

Цифровое моделирование физико-химических систем

Раздел 4. Химическое и фазовое равновесие

Лекция 4.1. Фазовое равновесие

Лектор: доцент кафедры
информационных компьютерных технологий,
к.т.н. Митричев Иван Игоревич

Москва

2024

Основные понятия, относящиеся к фазовому равновесию

Напомним, что **гетерогенная система** состоит из нескольких **гомогенных частей**, называемых **фазами**, граничащих по **поверхности раздела**.

Каждая из фаз обладает своими свойствами и, возможно, агрегатным состоянием.

Двухфазная система: масло-вода, видна четко поверхность раздела фаз.

Смесь ромбической и моноклинной серы – две фазы (полиморфные модификации, разные кристаллические структуры).

Гетерогенная система находится в термодинамическом равновесии, если все её фазы находятся в тепловом (Т), механическом (Р) и химическом (μ) равновесии друг с другом. $\mu^I = \mu^{II} = \dots$

$$(dG)_{p,T} = 0$$

или по определению (конец лекции 1.2)

$$\sum_{i=1}^k (\mu_i dn_i)_{p,T} = 0$$



(c) Victor Blacus
https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Water_and_ice.jpg?uselang=ru

Правило фаз Гиббса

Составляющее вещество – вещество системы, способное существовать вне нее (ионы – не составляющие).

(Независимыми) компонентами принято называть только независимые составляющие системы. Если в системе протекают химические реакции, которые связывают концентрации веществ N уравнениями, то число компонентов $k = \text{число составляющих} - \text{число уравнений } N$. Если нет химических реакций, то число компонентов равно числу составляющих систему веществ.



Два жидких вещества и газ – три составляющих, два компонента, две фазы.

Число термодинамических степеней свободы i (вариантность) состояния системы) – количество параметров состояния равновесной системы, значения которых можно изменять в некоторых пределах без изменения числа и природы равновесных фаз.

Рассмотрим Φ фаз с K компонентами при некоторых P, T (равны во всех фазах, так как они в равновесии). Для каждого k -го компонента справедливо

$$\mu_k^I = \mu_k^{II} = \dots$$

Итого $K(\Phi-1)$ уравнений ($\Phi-1$: например, для трех фаз два равенства...).

Для последнего компонента химический потенциал зависит от остальных, исходя из уравнения

Итого имеем $\Phi(K-1) + 2$ переменных (P, T).

