

# 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  $\mu$  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)  $\Phi = 3$

твёрдая, жидкая и газообразная фазы

Возможны фазовые равновесия:

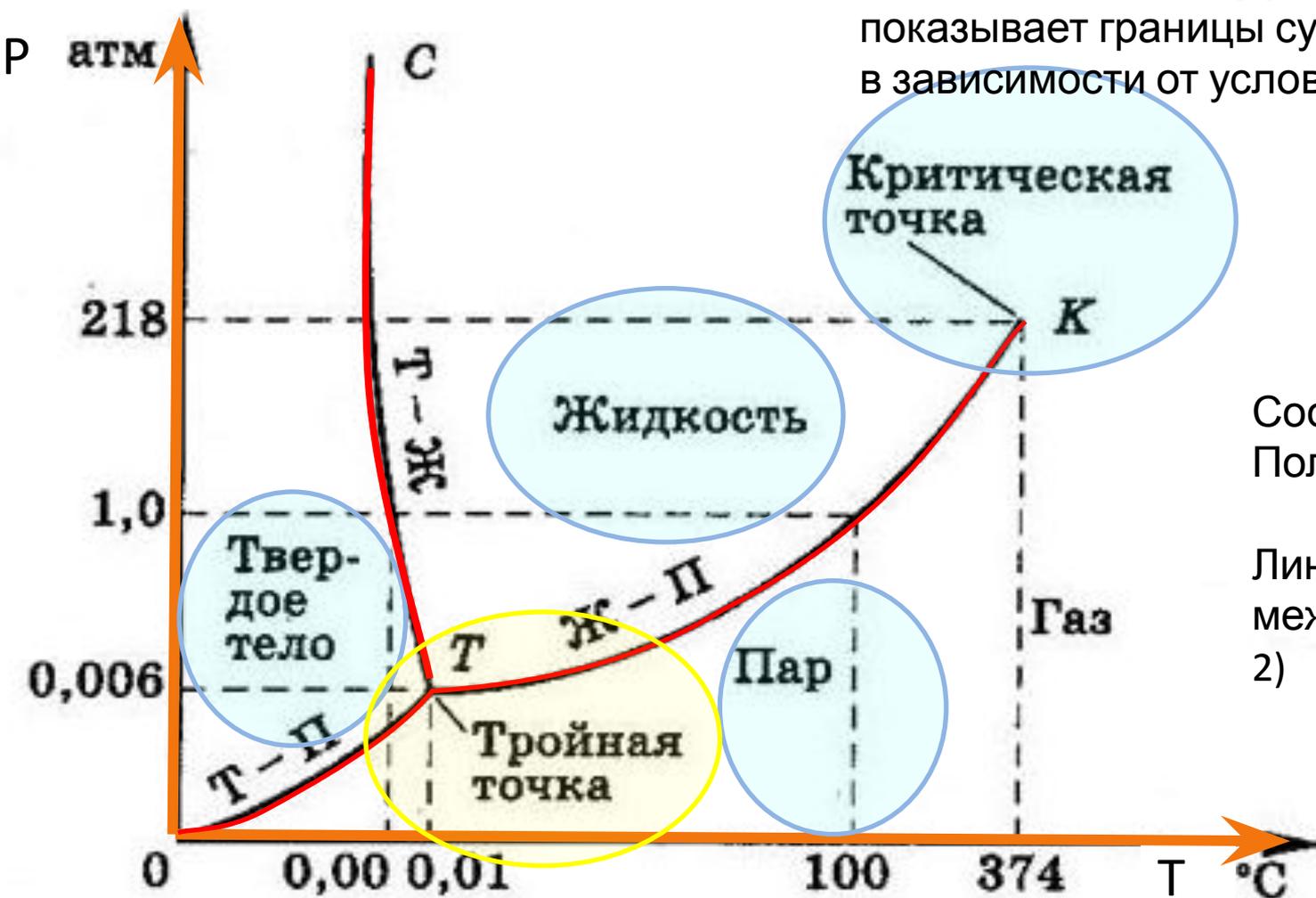
плавление/затвердевание (Т – Ж),

испарение/конденсация (Ж – Г),

возгонка/конденсация (Т – Г).

# Фазовая диаграмма

показывает границы существования фаз в зависимости от условий.

