



ВОЛГОГРАДСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
МЕДИЦИНСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Основные понятия фазовых равновесий. Правило фаз Гиббса.
Фазовые переходы. Уравнение Клайперона-Клаузиса.
Однокомпонентные системы

д.х.н., заведующий кафедрой химии Брель А.К.

к.х.н., доцент кафедры химии Будаева Ю.Н.

к.фарм.н., доцент кафедры химии Атапина Н.В.



Фаза — это гомогенная часть гетерогенной системы, ограниченная поверхностью раздела и характеризующаяся одинаковыми химическими, физическими и термодинамическими свойствами во всех своих точках. Каждая фаза гомогенна, но не непрерывна.



***По числу фаз систем
можно классифицировать:***

- однофазные
- двухфазные
- трехфазные
- многофазные.



Компонент – это

индивидуальное химическое вещество, являющееся составной частью системы, которое может быть выделено из нее и существовать самостоятельно.

Число компонентов (K) называют наименьшее число индивидуальных химических веществ, необходимое для образования всех фаз термодинамической системы и математического выражения состава любой фазы.



***По числу компонентов
системы можно
классифицировать:***

- ОДНОКОМПОНЕНТНЫЕ**
- ДВУХКОМПОНЕНТНЫЕ**
- ТРЕХКОМПОНЕНТНЫЕ**



Число степеней свободы (C) – это

число термодинамических параметров, определяющих состояние системы, которое можно произвольно изменять (независимо один от другого) без изменения числа фаз в системе.

Термодинамические параметры, которые можно произвольно менять:

- температура T
- давление P
- объём V
- концентрации веществ C



По числу степеней свободы системы подразделяются:

- нонвариантная (инвариантная, безвариантная, $C=0$);
- моновариантная (одновариантная, $C=1$);
- бивариантная (двухвариантная, $C=2$).



Правило фаз Гиббса

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

В равновесной системе, на которую из внешних факторов оказывают влияние только температура и давление, число степеней свободы равно:

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

Если из внешних параметров на систему оказывает влияние только один из параметров (температура или давление), а второй параметр является постоянным, то правило имеет вид:

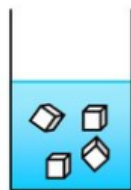
$$C = K - \Phi + 1$$



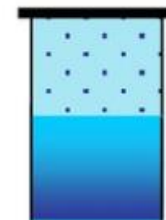
Фазовые переходы

Фазовым переходом называется переход вещества из одной фазы в другую, не сопровождающийся химическими превращениями.

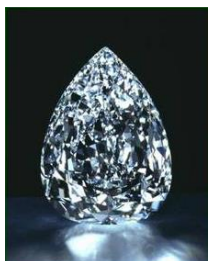
Плавление
Твердая \Leftrightarrow Жидкая
Кристаллизация



Испарение
Жидкая \Leftrightarrow Пар
Конденсация



Полиморфные превращения
Твердая (α) \Leftrightarrow Твердая (β)



Алмаз



Графит

Сублимация
Твердая \Leftrightarrow Пар
Конденсация





Фазовый переход первого рода
сопровождается скачкообразным изменением
свойств, зависящих от первой производной –
энтропии и объема:

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T$$



Фазовый переход второго рода — это равновесный переход вещества из одной фазы в другую, при котором скачкообразно изменяются только вторые производные от энергии Гиббса по температуре и давлению.