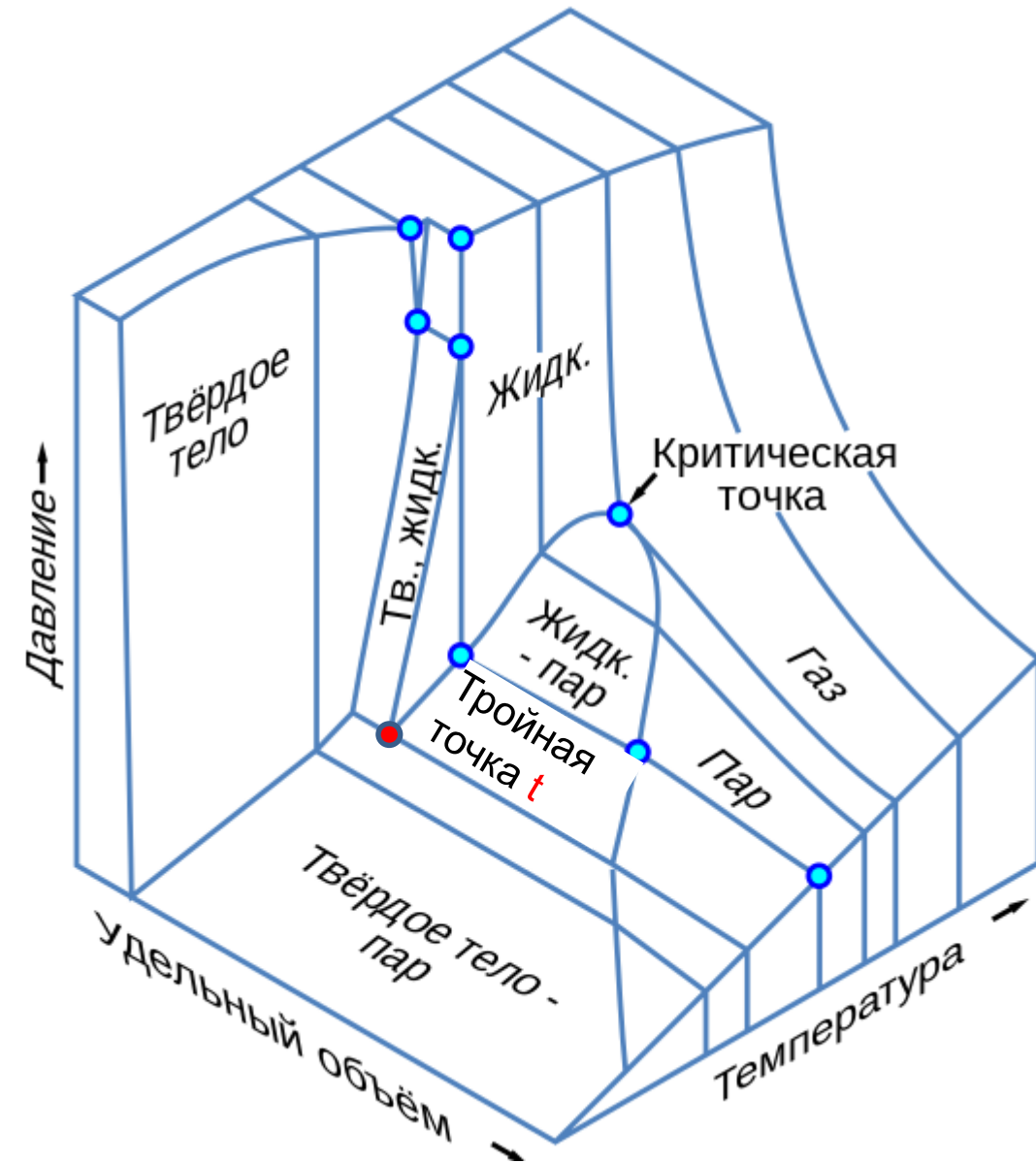
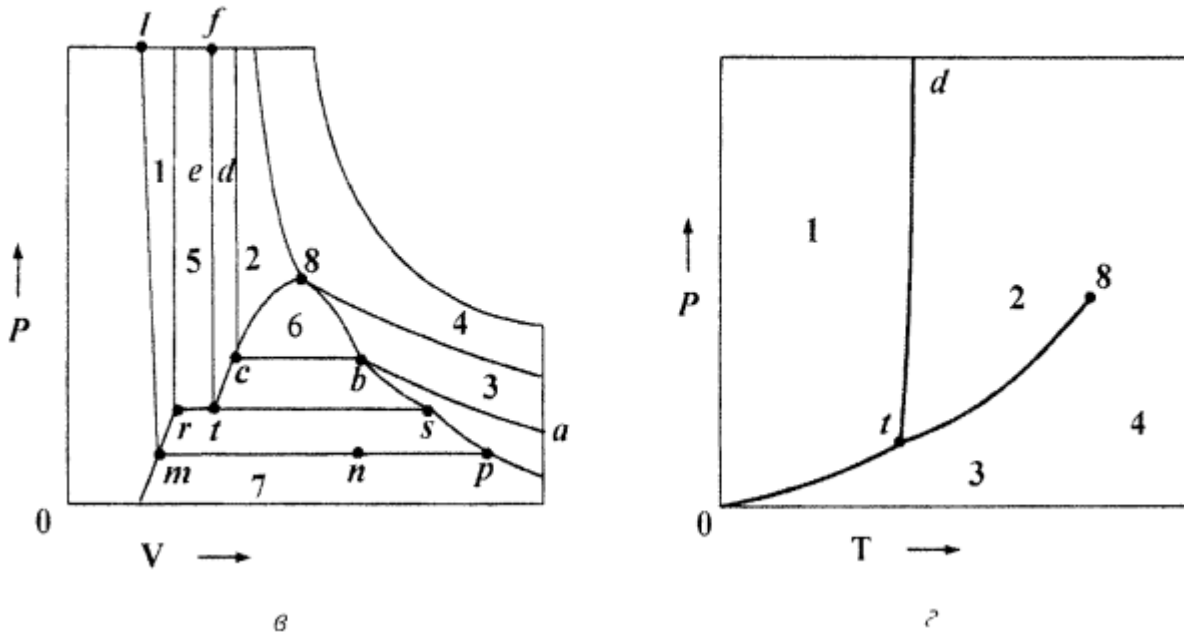
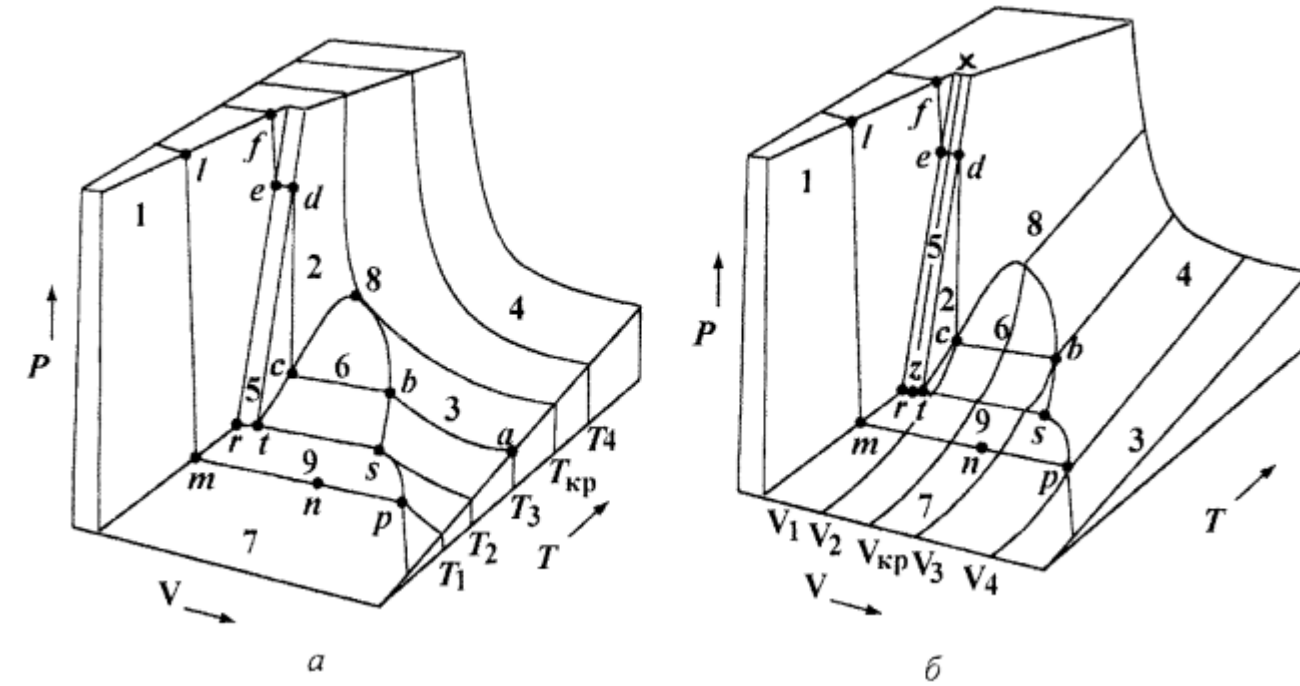
$$\sum_{i=1}^k (\mu_i dn_i)_{P,T} = 0$$

