



Фазовые равновесия

Правила фаз. Фазовые диаграммы.

В лекции использованы материалы проф. В.В.Еремина, химический ф-т МГУ, учебного пособия Н.В.Карякина «Основы химической термодинамики», т.1 «Неорганической химии» под ред. Акад. Ю.Д.Третьякова

Выбор стандартного состояния



$$\mu_i = (\mu_i^{0'})_{a=1} + RT \ln a_i$$

Выражение для химического потенциала, определяющее активность, должно иметь такой выбор стандартного состояния, чтобы это выражение оставалось обобщением классической теории идеальных растворов и полностью охватывало эту теорию. В стандартном состоянии и при приближении к нему активность должна совпадать с мольной долей компонента.

При переходе к разбавленным растворам уменьшение концентрации растворенного вещества не должно сопровождаться ни энергетическим эффектом, ни изменением парциального мольного объема, ни другими проявлениями межмолекулярного взаимодействия.

Для растворителя $a_1 \sim X_1$ при $X_1 \sim 1$

Для растворенного вещества $a_2 \sim X_2$ при $X_1 \sim 0$

Методы расчета активностей



- Распределение компонента между несмешивающимися жидкостями
- По (изменению) давления пара над жидкостью
- По понижению температуры замерзания растворов
- По формулам теории электролитов
- По электродвижущей силе
- ...

Активность входит во ВСЕ основные выражения (химической термодинамики и не только).

Изотерма химической реакции



степень протекания реакции ξ : $-\Delta n_i / \nu_i = \xi$, $\Delta n_j / \nu_j' = \xi$,

$$(dG)_{p,T} = 0 = \sum_{i,j} \mu_k dn_k = \left(\sum_{i,j} \mu_k \nu_k \right) d\xi$$

$$\sum_{i,j} \mu_k \nu_k = \sum_{i,j} (\mu_k^0 + RT \ln p_k^*) \nu_k = 0$$

Закон

действующих масс,

Гульдберг-Вааге:

$$e^{-\sum_{i,j} \mu_k^0 \nu_k / RT} = K^0 = \frac{(p_{B1}^*)^{\nu_1'} * \dots}{(p_{A1}^*)^{\nu_1} * \dots}$$

Изотерма

реакции

Вант-Гоффа:

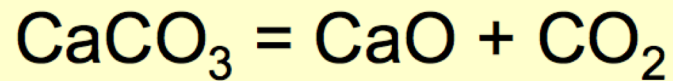
$$(\Delta_r G)_{p,T} = -RT \ln K^0 + RT \ln \frac{(p_{B1}^*)^{\nu_1'} * \dots}{(p_{A1}^*)^{\nu_1} * \dots}$$

« $\Delta G = - RT \ln K$ »

1 (равн.)

2

Пример расчета равновесий



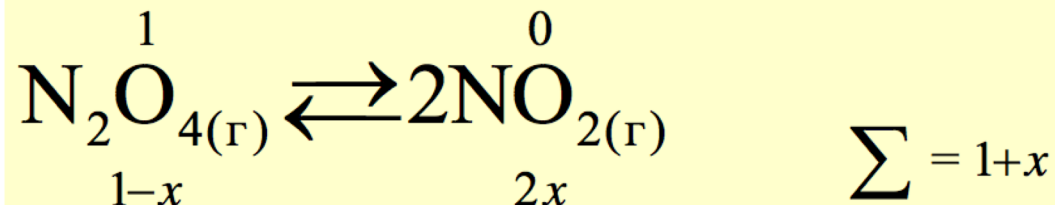
$$\begin{aligned}\Delta_r G_{298}^\circ &= \Delta_f G_{298}^\circ(\text{CaO}) + \Delta_f G_{298}^\circ(\text{CO}_2) - \Delta_f G_{298}^\circ(\text{CaCO}_3) = \\ &= -604 + (-394) - (-1129) = 131 \text{ кДж/моль}\end{aligned}$$

$$p_{\text{CO}_2} = K_p = \exp\left(-\frac{131000}{8.314 \cdot 298}\right) = 1.1 \cdot 10^{-23} \text{ бар} \sim 250 \frac{\text{молекул}}{\text{м}^3}$$

Расчет равновесия



Пример:



$$K_p = \frac{p_B^2}{p_A} = \frac{\left(\frac{2x}{1+x} p \right)^2}{\frac{1-x}{1+x} p} = \frac{4x^2}{1-x^2} p$$
$$x = \sqrt{\frac{K_p}{K_p + 4p}}$$

При увеличении давления константа газового равновесия не изменяется, но выход продуктов уменьшается, то есть равновесие смещается влево – в сторону уменьшения объема

Различные выражения для констант равновесия



$$K_a = \left(\frac{\prod_{j(\text{прод.})} a_j^{\nu_j}}{\prod_{i(\text{реак.})} a_i^{\nu_i}} \right)_{\text{eq}}$$

$$K_p = \left(\frac{\prod_{j(\text{прод.})} (p_j/p^\circ)^{\nu_j}}{\prod_{i(\text{реак.})} (p_i/p^\circ)^{\nu_i}} \right)_{\text{eq}}$$

$$K_c = \left(\frac{\prod_{j(\text{прод.})} (c_j/c^\circ)^{\nu_j}}{\prod_{i(\text{реак.})} (c_i/c^\circ)^{\nu_i}} \right)_{\text{eq}}$$

Для идеальных газов: $p = cRT$

$$K_p = K_c \left(\frac{RTc^\circ}{p^\circ} \right)^{\Delta\nu}, \quad \Delta\nu = \sum_j \nu_j - \sum_i \nu_i$$

Зависимость от температуры



$$\ln K_a = -\frac{\Delta_r G_T^\circ}{RT} = -\frac{\Delta_r H_T^\circ}{RT} + \frac{\Delta_r S_T^\circ}{R}$$

$$\left(\frac{\partial \ln K_a}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta_r H_T^\circ}{RT^2} - \frac{\Delta_r C_p^\circ}{RT} + \frac{\Delta_r C_p^\circ}{RT} = \frac{\Delta_r H_T^\circ}{RT^2}$$

Если $\Delta H = \text{const}$

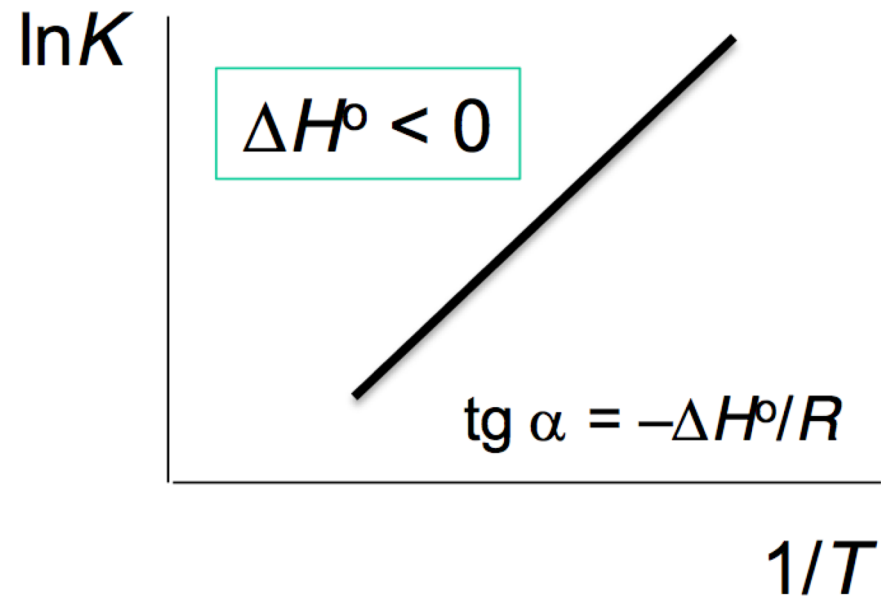
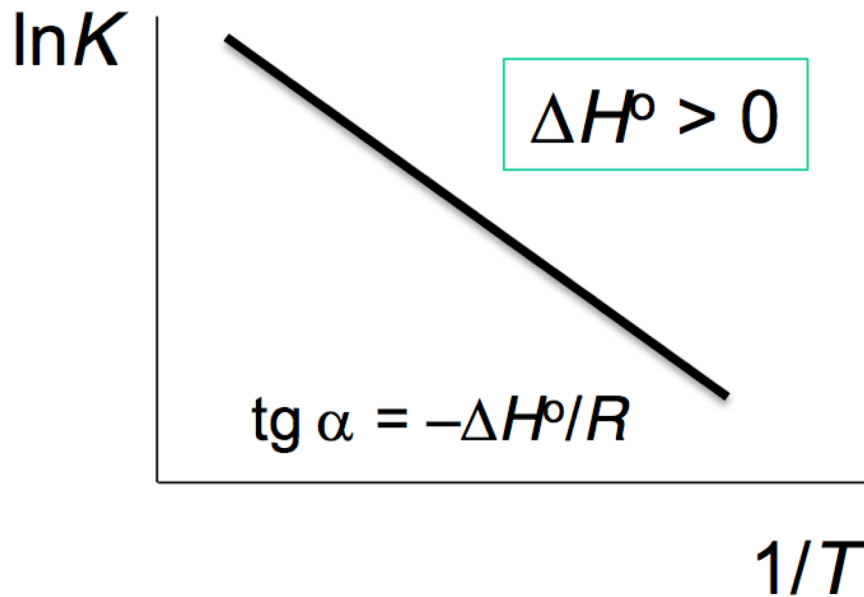
$$\ln K_a = -\frac{\Delta_r H_T^\circ}{RT} + c$$

Уравнение изобары
Вант-Гоффа

Температурная зависимость константы



$$\ln K = -\frac{\Delta G_T^\circ}{RT} = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$



Свойства констант равновесия



1) БЕЗРАЗМЕРНЫ

2) НЕ ЗАВИСЯТ от:

- а) исходного состава смеси
- б) присутствия катализатора

3) ЗАВИСЯТ от:

- а) температуры (всегда)
- б) давления (кроме идеальных газов)
- в) растворителя

4) ЗНАЧЕНИЕ константы зависит от выбора стандартного состояния

Экспериментальное определение констант равновесия



- Статистические методы - достижение равновесия при постоянной температуре, закалка, анализ
- Динамические методы (для быстрых реакций) – использование *in situ* (физических: спектральных и пр.) методов анализа
- Измерение давления – изменение числа молей g / o реагентов (при постоянном объеме)... Или, например, измерение плотности (при постоянном давлении).
- Прямое измерение потенциального давление – использование мембран и специальных датчиков
- Измерение теплопроводности
- Измерение э.д.с.
- Расчет и моделирование

Принцип смещения равновесий



Если на систему, находящуюся в устойчивом равновесии, воздействовать извне, изменяя какое-либо из условий, определяющих положение равновесия, то в системе усилится то из направлений процесса, течение которого ослабляет влияние произведенного воздействия, и положение равновесия сместится в том же направлении (*А.Л.Потылицын, 1880; Вант-Гофф, 1883; Ле-Шателье, 1885; Браун, 1886*) - "действие равно противодействию"

*увеличение (уменьшение) p - уменьшение (увеличение) объема
увеличение (уменьшение) T - эндо (экзо)- процессы*

Принцип Ле Шателье носит обобщенно – философский характер, но часто полезен для «мнемонического» предсказания смещения равновесия при тех или иных воздействиях.

Основное



1. **Основная задача** теории химического равновесия – расчет химического и фазового состава равновесной смеси веществ.
2. Равновесие в химической реакции достигается при **равенстве суммарных химических потенциалов** продуктов и реагентов.
3. Положение равновесия характеризуется безразмерной величиной – **константой равновесия**, которая определяется термодинамическими функциями реакции.
4. Константа равновесия **не зависит** от исходного состава реагирующей смеси и присутствия катализатора.
5. **Зависимость** константы равновесия **от температуры** определяется тепловым эффектом реакции. Константы равновесий в конденсированной фазе зависят также от давления и растворителя.

Гетерогенные системы



«Фазы»
(визуально
видимые
части)

Газ
Лед
Кока-кола



«Компоненты»
(выражение
химического
состава)

Вода
Сахар
 H_3PO_4
Кофеин
 CO_2

...

Любая (гетерогенная) система, как правило, является сложной и состоит из нескольких компонентов и фаз.



В современной химии понятие «вещество определенного состава» не является ни необходимым, ни достаточным термином для описания превращений, которые происходят с «веществами». Как только появляется видимая (или невидимая невооруженным взглядом, но реально существующая) граница раздела, переход через которую приводит к скачку свойств и / или состава, мы вынуждены руководствоваться другими, более точными и четкими терминами, которые определяют и состав, и строение, и свойства (общность свойств) различных частей системы, разделенных границами, которая в таком случае перестает быть быть «гомогенной» (однородной), а называется гетерогенной («неоднородной»). Очевидно, отдельные части такой системы могут обмениваться веществом, энергией, а также приходят к равновесному состоянию в результате такого обмена, которое, собственно, и является предметом химической термодинамики.

Основные понятия



- **Элемент** – совокупность атомов
- **Вещество** – соединение химических элементов определенного состава
- **Фаза** - совокупности всех *гомогенных* частей *гетерогенной* системы с постоянным составом и свойствами, отделенной от других частей системы межфазными границами.
- Фаза – гомогенная часть **равновесной** гетерогенной системы, характеризующаяся одинаковыми физическими и химическими свойствами во всех ее частях. Фаза – это вещество или раствор (?), все составные части которого описываются **одним и тем же уравнением состояния** (та часть равновесной системы, которая имеет одинаковые термодинамические свойства).
- Система будет называться гетерогенной, если она состоит из множества (по меньшей мере, двух) фаз, которые отделены друг от друга поверхностями раздела. Отдельные части (фазы) должны иметь такие размеры (**содержать достаточно большое число частиц**), чтобы можно было применить понятия температуры, давления, концентрации...