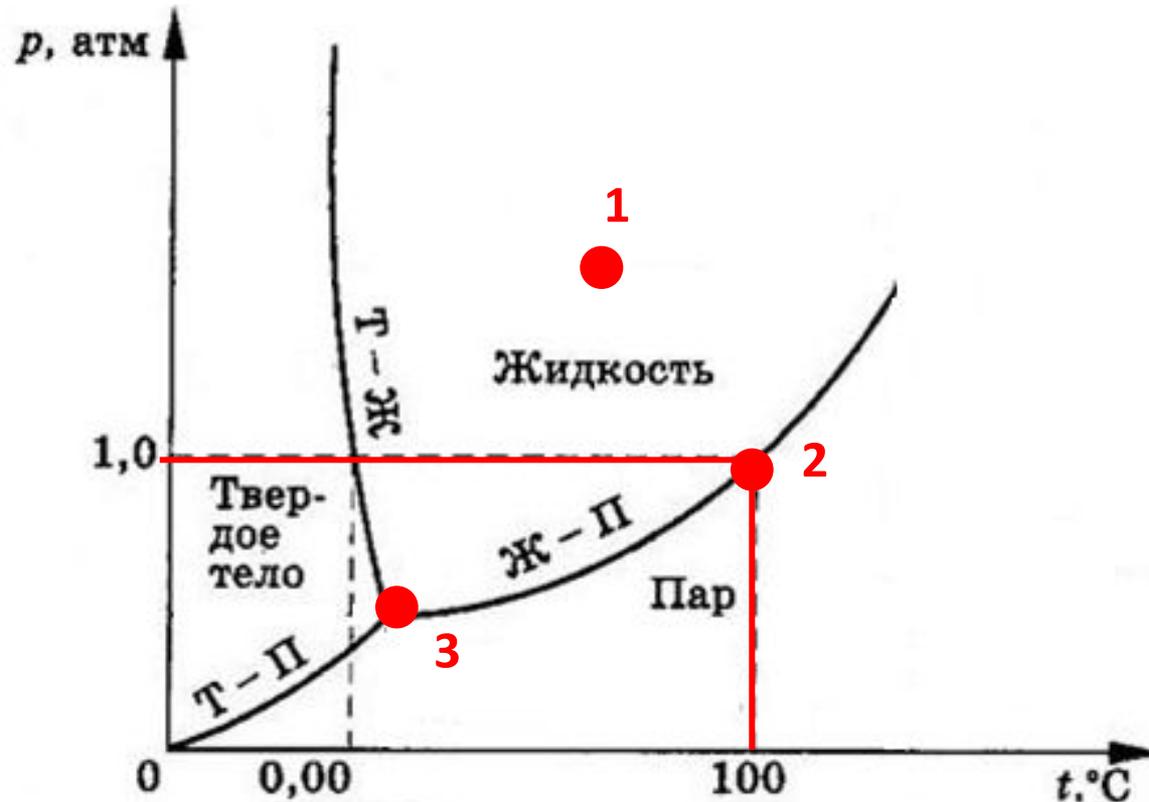


Соответствие:

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

С – «...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.

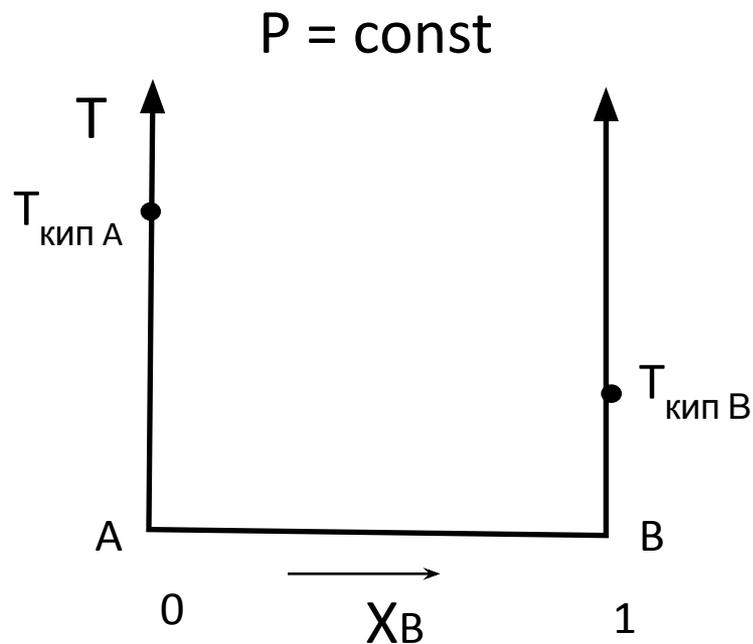
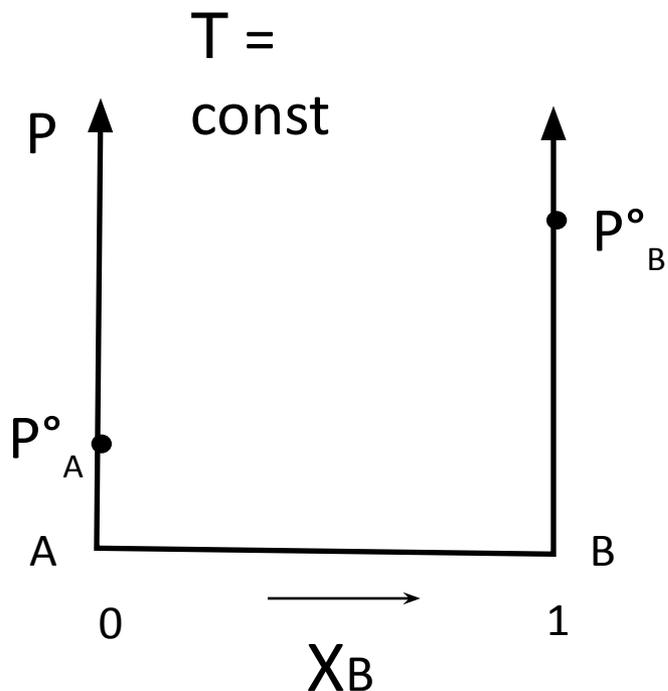
Если система является конденсированной (тв – ж) или (ж – ж),

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

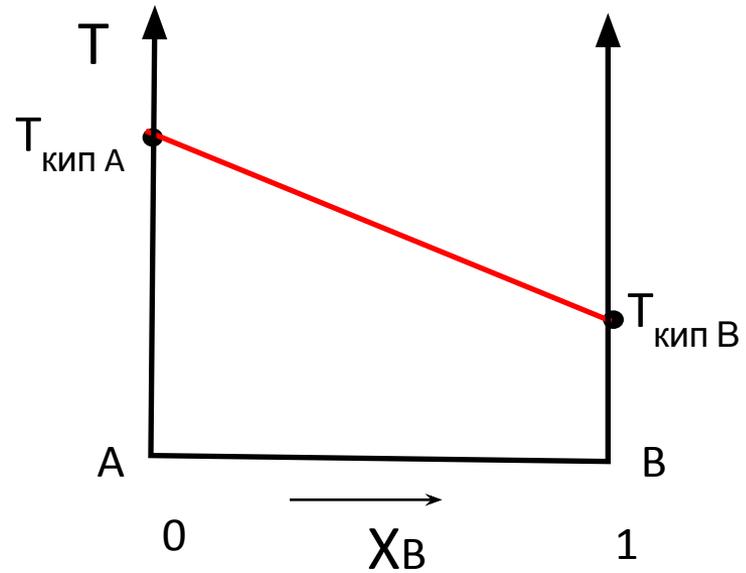
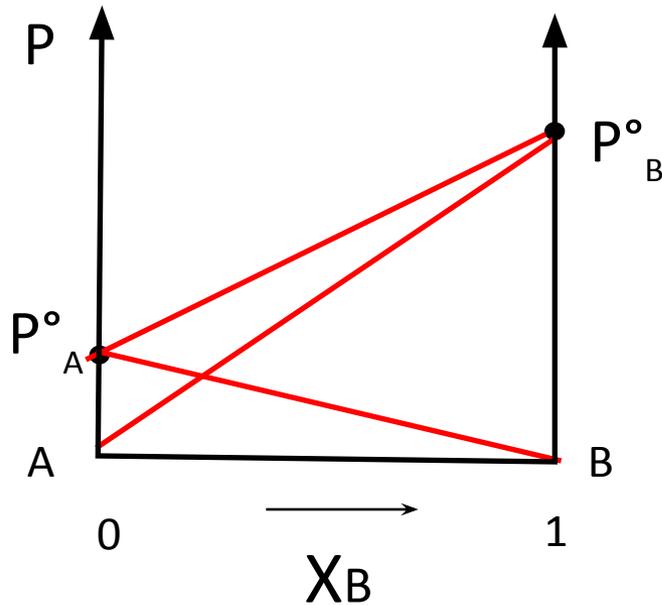
# Диаграммы состояния А