Число степеней свободы в математике равно числу переменных минус число уравнений

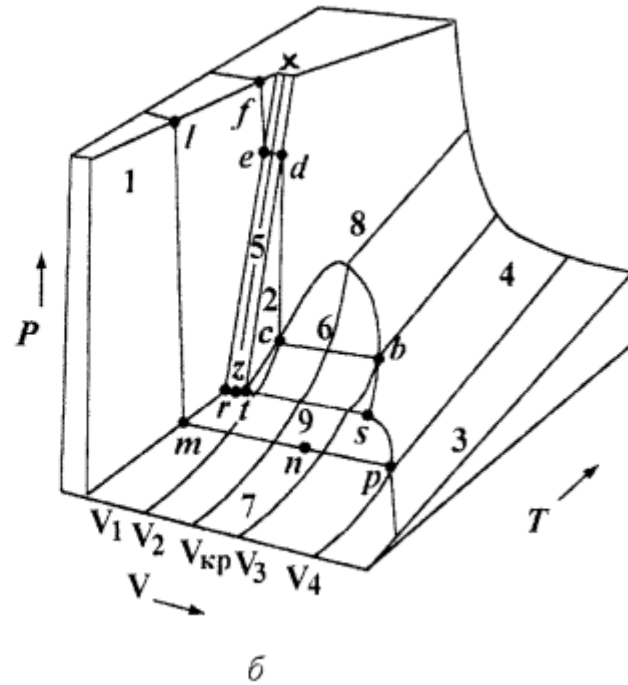
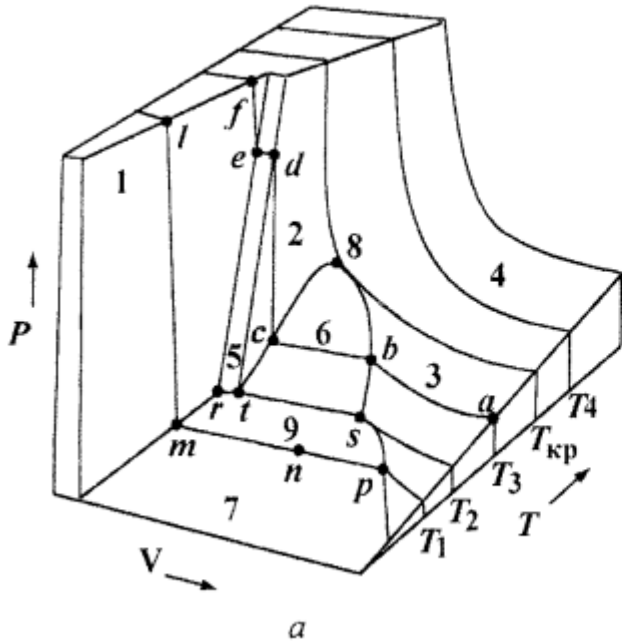
$$i = \Phi(K-1) + 2 - K(\Phi-1) = K - \Phi + 2$$

$$i = K - \Phi + 2 \text{ - правило фаз Гиббса}$$

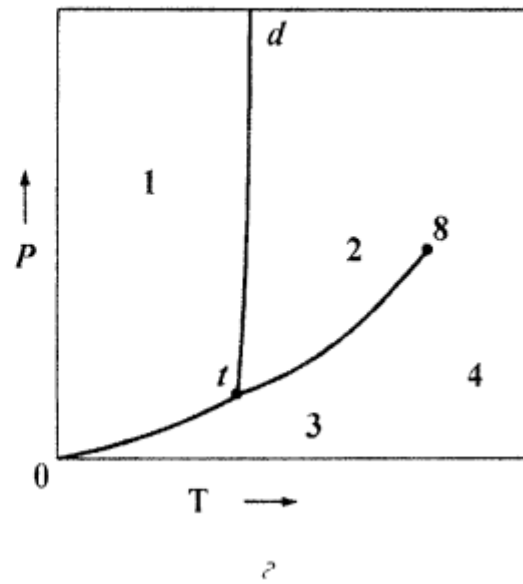
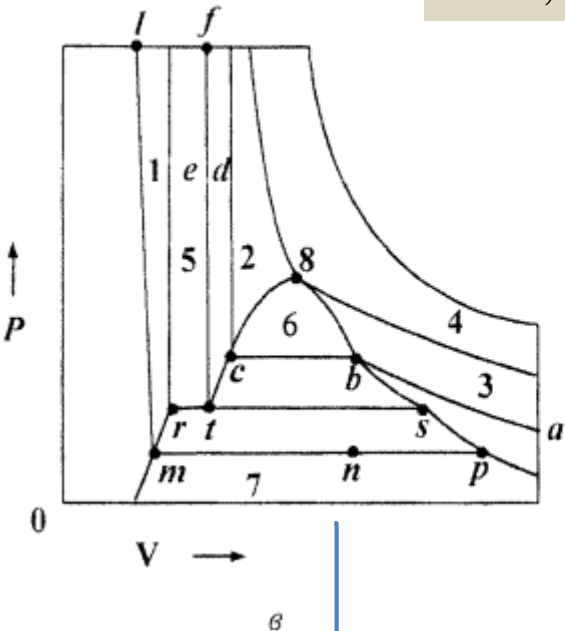
Фазовые диаграммы однокомпонентных систем. P-V-T диаграмма



