

# ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ

Для  $v$

*Если система состоит только из фаз, находящихся в конденсированном состоянии (Т,Ж), то исследовать ее с помощью константы равновесия нельзя. Для её изучения можно воспользоваться правилом Гиббса (1876г).*

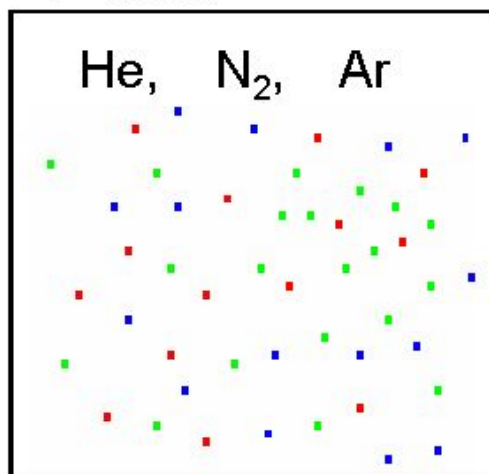
---

# Основные понятия

- Фазы
- Составляющие вещества
- Независимые компоненты системы
- Число степеней свободы системы

# Составляющие вещества И НЕЗАВИСИМЫЕ КОМПОНЕНТЫ СИСТЕМЫ

T = 300K



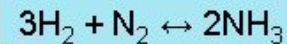
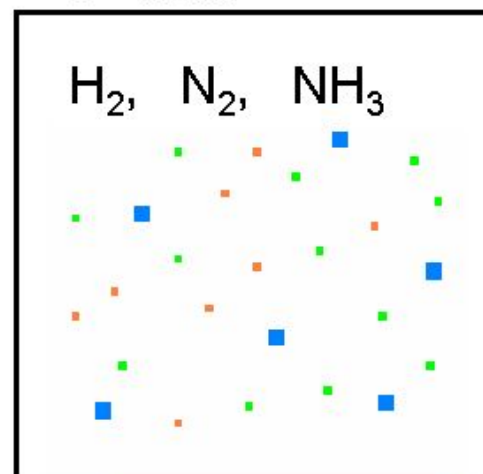
газы не реагируют друг с другом

число составляющих веществ = 3

число независимых компонентов:

$$K = 3$$

T = 600K



число составляющих веществ = 3

число независимых компонентов:

$$K = 2$$

## ПРАВИЛО ФАЗ ГИББСА

Определяет влияние внешних параметров на фазовое равновесие и фазовые переходы и дает ответы на вопросы:

*Правило фаз Гиббса устанавливает соотношение между числом степеней свободы, числом фаз и числом компонентов в системе.*

**Фаза** – однородная часть системы, одинаковая по составу, физическим и химическим свойствам и отделённая от других частей системы поверхностью раздела, на которой свойства системы резко меняются.

**Компонент** – составная часть системы, представляющей из себя индивидуальное вещество, которое может быть выделено из системы и способное существовать вне её длительное время.

**Число независимых компонентов**– это наименьшее число компонентов, достаточное для образования всех фаз системы. Оно равно общему числу компонентов минус число уравнений, связывающих их.

**S** – число степеней свободы (или вариантность) термодинамической равновесной системы – это число параметров, которые можно произвольно и одновременно менять в определенных пределах без изменения числа и вида фаз.



Рассмотрим случай, когда в системе отсутствует химическое взаимодействие.  
Пусть система имеет:

$f$  – количество фаз

каждая фаза состоит из  $k$  компонентов

на состояние системы оказывают влияние –  $T$  и  $P$

тогда  $(k - 1)$  независимых переменных выражают состояние одной фазы

$f(k - 1)$  переменных выражают состояние всех фаз +2 ( $T$  и  $P$ )

$$n = f(k - 1) + 2$$

В состоянии равновесия:  $\sum \mu_i dv_i = 0$

Для двух фаз и одного компонента:  $\mu_1' dv_1' + \mu_1'' dv_2'' = 0$ ;  $dv_1' = -dv_2''$ ;  $\mu_1' = \mu_1''$

Для  $f$  фаз:  $\mu_1' = \mu_1'' = \mu_1''' = \dots = \mu_1^f$

Число уравнений для одного компонента –  $(f - 1)$ ; для всех компонентов –  $k(f - 1)$

$$m = k(f - 1)$$

$$S = n - m = f(k - 1) + 2 - k(f - 1)$$

$$S = k - f + 2$$

$$S = k - f + N$$

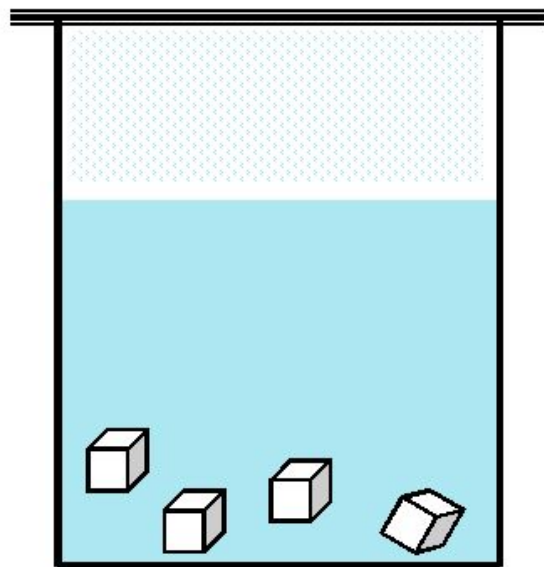
при  $N \neq 2$

# задача

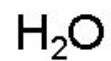
Равновесная система представляет собой водный раствор хлорида натрия и этилового спирта, находящийся в равновесии с кристаллами соли и насыщенным паром.

Определить число степеней свободы, которыми обладает система, если температура системы постоянна.

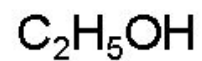
## Решение задачи



$$\Phi = 3$$



$P, T$



$$K = 3$$

$$n = 1$$

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

Термодинамическая  
система

Однокомпонентная  
( $k = 1$ )  
Двухкомпонентная  
( $k = 2$ )  
Трёхкомпонентная  
( $k = 3$ )

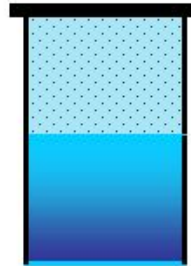
Однофазная  
( $f = 1$ )  
Двухфазная  
( $f = 2$ )  
Трёхфазная  
( $f = 3$ )

Безвариантная  
( $S = 0$ )  
Моновариантная  
( $S = 1$ )  
Бивариантная  
( $S = 2$ )



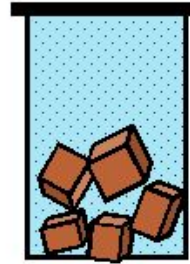
# Фазовые равновесия в однокомпонентных системах

- испарение
- **жидкость ↔ пар**

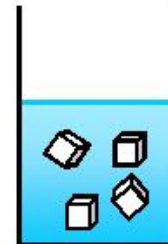


- конденсация

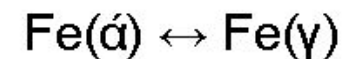
- Возгонка
- **кристаллы ↔ пар**
- сублимация



- плавление
- **кристаллы ↔ жидкость**
- кристаллизация



- фазовый переход из одной кристаллической модификации в другую
- **кристаллы( $\alpha$ ) ↔ кристаллы( $\beta$ )**



# ПРИМЕНЕНИЕ ПРАВИЛА ФАЗ ГИББСА К ОДНОКОМПОНЕНТНЫМ СИСТЕМАМ

$$S = k - f + 2 = 3 - f$$

Для фазовых переходов:  $k = 1$ ,  $f = 2$

$$S = 1 - 2 + 2 = 1$$

$$\begin{cases} T = f(P) \\ P = f(T) \end{cases}$$

уравнение Клаузиуса – Клайперона

Вывод:

$$\mu' = \mu'' \quad (\text{при равновесии})$$

Если  $\eta = 1$ ;  $\mu = G$ ;  $G' = G''$ ;  $dG' = dG''$ ;  $dG = VdP - SdT$ ;  $V'dP - S'dT = V''dP - S''dT$ ;

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S'' - S'}{V'' - V'} = \frac{\Delta S}{\Delta V}; \quad \Delta S_{\text{фп}} = \frac{\Delta H_{\text{фп}}}{T_{\text{фп}}}$$

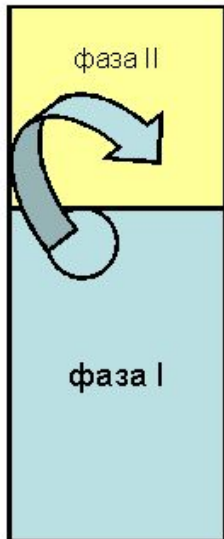
$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{фп}}}{T_{\text{фп}} \cdot \Delta V}$$

(1)

– уравнение Клаузиуса – Клайперона (наиболее точный вариант)