Заметьте, что граница раздела в гетерогенной системе должна существовать по определению и приводить к скачку свойств при переходе через нее (иногда, и часто, но не обязательно совершенно, и состава тоже). То есть она является «резкой», четко определенной.

В высокодисперсных системах с наночастицами площадь границы раздела имеет огромные величины и предопределяет химические и физические особенности системы, в то же время, в «обычных» системах играют роль, в основном, различия «объемных» свойств отдельных составляющих частей системы, разделенных границами раздела. Таким образом, акцент в определениях выше делается на «обычные», «объемные», «макроскопические» свойства фаз, которые не изменяются границами раздела.

Основные понятия



- Вещества (составляющие вещества), которые необходимы и достаточны для определения состава (и свойств) любых (всех) фаз системы, называют **компонентами**.
- **Число степеней свободы** – число независимых параметров состояния системы, которые можно изменять **независимо** друг от друга, не изменяя природы и числа фаз, находящихся в равновесии.
- Обычно независимые параметры состояния системы – это **температура, давление, концентрация** (парциальные давления, активности...). **Однако**, если система находится «в поле действия» каких – либо сил (поверхностное натяжение, электрическое, магнитное поле), которые оказывают существенное воздействие, то они становятся параметром состояния системы.



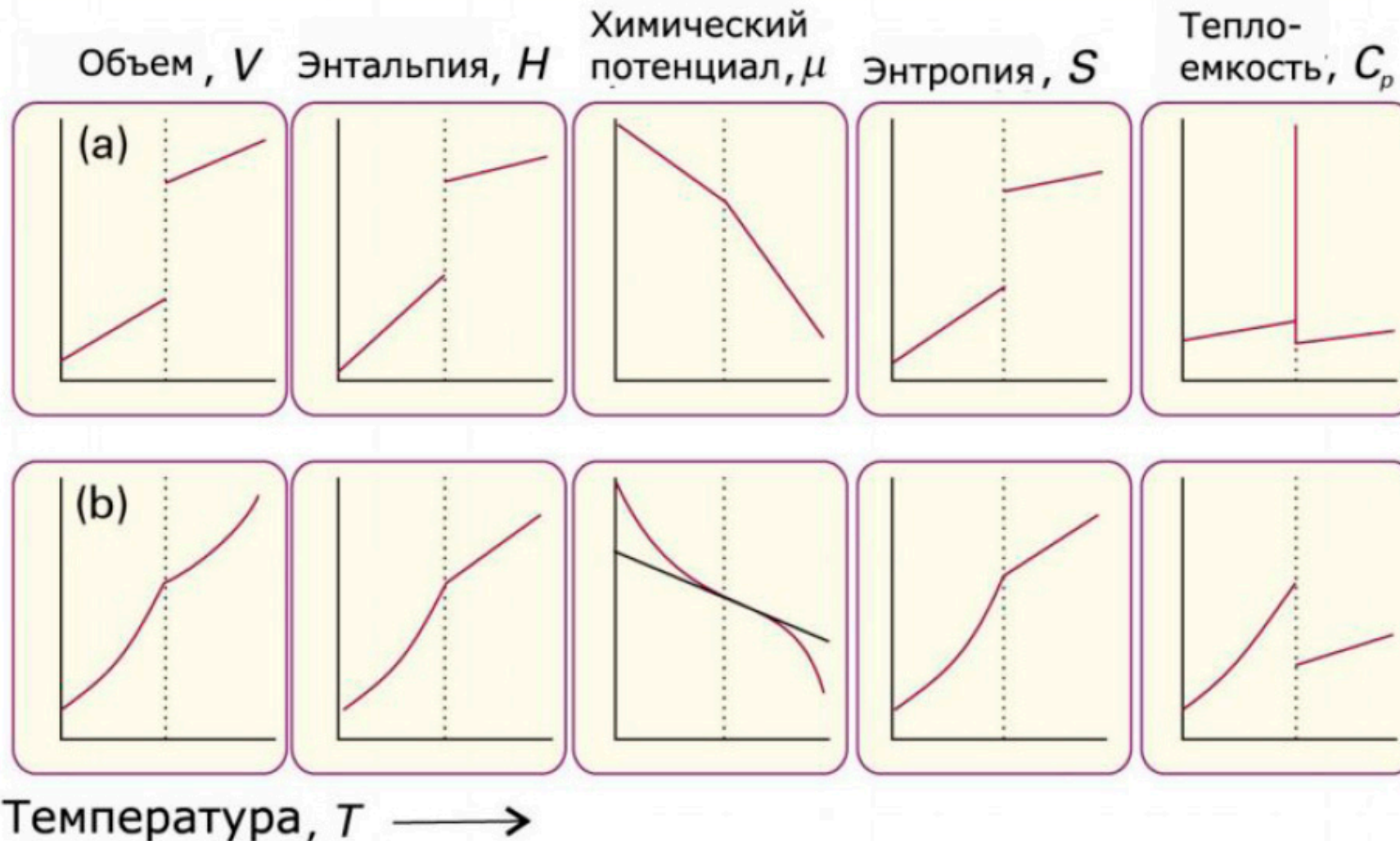
Компонент **не обязан** быть «фазой» (совпадать по составу с какой либо из реальных фаз, присутствующих в системе), от него не требуется иметь какие – либо определенные свойства, у него одна простая функция – описывать **состав фаз**, присутствующих в системе. Количество компонентов просто подбирается так, чтобы их **самый минимальный набор** формально мог описать состав всех фаз системы, не должно остаться ни одной фазы, которая не описана выбранным набором компонентов.

В качестве **независимых** параметров системы обычно не выбираются ни параметры возможно присутствующих полей, ни дисперсность, ни поверхностная энергия. В силу тех упрощений, которые вводились ранее, это, как правило, **только температура, давление и составы фаз** (концентрации компонентов в фазах).

Фазовые переходы



Изменение термодинамических функций при фазовых переходах: (a) 1-го, (b) 2-го рода

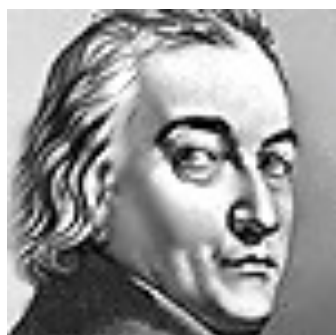


Н.С.Курнаков и физ.-хим. анализ



Бертоллиды

Физико-химический анализ



Клод Луи Бертолле (1748 - 1822)



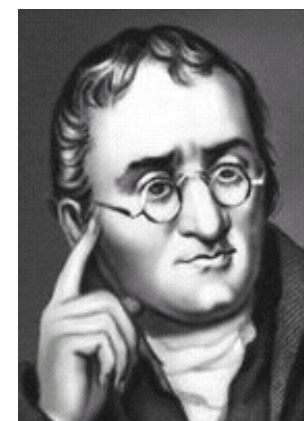
Николай Семенович Курнаков (1860-1941)

Дальтонидаы



Жозеф-Луи Пруст (1754 - 1826)

Закон постоянства состава: состав не зависит от способа получения



Джон Дальтон (1766-1844)

Закон кратных соотношений.

непрерывный состав

смеси, а не индивиды

1801 - 1808 г.г.

Направление химических реакций определяется массой, свойствами реагентов и условиями реакции. Состав продуктов должен изменяться непрерывно, т. е. быть переменным.



Физико – химический анализ и его подходы позволяют в математическом и графическом виде («фазовые диаграммы») представить всю информацию о возможных равновесиях фаз в системе в области выбранных условий. Тем самым, такой подход имеет большую предсказательную силу и позволяет планировать различные химические процессы и превращения – от лабораторных экспериментов до промышленного производства в химической промышленности.

Условия равновесия



- Равновесная система

Условия фазового равновесия

$$T^{(1)} = T^{(2)} - \text{тепловое равновесие}$$

$$p^{(1)} = p^{(2)} - \text{механическое равновесие}$$

$$\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)}, i = 1, \dots, n - \text{химическое равновесие}$$

- С компонентов (С-1 мольных долей компонентов для выражения состава каждой фазы), φ фаз, внешние параметры – температура и давление, $\varphi(C-1)+2$ – общее число переменных

$$\mu_1^I = \mu_1^{II} = \mu_1^{III} = \dots = \mu_1^\varphi$$

$$\mu_2^I = \mu_2^{II} = \mu_2^{III} = \dots = \mu_2^\varphi$$

$$\mu_3^I = \mu_3^{II} = \mu_3^{III} = \dots = \mu_3^\varphi$$

.....

$$\mu_C^I = \mu_C^{II} = \mu_C^{III} = \dots = \mu_C^\varphi$$

Правило фаз Гиббса



- Каждый компонент должен удовлетворять $\varphi - 1$ равенствам, общее число уравнений взаимосвязи $C(\varphi - 1)$
- Число степеней свободы = число переменных – число взаимосвязей = $\varphi(C-1)+2 - C(\varphi - 1) = C - \varphi + 2$

Мнемоника: $C + \Phi = K + 2$

$$C = K - \Phi + 2(+\gamma) - \alpha$$

γ – новые «поля», α – условия





Увеличение количества компонентов увеличивает число степеней в системе, поскольку ее усложняет. Фазы связывают компоненты и сокращают число степеней свободы.

Если есть еще какие – то специально вводимые ограничения («условия»), будь то фиксация температуры, давления, как параметров системы, или парциальных давлений компонентов и т.д., число степеней свободы при этих условиях также понижается.



Однокомпонентная система

$$K = 1, C = 3 - \Phi$$

$\Phi = 1; C = 2$ – поле (бивариантная система)

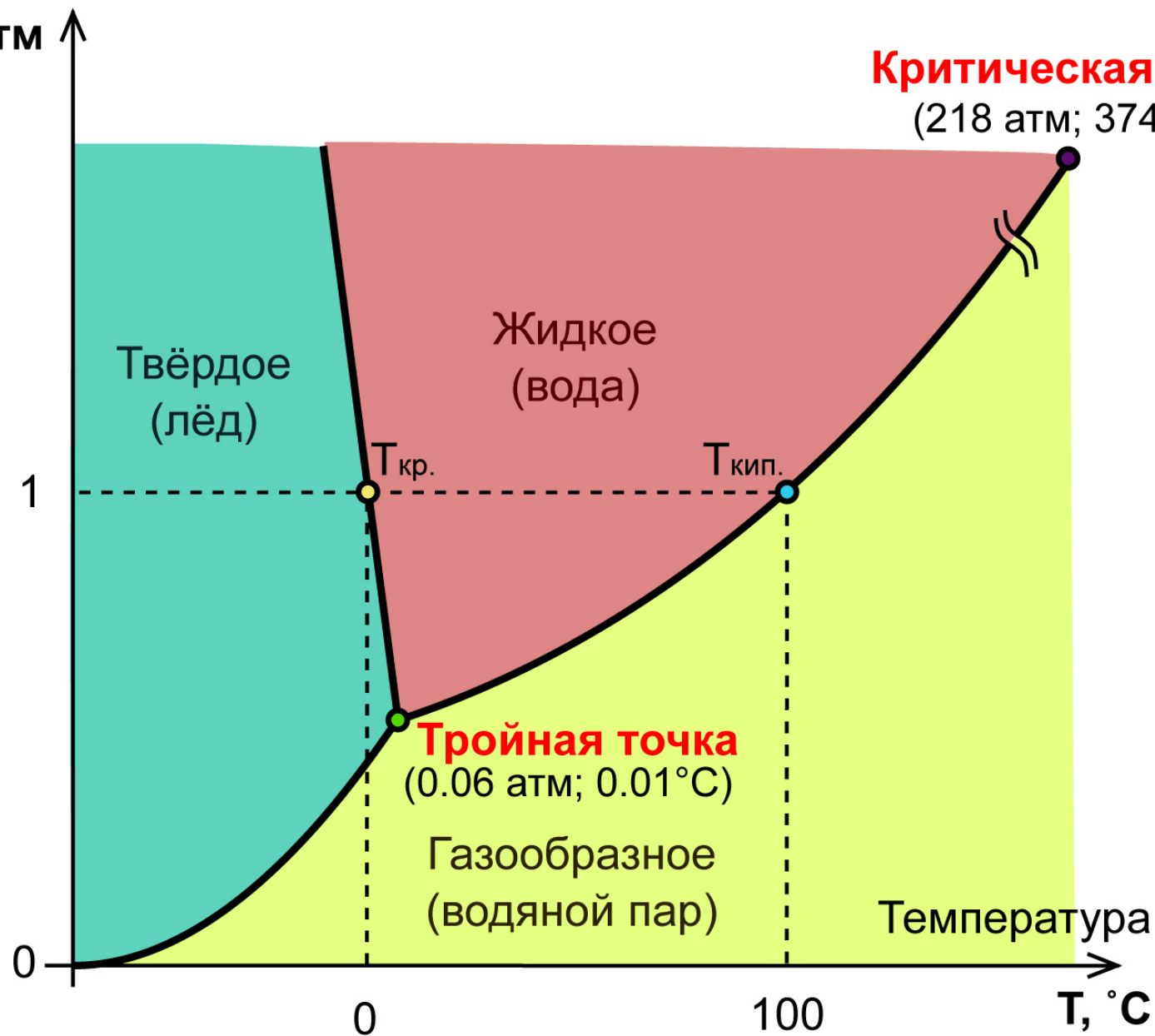
$\Phi = 2; C = 1$ – линия (моновариантная система)

$\Phi = 3; C = 0$ – точка (инвариантная система)

Для **бивариантной** системы два параметра состояния могут изменяться **независимо** друг от друга, когда в системе есть **одна** единственная фаза и не появляются другие (и не исчезает имеющаяся). Для моновариантной системы один параметр является **функцией** другого, а в системе при этом имеются две равновесные фазы. При трехфазном равновесии **никакой** из параметров состояния не может быть изменен, иначе изменится фазовый состав (количество фаз в равновесии).



