

Фазовые равновесия

Физическая и коллоидная химия

1. *Фазовые равновесия и переходы.

Правило фаз Гиббса.

Т/д система может состоять из нескольких фаз и нескольких компонентов

K – число независимых компонентов (веществ) в системе

Компонент – индивидуальное хим. вещество, которое является составной частью системы, может быть выделено из нее и существовать самостоятельно.

водный раствор NaCl $K = 2$ (вода, NaCl)

смесь газов H_2 , He, Ar $K = 3$ (нет взаимодействия)

смесь газов HI, H_2 , I_2 $K = 2$ (возможна реакция: $H_2 + I_2 = 2HI$, только 2 независимых компонента)

Ф – число фаз (газ, ж, тв; + жидкости разного состава, алл. модификации)

Фаза – гомогенна,
но м.б. прерывна.



Фазовый переход – переход вещества из одного фазового состояния в другое

Фазовое равновесие – равновесие в гетерогенных системах, где нет хим. взаимодействия между компонентами, а имеют место лишь фазовые переходы.

Условие - равенство μ в-ва в двух фазах

Если система в равновесии, то число фаз в ней постоянно.

n – число внешних факторов, влияющих на систему.

влияют P и T: $n=2$

только P: $n=1$,

только T: $n=1$

C – число степеней свободы системы

число независимых т/д параметров состояния (P, T, состав), изменение которых в определенных пределах не вызывает изменения числа фаз

$C = K - \Phi + n$ **Правило фаз**

$C = K - \Phi + 2$ ($n=2$) **Гиббса**

$C = K - \Phi + 1$ ($n=1$)

2. *Однокомпонентные системы.
Фазовая диаграмма воды.
*Уравнение Клапейрона –
Клаузиуса.

$$K = 1$$

на равновесие влияет P и T: $n = 2$

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

При min возможном $C = 0$ (инвариантная система) $\Phi = 3$

твердая, жидкая и газообразная фазы

Возможны фазовые равновесия:

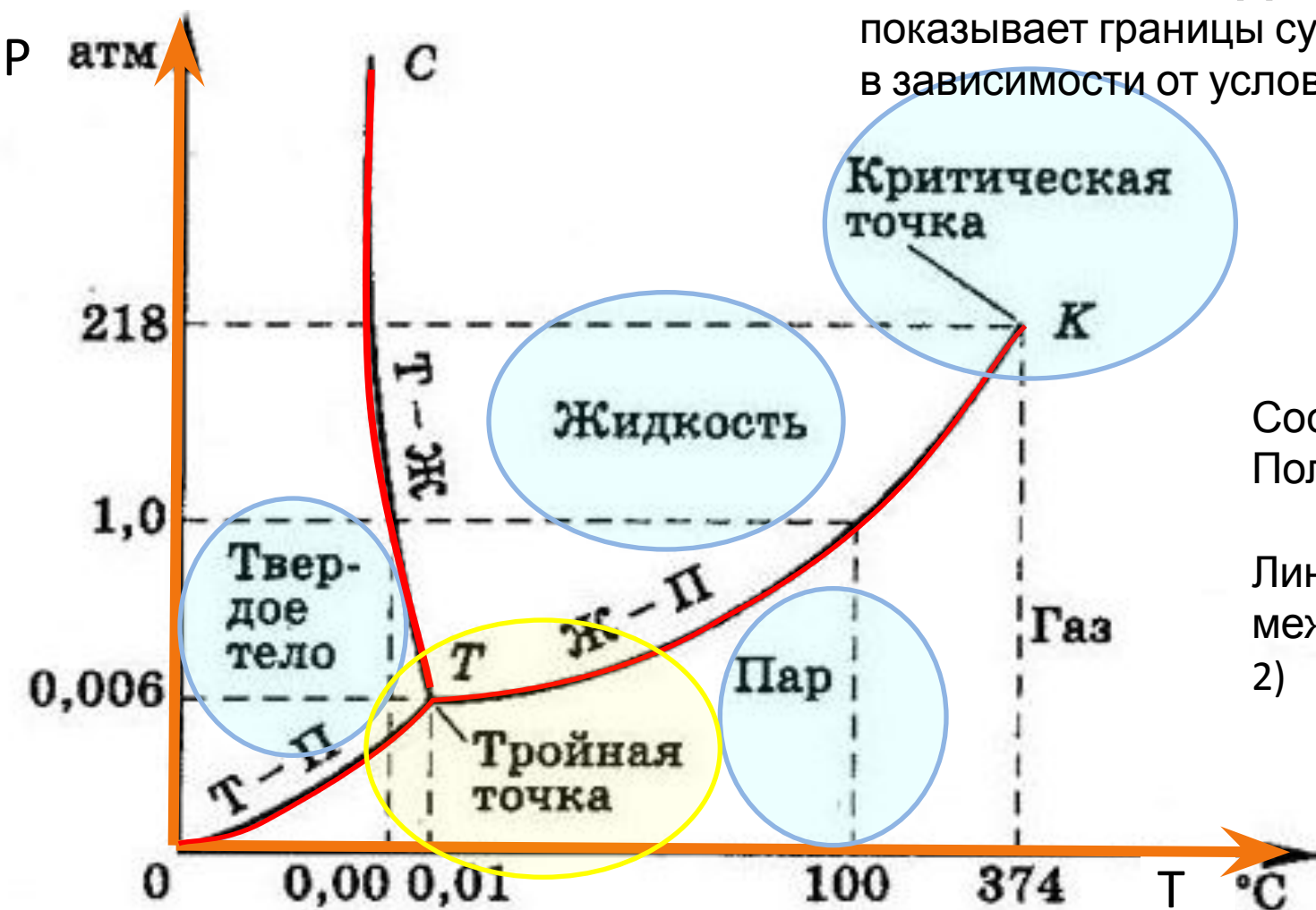
плавление/затвердевание (Т – Ж),

испарение/конденсация (Ж – Г),

возгонка/конденсация (Т – Г).

Фазовая диаграмма

показывает границы существования фаз в зависимости от условий.