В более летучий

T = КОМПОНЕНТ

P = const

const



Идеальный  
раствор

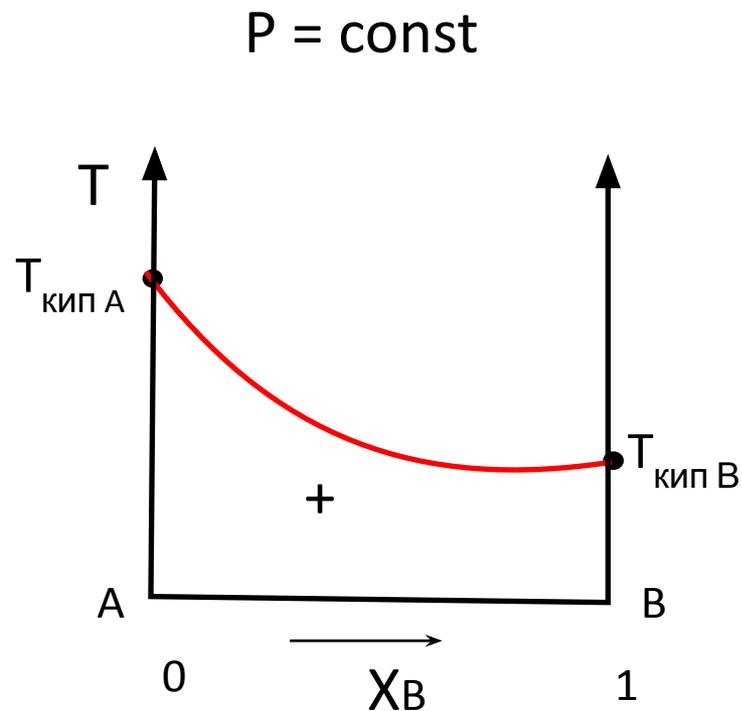
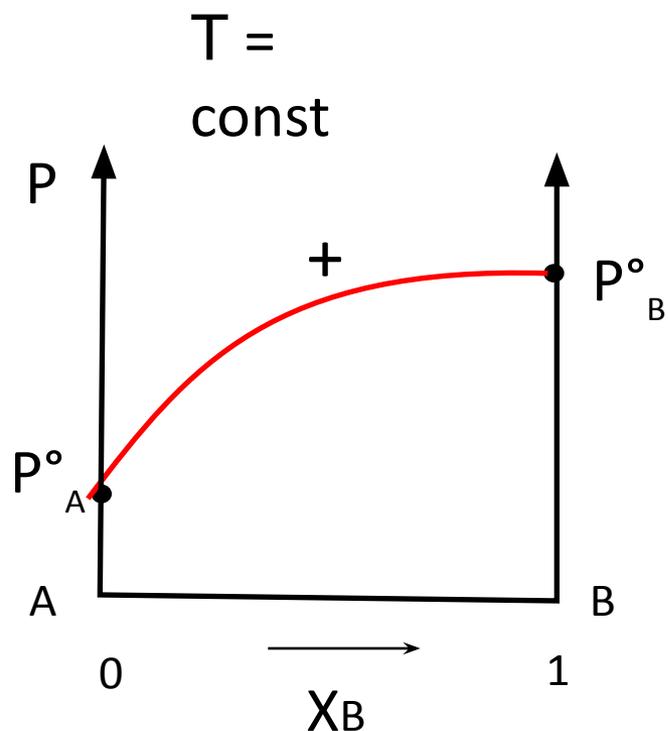
$$P = P_A^0 X_A + P_B^0 X_B$$