Давление
 P , атм



Критическая точка
(218 атм; 374°С)

Твёрдое
(лёд)

Жидкое
(вода)

Тройная точка
(0.01°С; 0.06 атм)

Газообразное
(водяной пар)

Температура

T , °С

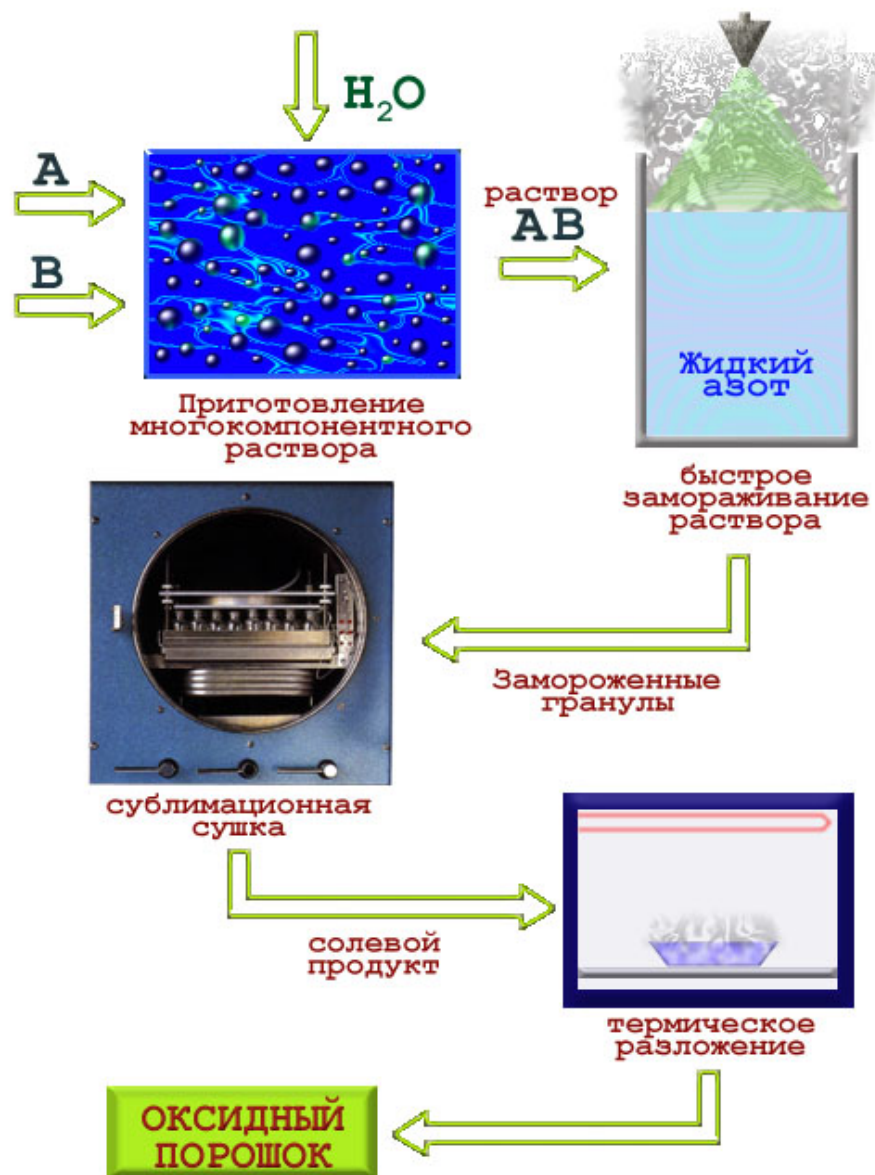


В критической точке воды вязкость (и свойства) жидкой фазы становятся похожи на свойства пара, поскольку межмолекулярные взаимодействия в жидкой воде «расшатываются» тепловыми колебаниями, а высокое внешнее давление не дает фазе стать газом с большими расстояниями между молекулами.

В тройной точке все просто – жидкая вода, водяной пар и лед все вместе находятся в равновесии, тем самым делая систему инвариантной (параметры тройной точки по давлению и температуре поэтому фиксированы).

Сублимационная сушка

СХЕМА КРИОХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ





В соответствии с фазовой диаграммой воды при пониженных температурах и давлениях лед находится в равновесии непосредственно с паровой фазой, тем самым возможен переход твердой фазы (льда) в газообразную (водяной пар), минуя жидкое состояние. Такой процесс называется сублимацией и используется в криохимической сушке («сублимационной сушке») для получения продуктов питания, «сухих» напитков, неорганических веществ и прекурсоров материалов с пониженным содержанием воды.

Удивительная вода



Торосы на озере Байкал:
плотность льда МЕНЬШЕ
плотности воды (переход в
твердую фазу с увеличением
объема)



Формирование жидкой
прослойки воды под
давлением (?).



Вода – уникальное вещество. В числе не очень многих веществ при замерзании и превращении в лед происходит не сжатие вещества, а расширение. Обычный лед имеет очень «рыхлую» структуру, поэтому плотность (обычного) льда меньше плотности воды и он может плавать по поверхности воды. Лед, полученный при высоких давлениях, имеет более плотную структуру и закономерно становится «нормальным» по плотности по отношению к воде (более «тяжелым»), однако при нормальном атмосферном давлении все эти модификации не являются стабильными.

Фазовые диаграммы

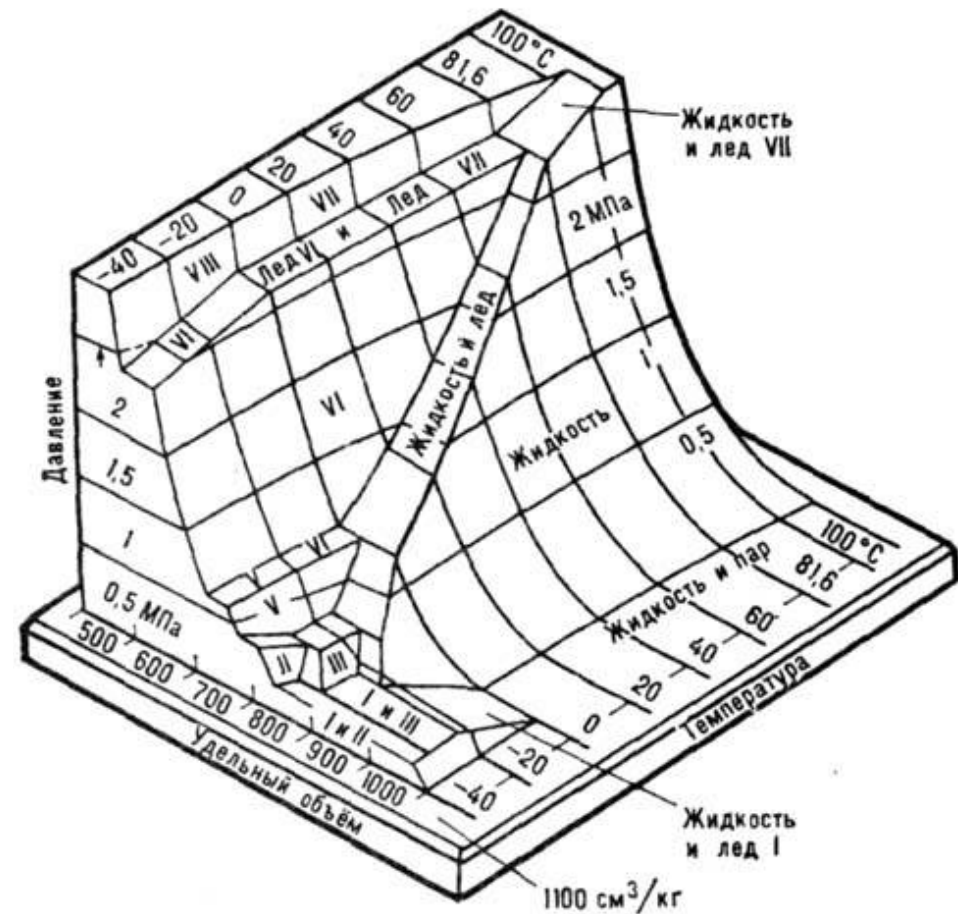
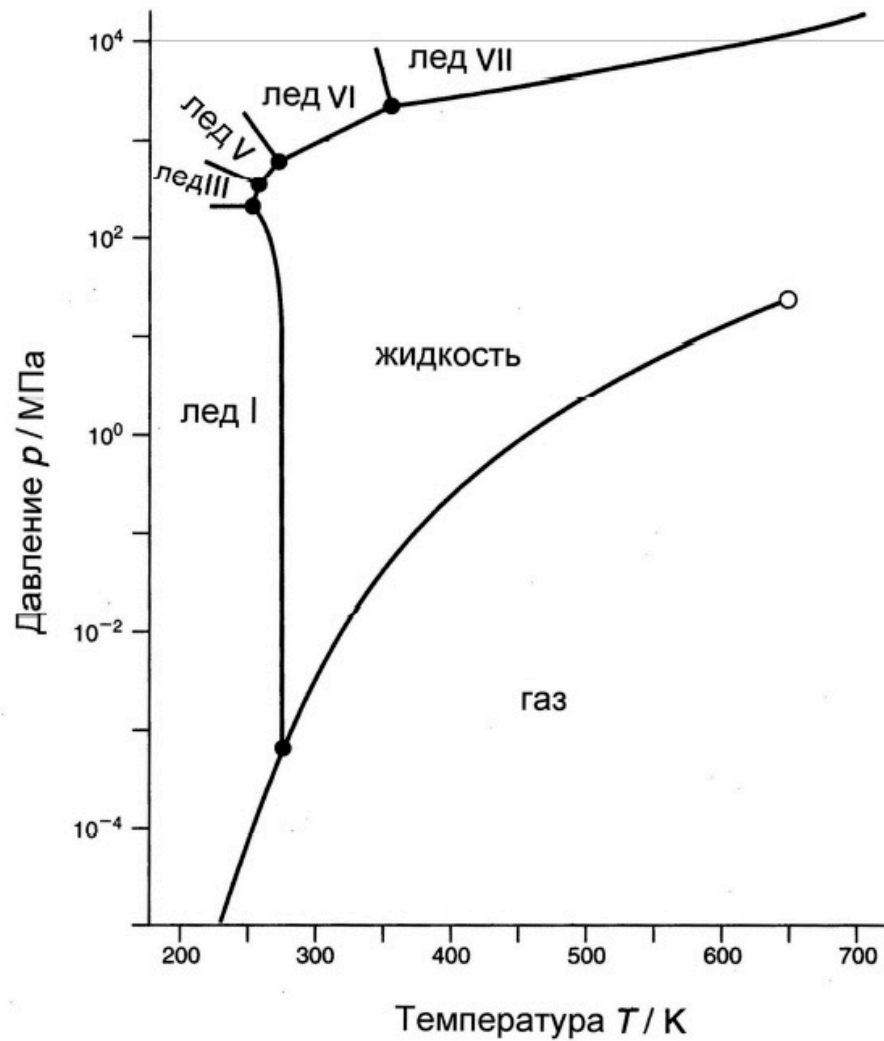
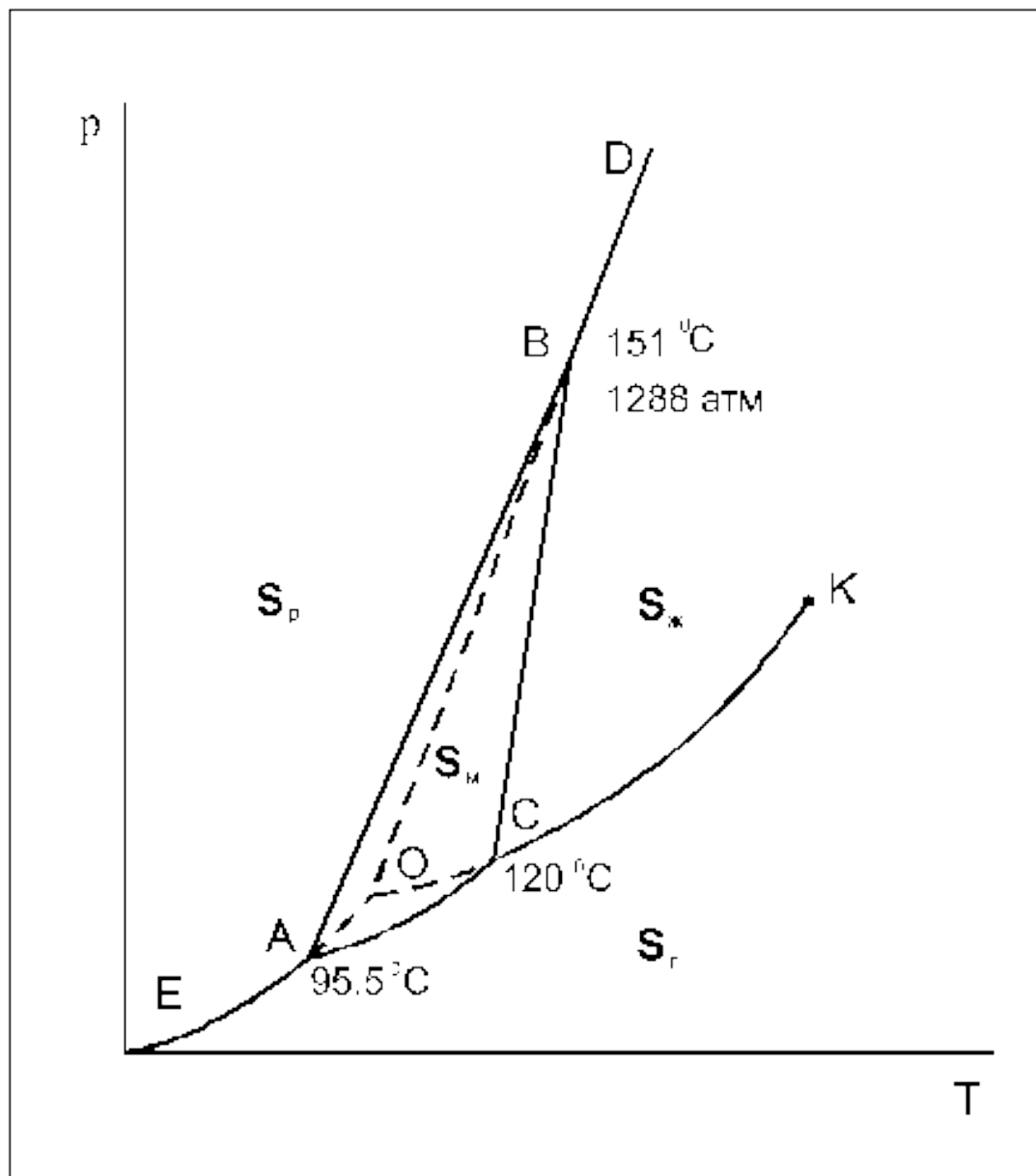