Фазовые диаграммы однокомпонентных систем (2)



$$i = 1, 1 - \Phi_{i=1} + 2 = 1, \Phi_{i=1} = 2$$

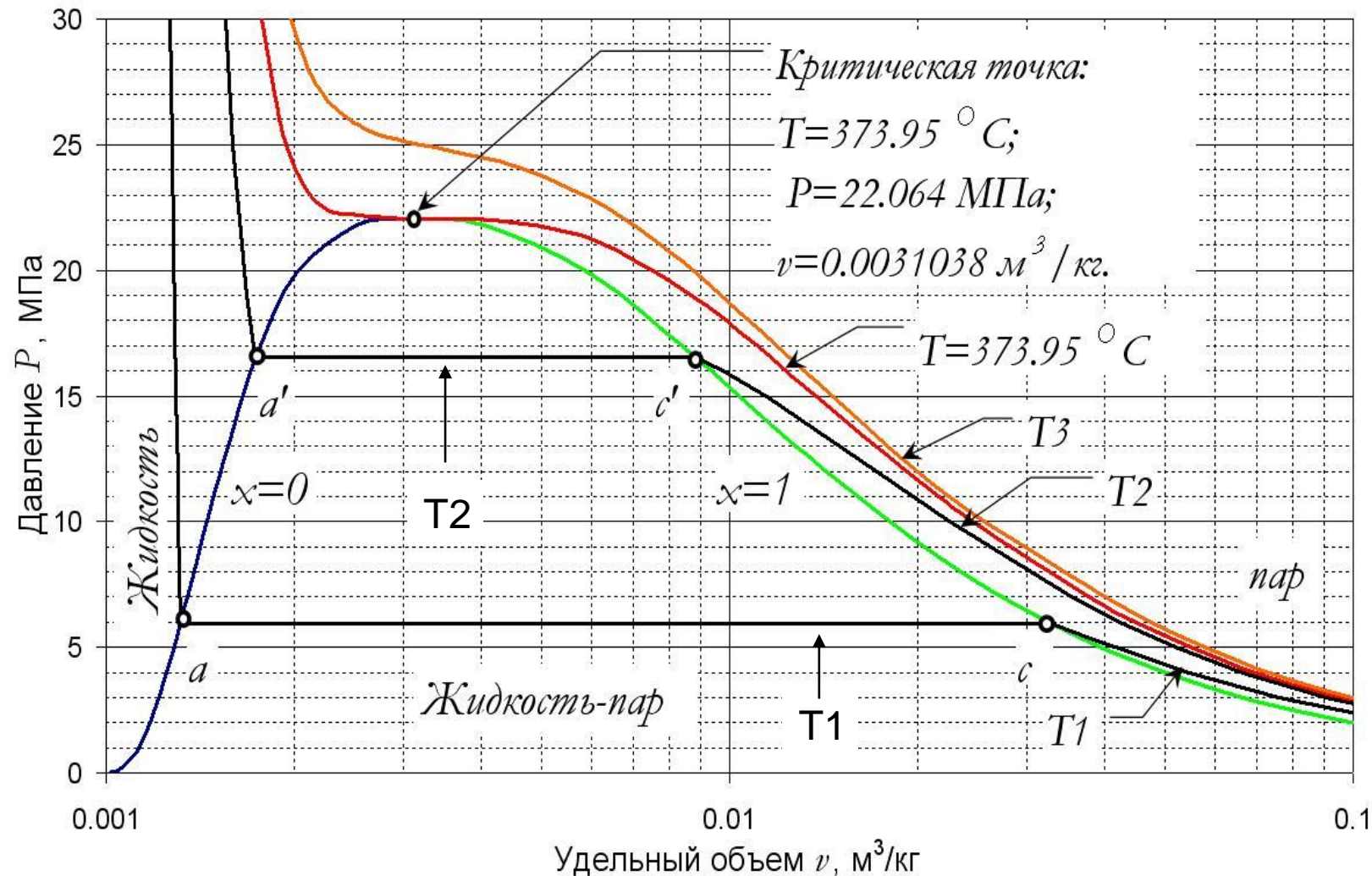


- **Однофазные области:**
(бивариантные равновесия: $i=2$): 1 – твердое тело (тв); 2 – жидкость (ж); 3 – пар (пар); 4 – газ;
- **Двухфазные области:**
(моновариантные: равновесия: $v=1$): 5 – (тв-ж); 6 – (ж-пар); 7 – (тв-пар);
- **Фазовые границы:**
($t-d$) – (тв-ж); ($t-8$) – (ж-пар); ($0-t$) – (тв-пар);
- **Нонвариантные точки:**
($i=0$): t – тройная точка (равновесие: ж-тв-пар при давлении, равном давлению насыщенного пара над жидкостью и кристаллом; 8 – критическая точка;
- **Соединительные линии:**
 cb – (ж-пар); mp – (тв-пар); rt – (тв-ж); ts – (ж-пар).