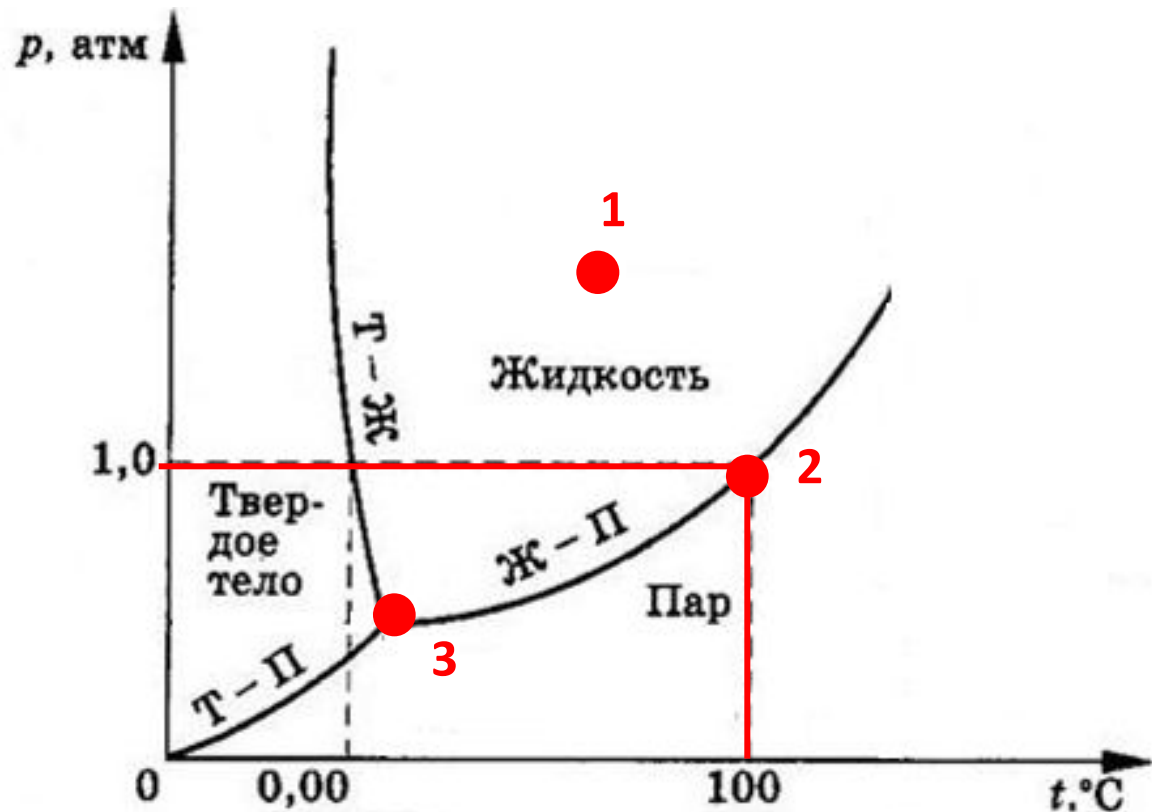


Соответствие:

Поле – фаза ($\Phi = 1$)

Линия – равновесие между фазами ($\Phi = 2$)

Точка на диаграмме = «фигуративная точка»



Т кип зависит от Р

1 (поле) $\Phi = 1$
 $C = 1 - 1 + 2 = 2$ (Р и Т).
 бивариантная система

2 (линия) $\Phi = 2$
 $C = 1 - 2 + 2 = 1$ (Р или Т)

моновариантная

3 тройная точка $\Phi = 3$
 $C = 1 - 3 + 2 = 0$

C – «...число параметров, изменение которых в определенных пределах не вызывает изменения числа фаз»

Связь двух параметров Т и Р

**уравнение Клапейрона –
Клаузиуса**

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}} \cdot P}{RT^2}$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}} \cdot P}{RT^2}$$

для определения Т кип при Р, отличных от атмосферного, или Р при другой Т.

Пример:

Давление паров воды при 97°C (370 K) равно $P_1 = 90919,9$ Па, теплота испарения $\Delta H_{\text{исп}} = 40,608$ кДж/моль.

Определим давление паров воды при 110°C (383 K).

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\overset{40608}{\Delta H_{\text{ф.п.}}} \cdot P}{RT^2}$$

**3. *Двухкомпонентные системы.
Неограниченно смешивающиеся
жидкости.**

**Идеальные и реальные растворы.
Отклонения от закона Рауля.**

компоненты А и В:

состояние зависит не только от Р и Т, но и от состава X.

=> + знать X_A , ($X_B = 1 - X_A$).

Доп. материал:

$$K = 2$$

$$n = 2 \text{ (Т и Р),}$$

$$C = 2 - \Phi + 2 = 4 - \Phi.$$

При $C = 0$ макс. число фаз $\Phi = 4$: две тв., ж и газ.

При ограниченных Р и Т - фаз меньше.

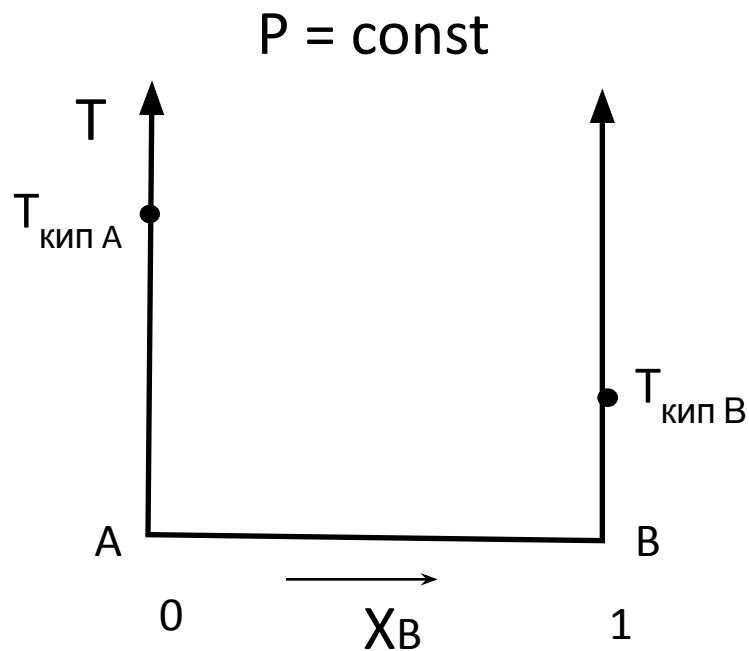
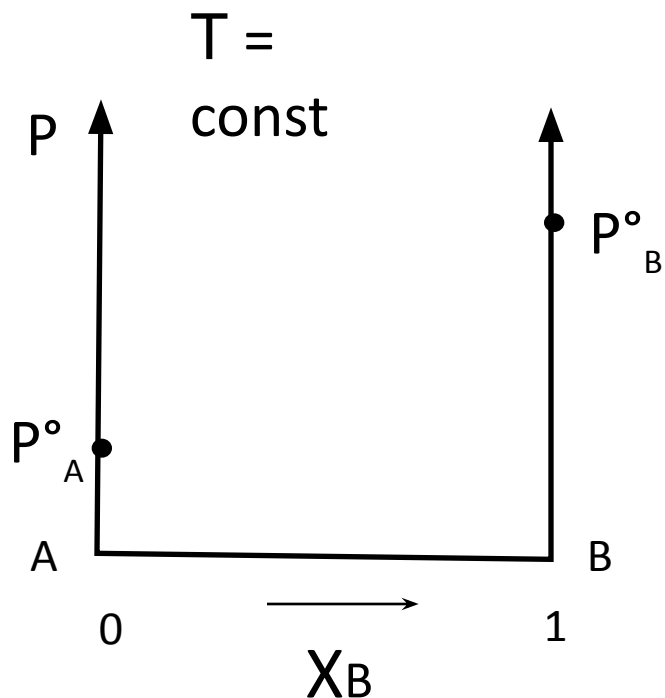
Если система является конденсированной (тв – ж) или (ж – ж),

то Р влияет мало, можно ограничиться анализом диаграмм температура – состав Т -Х.