Диаграмма состояния серы





Пунктирными линиями показаны «метастабильные равновесия», описывающие сосуществование метастабильной моноклинной модификации серы с другими фазами. При резком охлаждении расплава серы можно получить еще одну нестабильную модификацию — пластическую серу («полимерную», «резиновую»), постепенно переходящую затем в стабильную ромбическую модификацию.



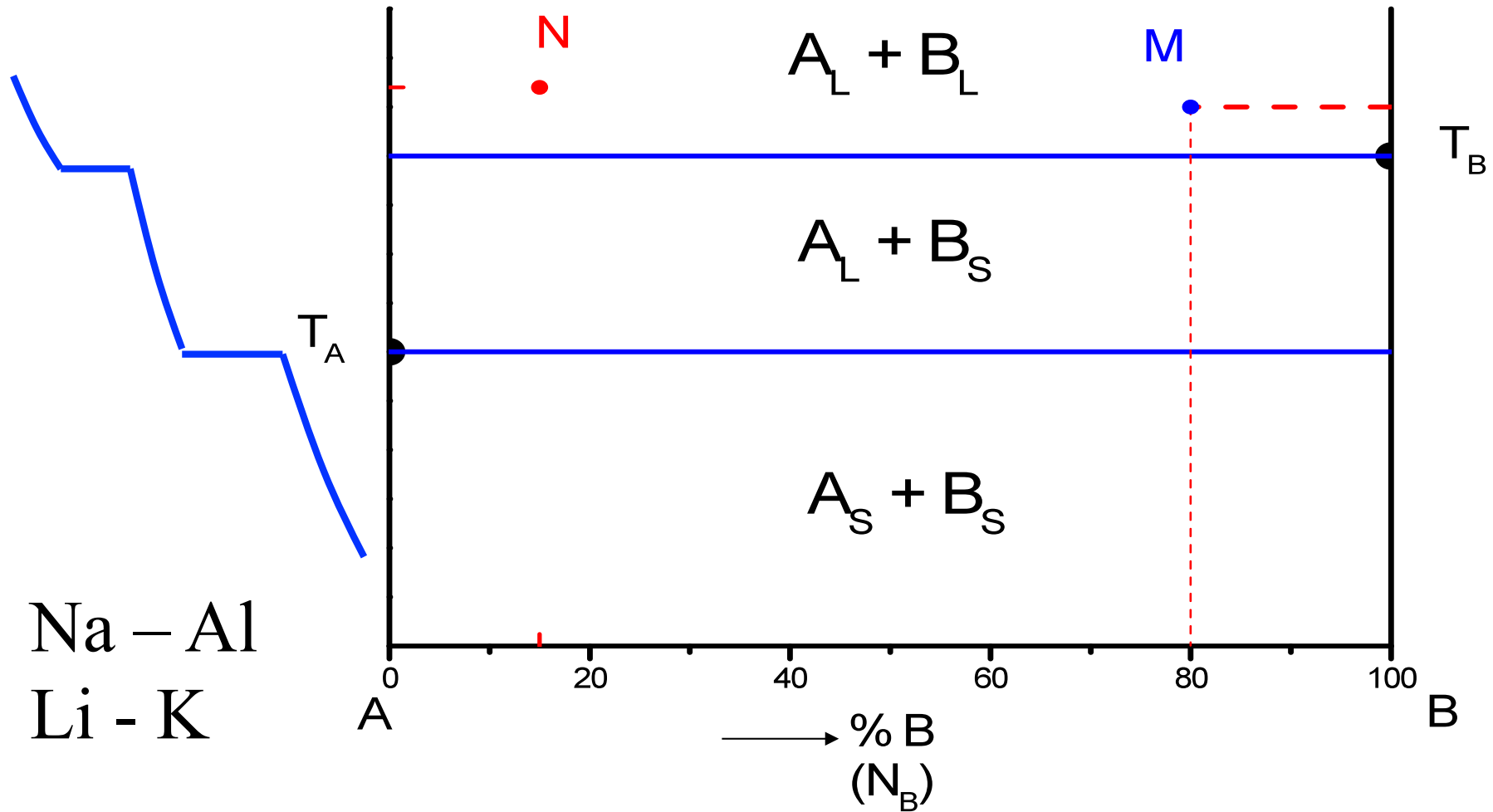
Двухкомпонентные системы



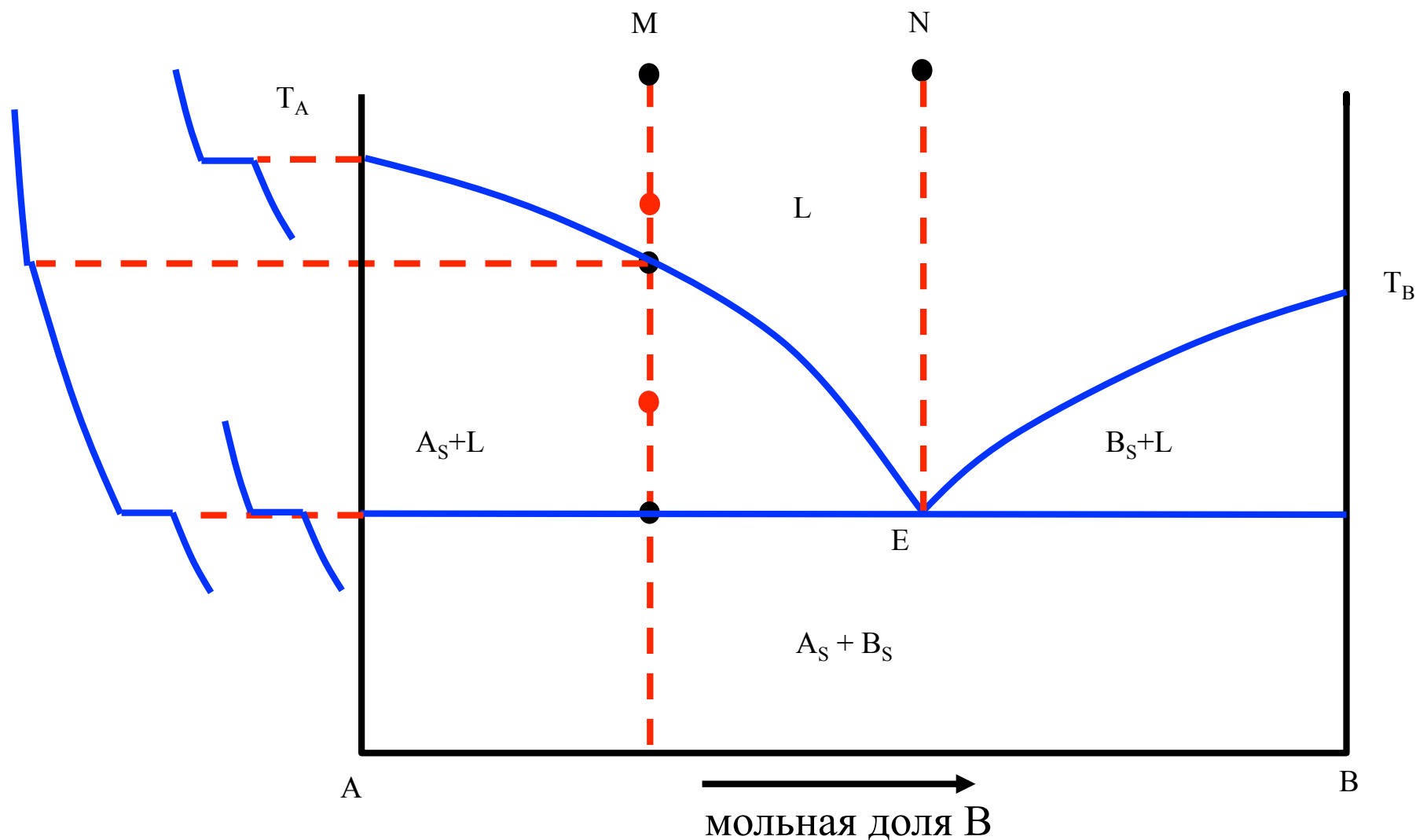
Число степеней свободы в двухкомпонентной системе при $P = \text{const}$

Число степеней свободы (С)	Область на диаграмме	Число фаз (Ф)	Состав равновесных фаз
2	а) при температуре выше линии ликвидуса (1)* б) в области составов от чистых компонентов до границ твердых растворов (5 и 6)*	1 1	Жидкость (расплав или, что то же, раствор) Твердый раствор (α или β)
1	а) на линии ликвидуса и в областях ниже ликвидуса до линии эвтектики (2 и 3)* б) ниже эвтектической линии (7)	2 2	Расплав и твердое вещество (твердые растворы α или β) Твердые фазы α и β
0	а) на линии эвтектики (4)* б) в точках плавления чистых веществ (T_1 и T_2)	3	Расплав (состава E) и две твердые фазы α и β Твердый и жидкий свинец (или олово), здесь $K = 1$

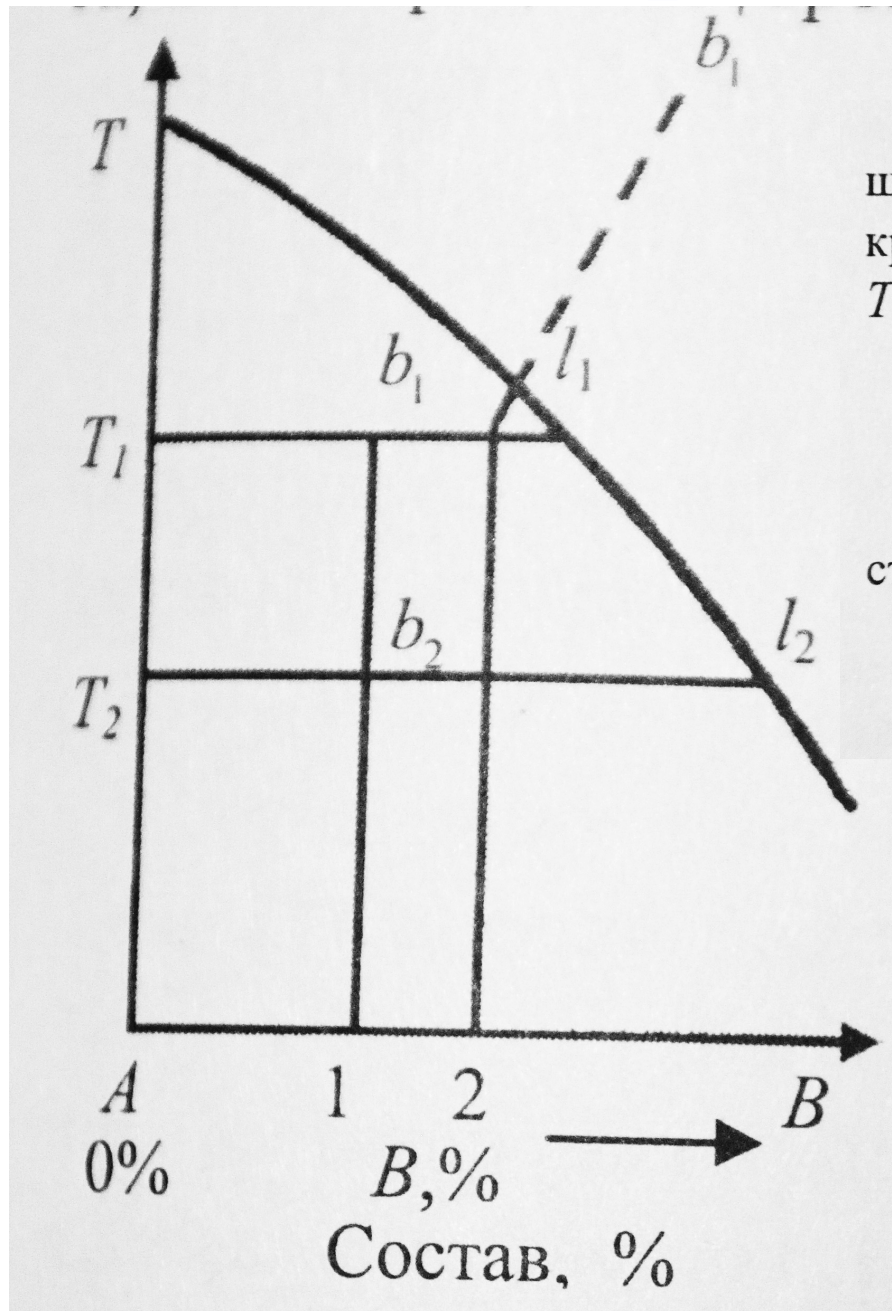
Бинарная конденсированная система (полная нерастворимость)