## Уравнение Клаузиуса - Клапейрона

- $A_I \rightarrow A_{II}$



$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{nep}}{T \cdot \Delta V}$$

# Вывод уравнения Клаузиуса - Клапейрона

## 2-ой закон термодинамики

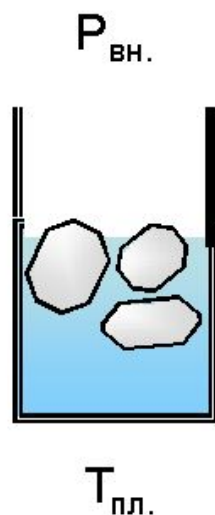
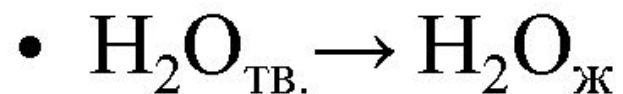


условие равновесия фаз



уравнение Клаузиуса - Клапейрона

## Уравнение Клаузиуса-Клапейрона для процесса плавления



$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{T(V_{\text{ж}} - V_{\text{тв}})}$$

$$\frac{dP}{dT} - ?$$

2 группы фазовых переходов

### 1-я группа:

$$\Delta V - \text{велико, } \Delta V > 0 \quad \frac{dP}{dT} > 0 \quad \Delta H_{\text{фп}} > 0 \quad \begin{cases} V_n - V_{\text{ж}} \\ V_n - V_{\text{т}} \end{cases} \quad \begin{array}{l} \text{испарение} \\ \text{возгонка} \end{array}$$

### 2-я группа:

$\Delta V$  – мало

$$\Delta V > 0$$

$$\Delta V < 0$$

или

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

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

Для первой группы можно получить уравнение Клаузиуса – Клайперона в приближенном виде, которое представляет собой форму уравнения, удобную для интегрирования.

Введём допущения: 1)  $V_n \gg V_{\text{ж}} (V_{\text{тв}})$ , тогда  $\Delta V \approx V_n$

2) Пар – идеальный газ.  $PV = RT$  (1 моль)

$$V_n = \frac{RT}{P}$$

Из (1) следует:  $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H \cdot P}{T \cdot R \cdot T}$   $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H \cdot P}{R \cdot T^2}$  (2)

Если  $\Delta H_{\text{фп}} = \text{const}$ , тогда:  $\ln P = -\frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} + \text{const}$  (3)

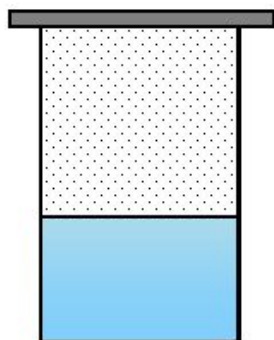
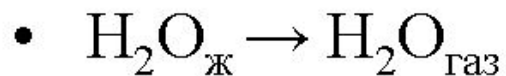
$$\ln \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta H}{R} \cdot \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (4)$$

$$\frac{\Delta H_{\text{фп}}^{\circ}}{T_{\text{фп}}} = \Delta S_{\text{фп}}^{\circ} = \text{const} \approx 90 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \quad (5)$$

Правило Трутона



## Уравнение Клаузиуса-Клапейрона для процесса испарения

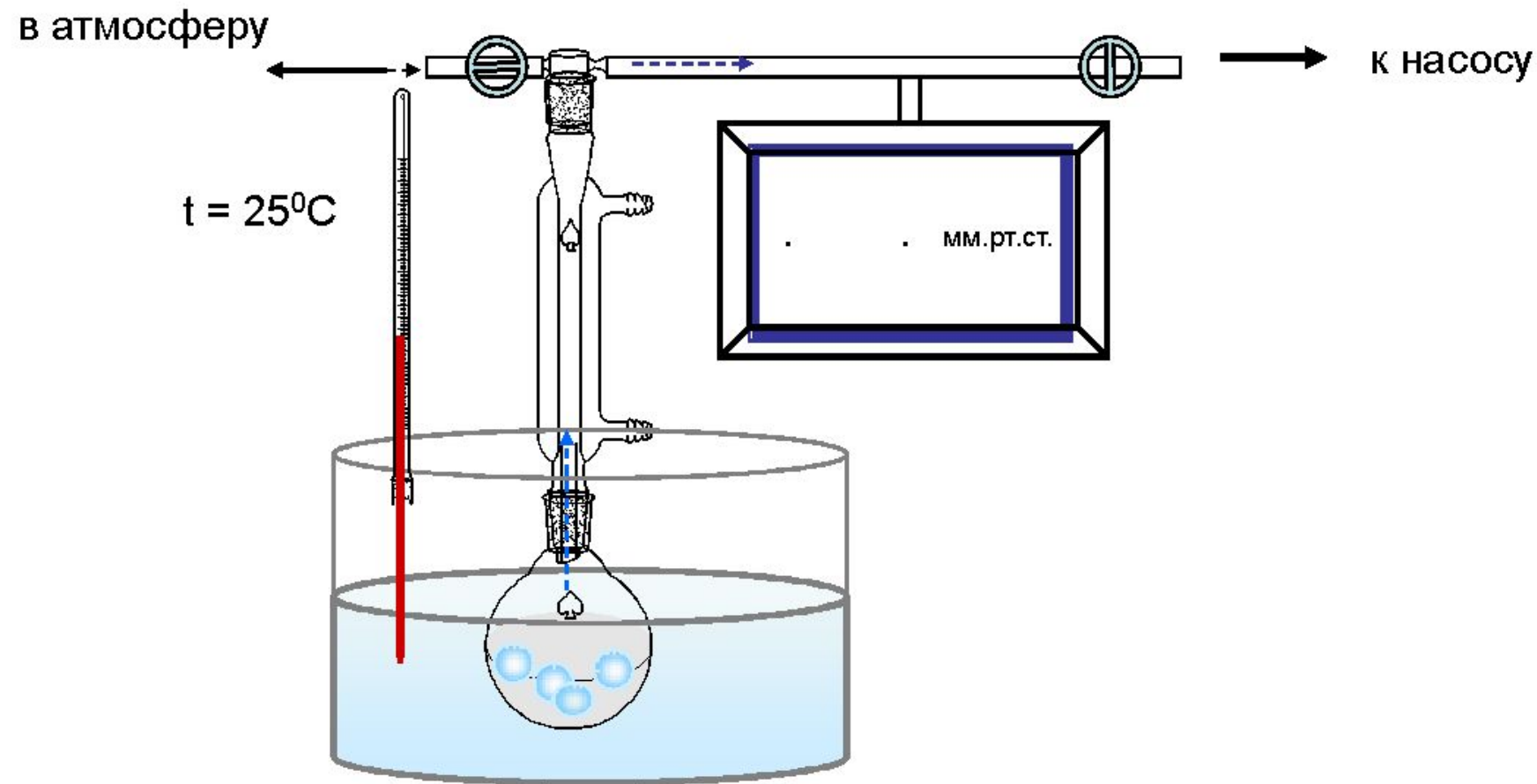


$P$  – давление насыщенного пара

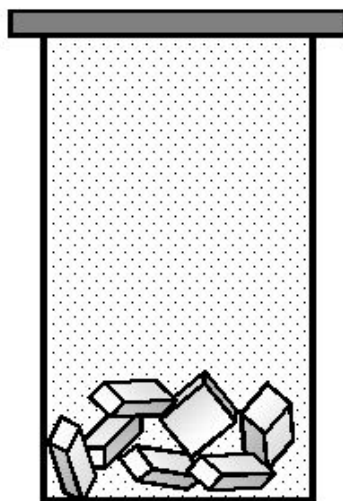
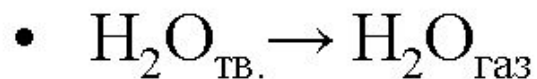
$T$  – температура смеси

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{T \cdot (V_{\text{г}} - V_{\text{ж}})}$$
$$\ln P = -\frac{\Delta H_{\text{исп}}}{RT} + B$$

# Установка для измерения давления насыщенного пара над жидкостью



# Уравнение Клаузиуса-Клапейрона для процесса возгонки

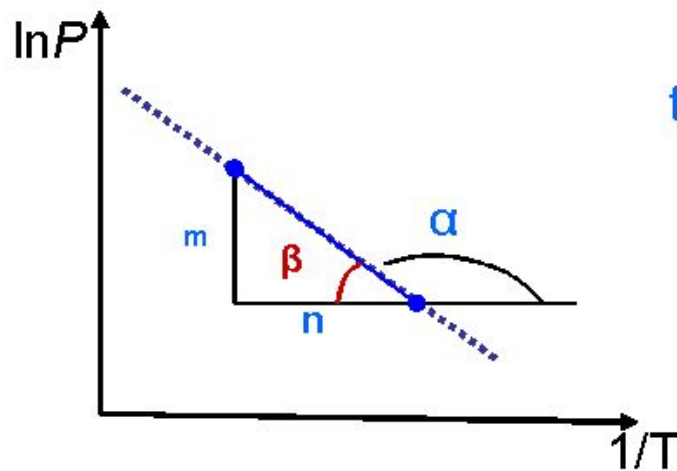


$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{возг}}}{T \cdot (V_{\text{г}} - V_{\text{ме}})}$$
$$\ln P = -\frac{\Delta H_{\text{возг}}}{RT} + B$$