(для равновесий в растворах и расплавах)

Диаграммы состояния двухкомпонентной системы
(T, P, X – трехмерная диаграмма, берем P или $T = \text{const}$)

Взаиморастворимые жидкости



В – более летучий
КОМПОНЕНТ

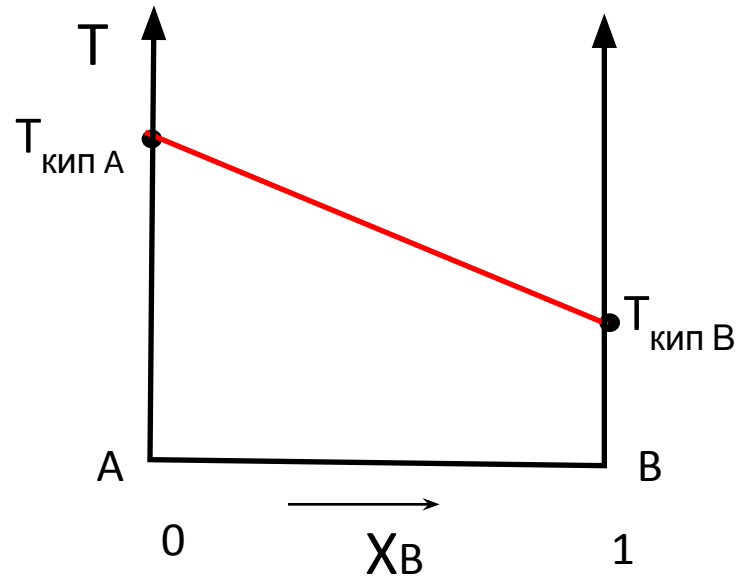
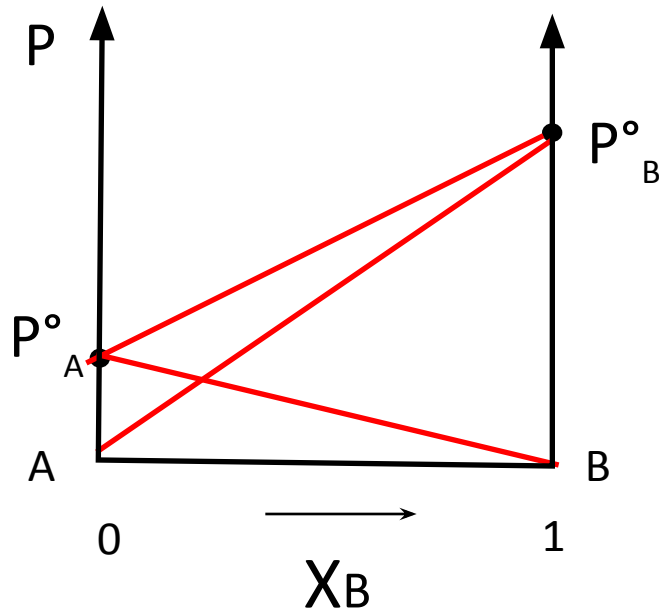
Диаграммы состояния А

В более летучий

T = КОМПОНЕНТ

P = const

const



Идеальный
раствор

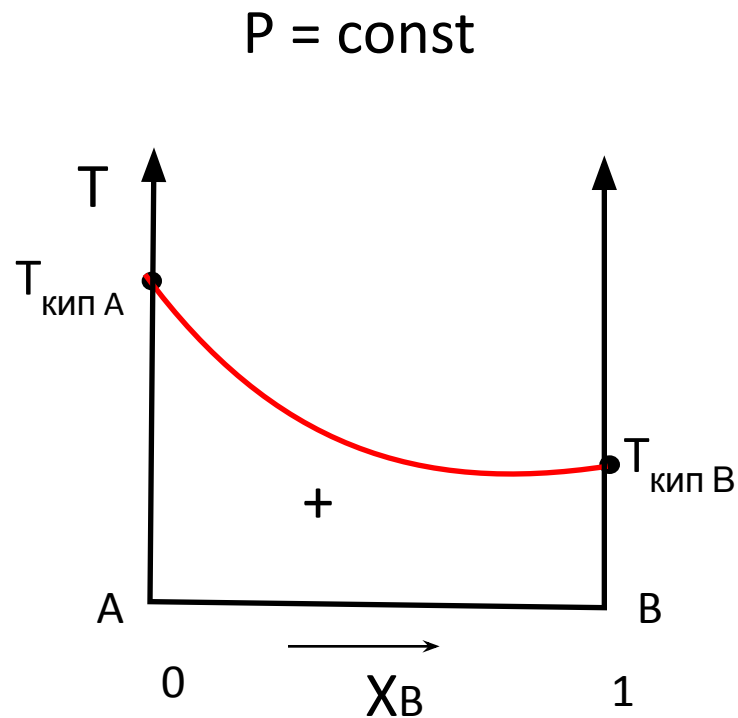
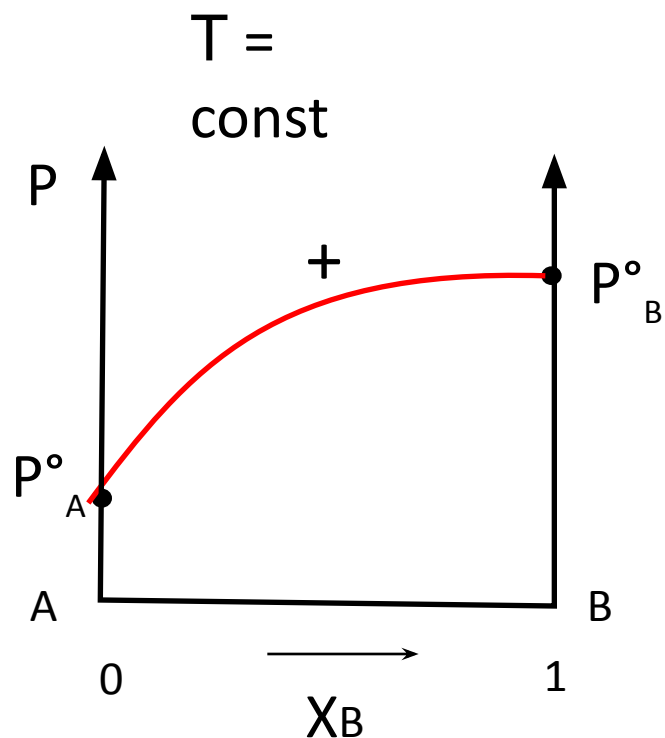
$$P = P_A^0 X_A + P_B^0 X_B$$