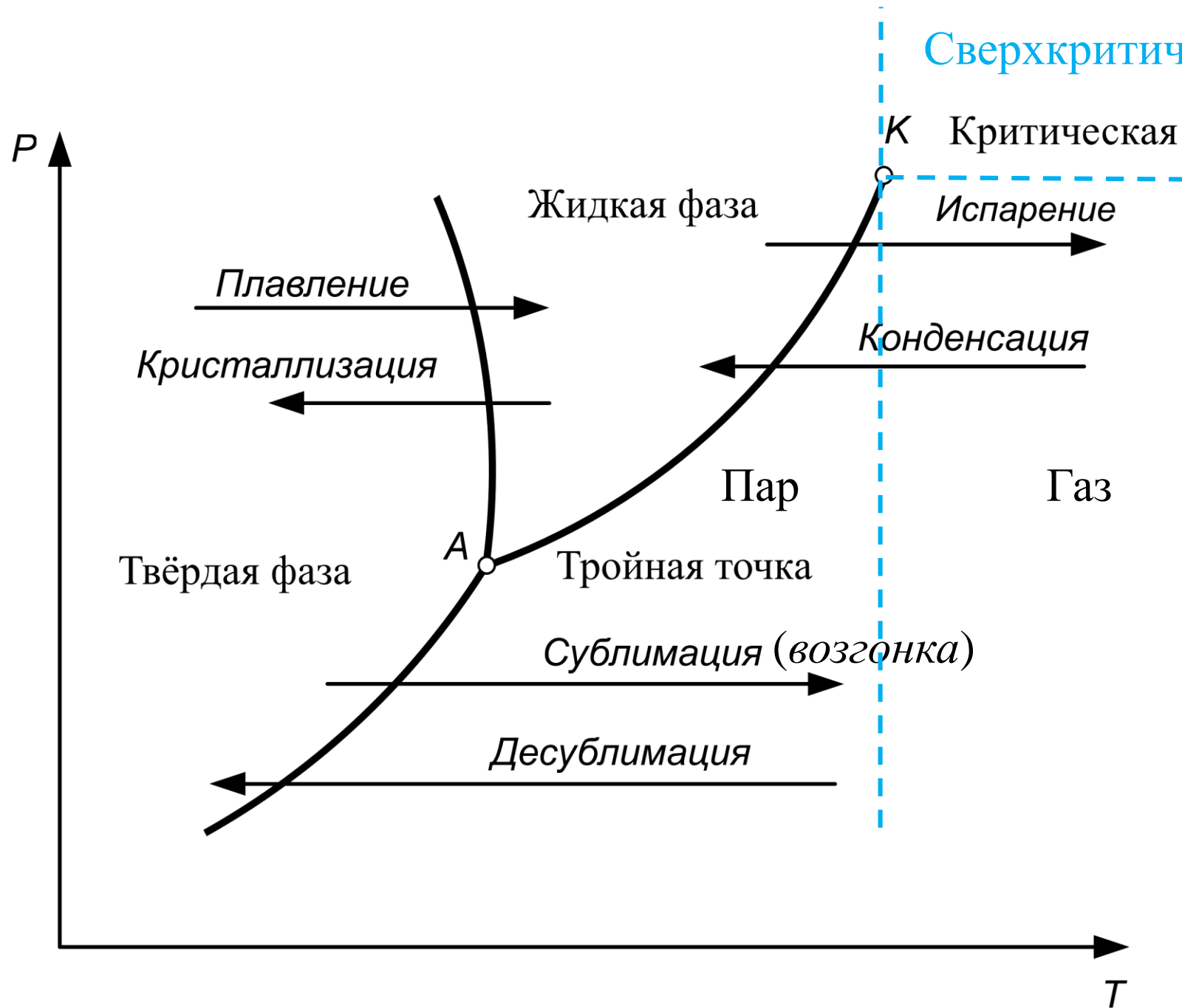
$$\frac{\text{мольное количество твердой фазы}}{\text{мольное количество паровой фазы}} = \frac{np}{mp}$$

P-V диаграмма воды

Наибольшее применение имеют P-T диаграммы, также некоторое применение находят P-V диаграммы (ср. слайд 18 лекции 3.1 «Растворы»). На рисунке показаны изотермы на P-V диаграмме воды в околокритической области.



Фазовые переходы I рода на P-T диаграмме воды



Сверхкритический флюид

К Критическая точка

Из лекции 1: «Фазовый переход I рода: скачкообразно изменяются первые производные функций состояния по интенсивным параметрам. Пример – изменение агрегатного состояния вещества (плавление, кипение), перекристаллизация в другую форму (полиморфные превращения)».

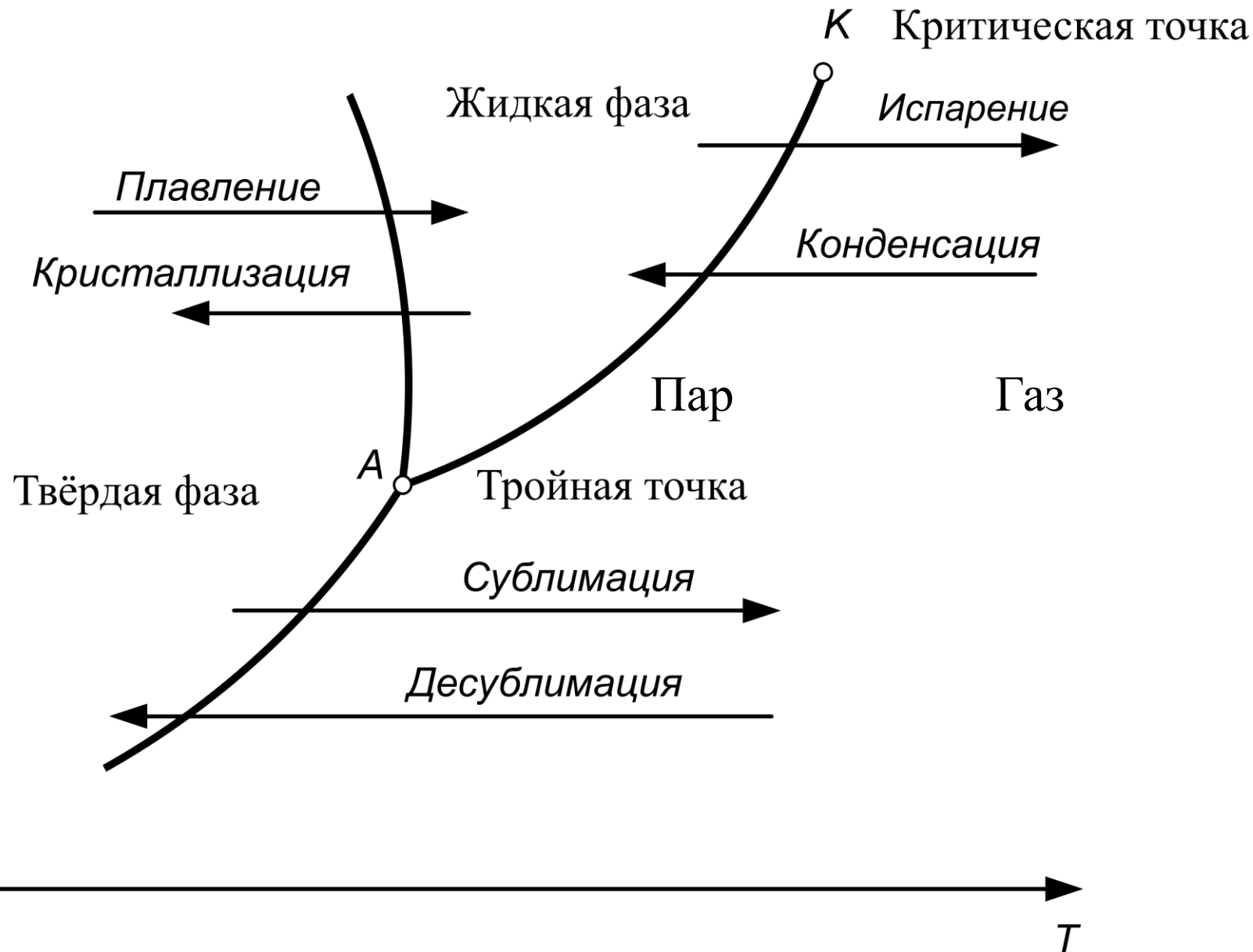
Типичная диаграмма для одной кристаллической модификации твердой фазы (для воды это упрощение)