Уравнение Клапейрона

$$G^I = G^{II} \quad (1)$$

$$\left(\frac{\partial G^I}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial G^I}{\partial T}\right)_p dT = \left(\frac{\partial G^{II}}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial G^{II}}{\partial T}\right)_p dT \quad (2)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$$

(3)

$$V^I dp - S^I dT = V^{II} dp - S^{II} dT \quad (4)$$

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

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S^{II} - S^I}{V^{II} - V^I} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{\Delta H}{T \Delta V} \quad (5)$$

Для процессов **испарения** и **возгонки** уравнение Клапейрона показывает изменение давления насыщенного пара при изменении температуры на единицу (dP/dT)

Для процессов **плавления**, **кристаллизации** и **полиморфных превращений** уравнение Клапейрона показывает на сколько градусов изменяется температура фазового перехода при изменении давления на единицу (dT/dP)





Уравнение Клапейрона - Клаузиуса

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

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} = \frac{\Delta H_{\text{испар}}}{T \cdot V} = \frac{\Delta H_{\text{испар}} \cdot p}{T \cdot RT}$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{испар}} \cdot p}{RT^2}$$

$$\ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) = \frac{\Delta H_{\text{испар}}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

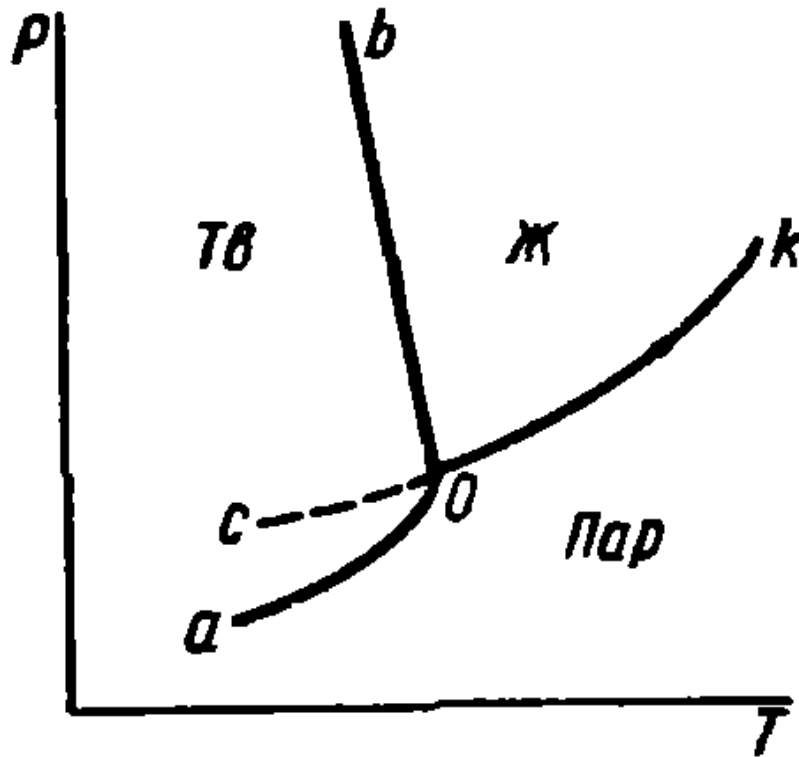


Фазовые диаграммы (диаграммы состояния).

Фазовые диаграммы графически выражают зависимость состояния системы от внешних условий или от состава системы. Если рассматривать однокомпонентную систему, то диаграмма состояния представляет собой пространственную трехмерную диаграмму, осями которой являются объем, давление и температура.