$$F_{A-B} = F_{A-A} = F_{B-}$$

Выполняется закон
Рауля

бензол – толуол, н-гексан – н-гептан

Диаграммы состояния А – В



$$F_{A-B} < F_{A-A}$$

Положительное отклонение от закона

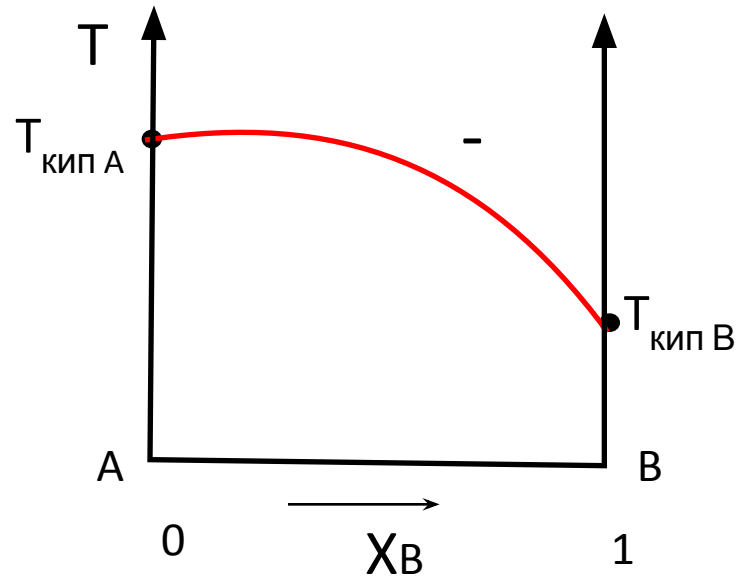
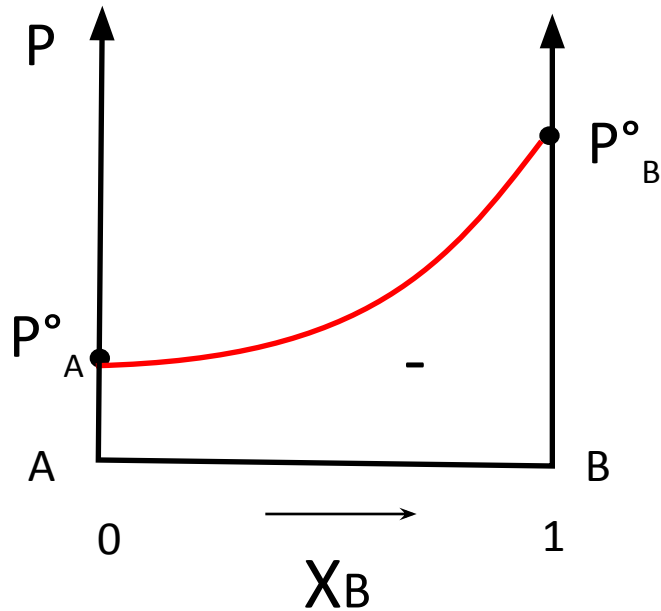
Рауля

этиловый эфир – этанол, ацетон – сероуглерод, бензол – ацетон
и др.

Диаграммы состояния А – В

$T = \text{const}$

$P = \text{const}$



$$F_{A-B} > F_{A-A}$$

Отрицательное отклонение от закона

Рауля

вода – серная кислота, вода – азотная кислота, хлороформ – бензол

4. *Первый закон Коновалова, перегонка и фракционная перегонка.

Состав жидкости и пара разный
Пар обогащен более летучим

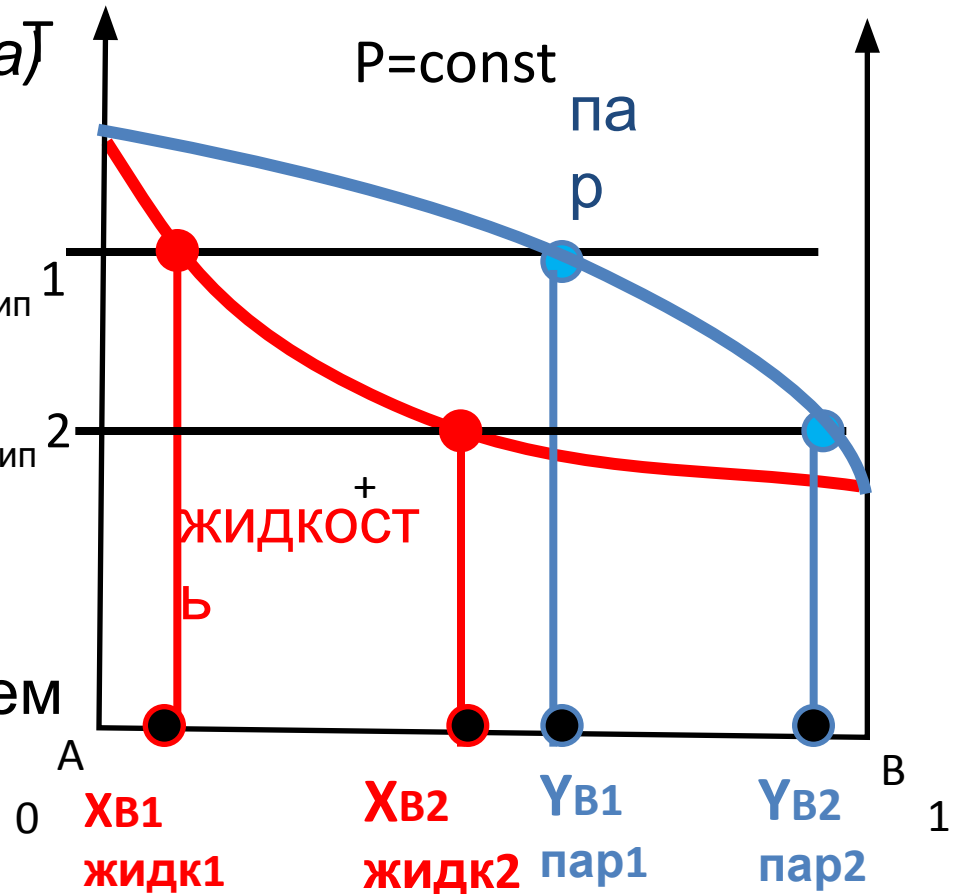
КОМПОНЕНТОМ

(первый з-н Коновалова)

(жидкости состава X_{B1}) $T_{кип1}$

(жидкости состава X_{B2}) $T_{кип2}$

(на примере системы с
положительным отклонением
от закона Рауля)