Температура плавления воды понижается с ростом давления (**линия фазового перехода – кривая плавления - отклонена влево**). На линиях ф.п. вариантность 1. В однофазных областях $i = 2$.

Критическая точка (однокомпонентная, однофазная система – различие между фазами теряется, плотности равны) – два доп. ограничения на производные давления – $i = 0$.

Тройная точка – три фазы – $i = 0$.

Применение правила фаз Гиббса



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

$$K = 1$$

В однофазной области

$i = 2$ (можно менять 2 параметра, оставаясь там)

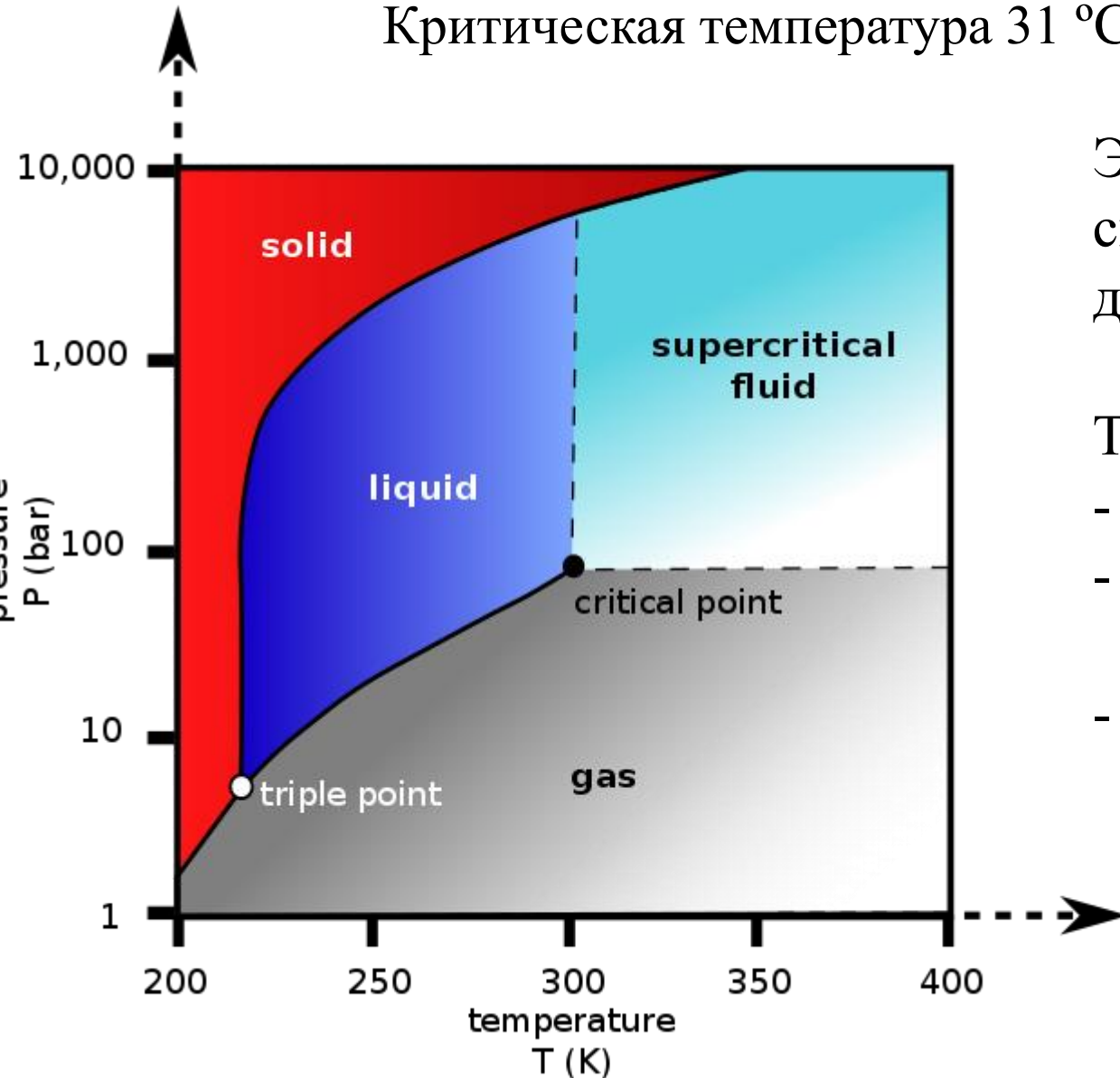
На двухфазной линии

$i = 1$ (можем менять только один параметр независимо, чтобы остаться на линии, второй надо подстраивать)

В тройной точке?

Сверхкритический диоксид углерода

Критическая температура 31 °C, критическое давление – 73 атм.



Эффективный растворитель. Химчистка в сверхкритическом CO₂: полощут одежду, сбрасывают давление, грязь лежит кусочками.

Также применяют для:

- производства кофе (экстракция кофеина из зерен);
- извлечение лекарственных веществ из растений при низкой температуре;
- получение аэрогелей с нанометрическими порами.