Диаграмма состояния воды

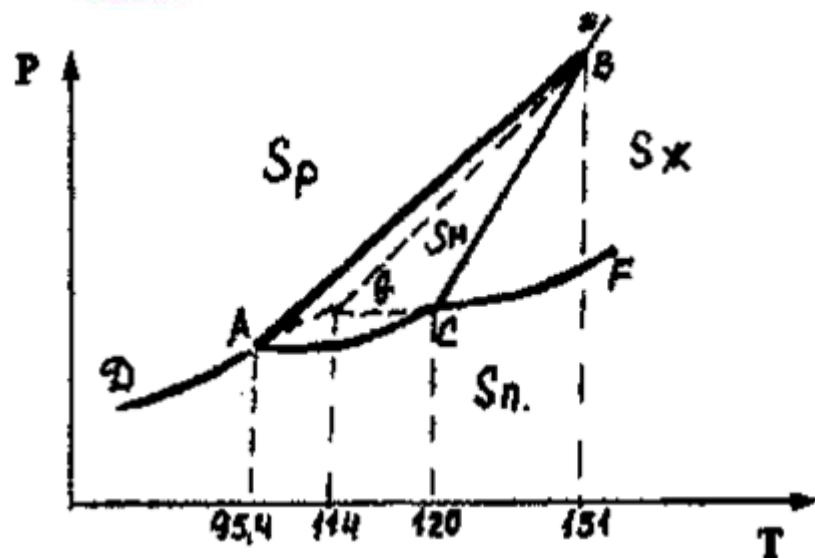


$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{ж \leftrightarrow л} = \frac{\Delta H}{T(V_{л} - V_{ж})}$$

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{ж \leftrightarrow н} = \frac{\Delta H}{T(V_{ж} - V_{н})}$$



Диаграмма состояния серы



Двухфазные равновесия
характеризуются кривыми:

AB: $S_p \leftrightarrow S_m$; BC: $S_m \leftrightarrow S_{ж}$;
AC: $S_m \leftrightarrow S_n$; АД: $S_p \leftrightarrow S_n$;
BE: $S_p \leftrightarrow S_{ж}$; CF: $S_{ж} \leftrightarrow S_n$.

$$C = 1 - 2 + 2 = 1$$

Пунктирные продолжения кривых
показывают давление паров
кристаллических форм в метастабильных
состояниях:

GB: $S_p \leftrightarrow S_{ж}$; AG: $S_p \leftrightarrow S_n$; GC: $S_m \leftrightarrow S_n$.

На диаграмме имеются четыре тройные точки, которые отвечают следующим равновесиям:

(.)A: $S_p \leftrightarrow S_m \leftrightarrow S_n$;
(.)C: $S_m \leftrightarrow S_{ж} \leftrightarrow S_n$;
(.)B: $S_p \leftrightarrow S_{ж} \leftrightarrow S_m$;

(.)G(метастаб.): $S_p \leftrightarrow S_m \leftrightarrow S_n$ практически
трудноосуществима

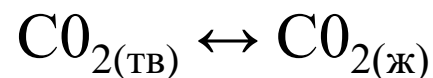


Диаграмма состояния диоксида углерода:

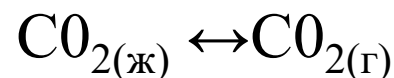


Кривая АО (линия возгонки) соответствует равновесию: $\text{CO}_{2(\text{ТВ})} \leftrightarrow \text{CO}_{2(\text{Г})}$

Кривая ВО (линия плавления) соответствует равновесию:



Кривая КО (линия испарения) соответствует испарению:



Точка О характеризуется значениями: $T = 216,55 \text{ К}$,
 $P = 5,18 \cdot 10^5 \text{ Па} (5,11 \text{ атм.})$



В отличие от большинства веществ в жидком состоянии диоксид углерода может быть получен лишь при высоких температурах, т.к. твердый CO_2 при атмосферном давлении переходит непосредственно в газообразное состояние, минуя жидкую фазу. Спрессованный твердый CO_2 испаряется медленно, на чем основано применение его в качестве хладагента (сухого льда).



Взаимная растворимость жидкостей.

По растворимости друг в друге жидкие системы можно разделить на три группы:

1. полностью нерастворимые друг в друге (вода-ртуть);
2. ограниченно растворимые друг в друге (вода-фенол);
3. неограниченно растворимые друг в друге (вода-спирт).

Ограниченно растворимыми называют жидкости, которые в пределах определенных концентраций и температур образуют одну гомогенную фазу; в другой области концентраций и температур система становится гетерогенной.