Первый закон Коновалова

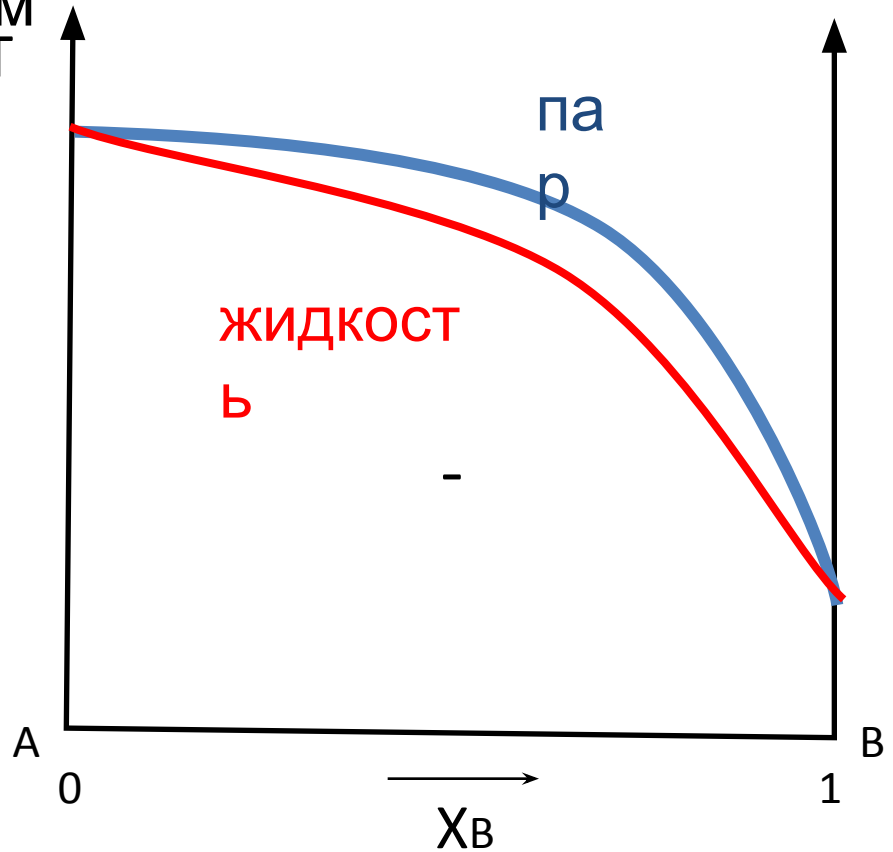
Пар обогащен более летучим

компонентом

(на примере системы с

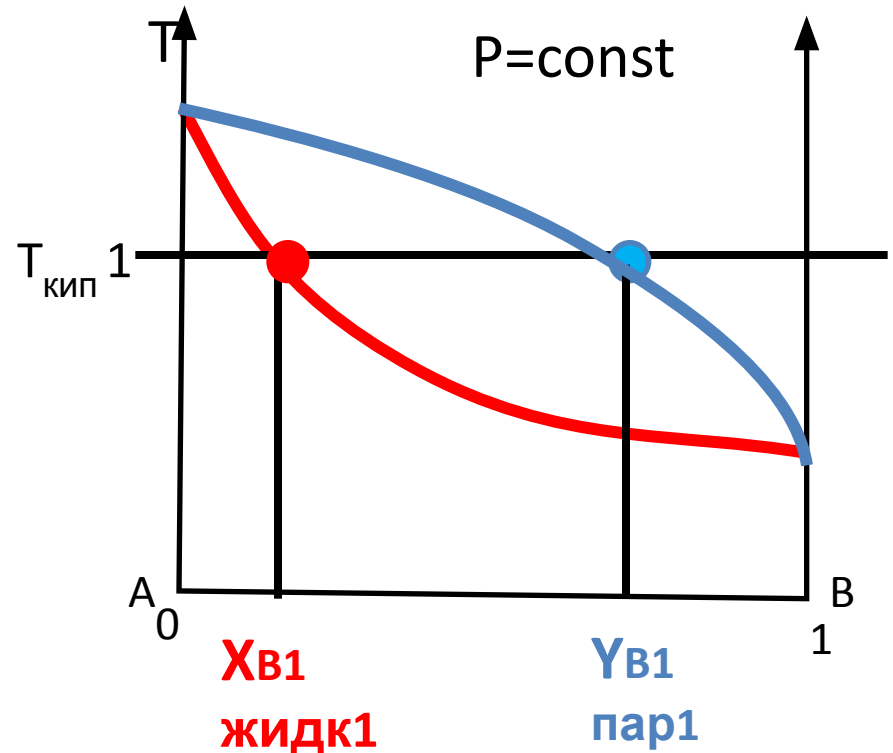
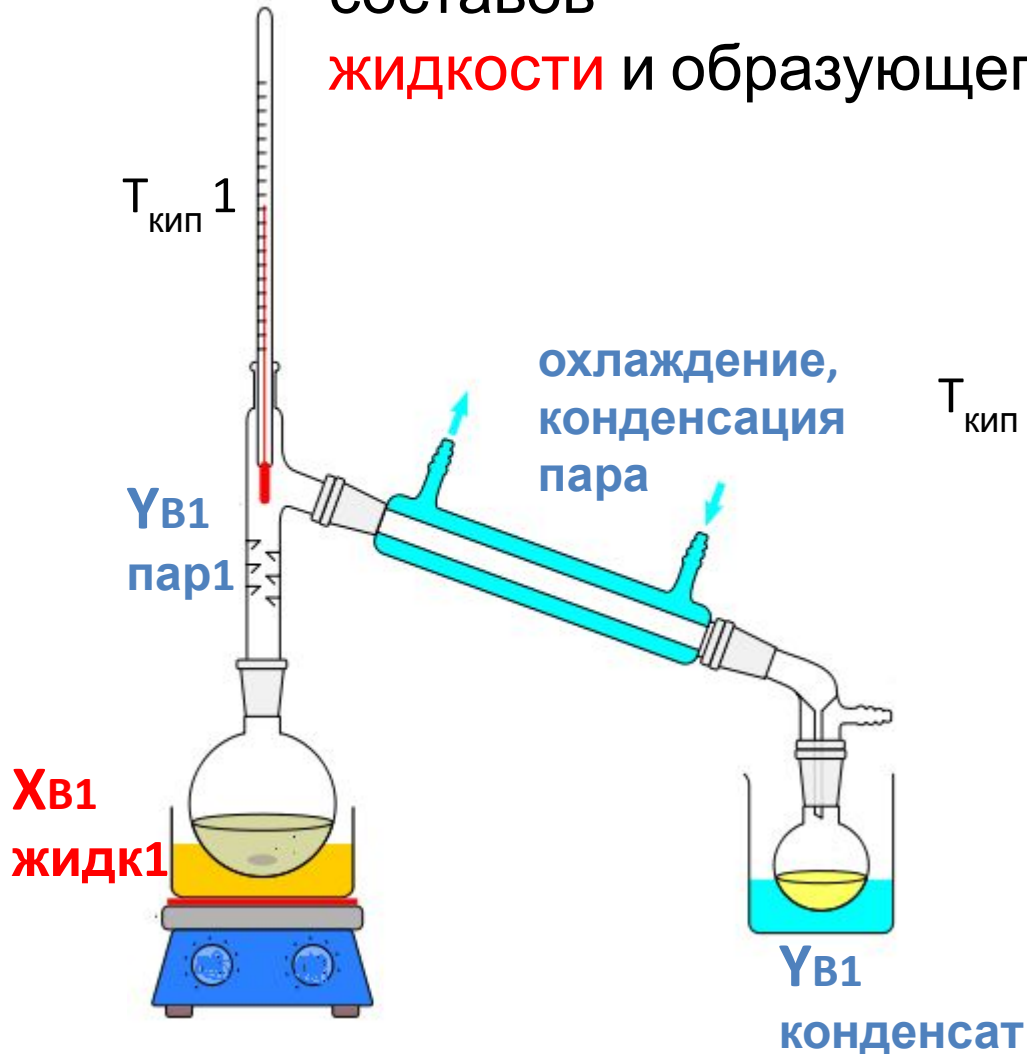
отрицательным отклонением
от закона Рауля)

$P = \text{const}$



Перегонка основана на различии составов жидкости и образующегося из нее пара.