## Графическая интерпретация уравнения

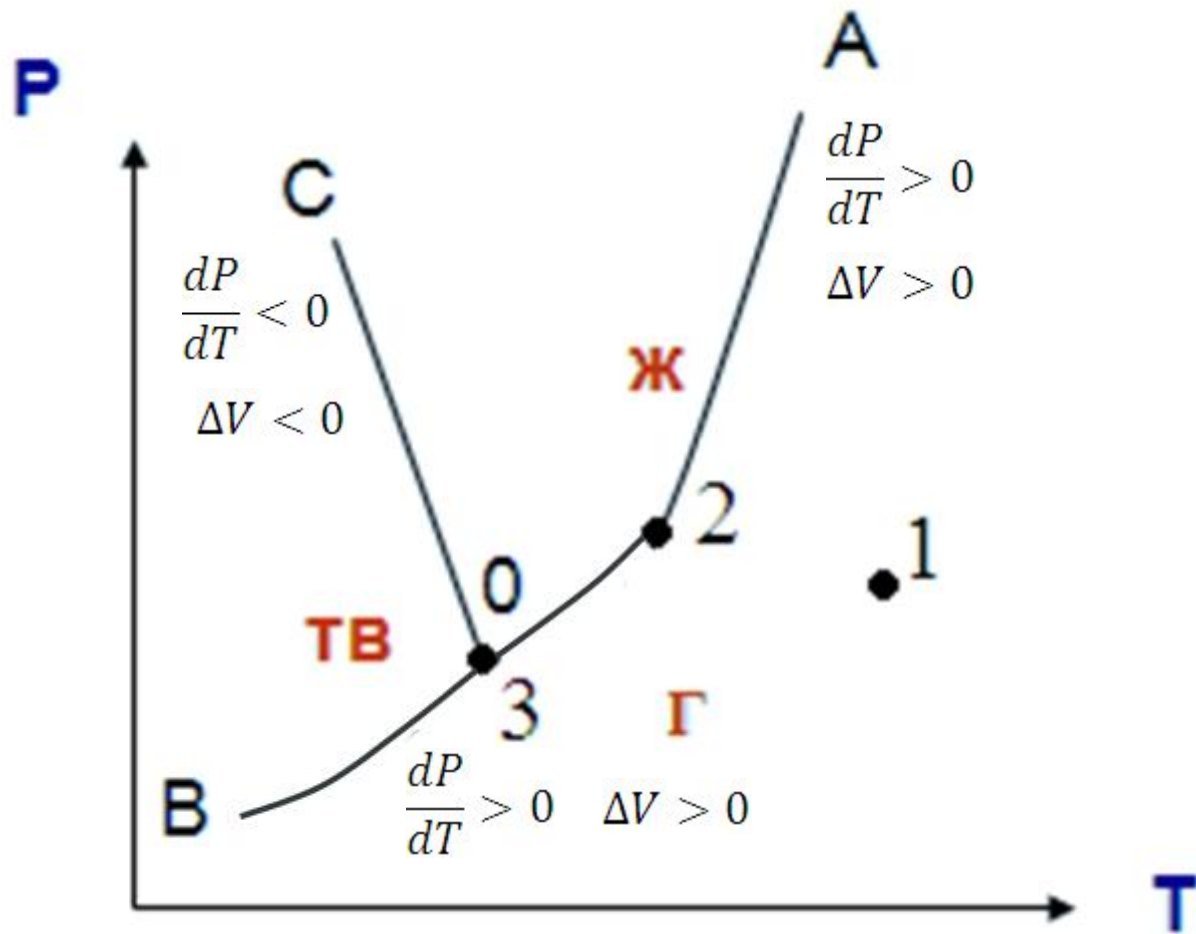
$$\ln P = -\frac{\Delta H_{исп}}{RT} \cdot \frac{1}{T} + B$$

$y = a \cdot x + b$



$$\operatorname{tg} \alpha = a = -\Delta H_{исп}/RT$$

# Диаграмма состояния H<sub>2</sub>O



Для точки 1:

$$S = 1 - 1 + 2 = 2$$

Для точки 2:

$$S = 1 - 2 + 2 = 1$$

Для точки 3:

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

**$K = 2$**

## **Равновесия жидкость - кристаллы**

- Как протекает процесс кристаллизации бинарной жидкой смеси?
- Что такое фазовые диаграммы бинарных систем?
- Как пользоваться диаграммами плавкости?
- Как получить экспериментальные данные для построения фазовых диаграмм?



# Как получить экспериментальные данные для построения диаграммы плавкости

термический анализ



# физико – химический анализ

Н.С.Курнаков

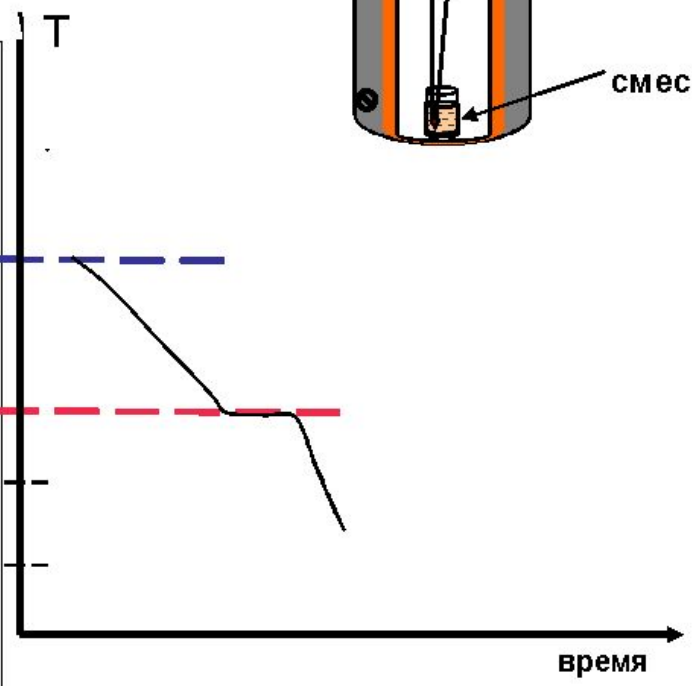
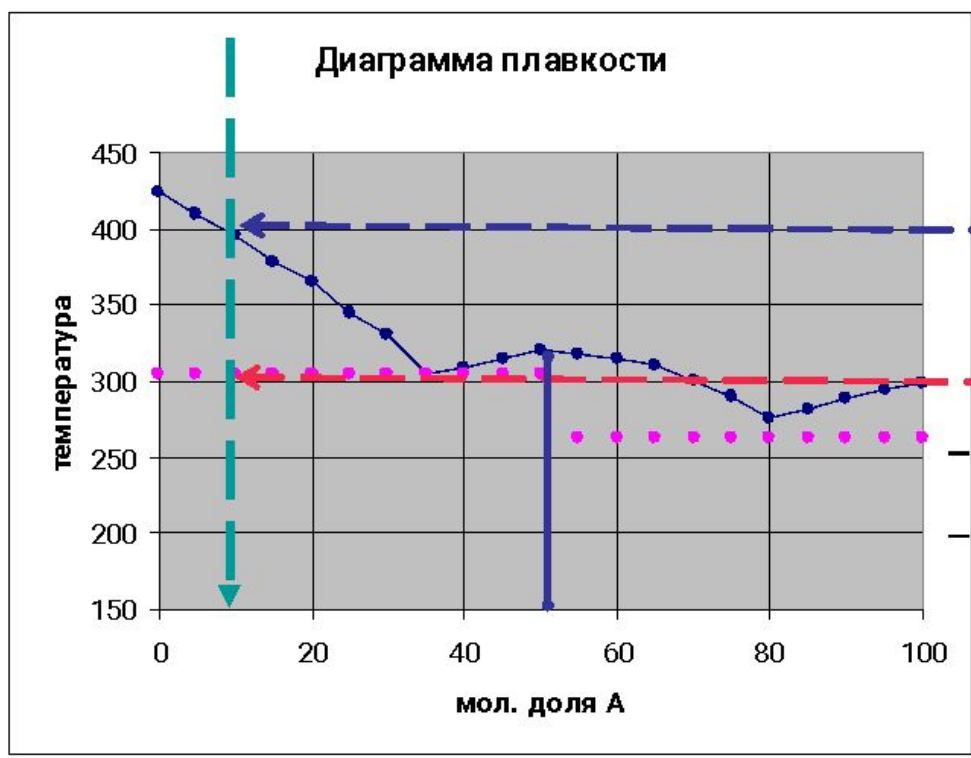
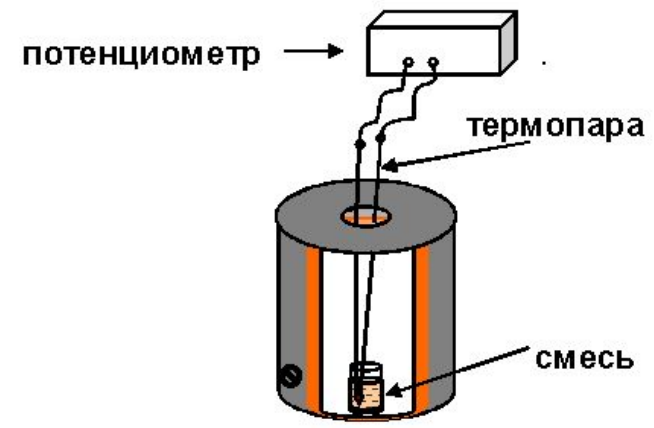
## 1. Принцип непрерывности

При **непрерывном** изменении параметров системы (**давления, температуры, состава**) свойства её отдельных фаз изменяются **непрерывно**.