Бинарная система А - В с эвтектикой (полная растворимость в расплаве и нерастворимость в твердом состоянии)



Правило рычага



Для смеси состава 1 при температуре T_1 отношение массы расплава $m(\text{ж})$ к массе выделившихся кристаллов $A - m(\text{тв})$ равно отношению отрезков $T_1 b_1$ к $b_1 l_1$:

$$\frac{m(\text{ж})}{m(\text{тв})} = \frac{T_1 b_1}{b_1 l_1}$$

При температуре T_2 для того же исходного состава

$$\frac{m(\text{ж})}{m(\text{тв})} = \frac{T_2 b_2}{b_2 l_2}$$

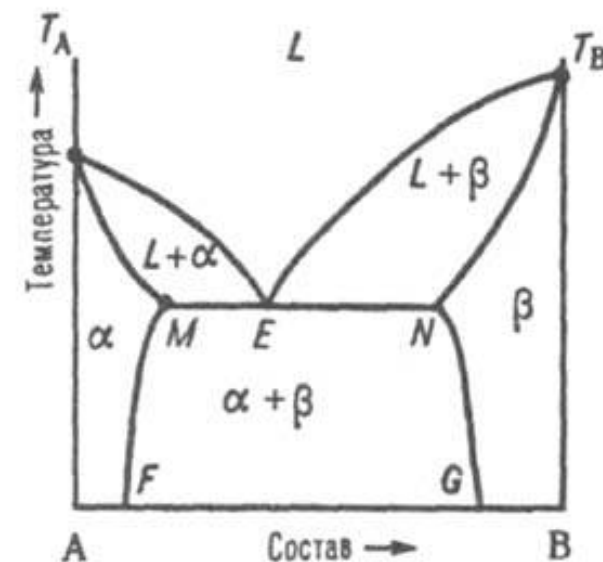
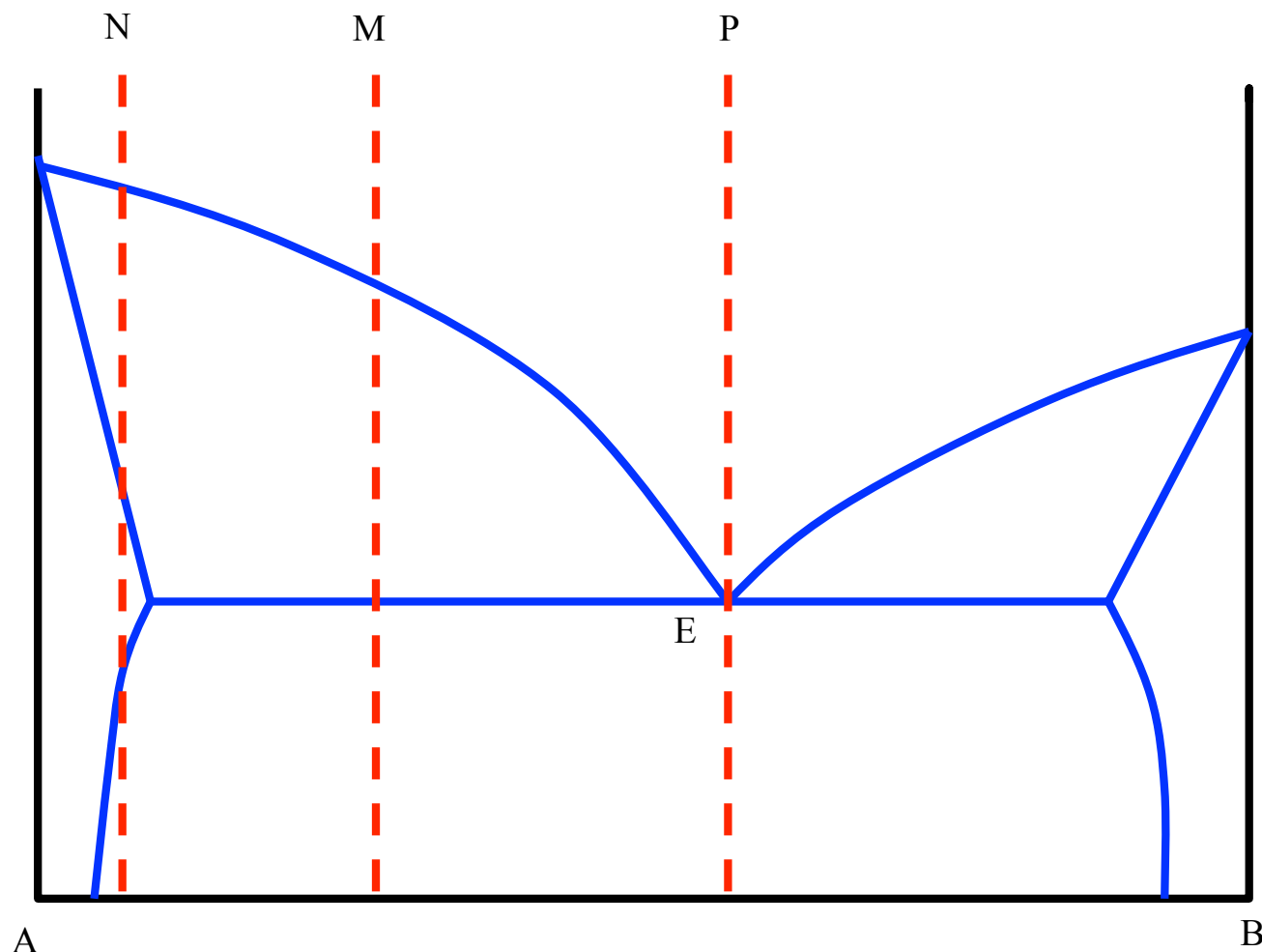


**Доля – не степень свободы!
Активность компонентов
в фазах – степень свободы.**



Соотношение фаз, массовое или мольное, означает, что фазы с определенным составом просто смешаны друг с другом, одной больше, другой меньше, но состав у них фиксирован. При этом «смесь» будет отображаться на фазовой диаграмме разными **фигуративными** точками состава, описывающими общий (по «атомам») состав всей системы, которую выбрали для рассмотрения. Поэтому такое соотношение **не является степенью свободы**, как иногда думают.

Степенью свободы является изменение **состава самих фаз**, находящихся в равновесии, не соотношения массового, а именно состава, потому что это означает, что между ними перераспределились химические компоненты (вспомните вывод правила фаз).



Бинарная конденсированная система

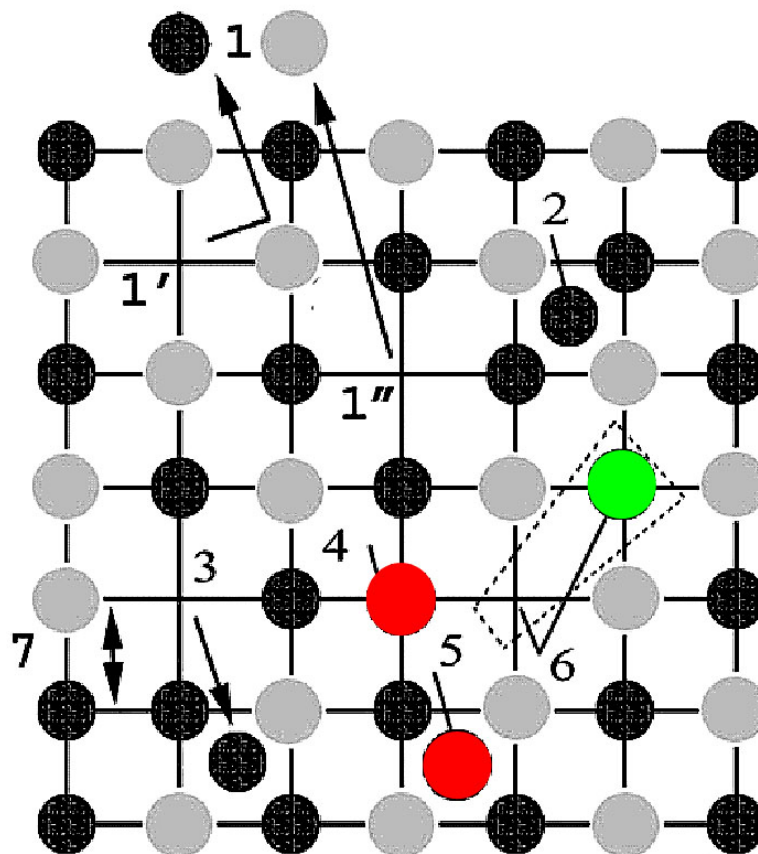
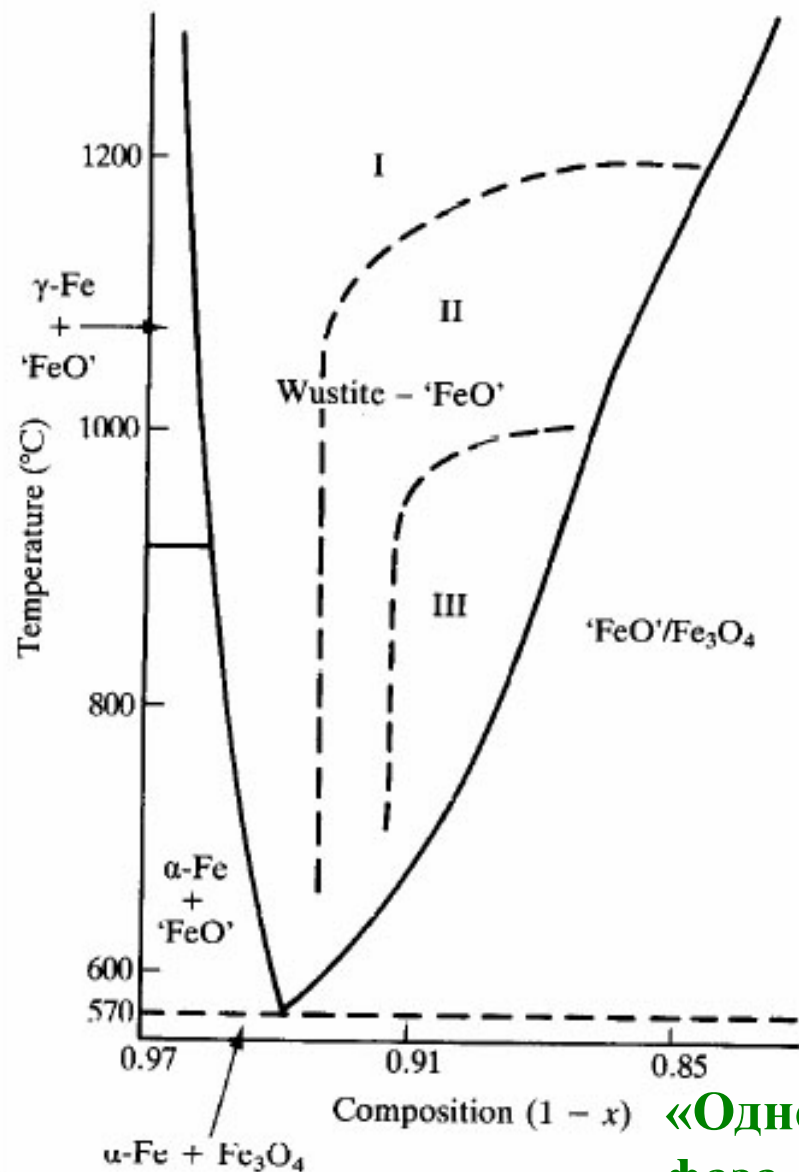
- полная растворимость в расплаве

- частичная растворимость в твердом состоянии



Для твердых фаз всегда существует определенная нестехиометрия, широкая или совсем узкая, но область гомогенности. С точки зрения фазовых диаграмм это означает, например, что при изменении температуры или давления состав фаз будет хотя бы незначительно, но изменяться (если он не фиксирован по правилу фаз намертво в инвариантных точках, в частности), чем выражается тот факт, что изменение состава фаз относится к «степеням свободы» системы.