жидкости и образующегося из нее **пара**.



Простая перегонка – однократное частичное испарение жидкой смеси с отводом и конденсацией образовавшихся паров в холодильнике.

Полученный конденсат – дистиллят, неиспарившаяся жидкость – кубовый остаток.

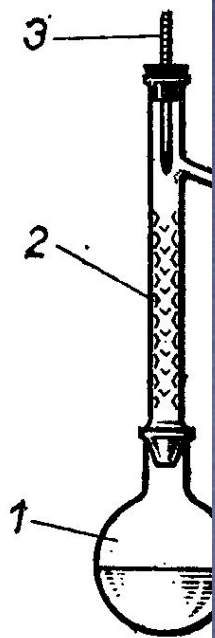
Дистиллят обогащен более летучим компонентом, кубовый остаток – менее летучим (высококипящим).

На практике разделение – если $T_{\text{кип A}}$ и $T_{\text{кип B}}$ отличаются более чем на 80°C .

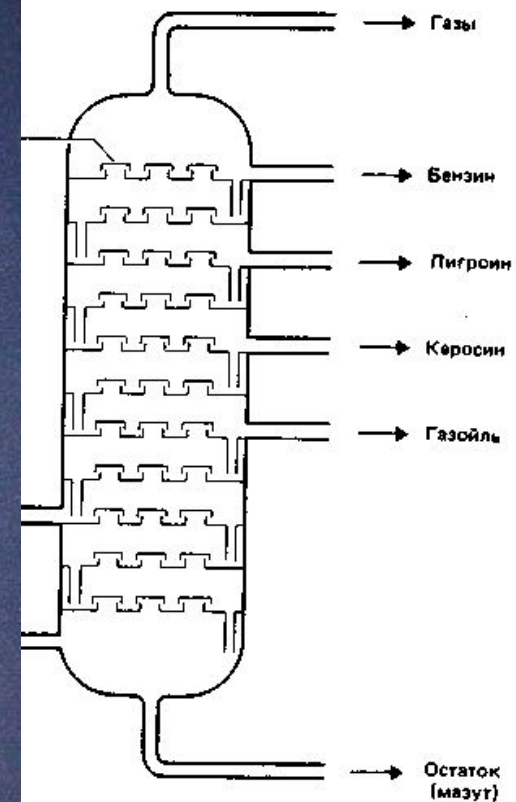
Фракционная перегонка — разделение на несколько фракций (по содержанию более летучего компонента).

Отличие – частичная конденсация образующихся паров и возвращение их обратно в перегонный сосуд.

Конденсации и возврату в перегонную колбу подвергаются пары менее летучего компонента, а очищенные пары более летучего продукта собираются в приемнике.



часть
деф
коло



ационная

Ректификация – одновременное и многократное испарение / конденсация.

Пар барботирует через слой жидкости, охлаждается, частично конденсируется и обогащается летучим компонентом,
а стекающая ему навстречу жидкость нагревается, частично испаряется и обогащается менее летучим компонентом.

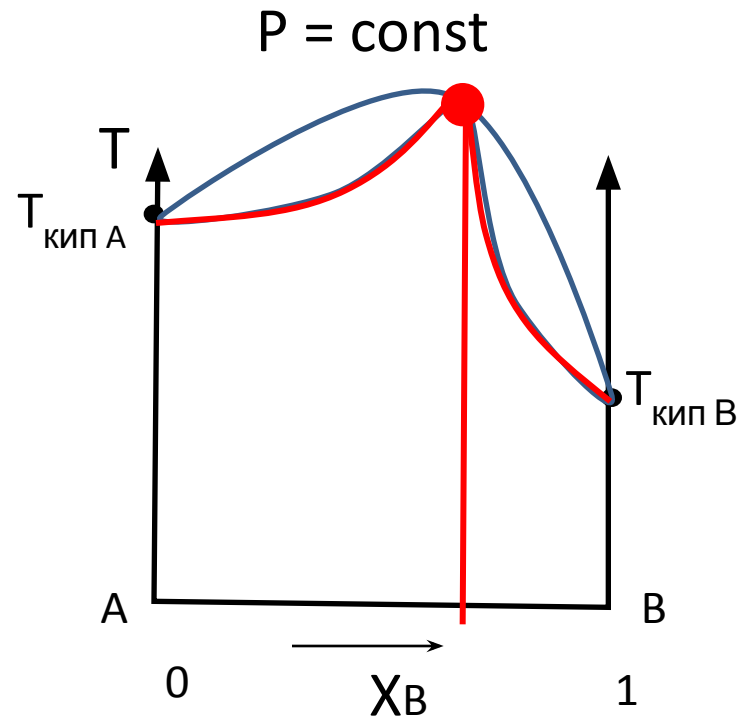
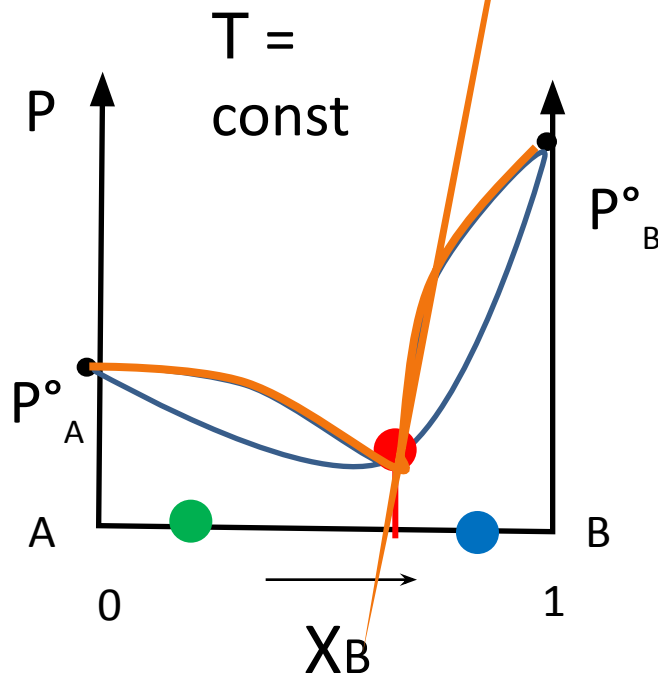
Более эффективное разделение.