При этом свойства системы, взятой в целом, тоже меняются непрерывно **до тех пор пока не возникают новые фазы или не исчезают старые**.

## 2. Принцип соответствия

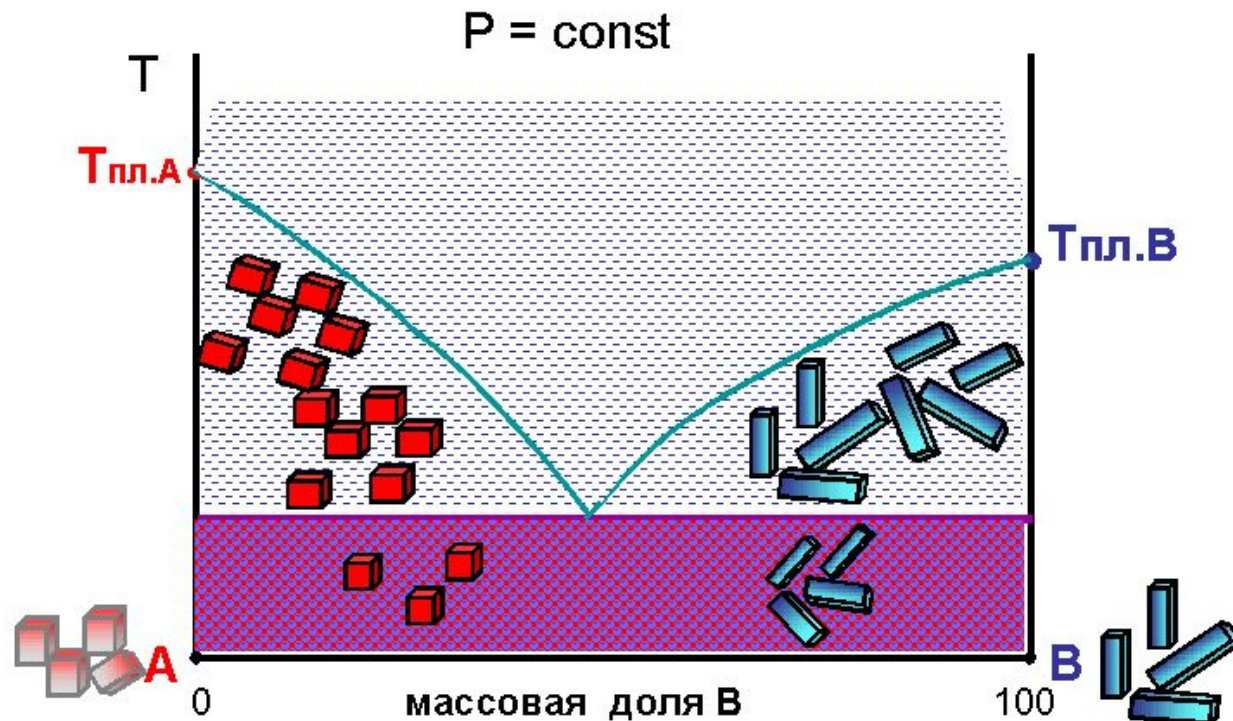
Каждому комплексу фаз, находящихся в равновесии в данной системе, соответствует на диаграмме состояния определённый геометрический образ



Точки перегиба на кривой охлаждения соответствуют  $t_{нач.кр.}$  и  $t_{кон.кр.}$  смеси

Диаграммы плавкости систем, компоненты которых **не образуют** химических соединений и **не образуют** твёрдых растворов

- При кристаллизации жидкой смеси **эвтектического** состава одновременно появляются кристаллы вещества **A** и кристаллы **B**