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

Выполняется закон  
Рауля

бензол – толуол, н-гексан – н-гептан

# Диаграммы состояния А – В



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

**Положительное отклонение от закона**

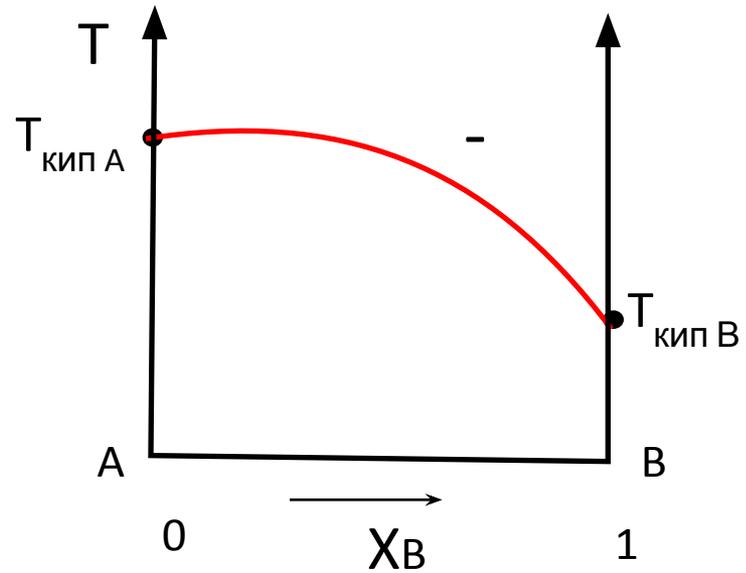
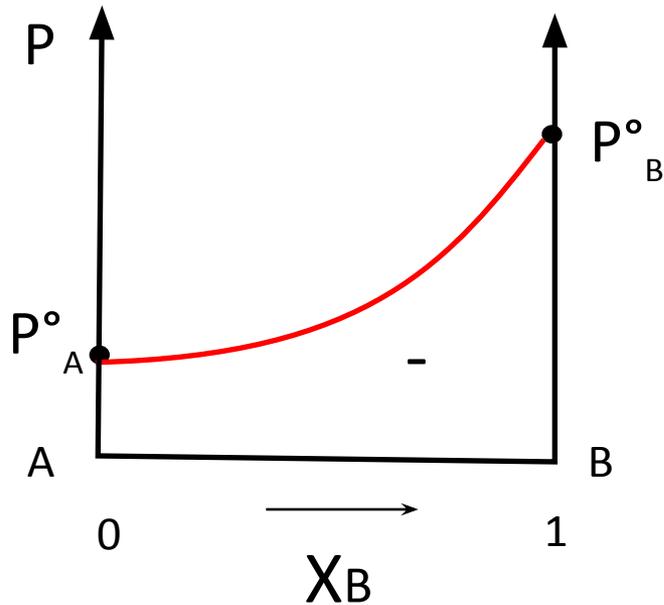
**Рауля**