5. *Второй закон Коновалова, азеотропные

смеси.

Сильное отклонение от идеальности.

В точках экстремумов составы жидкости и пара одинаковы



Смеси, отвечающие экстремальным точкам, называются азеотропными (или нераздельно кипящими).

Системы, образующие азеотропные смеси нельзя разделить на два чистых компонента А и В

можно на чистый А и азеотроп

или на чистый В и азеотроп (в зависимости от состава)

**Взаимонерастворимые
жидкости.**

Перегонка с водяным паром

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}} \cdot P}{RT^2}$$

Если систему нагреть до $T_{\text{кип}}$, то в пар
одновременно

будут переходить оба компонента.

Состав пара

$$\frac{X_A^{\text{п}}}{X_B^{\text{п}}} = \frac{P_A^0}{P_B^0}$$

Состав пара одинаков при любом составе исходной смеси.

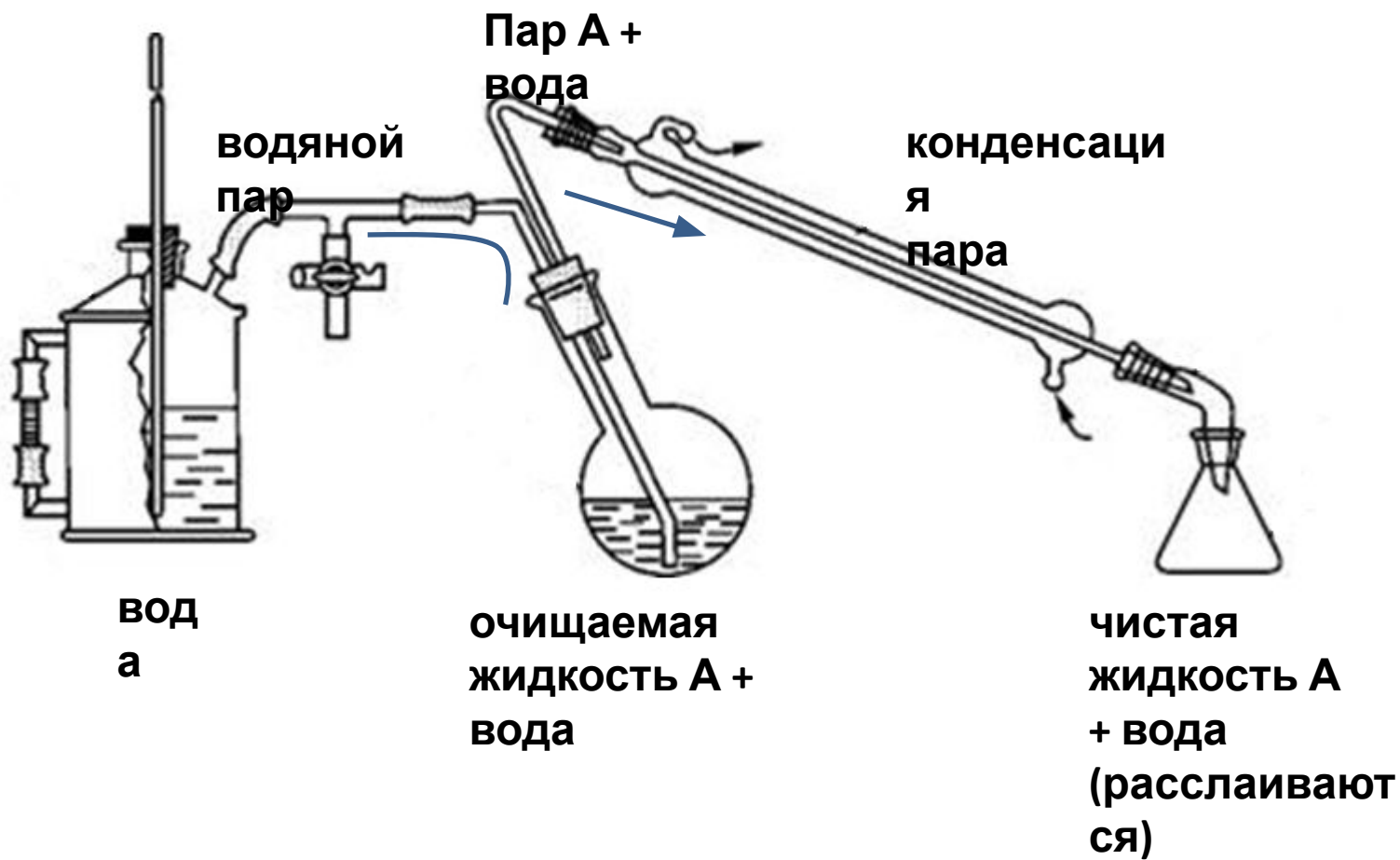
Перегонка с водяным паром

Если В – вода, то смесь кипит при $T < 100 \text{ C}$.

«анилин – вода»

$T_{\text{кип анилина}} = 184,9 \text{ }^\circ\text{C}$

$T_{\text{кип смеси}} = 98,4^\circ\text{C}$.



соотношение масс компонентов в паре (и в конденсате):

$$\frac{X_A^{\text{п}}}{X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{п}}} = \frac{m_A \cdot 18}{M_A \cdot m_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{P_A^0}{P_{\text{H}_2\text{O}}^0}$$