Твёрдая эвтектика – смесь мелких кристаллов **A** и **B**



# Применение правила фаз Гиббса к двухкомпонентным системам

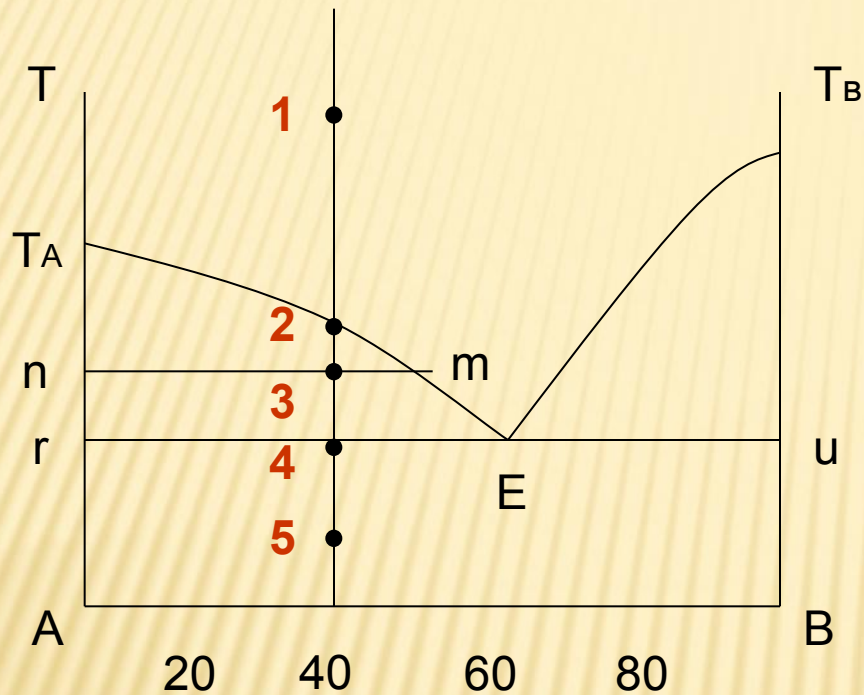


Диаграмма плавкости  
двухкомпонентной системы

$T_A E T_B$  – линия ликвидуса

$g_i$  – линия солидуса

60 % A и 40 % B

$$1 - S = 2 - 1 + 1 = 2$$

$$2 - S = 2 - 2 + 1 = 1$$

$$3 - S = 1$$

$$4 - S = 1$$

$$5 - S = 1$$

$P = \text{const}$ , тогда

$$S = \kappa - f + 1$$

В точке E –  $S = 0$

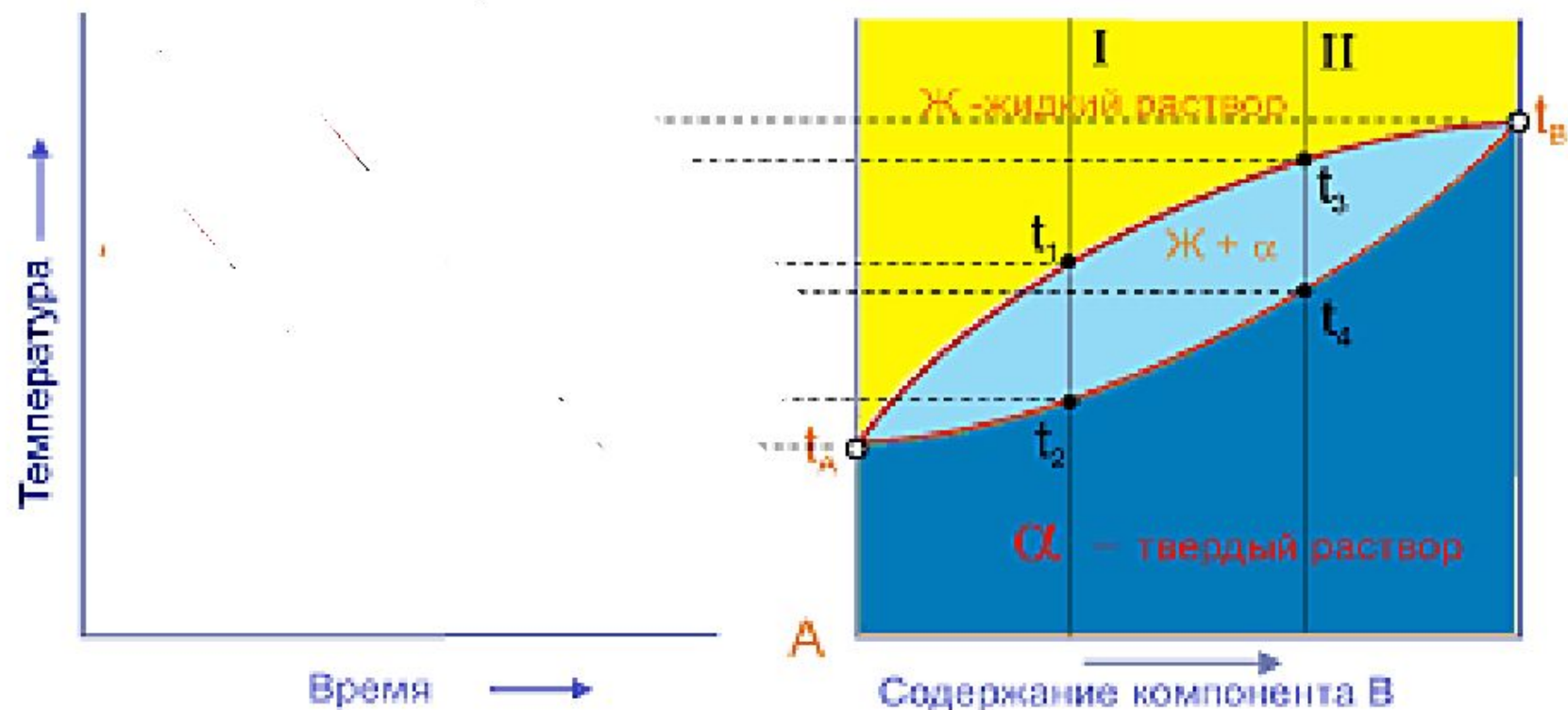
# Как пользоваться фазовыми диаграммами

- Образуют ли компоненты системы **химические соединения**?
- Образуют ли компоненты системы **твёрдые растворы**?
- Если известен **общий состав** исследуемой смеси и **температура**, при которой она находится (т.е. заданы координаты **фигуративной точки**), то нужно уметь определять:
  - 1) **число** равновесных фаз,
  - 2) **состав** каждой равновесной фазы,
  - 3) **количественное соотношение** фаз в системе.

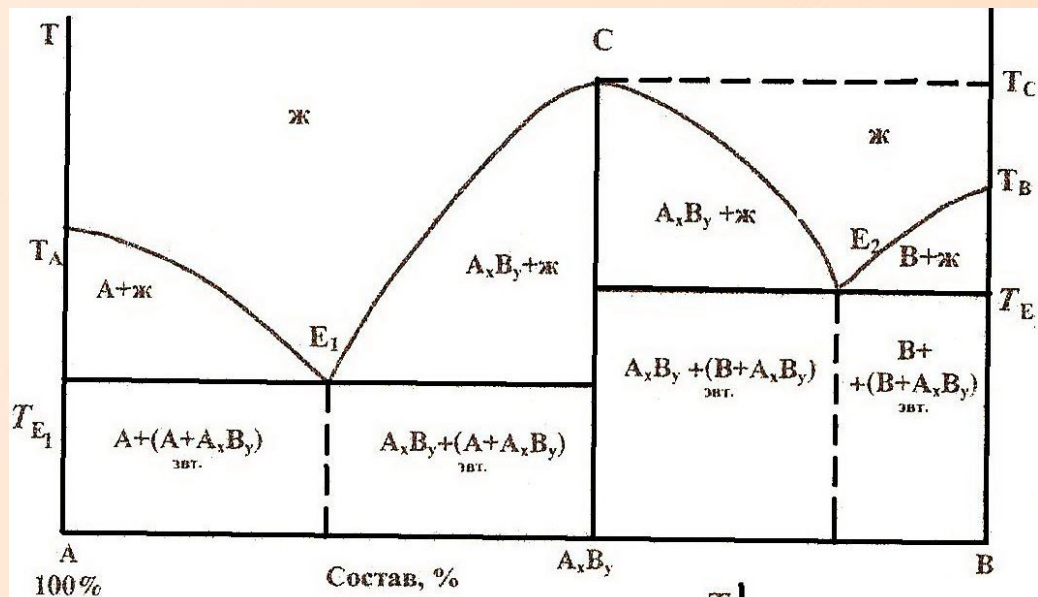
(«Правило рычага»)



# Диаграмма состояний сплавов с неограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии



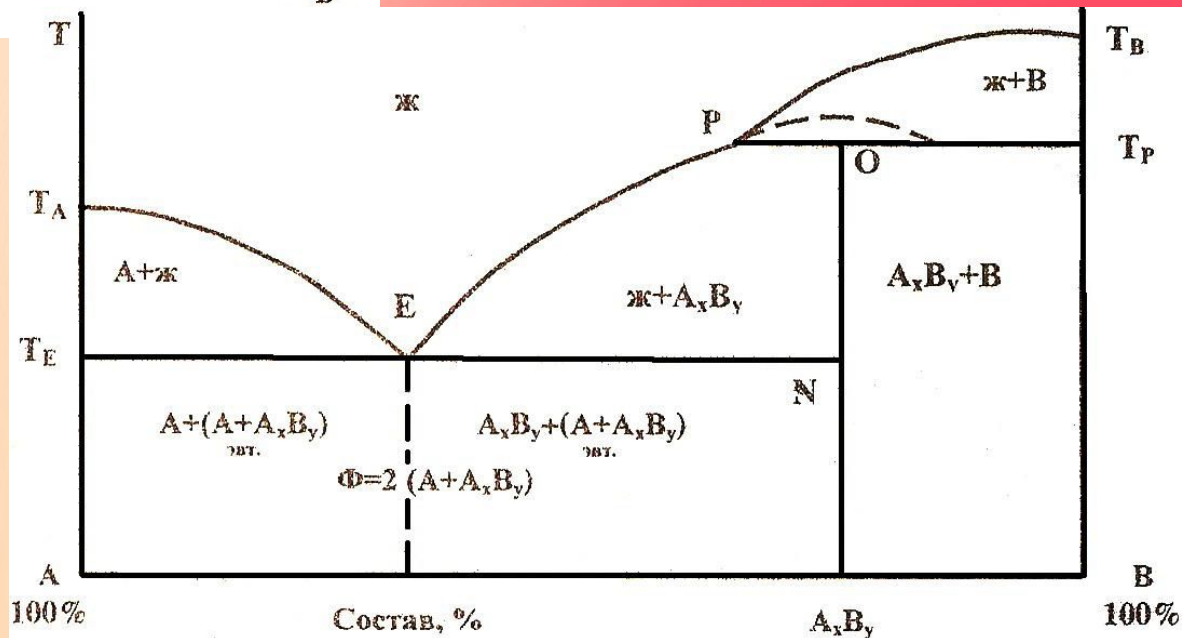
# Системы, образующие химические соединения.



– Диаграмма плавкости с конгруэнтно плавящимся химическим соединением (без разложения)

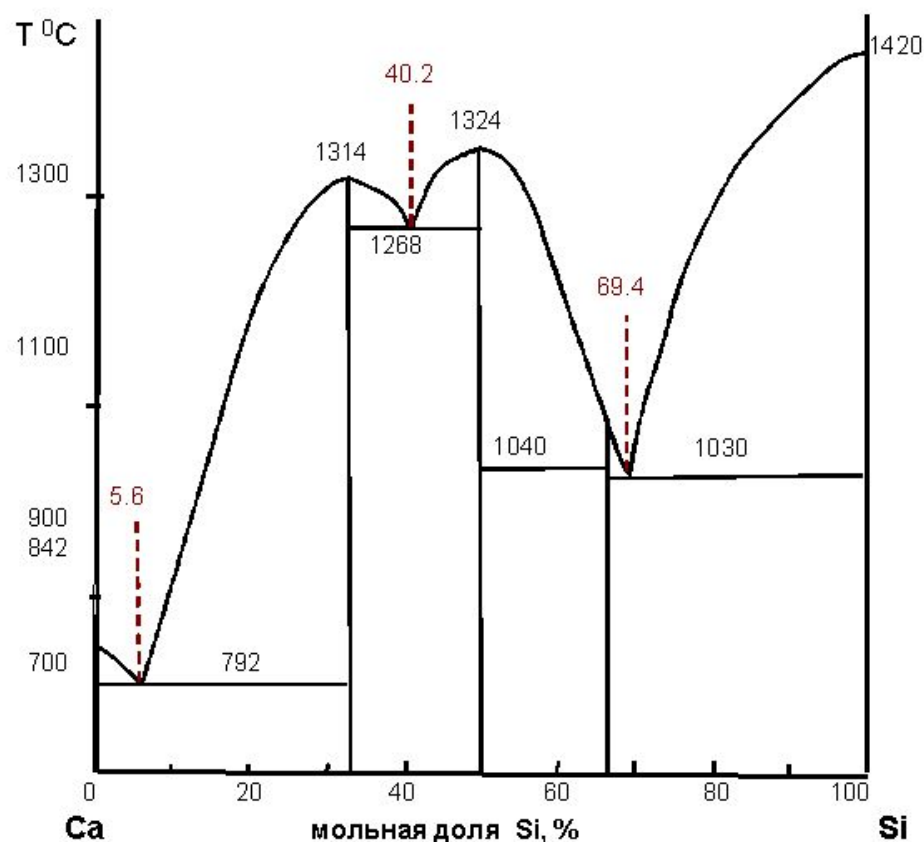
– Диаграмма плавкости с инконгруэнтно плавящимся соединением (с разложением)

$$T_p < T_{пл}$$



# Диаграмма плавкости системы, компоненты которой образуют 2 химических соединения

## Диаграмма плавкости системы Ca - Si



# Гетерогенные системы

- Частицы считают отдельной фазой, если их диаметр больше  $\sim 10^{-7}$  см



# Расслоение системы на несколько фаз





## Системы с ограниченной растворимостью в жидкой фазе

1) Изучение взаимной растворимости жидкостей показало, что не все жидкости в одинаковой степени смешиваются между собой.