Температура кипения

Температура кипения вещества – температура, при которой давление насыщенного пара равно внешнему давлению.

Нормальная температура кипения (н.т.к.) – т.к. при нормальном давлении 1 бар.

Тройная точка воды – 273,16 К, давление пара 609 Па.

Не путать с $T_{пл}$ льда при 1 атм 273,15 К.

Тройная точка воды расположена ниже 1 атм. Поэтому, тв. (лед) переходит в ж. фазу при атмосферном давлении при нагреве.

Тройная точка CO_2 выше атмосферного давления, поэтому при его нагреве наблюдается *сублимация*, или *возгонка* (сухой лед дымит – возгонка углекислого газа, см. предыдущий слайд).

В тройной точке

$$\Delta_{\text{субл}} H = \Delta_{\text{исп}} H + \Delta_{\text{пл}} H$$

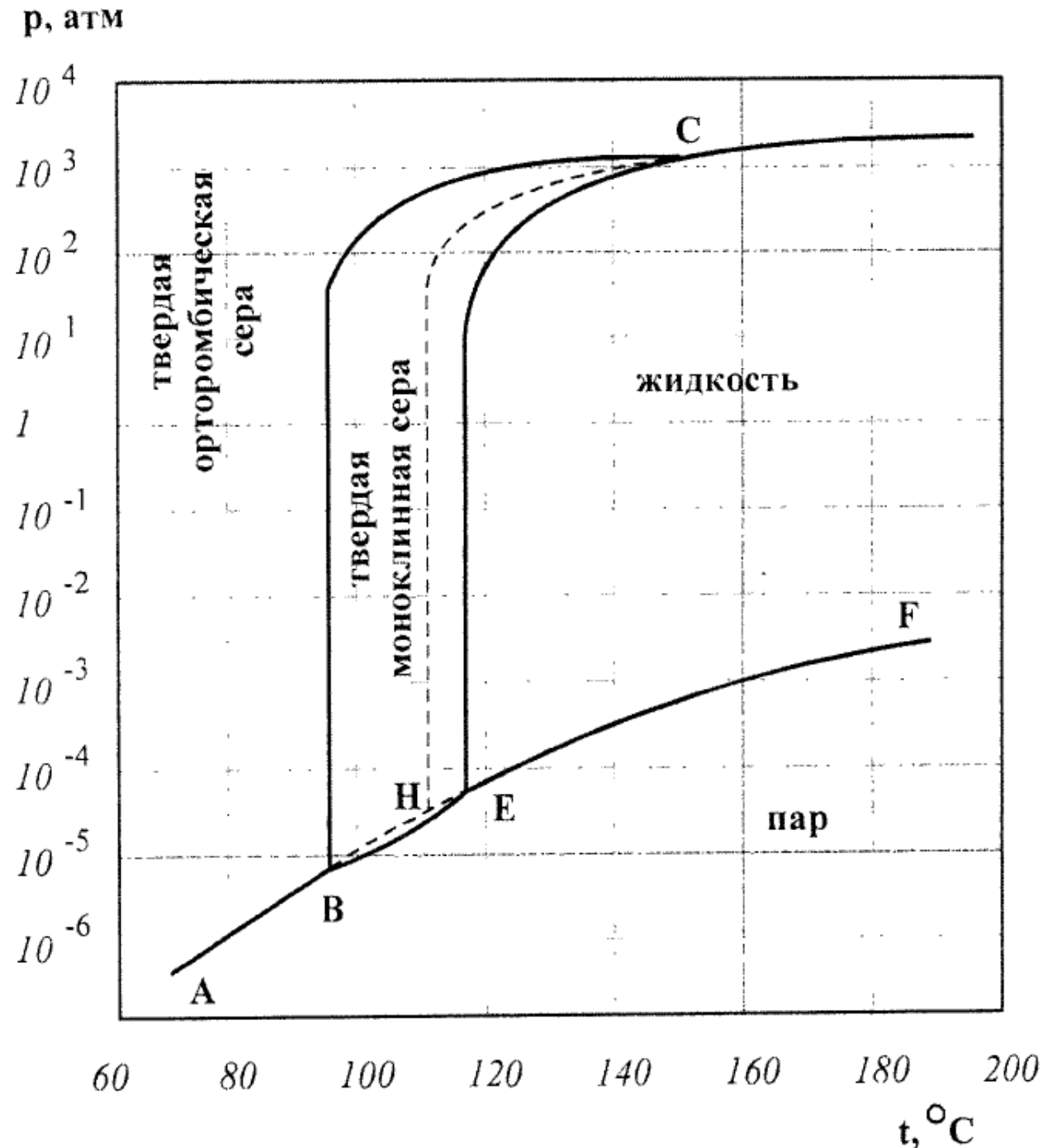
$$\Delta_{\text{субл}} H > \Delta_{\text{исп}} H \gg \Delta_{\text{пл}} H$$

Фазовая диаграмма серы

Число тройных точек равно числу сочетаний из Φ (числа фаз) по 3:

$\frac{\Phi!}{3!(\Phi-3)!}$. Для двух полиморфных модификаций $\Phi=4$, и число тройных точек четыре (В, Е, С и метастабильная Н, которая существует при быстром нагреве ромбической серы - ВС линия плавления перегретой метастабильной орторомбической серы)

Фазовые превращения в твердой фазе (полиморфные превращения) протекают при температуре, более низкой чем $T_{пл.}$ этих фаз, и обычно являются обратимыми (энантиотропными). Однако некоторые переходы являются односторонними (бензофенон, моноклопный)