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

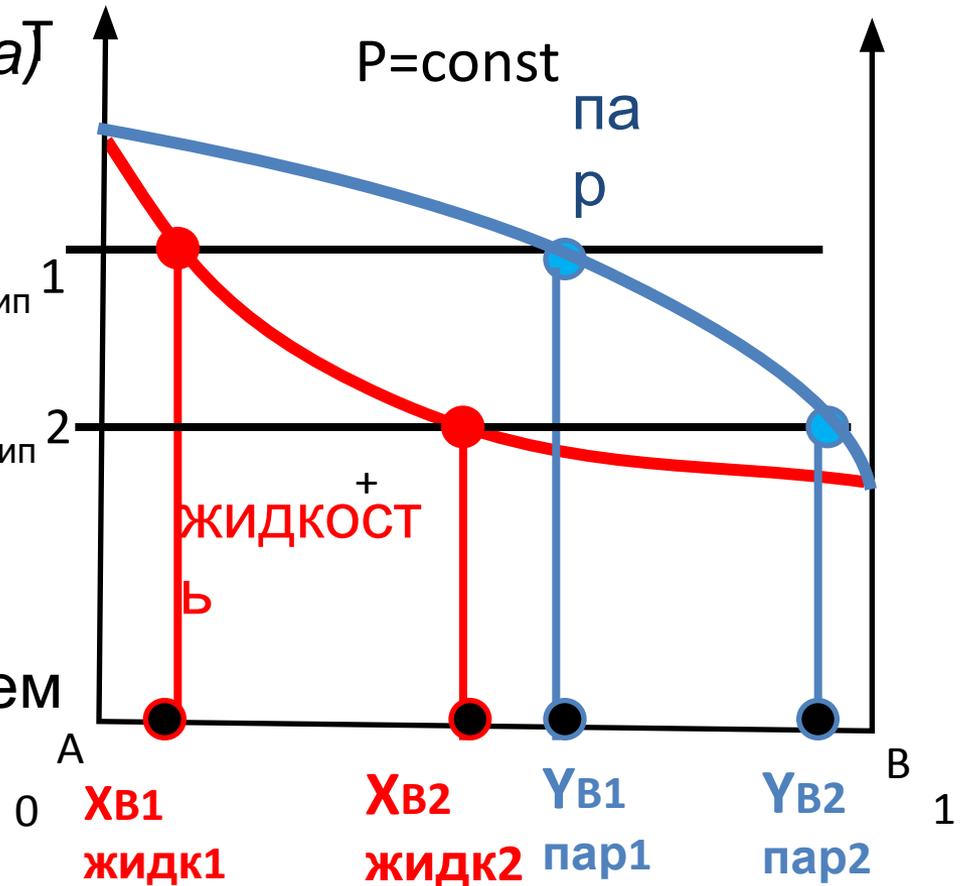
КОМПОНЕНТОМ

(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

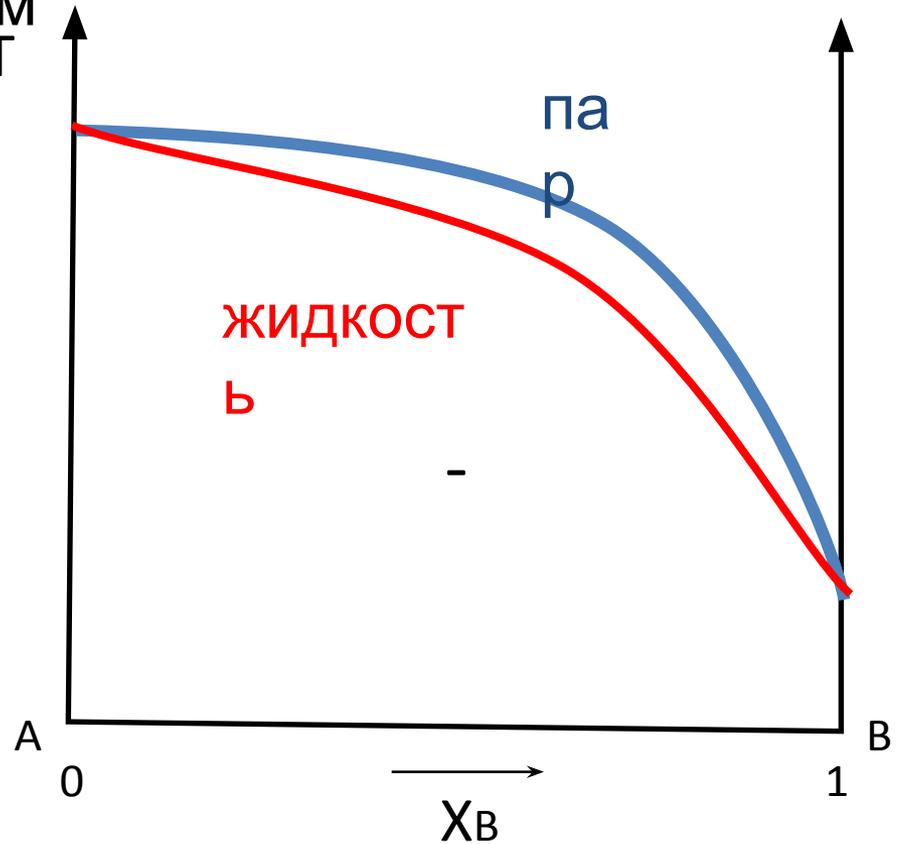
Пар обогащен более летучим

компонентом

(на примере системы с

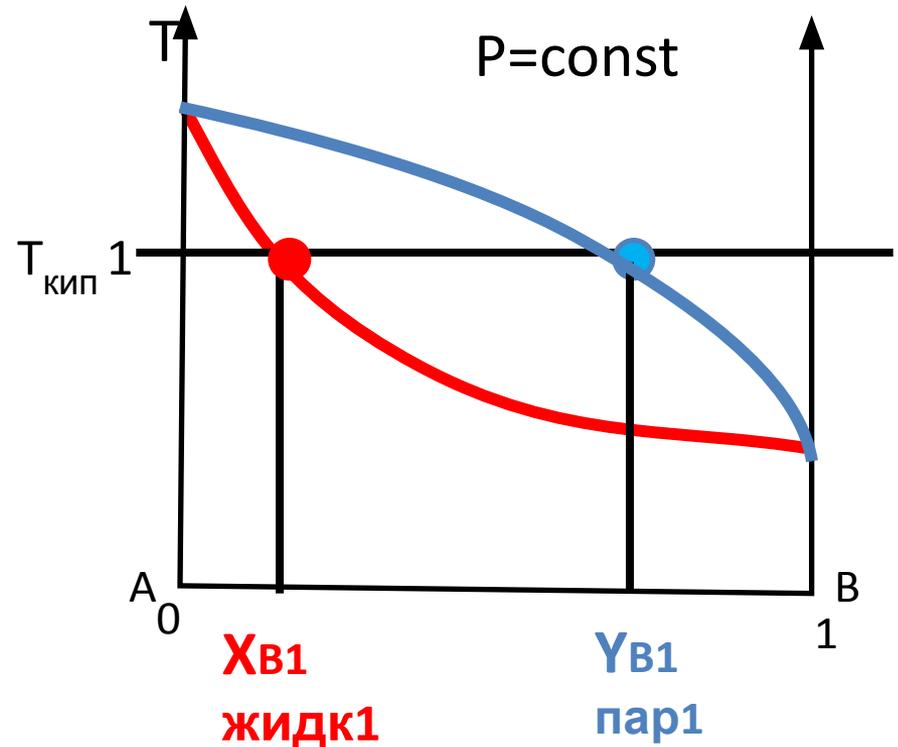
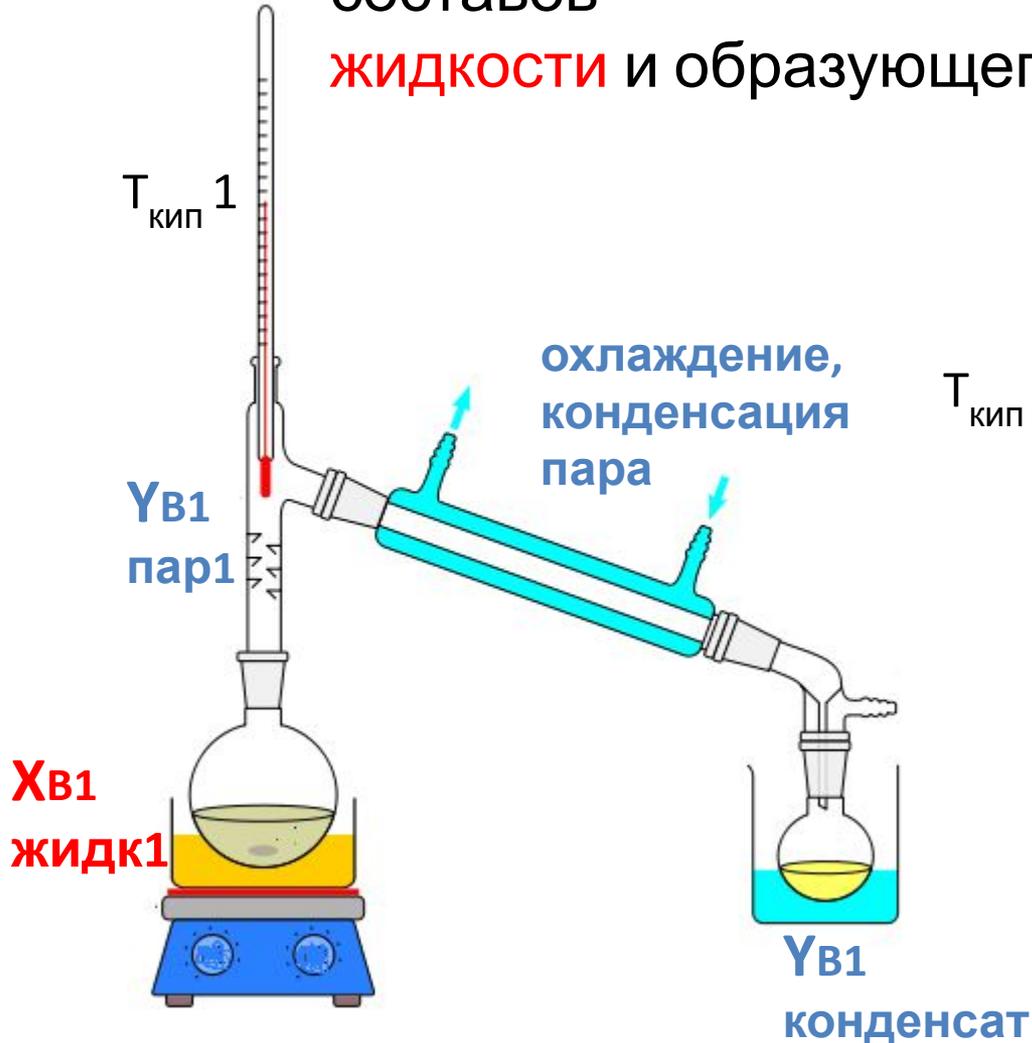
отрицательным отклонением  
от закона Рауля)

