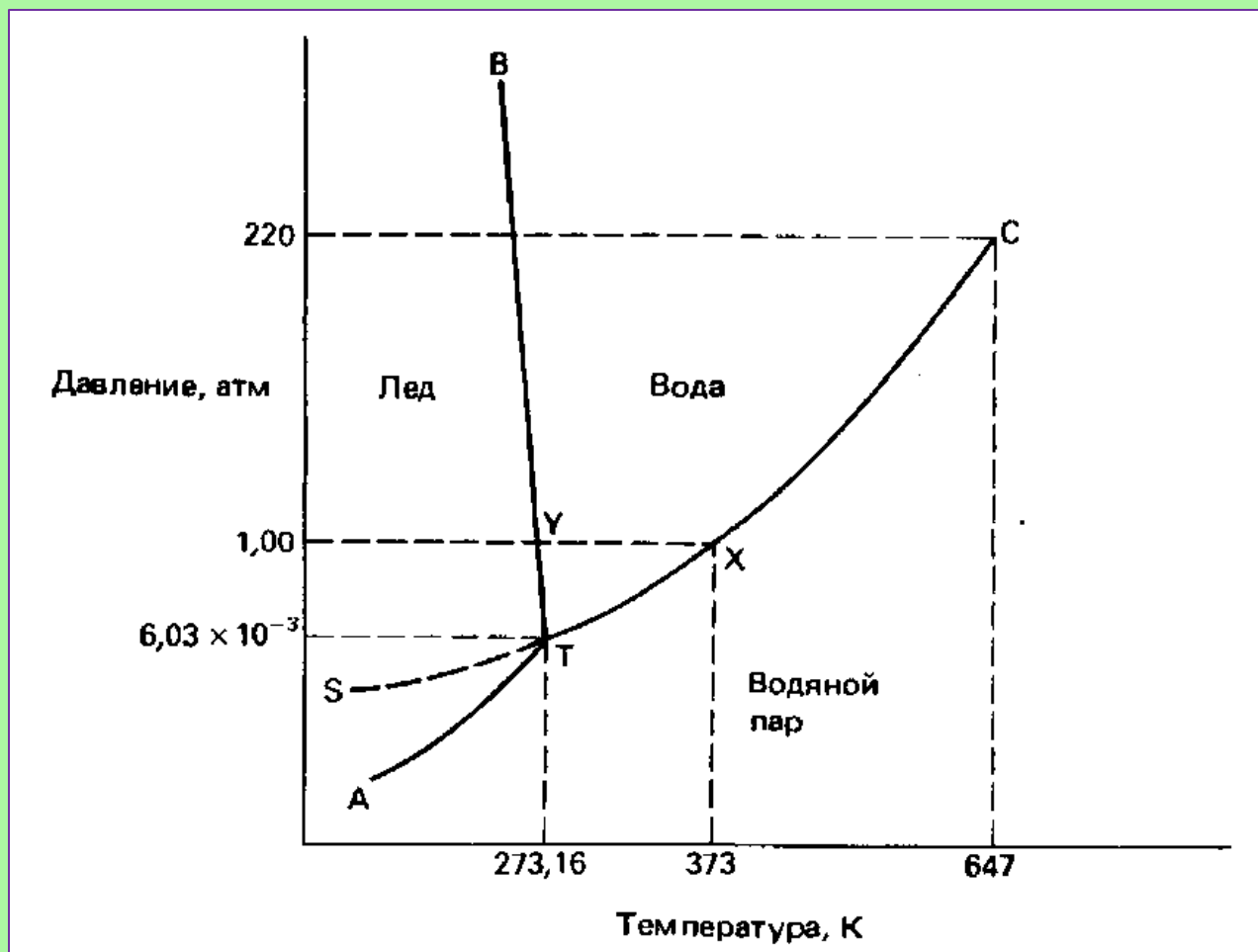
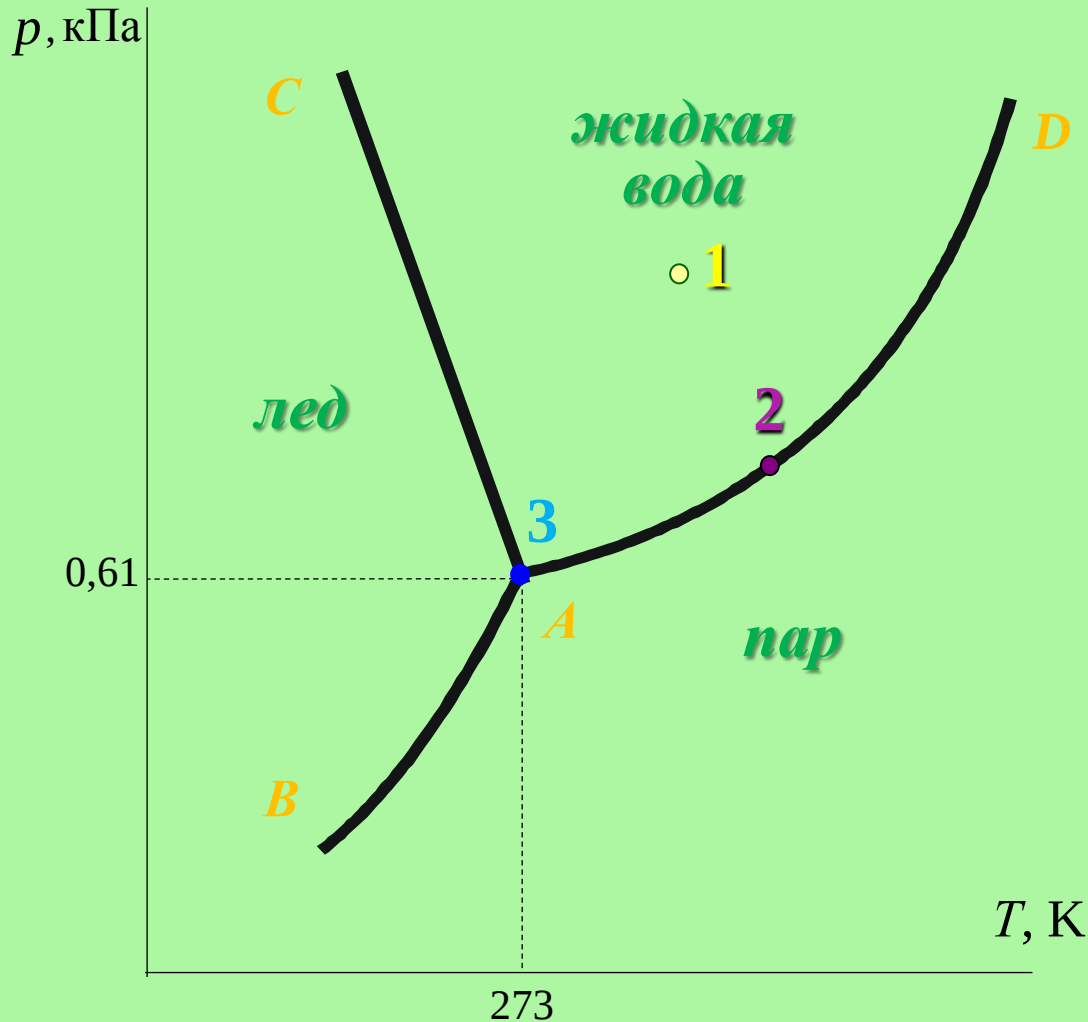


ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ ВОДЫ (K=1)



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

$$K = 1$$

$$n = 2$$

$$\Phi_1 = 1, \Phi_2 = 2, \Phi_3 = 3$$

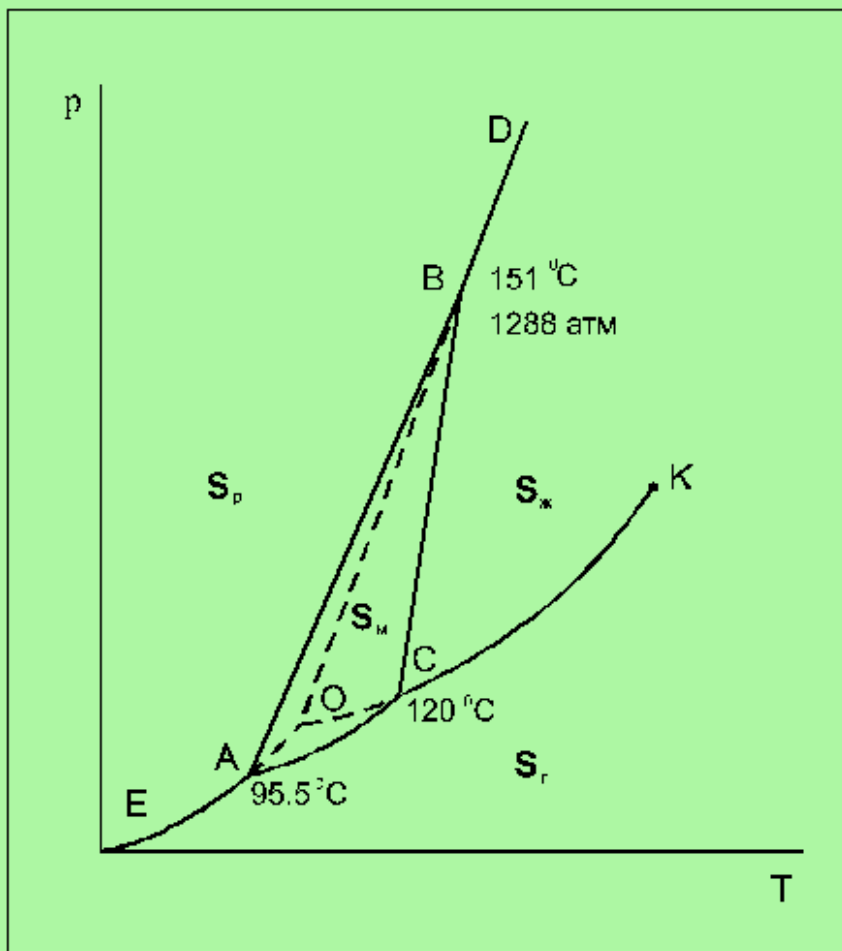
$$C_1 = 1 - 1 + 2 = 2$$

$$C_2 = 1 - 2 + 2 = 1$$

$$C_3 = 1 - 3 + 2 = 0$$

$$C = K - \Phi + 2 = 1 - \Phi + 2 = 3 - \Phi$$

ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА СЕРЫ



- Сера образует две кристаллические модификации: ромбическую и моноклинную
- Возможно существование четырех фаз: ромбической, моноклинной, жидкой и газообразной
- А, В и С – тройные точки

Благодарю за внимание