2) Взаимная растворимость жидкостей может варьироваться в широких пределах в зависимости от их свойств. Различают:

а) *полностью растворимые или неограниченно смешивающиеся жидкости;*

б) *полностью нерастворимые или несмешивающиеся жидкости;*

в) *ограниченно растворимые или ограниченно смешивающиеся жидкости.*

Изучение взаимной растворимости жидкостей имеет большое практическое значение, так как многие технологические процессы в самых различных отраслях химической и пищевой промышленности связаны с особенностями растворения жидкостей друг в друге. Например, в любом производстве часто возникает необходимость извлечения вещества из раствора методом *экстракции*, который возможен в системах, содержащих нерастворимые или ограниченно растворимые жидкости.



3) При диспергировании взаимно нерастворимых или ограниченно растворимых жидкостей образуются *эмульсии* – дисперсные системы, которые широко распространены при нефтедобыче и производстве нефтепродуктов, переработке натурального каучука, получении смазочно-охлаждающих жидкостей (СОЖ). Эмульсии определяют свойства многих продуктов питания и играют большую роль в жизнедеятельности человека. В связи с этим представляется важным изучать свойства жидкостей, обладающих ограниченной взаимной растворимостью.

4) В случае ограниченно растворимых жидкостей однородные смеси компонентов могут существовать лишь в определенном интервале составов и температур. Вне этого интервала смесь жидкостей разделяется на два слоя, то есть система становится *гетерогенной*. В ней образуется граница раздела между двумя жидкими слоями, которые называются *сопряженными*, при этом каждый из слоев содержит все компоненты раствора. Как правило, внешние условия оказывают влияние на взаимную растворимость жидкостей. Если, например, повышение или понижение температуры приводит к увеличению растворимости компонентов, то при некоторой температуре они могут стать полностью взаимно растворимыми друг в друге. Смеси жидкостей могут иметь много компонентов. Мы будем рассматривать только двух- и трехкомпонентные смеси (бинарные и тройные растворы), обладающие ограниченной взаимной растворимостью компонентов.

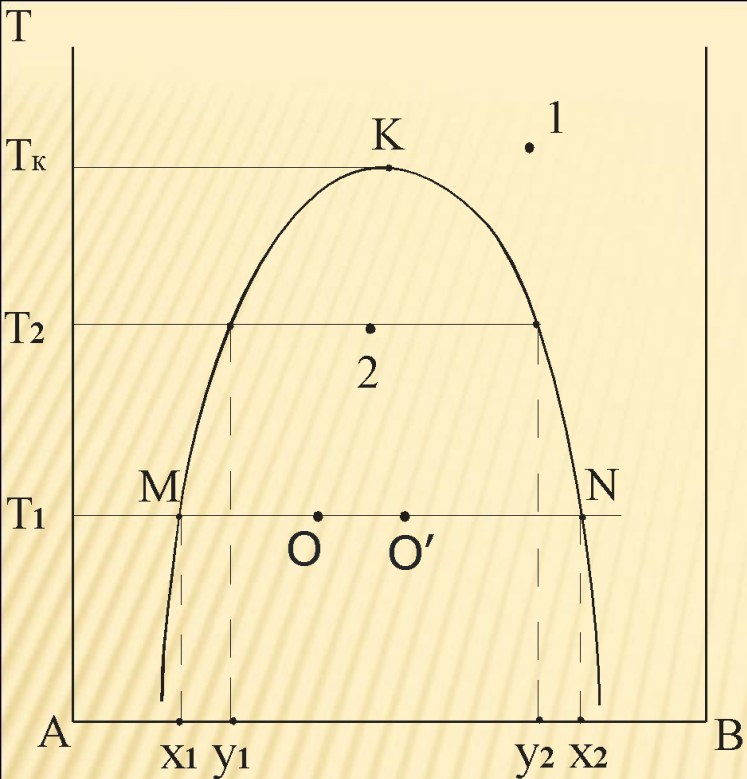


Диаграмма состояния бинарной системы с ограниченной растворимостью

$$1 \quad S = 2 - 1 + 1 = 2$$

$$2 \quad S = 2 - 2 + 1 = 1$$

$M$  и  $N$  – сопряжённые растворы

$$\frac{m_{x_1}}{m_{x_2}} = \frac{ON}{OM}$$

5) Диаграммы состояния бинарных систем с ограниченной растворимостью обычно строят в координатах *температура-состав*. Области на диаграмме разделяются кривыми, которые часто имеют вид перевернутой параболы и называются *кривыми расслаивания*. Каждая точка этой кривой отвечает составам *сопряженных* (равновесных) растворов. Кривая расслаивания делит все поле диаграммы на две области: *гомогенную* (выше кривой расслаивания) и *гетерогенную* (под кривой расслаивания). В гомогенной области компоненты  $A$  и  $B$  полностью растворимы друг в друге и образуют однородную смесь. В гетерогенной области, (ниже кривой расслаивания) в равновесии будут находиться две фазы, каждая из которых представляет собой раствор одной жидкости в другой. Одна фаза является насыщенным раствором  $A$  в  $B$ , а вторая - насыщенным раствором  $B$  в  $A$

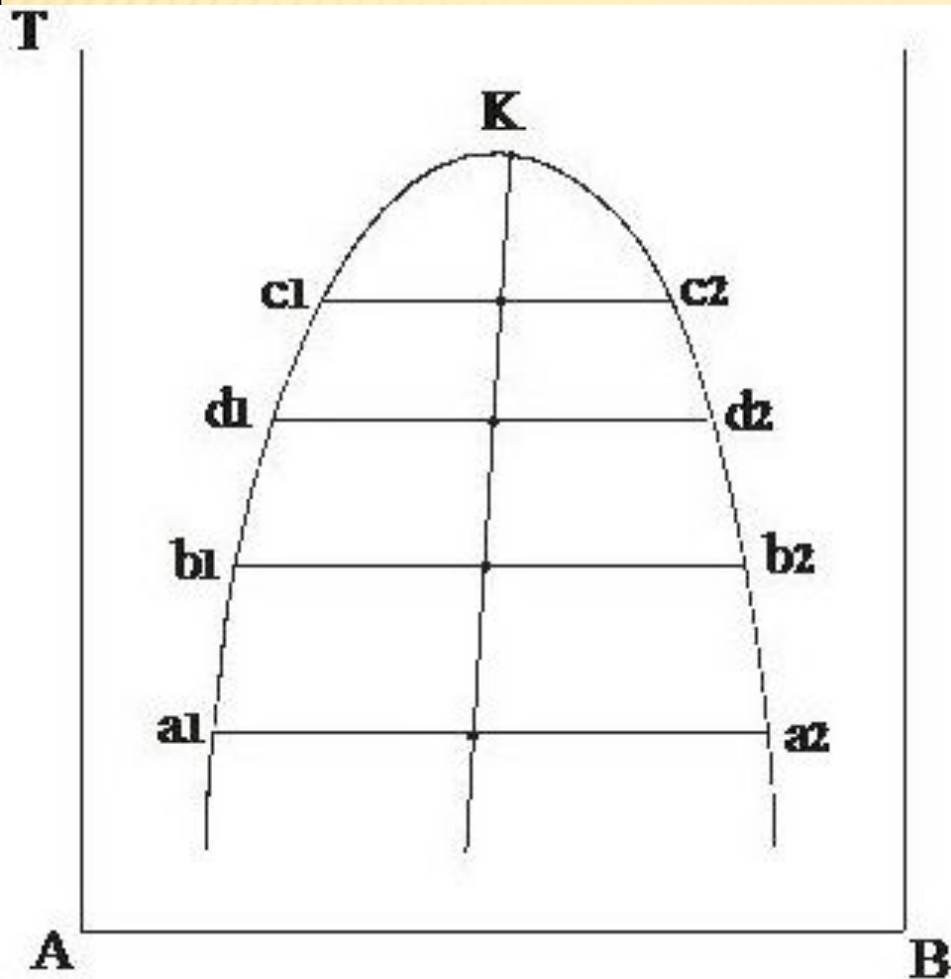
6) Растворы  $x_1$  и  $x_2$  являются сопряженными, то есть сосуществующими при одинаковой температуре, а линия MN, соединяющая сопряженные растворы называется *конодой* (*нодой*). При движении вдоль коноды составы сопряженных фаз не меняются, а меняется соотношение между ними по массе. Соотношение между массами сопряженных растворов определяется по правилу рычага.

7) Чем ближе находится точка к данному раствору, тем больше масса этого раствора в смеси. Так, в точке O' масса раствора состава  $x_2$  будет больше, чем в точке O.

8) Системы с ВКТ образуют жидкости, в которых взаимное растворение фаз сопровождается поглощением тепла. Поэтому с повышением температуры растворимость жидкостей увеличивается. Примерами систем с верхней критической точкой могут служить системы: *фенол-вода; анилин-вода*.