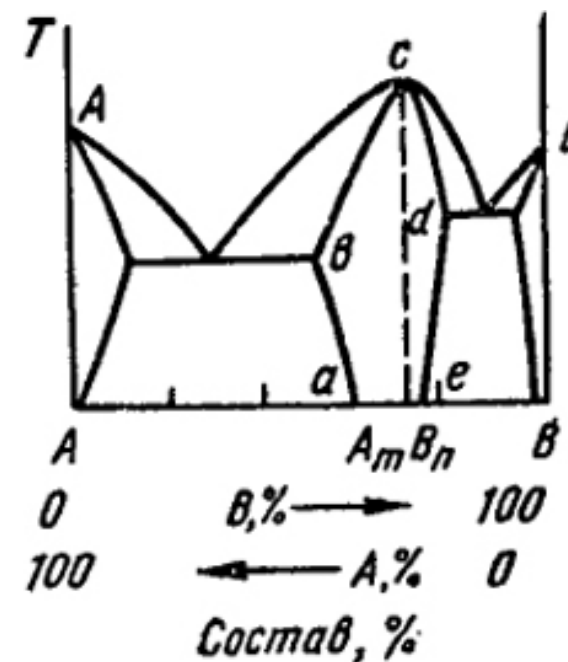
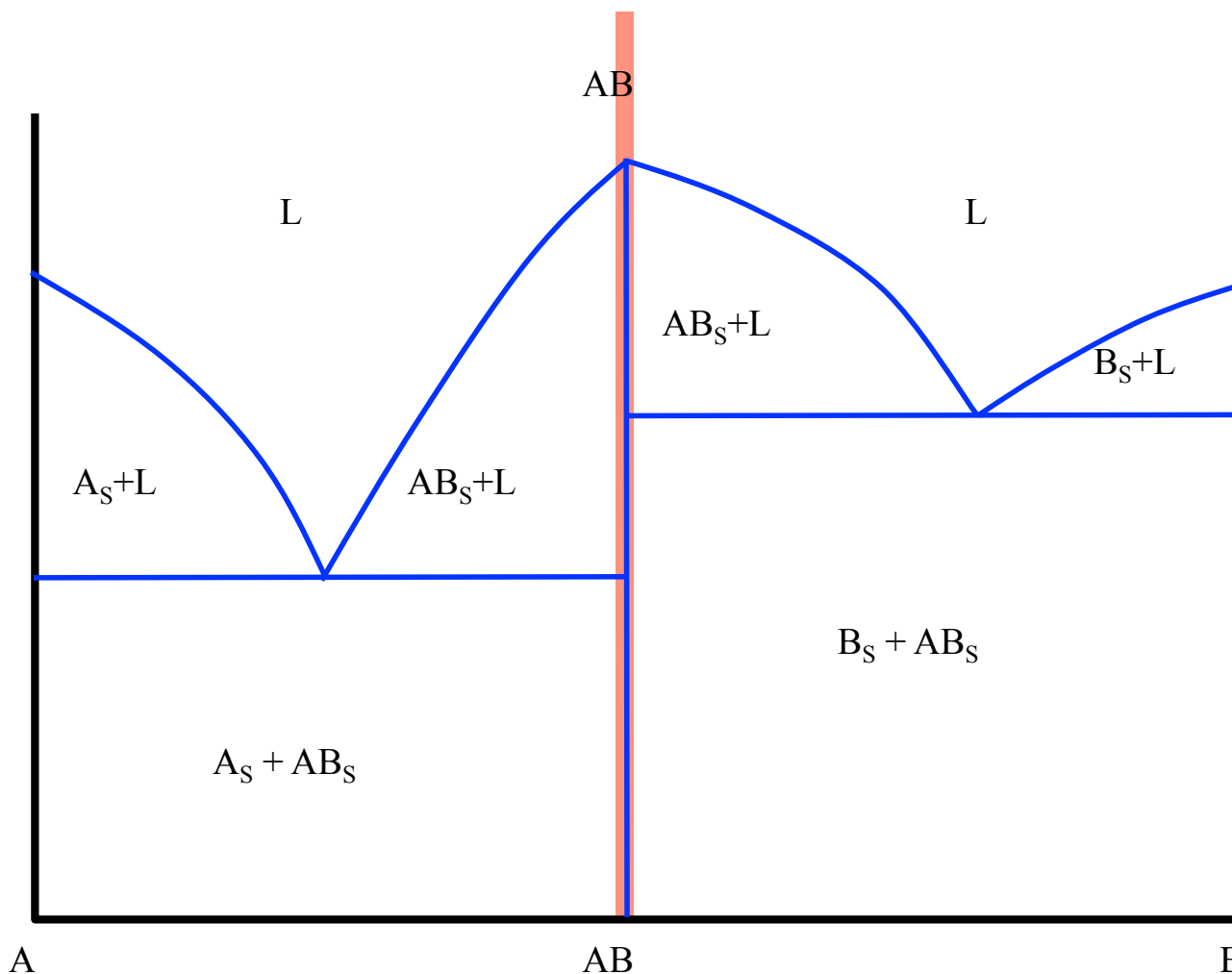
Вюстит



1', 1'' – вакансии, дефект по Шоттки,
 2, 5 – междуузельный атом, 3 –
 дефект по Френкелю, 4, 6 – дефект
 замещения, 5 – дефект внедрения, 7 –
 антиструктурные дефекты

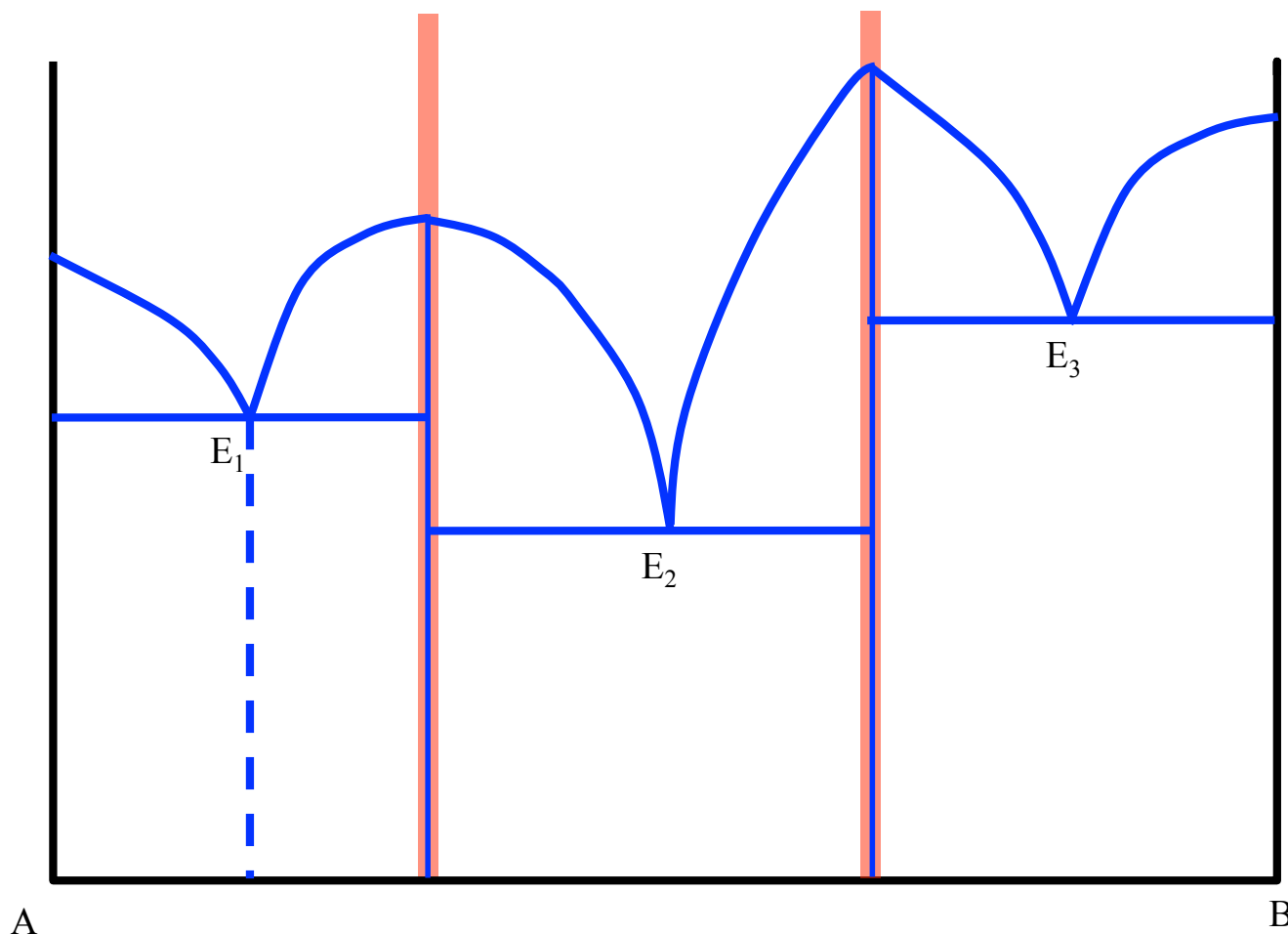
«Односторонняя», «высокотемпературная»
 фаза «FeO» (идеального состава не существует,
 фаза неустойчива при комнатной температуре)

2^x компонентная конденсированная система с образованием химического соединения (полная растворимость в расплаве, полная нерастворимость в твердой фазе)



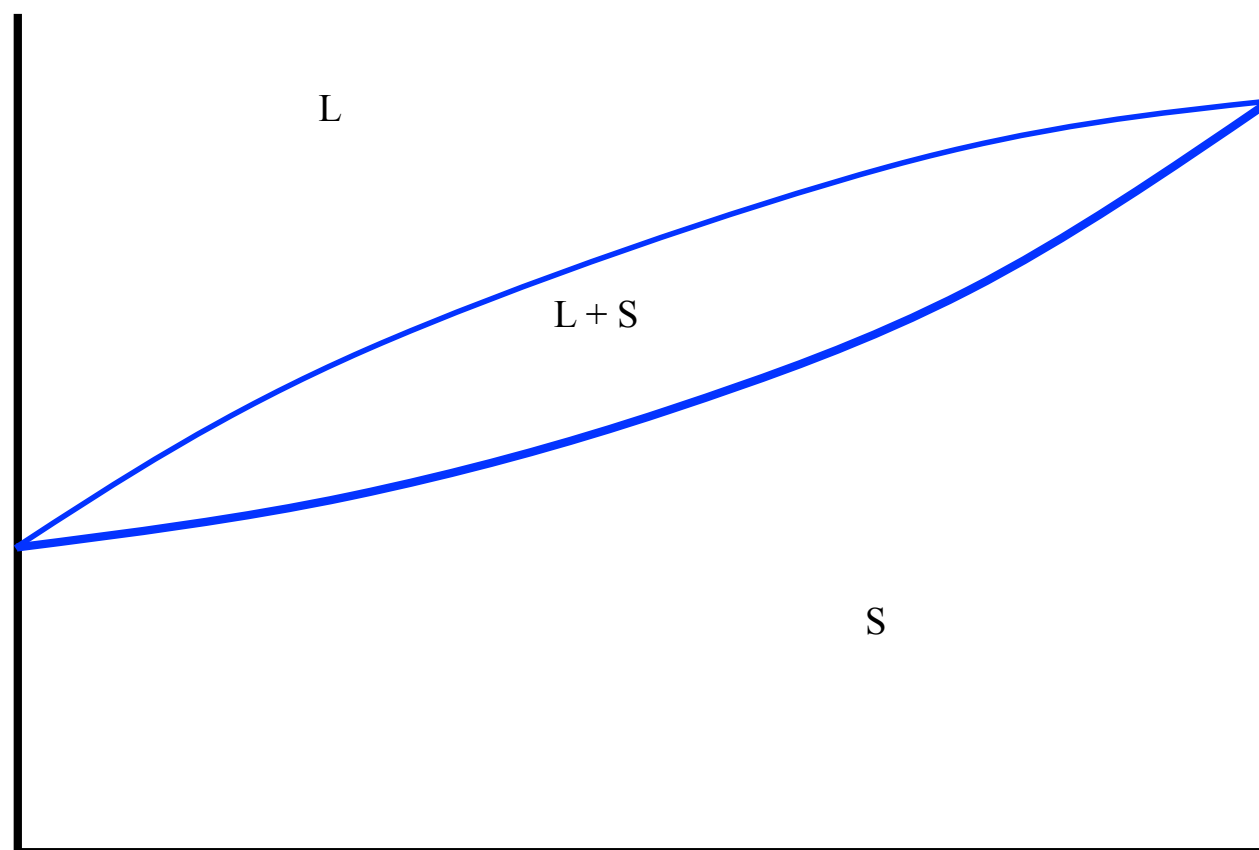


Фазовая диаграмма 2^x – компонентной конденсированной системы с несколькими химическими соединениями (полная растворимость в расплаве, полная нерастворимость в твердой фазе)