По характеру зависимости взаимной растворимости от температуры ограниченно растворимые жидкости делят на четыре типа:

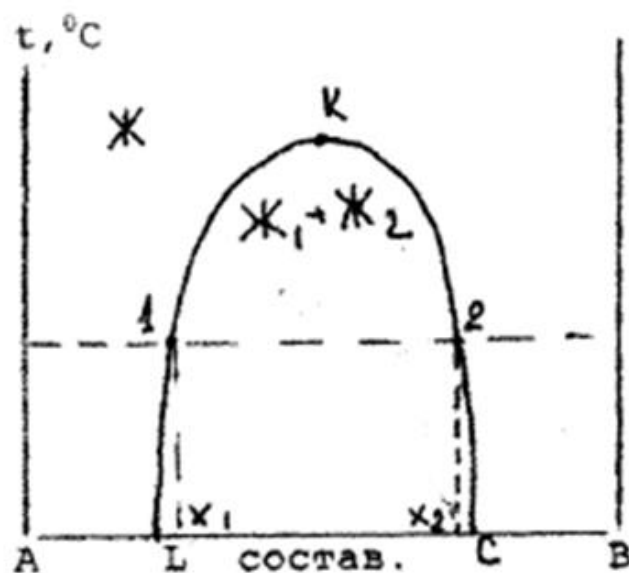
ограниченно-растворимые жидкости

С верхней критической температурой растворения
(Рис. 1)

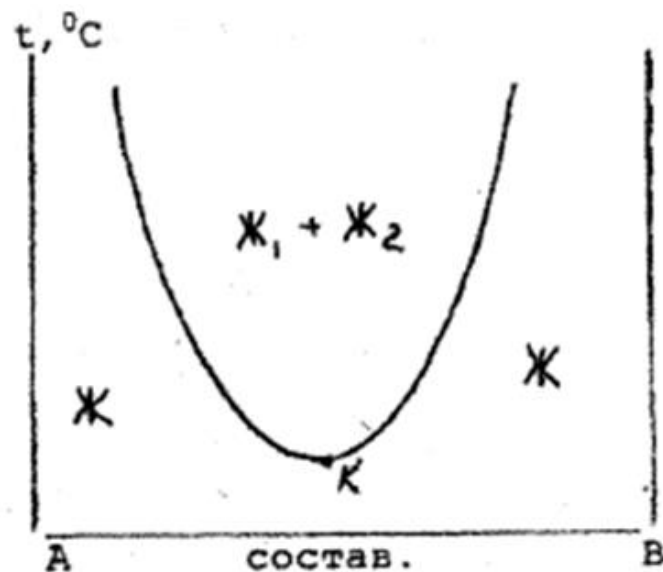
С нижней критической температурой растворения
(Рис. 2)

С верхней и нижней критической температурой растворения
(Рис. 3)

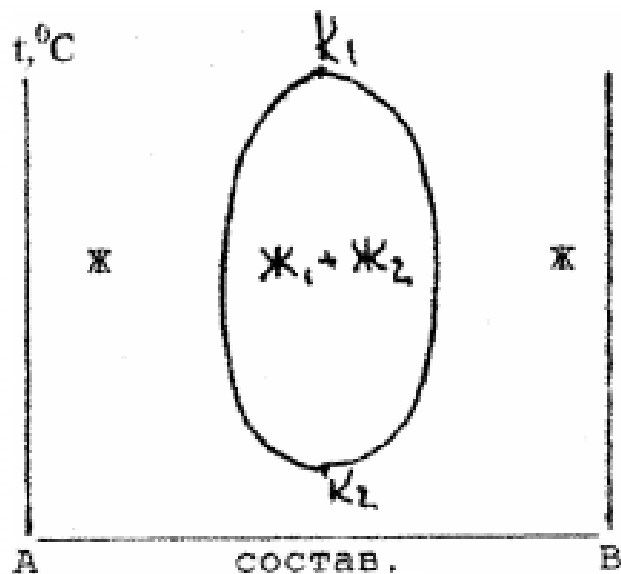
Без критической температуры растворения
(Рис. 4)