## Правило Алексева:



9) Повышение температуры до  $T_2$  приведет к сближению составов сопряженных растворов ( $y_1$  и  $y_2$ ), и при некоторой температуре  $T_K$  их составы станут одинаковыми, а конода превратится в точку К. Эта точка называется *верхней критической точкой* (ВКТ) растворения. К верхней критической точке можно применить правило Алексева:

*середины конод, соединяющих сопряженные растворы лежат на прямой, проходящей через верхнюю критическую точку.*

Это правило называют "правилом прямолинейного диаметра".

**Иллюстрация правила  
прямолинейного диаметра (правила  
Алексеева)**

**Фенол-вода, анилин-вода**

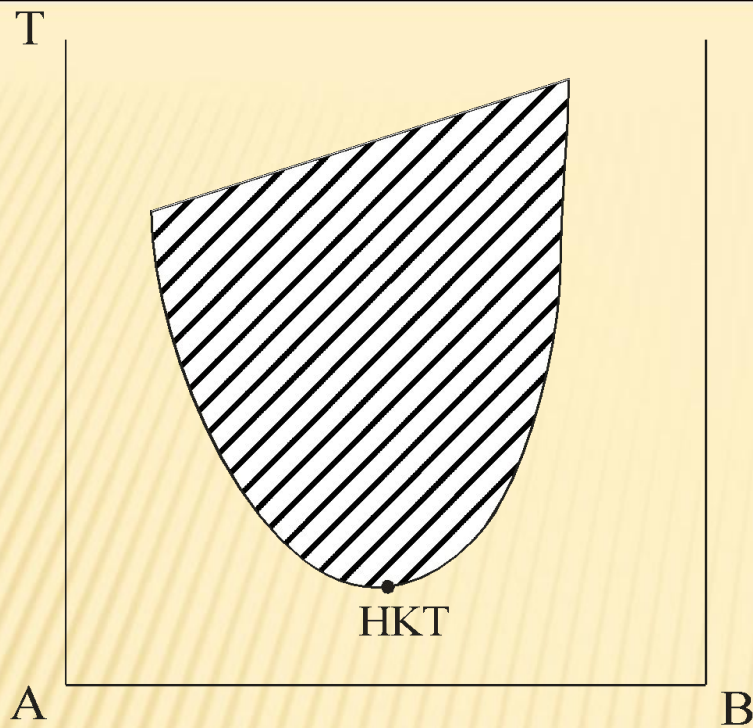
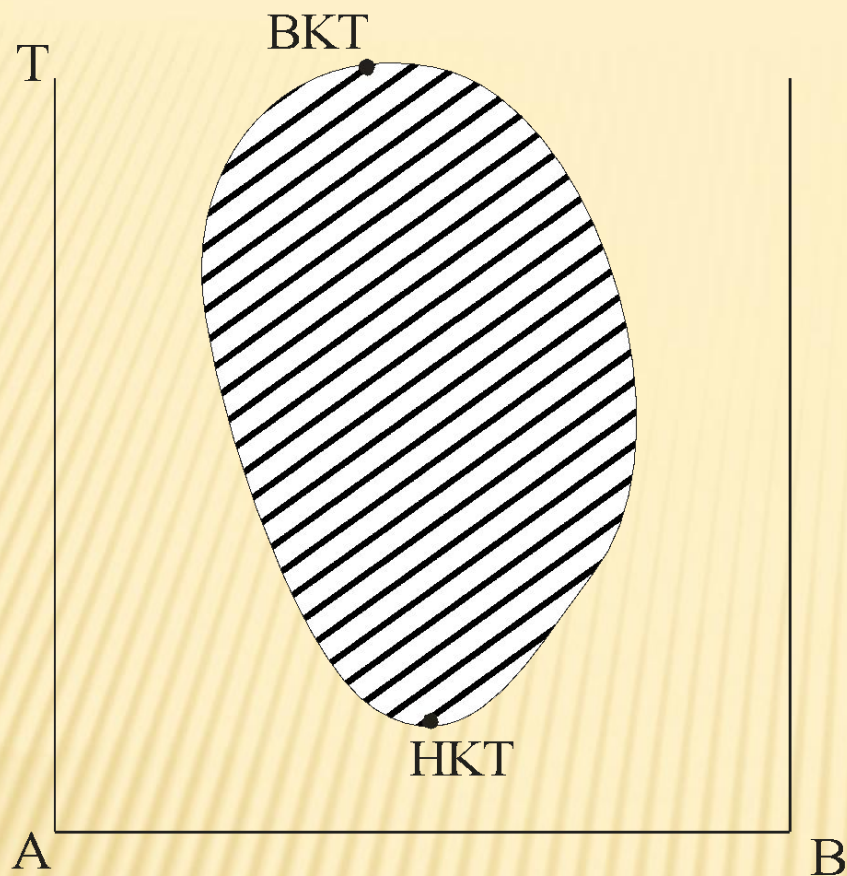


Диаграмма состояния бинарной системы  
 с нижней критической температурой  
 растворения  
 Триэтиламин - вода

10) Иногда с увеличением температуры взаимная растворимость жидкостей понижается. Тогда закономерности носят противоположный характер. Кривые, отвечающие составам сопряженных растворов сближаются и сливаются при некоторой более низкой температуре, называемой *нижней критической температурой* (НКТ) растворения. В таких системах смеси жидкостей становятся гомогенными при температуре ниже НКТ, а при более высокой температуре разделяются на два слоя (рис. 3). К подобным системам относятся, например, смеси: *γ-коллидин-вода; триэтиламин-вода*. Увеличение

растворимости при понижении температуры в таких системах связано, как правило, с тем, что между компонентами существует химическое взаимодействие, например, сольватация. В таких случаях повышение температуры будет способствовать разрушению сольватов и, как следствие, снижению растворимости жидкостей. Понижение же температуры в таких системах, наоборот, будет способствовать образованию химических соединений, увеличению растворимости компонентов.

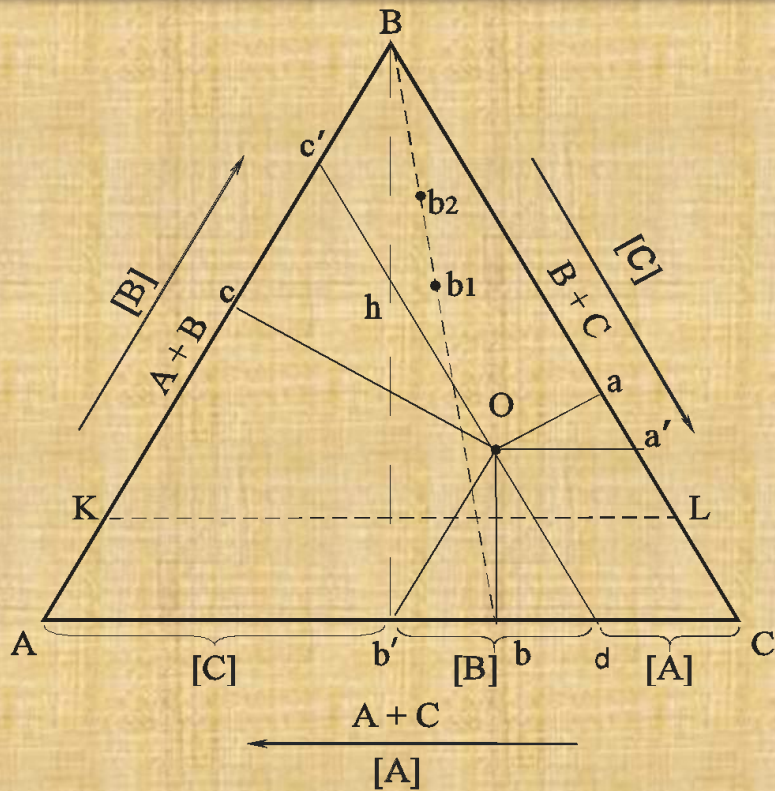




11) Возможны случаи существования одновременно нижней (НКТ) и верхней (ВКТ) критических температур растворения. Например, в системе никотин-вода (рис.4) Причину появления верхней и нижней критических точек растворения связывают с образованием при определенной температуре нестойкого химического соединения и последующим его разложением при более высокой температуре.

Диаграмма состояния бинарной системы  
с нижней и верхней критическими  
температурами растворения  
Никотин - вода





Наиболее удобным для практического использования является разновидность метода Розебома. По этому методу из точки "О" проводят две прямые, параллельные двум сторонам треугольника до пересечения с третьей. При этом третья сторона разбивается на отрезки, соответствующие содержанию всех трех компонентов (рис. 5).