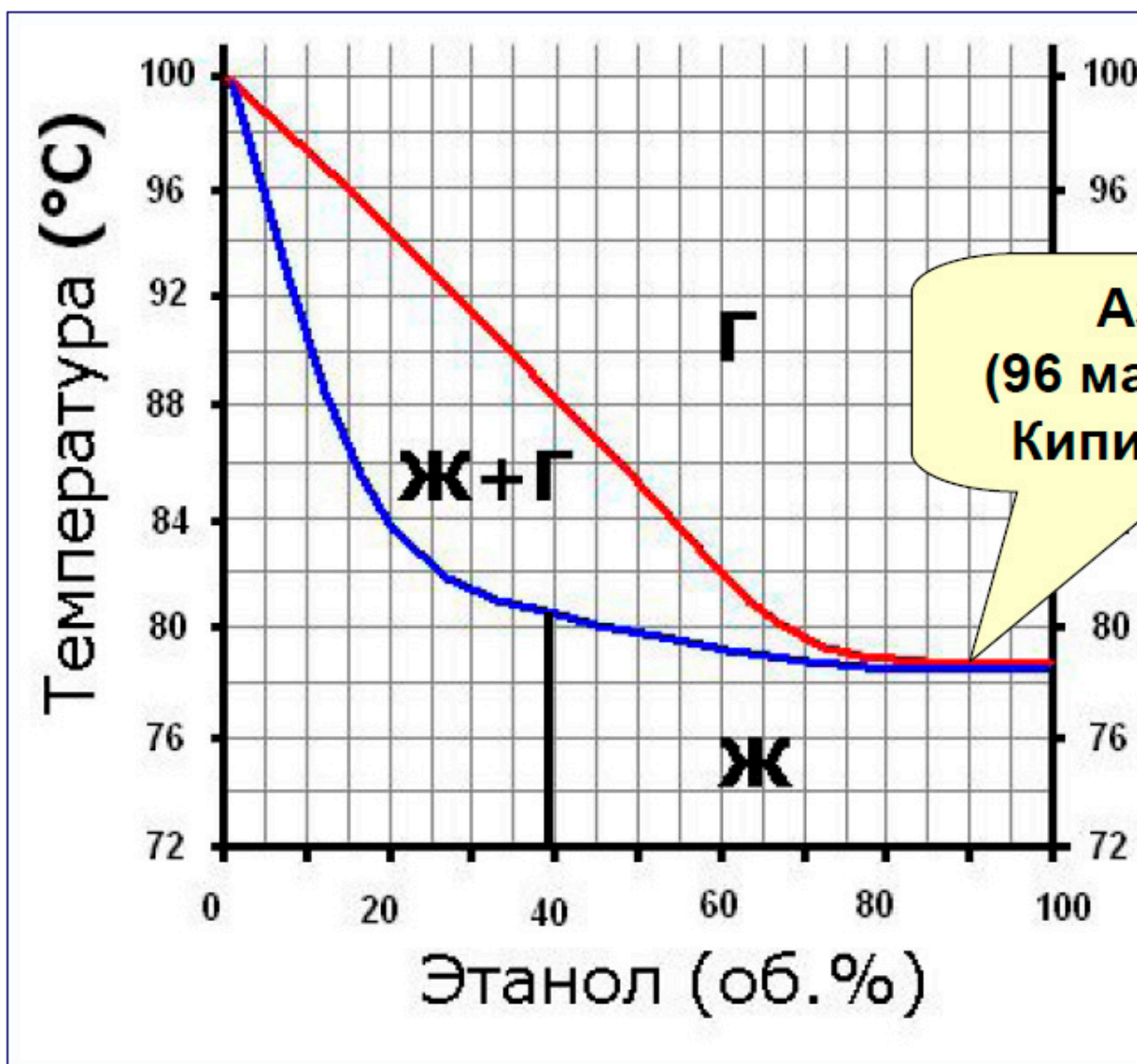




Показанные вертикальными линиями фазы – условность, это просто означает, что у них очень небольшая область гомогенности и состав таких фаз, находящихся в равновесии с другими фазами, слабо изменяется с температурой равновесия.



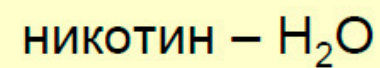
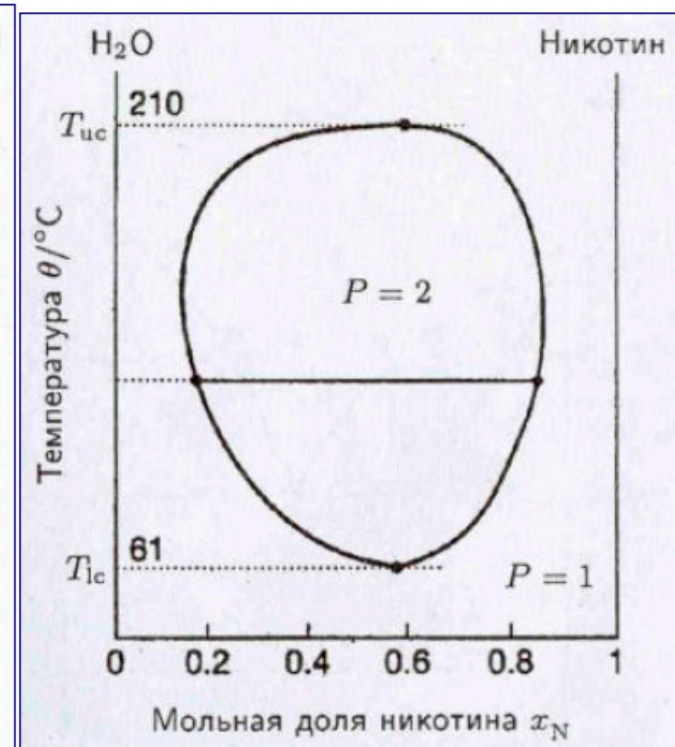
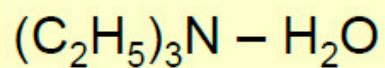
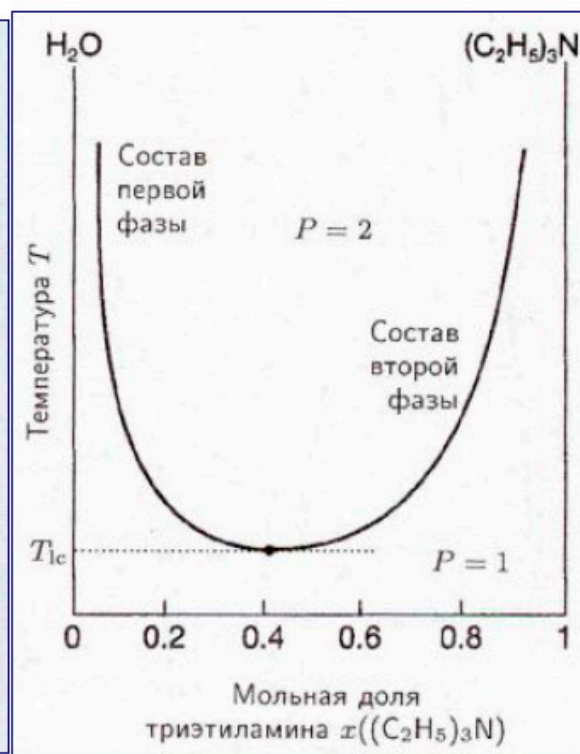
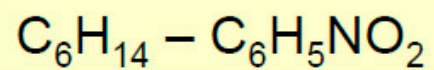
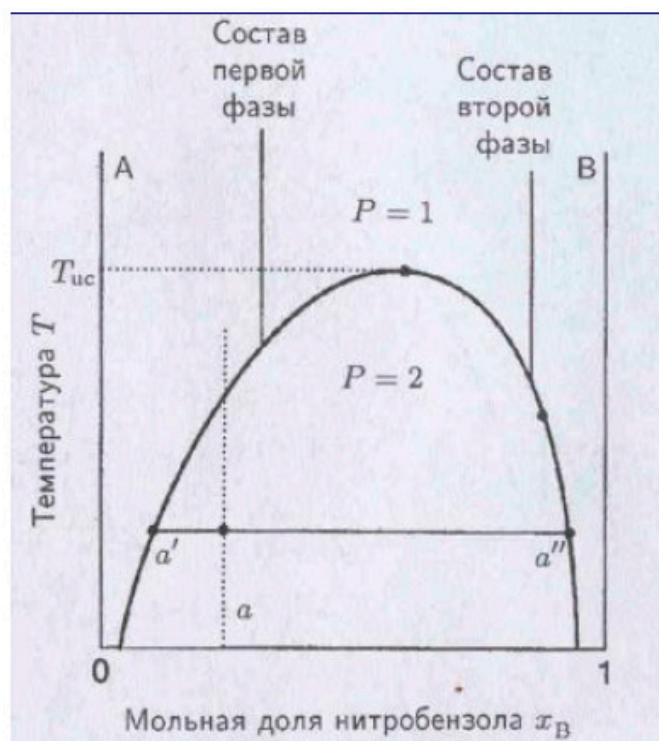
2-х компонентная конденсированная система -
компоненты неограниченно растворимы друг
в друге в твердом и жидком состоянии



**Азеотроп
(96 мас.% спирта)
Кипит при 78 °С**

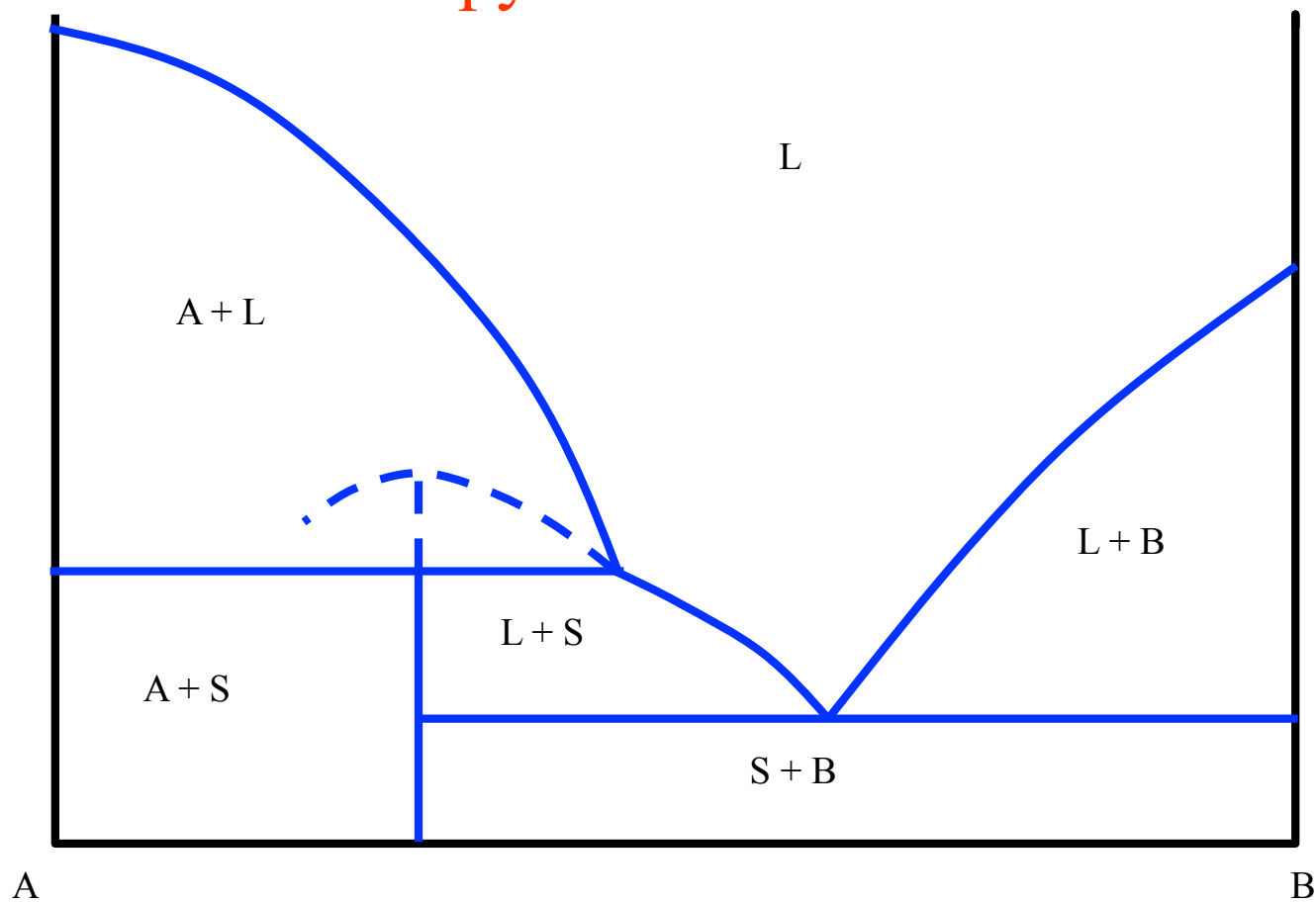


Медицинский спирт не является «сухим» или «абсолютным» из-за существования азеотропа при перегонке. Для осушения спирта и удаления из него воды используют «абсолютирование» - химические способы связывания или разрушения молекул воды.