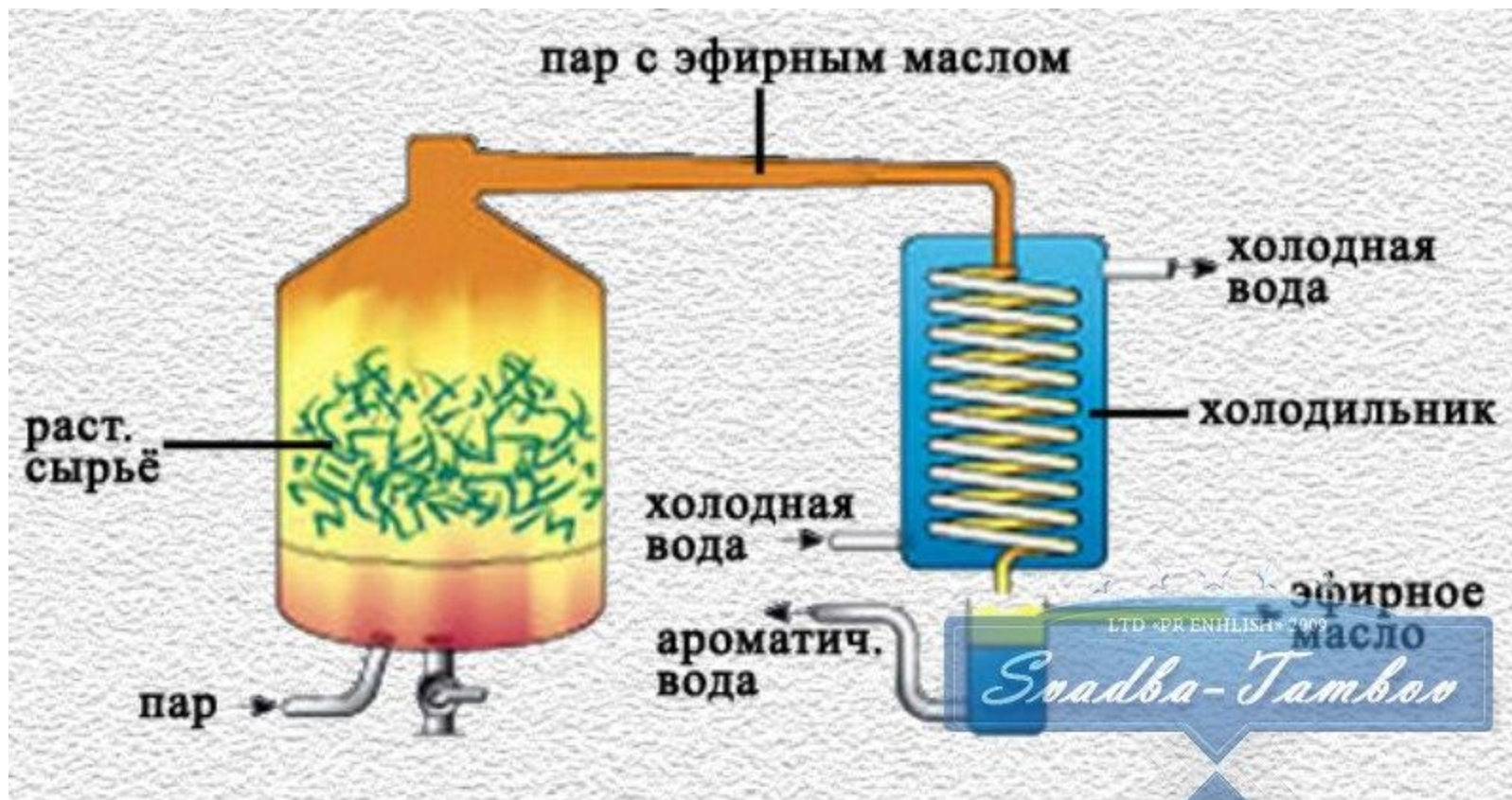
откуда
а

$$\frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{m_A} = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^0 \cdot 18}{P_A^0 \cdot M_A}$$

$$\frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{m_A}$$

расходный коэффициент (масса водяного пара, необходимая для перегонки единицы массы перегоняемого вещества.)

При помощи водяного пара отгоняют бензол из каменноугольной смолы, очищают анилин и нафталин от примесей; отделяют эфирные масла, извлекаемые из цветов.



6. Многокомпонентные системы. Распределение вещества между двумя фазами

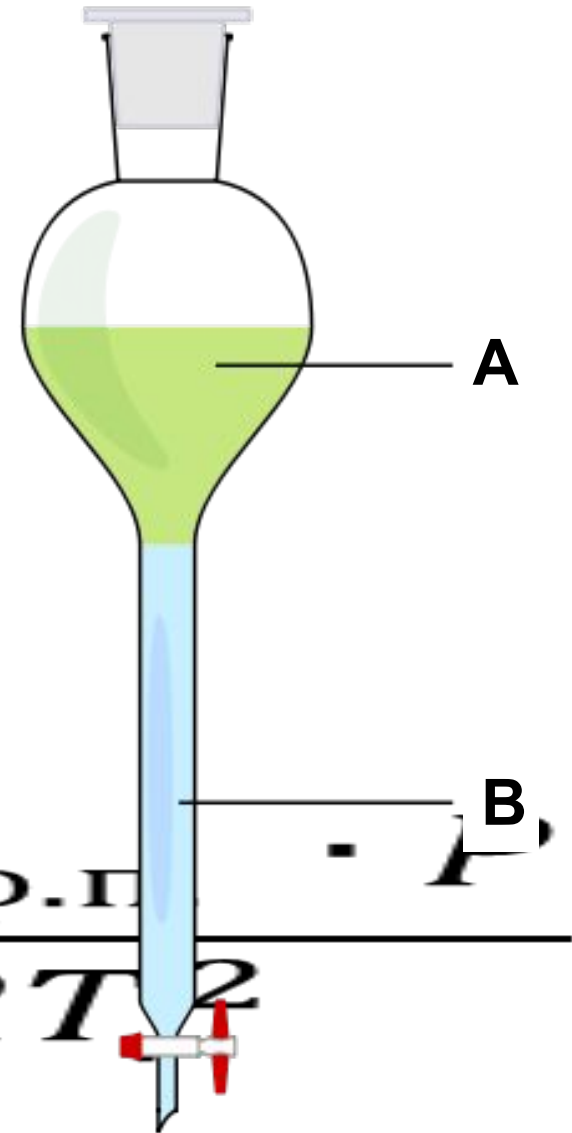
Взаимно нерастворимые
жидкости А и В,
компонент С растворим в А и
В.

Фазовое равновесие

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}} \cdot P}{RT^2}$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}} \cdot P}{RT^2}$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}} \cdot P}{RT^2}$$

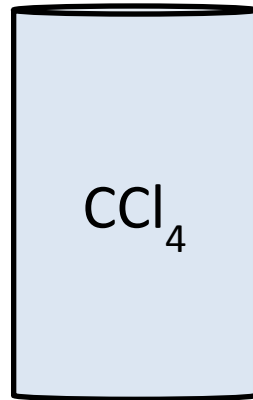
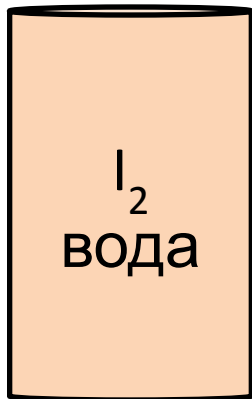


Закон распределения Нернста – Шилова

Распределение растворенного вещества между двумя жидкими фазами определяется k , зависящим от температуры и не зависящим от присутствия других веществ.

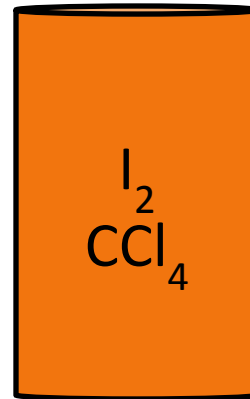
Экстракция

процесс извлечения вещества, растворенного в одном растворителе, другим растворителем (экстрагентом), который не смешивается с первым и лучше растворяет извлекаемое вещество



Экстрагент

Т



Экстракт



Рафинат

”

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}} \cdot P}{k = RT^2}$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}} \cdot P}{RT^2}$$