Рис. 5. Треугольная диаграмма Гиббса-Розебома

По методу Гиббса

$$h = Oa + Ob + Oc = 100\%$$

$$[A] = \frac{Oa}{h} \cdot 100\%$$

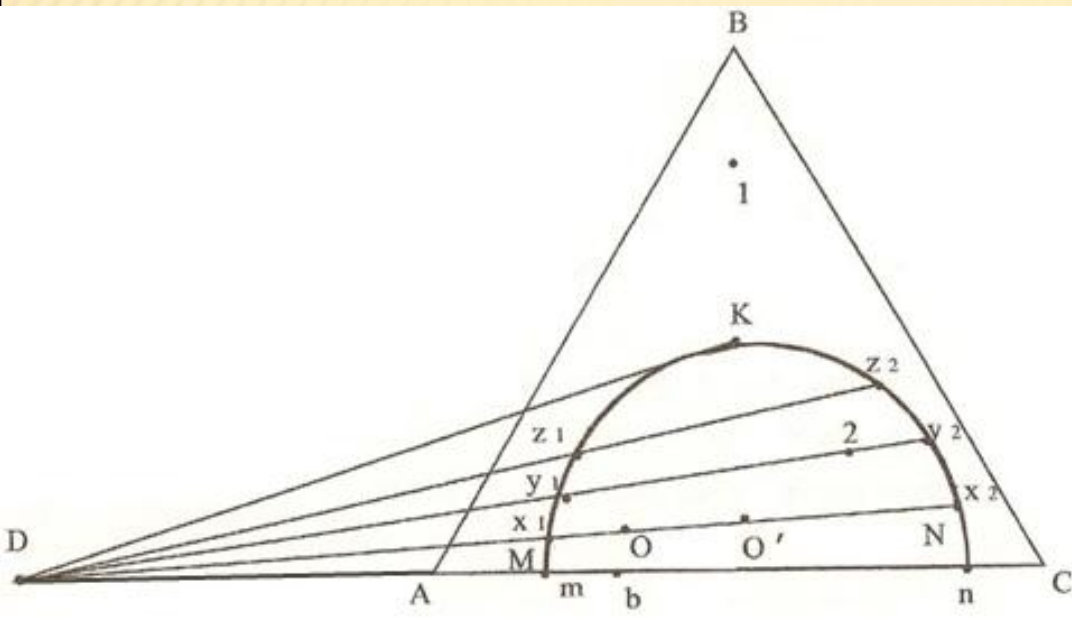
По методу Розебома:

$$AB = BC = AC = 100\%$$

$$Oa' + Ob' + Oc' = AB = 100\%$$

$$[A] = \frac{Oa_1}{AB} \cdot 100\%$$

# Ограниченная растворимость в трёхкомпонентной системе



$A + B + C$

$\begin{cases} A + B \\ B + C \end{cases}$

– растворимы неограниченно

$A + C$

– нерастворимы

(или ограниченно растворимы)

$\begin{cases} x_1, x_2 \\ y_1, y_2 \end{cases}$

– сопряжённые растворы

$K$

– верхняя критическая точка

## Правило фаз Гиббса

$$S = k - f$$

$$1 \quad S = 3 - 1 = 2$$

$$2 \quad S = 3 - 2 = 1$$

## Правило рычага

В точке  $O$ :

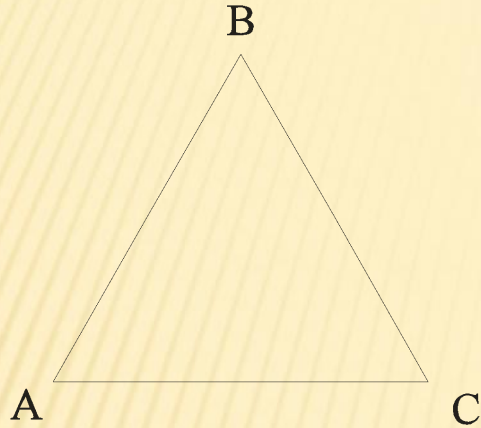
$$\frac{m_{x1}}{m_{x2}} = \frac{ON}{OM}$$

## Правило Тарасенкова (эмпирическое)

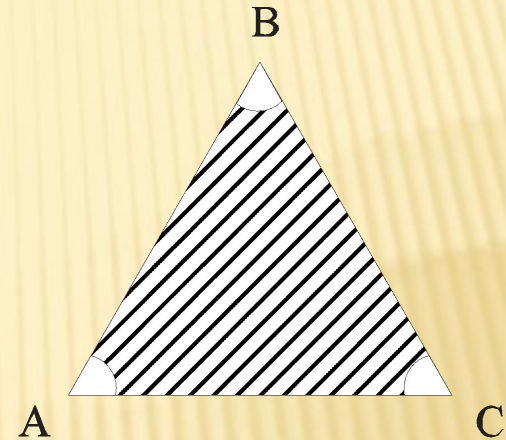
Продолжения конод, соединяющих сопряженные растворы, пересекаются в одной точке с продолжением стороны треугольника, на которую опирается область гетерогенности. С этой же точкой пересекается касательная, проведенная к кривой расщепления в верхней критической точке  $K$ .



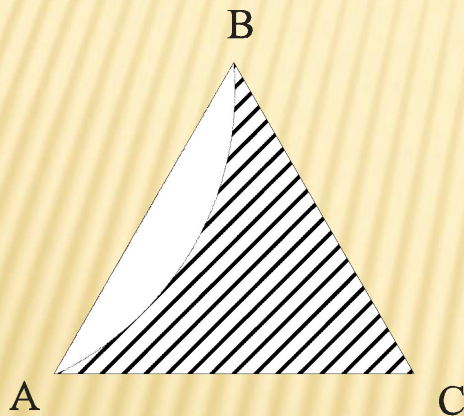
## Типы диаграмм состояния трехкомпонентных систем



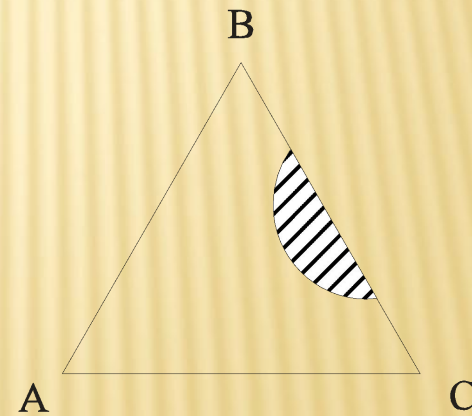
Тип 1  
Полная взаимная растворимость



Тип 2  
Полная взаимная нерастворимость



Тип 3  
Взаимная растворимость  
двух компонентов (A и B)

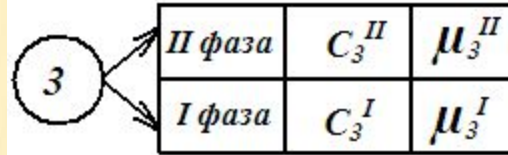


Тип 4  
Взаимная нерастворимость  
двух компонентов (B и C)

Рис. 8. Типы треугольных диаграмм при разной взаимной растворимости компонентов

## Закон распределения. Экстракция

Для трёхкомпонентной системы, где третий компонент растворим в первом и во втором. Компоненты 1 и 2 не смешиваются (или ограниченно смешиваются) и образуют I и II фазы



### Закон распределения Нернста – Шилова

Отношение концентраций третьего компонента в двух несмешивающихся слоях является величиной постоянной и называется  $K_{\text{распр}}$

**Применение:** Для процессов экстракции – извлечение третьего компонента из первого растворителя с помощью второго растворителя.

При равновесии:  $\mu_3^{II} = \mu_3^I$

$$\mu_3^{(I)o} + RT \ln C_3^I = \mu_3^{(II)o} + RT \ln C_3^{II}$$

$$\ln \frac{C_3^{II}}{C_3^I} = \frac{\mu_3^{(I)o} - \mu_3^{(II)o}}{RT}$$

$$K_{\text{распр}} = \frac{C_3^{II}}{C_3^I} = e^{\frac{\mu_3^{(I)o} - \mu_3^{(II)o}}{RT}} = f(T)$$

При  $T = \text{const}$   $K_{\text{распр}} = \text{const}$   
Зависит только от природы трёх компонентов.



## Количественные закономерности экстракции

Пусть:  $V_1$  – объём первого растворителя (экстрагируемый раствор);

$V_2$  – объём второго растворителя (экстрагент);

$g_0$  – количество вещества в первом растворителе (экстрагируемое вещество);

$g_1$  – количество вещества, оставшееся в первом растворителе (после первой экстракции);

$(g_0 - g_1)$  – количество вещества, перешедшее во второй растворитель (экстрагируемое вещество)

$$C_3^{II} = \frac{g_0 - g_1}{V_2}$$

$$C_3^I = \frac{g_1}{V_1}$$

$$K_{\text{распр}} = \frac{C_3^{II}}{C_3^I} = \text{const}$$

$$K_{\text{распр}} = \frac{(g_0 - g_1) \cdot V_1}{V_2 \cdot g_1}$$

тогда:

$$g_1 = g_0 \cdot \frac{V_1}{KV_2 + V_1}$$

– после 1-й экстракции

после 1-й экстракции:

$$g_2 = g_1 \cdot \frac{V_1}{KV_2 + V_1}$$

или:

$$g_2 = g_0 \cdot \left( \frac{V_1}{KV_2 + V_1} \right)^2$$

$$g_n = g_0 \cdot \left( \frac{V_1}{KV_2 + V_1} \right)^n$$

$$g'_n = g_0 \cdot \left( \frac{V_1}{nKV_2 + V_1} \right)$$

Количество оставшегося вещества после экстракции сразу всем экстрагентом

$g_n$  ↑ при  $K$  ↓ и  $n$  ↓

$$g'_n > g_n$$

Экстракция повышается, если объём экстрагента приливать не весь, а разделить на малые порции.

В промышленности многократную экстракцию заменяют противотоком.