$P = \text{const}$



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.

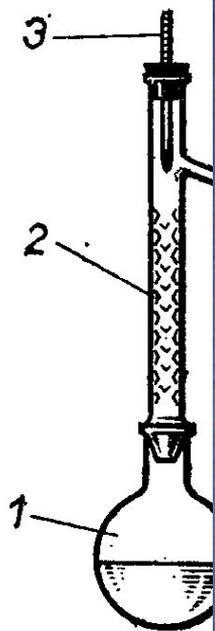
Дистиллят обогащен более летучим компонентом, кубовый остаток – менее летучим (высококипящим).

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

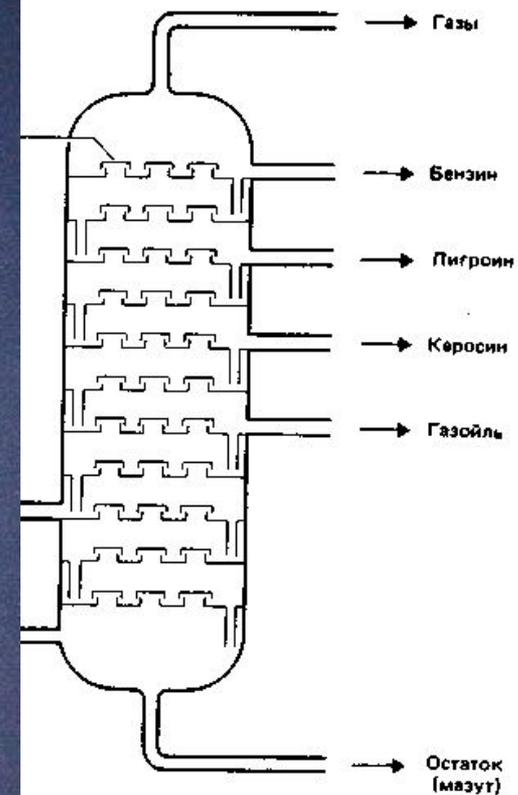
**Фракционная** перегонка — разделение на несколько фракций (по содержанию более летучего компонента).

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.

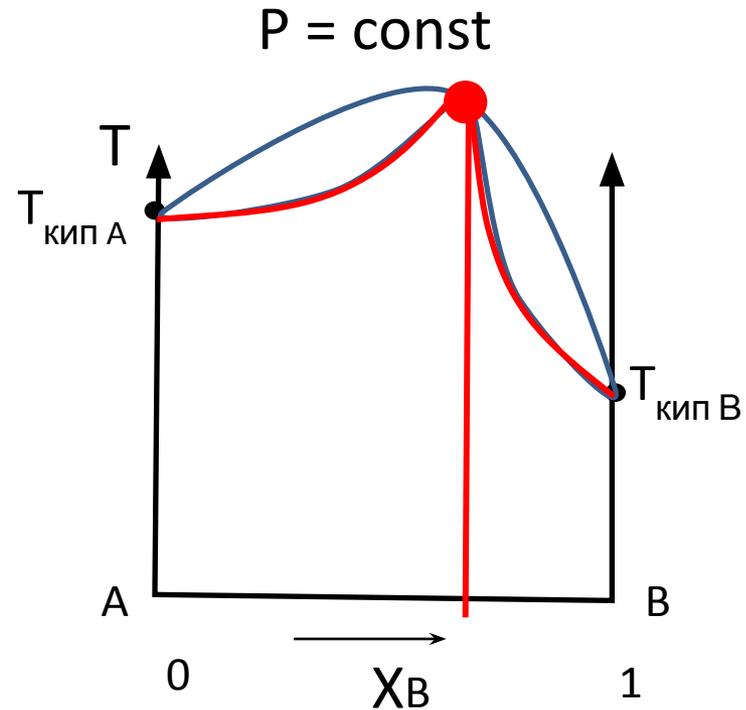
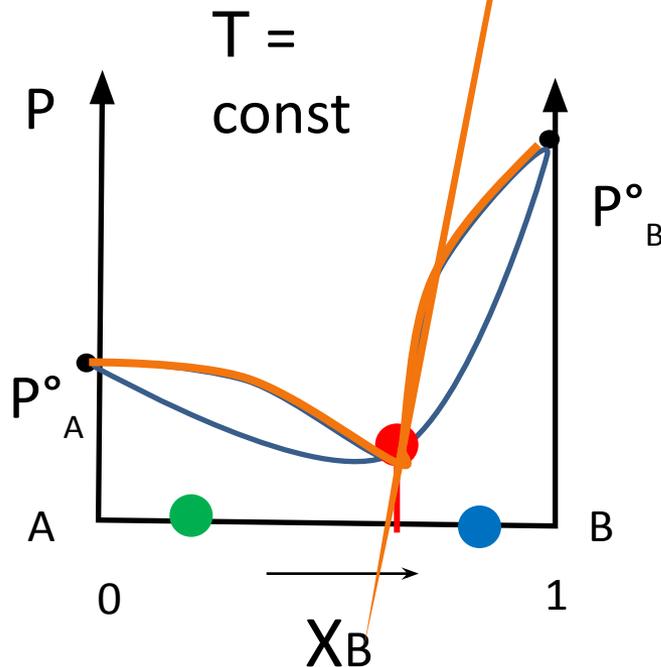
Пар барботирует через слой жидкости, охлаждается, частично конденсируется и обогащается летучим компонентом,  
а стекающая ему навстречу жидкость нагревается, частично испаряется и обогащается менее летучим компонентом.