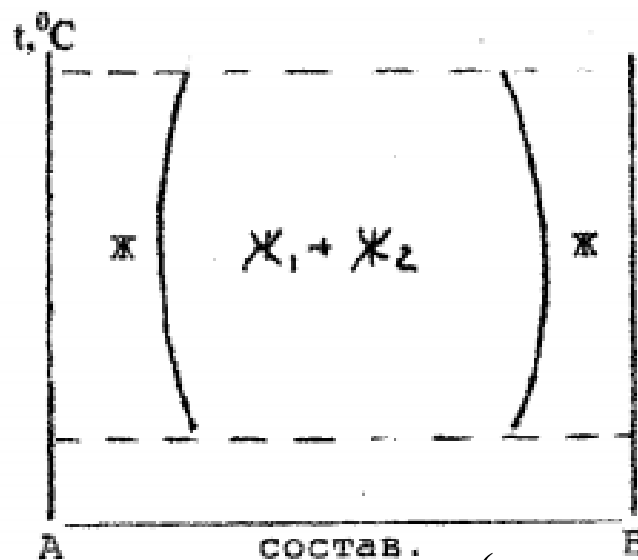
(Рис. 1) (Фенол-вода;
анилин-вода)



(Рис. 2) (Диэтиламин-вода)



(Рис. 3) (Никотин-вода)



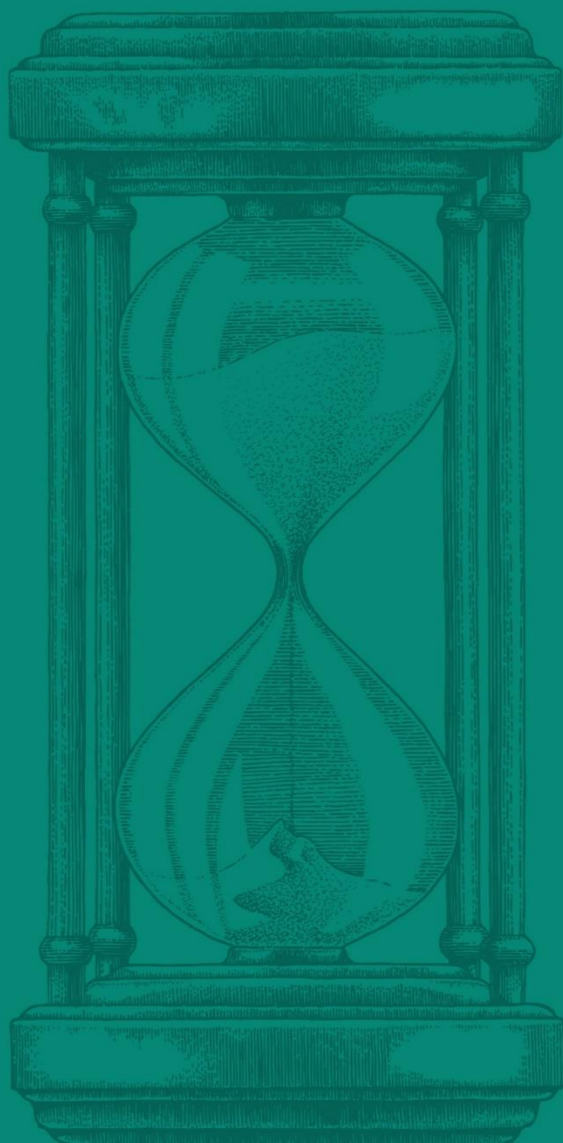
(Рис. 4) (керосин-вода,
ртуть-вода) ²²



Кривая LK (рис.1) характеризует зависимость растворимости компонента В в А, а КС - А в В от температуры. Выше кривой LКС находится поле гомогенного состояния системы, слева ненасыщенный раствор В в А, справа А в В. область под кривой LКС отвечает двухфазному состоянию системы. Температуру, чуть выше которой наступает неограниченная взаимная растворимость компонентов, называют **верхней критической температурой растворения** (точка К).



ВОЛГОГРАДСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
МЕДИЦИНСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ



Благодарю
за внимание!