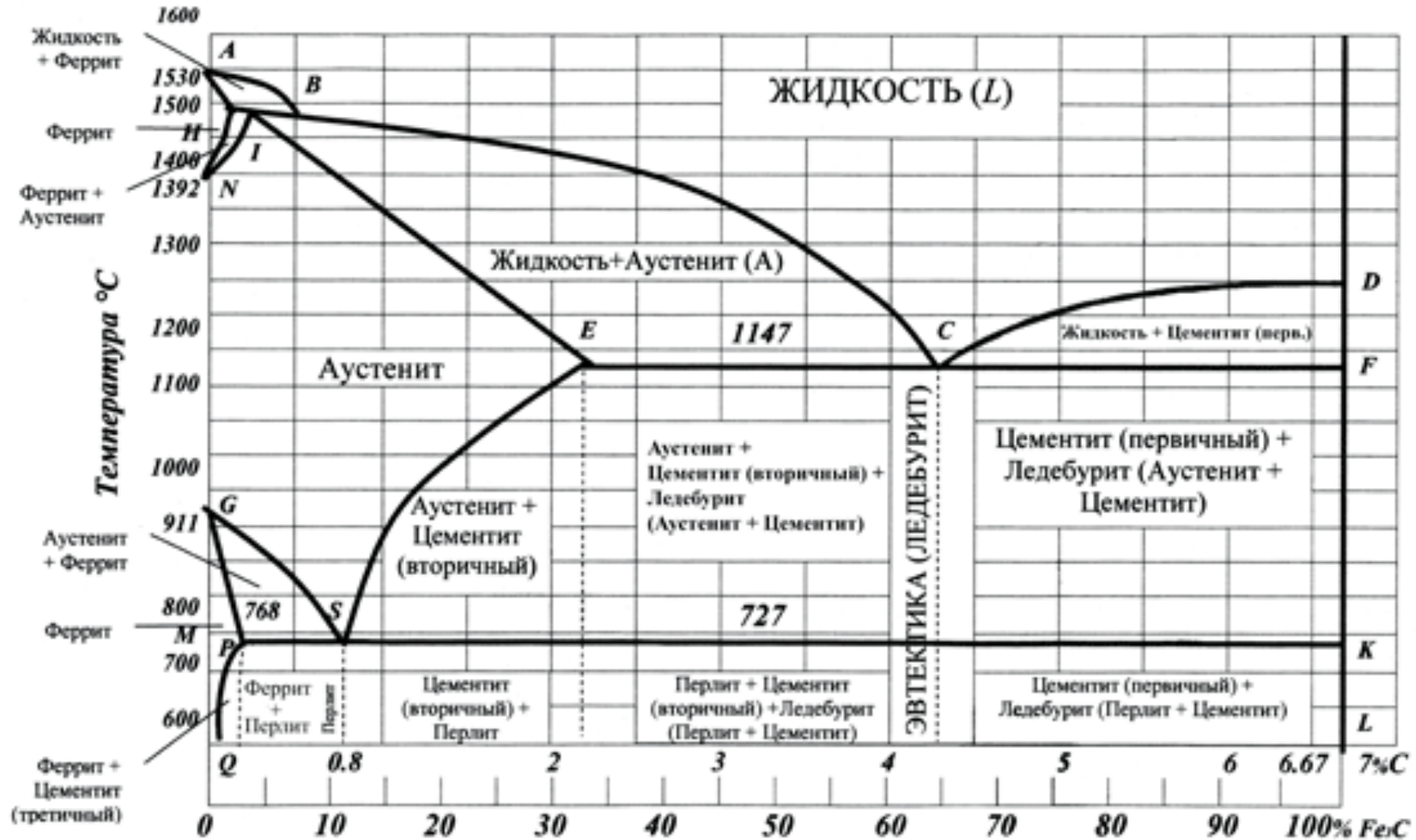
Иноконгруэнтное плавление





При перитектическом распаде (плавлении) состав жидкой фазы не совпадает с тем, что плавится; чтобы выполнить закон сохранения вещества при этом может образоваться вторая («проперитектическая») твердая фаза с составом, тоже отличающимся от исходной инконгруентно плавящейся фазы. Исходная фаза слишком термически нестабильная, чтобы «дожить» до своего конгруэнтного плавления, поэтому разрушается с образованием разупорядоченной жидкой фазы и более термически стабильной твердой фазы.

Черная металлургия



Трехкомпонентные системы

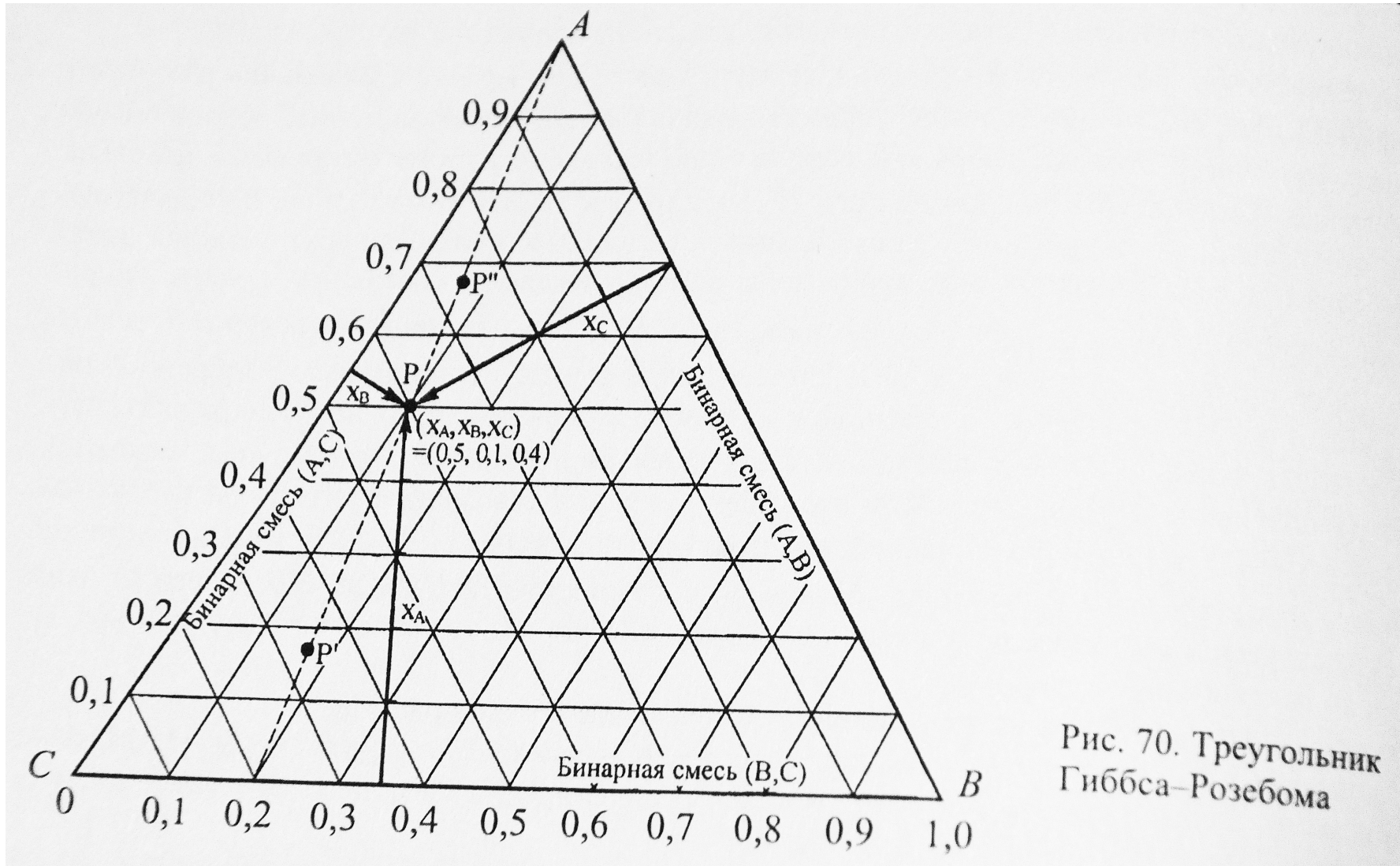
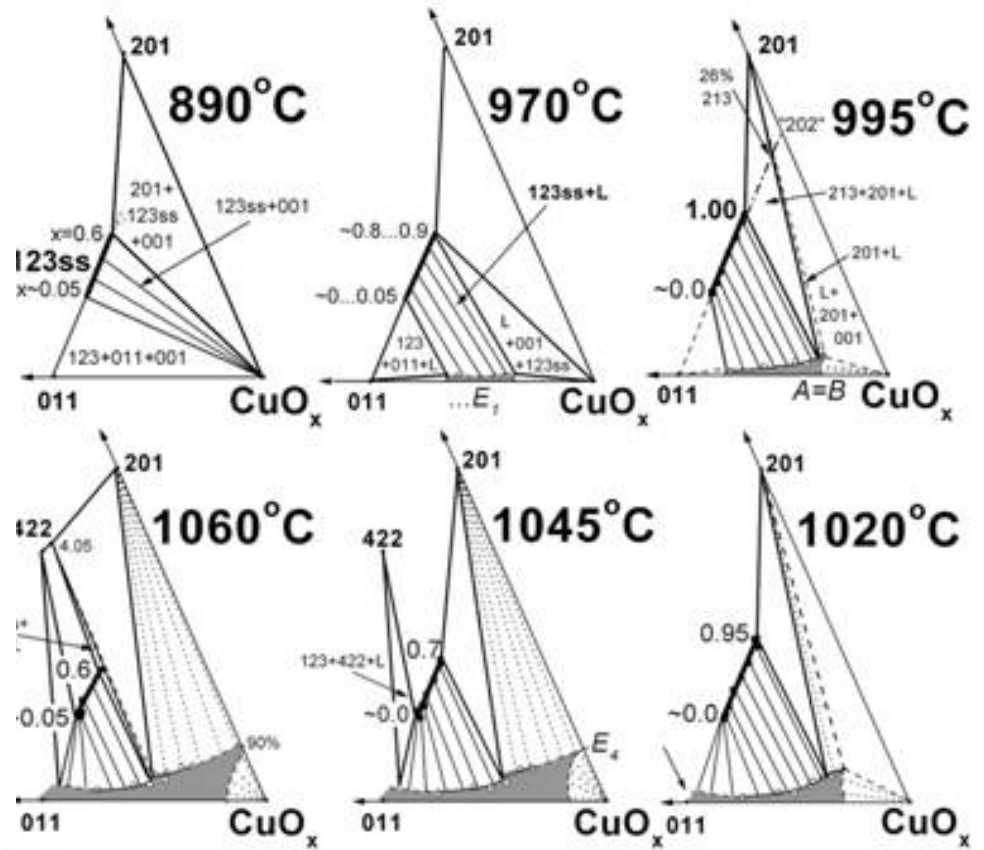
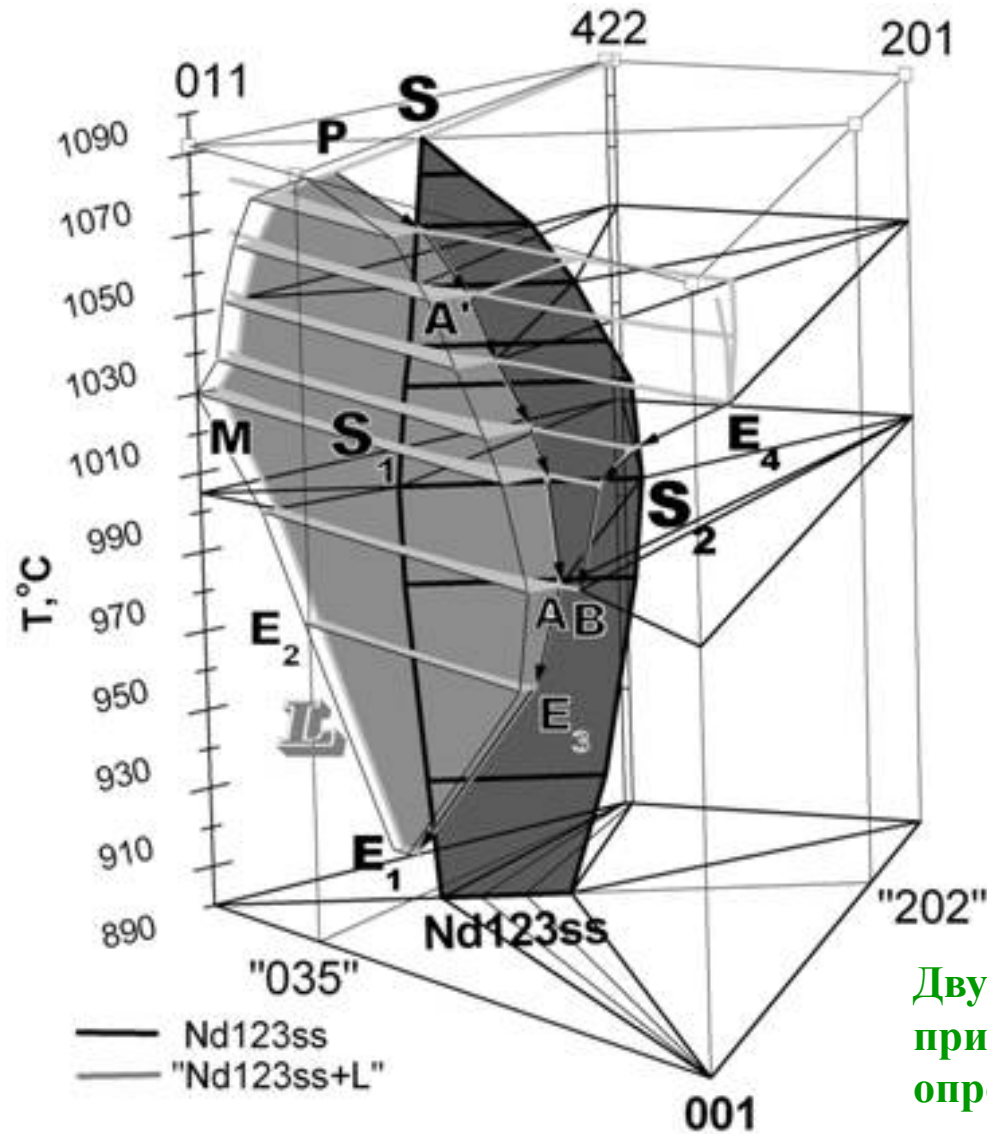


Рис. 70. Треугольник Гиббса-Розебома

Образование твердого раствора



Двухфазная область $Nd123ss+L$:
 при заданных pO_2 и температуре состав расплава
 определяет состав (и, следовательно, свойства)
 твердой фазы



Фазовые диаграммы – мощнейший инструмент для разработки новых и оптимизации существующих технологических процессов в науке, технике, химической промышленности, при получении современных многокомпонентных конструкционных и функциональных материалов.



Литература (рек. проф. В.В.Еремина)



1. Еремин, Борщевский. Общая и физическая химия. Гл. 19, 20.
2. Еремин, Каргов, Успенская, Кузьменко, Лунин. Основы физической химии. М.: Экзамен, 2005. Гл. 4, 5.
3. Эткинс. Физическая химия. – М.: Мир, 2007. Гл. 4, 5.

Дополнительная литература

1. Пригожин, Кондепуди. Современная термодинамика. – М.: Мир, 2002. Гл. 3-5.
2. Кадомцев. Динамика и информация. – М.: 1997.
3. Эвери. Теория информации и эволюция. – М.: 2006.