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.

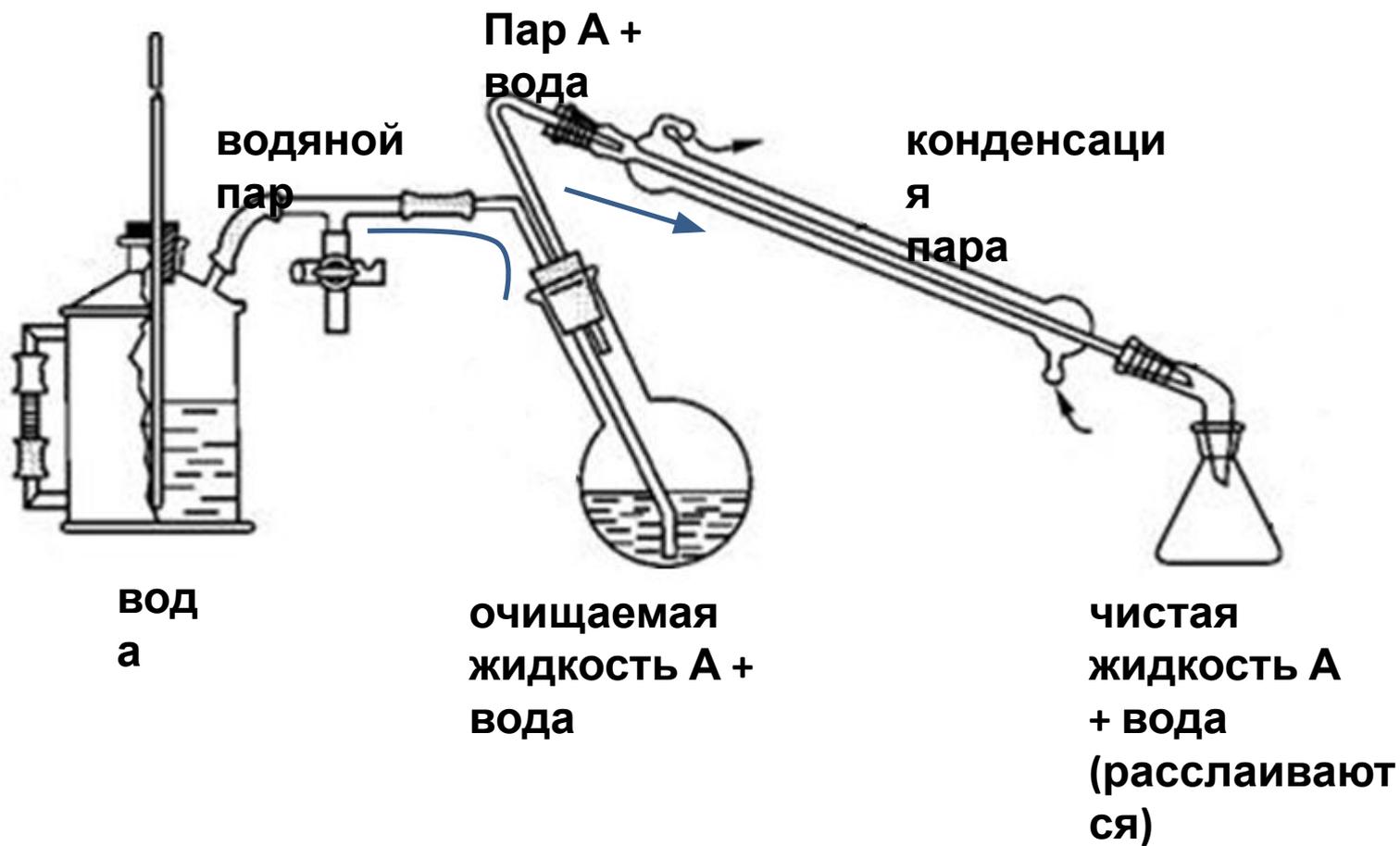
## Перегонка с водяным паром

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):

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

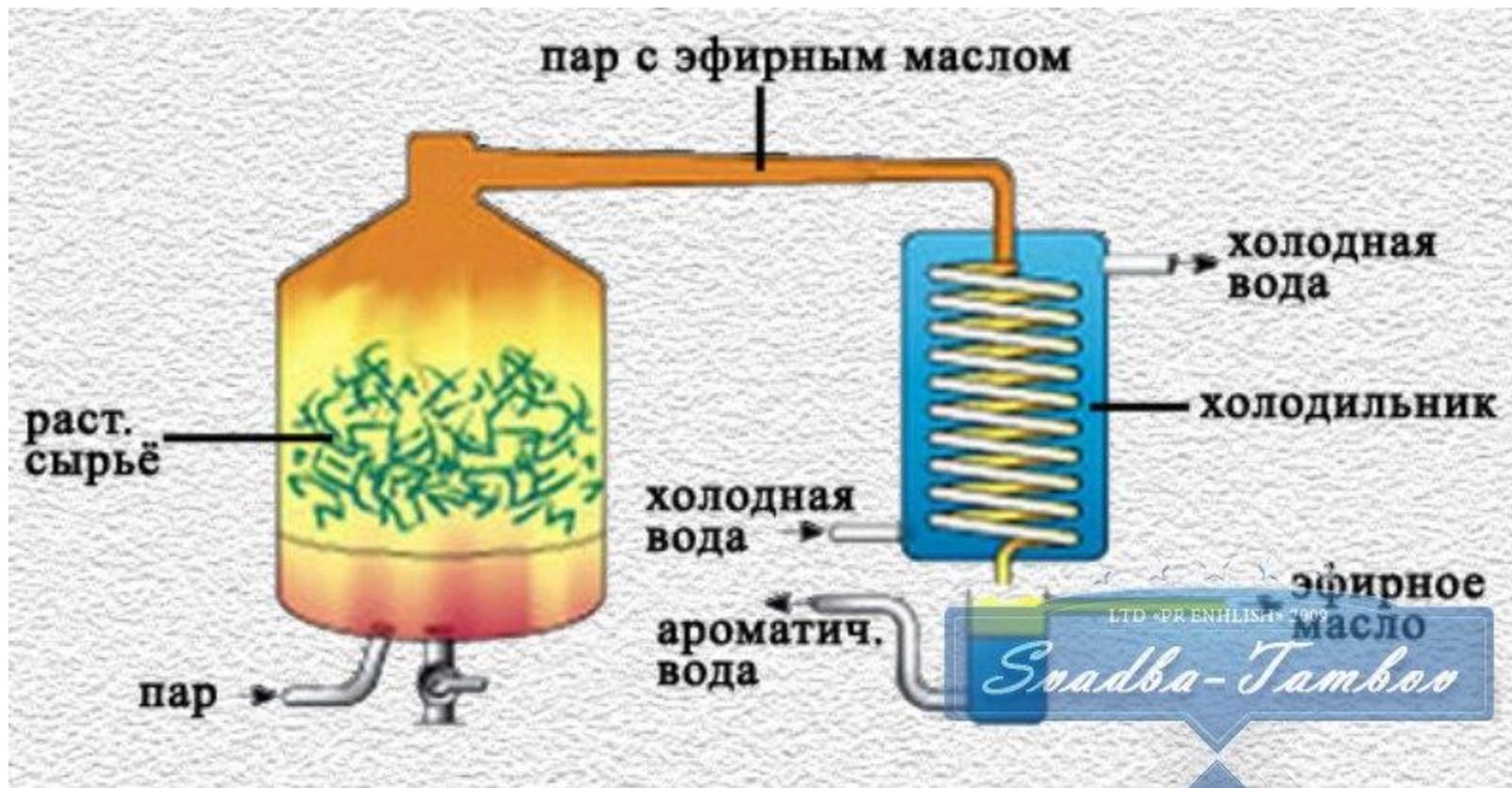
откуда  
а

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

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

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

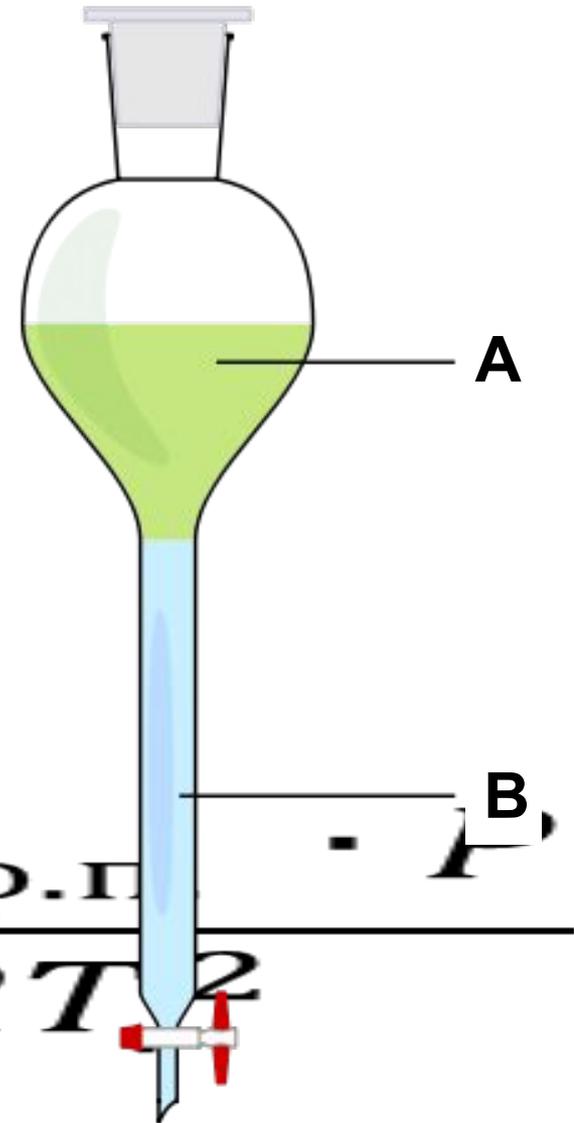
Взаимно нерастворимые  
жидкости А и В,  
компонент С растворим в А и  
В.

Фазовое равновесие

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

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

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

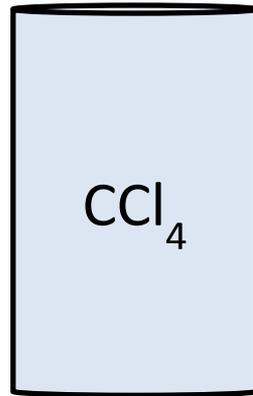


## Закон распределения Нернста – Шилова

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

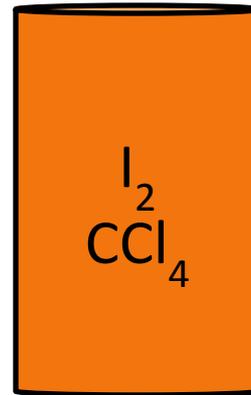
# Экстракция

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



Экстрагент

Т



Экстракт



Рафинат

”

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

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