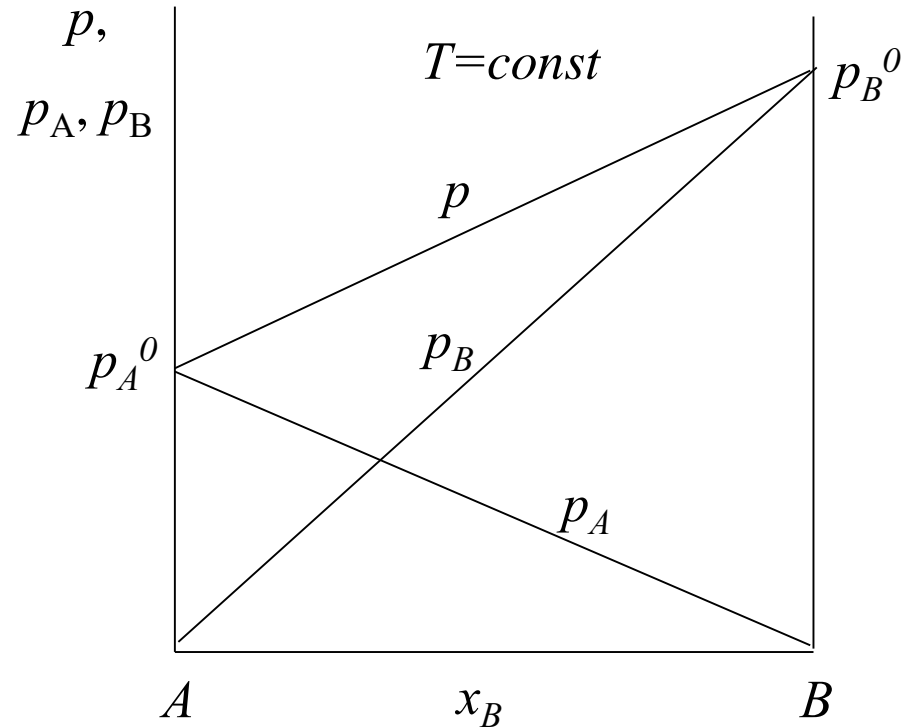
Применение правила фаз Гиббса к двухкомпонентным системам

Для двухкомпонентной или бинарной системы, на равновесие в которой из внешних факторов оказывают влияние только давление и температура, правило фаз Гиббса выражается уравнением

$$i = 4 - \Phi.$$

В двухкомпонентной системе число фаз, находящихся в равновесии, не может быть больше четырех ($i = 0$, если $\Phi = 4$), а максимальное число независимых параметров состояния системы, т.е. термодинамических степеней свободы, равно трем – давление, температура и концентрация x_1 одного из компонентов, выраженная в массовых или мольных долях или процентах ($i = 3$, если $\Phi = 1$).

Бинарное равновесие «идеальный пар»- «идеальная жидкость»



Зависимость давления
паров от состава
раствора (по [доп. 7])

Пусть жидкость – есть идеальный раствор из двух летучих компонентов А и В. Тогда справедливы законы Рауля:

$$p_A = p_A^0 x_A; \quad p_B = p_B^0 x_B$$

Поскольку $x_A = 1 - x_B$,

$$p = p_A + p_B = p_A^0 + (p_B^0 - p_A^0)x_B \quad (*)$$

По рисунку слева видна, что все зависимости являются линейными.

Отклонения от равновесия на Р-х диаграммах

Вспомним закон Рауля для реальных растворов:

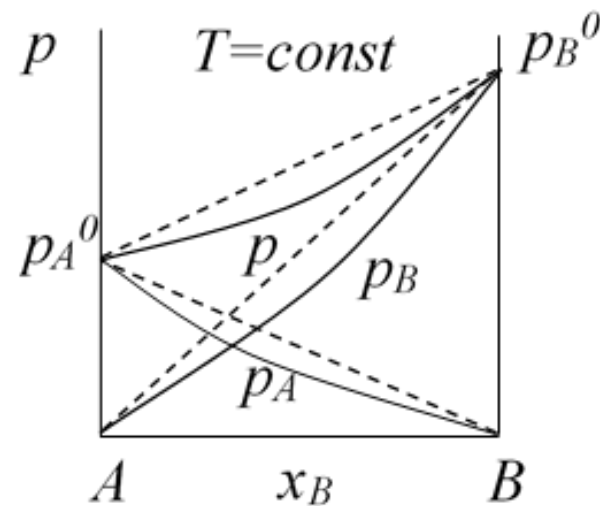
$$p_i = p_i^0 x_i \gamma_i$$

Применим (*) и получим общее давление над раствором, содержащим летучие компоненты А и В:

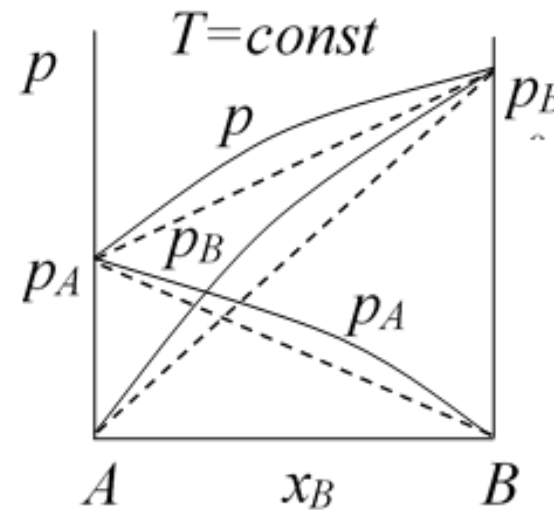
$$p = p_A^0 \gamma_A + (p_B^0 \gamma_B - p_A^0 \gamma_A) x_B$$

где γ_A и γ_B зависят от состава раствора. Прямую сменяет кривая линия.

Отклонения давления пара от линейной зависимости в сторону увеличения называют положительными, а в сторону меньших значений – отрицательными [доп. 7].



а



б

Диаграмма состояния реальных растворов:

а – с отрицательными отклонениями; б – с положительными отклонениями [доп. 7]

Состав равновесного с раствором пара

Состав равновесного с жидким раствором пара (y_i) определяется согласно закону Дальтона:

$$y_i = \frac{p_i}{p} = \frac{p_i^0 x_i}{p}$$

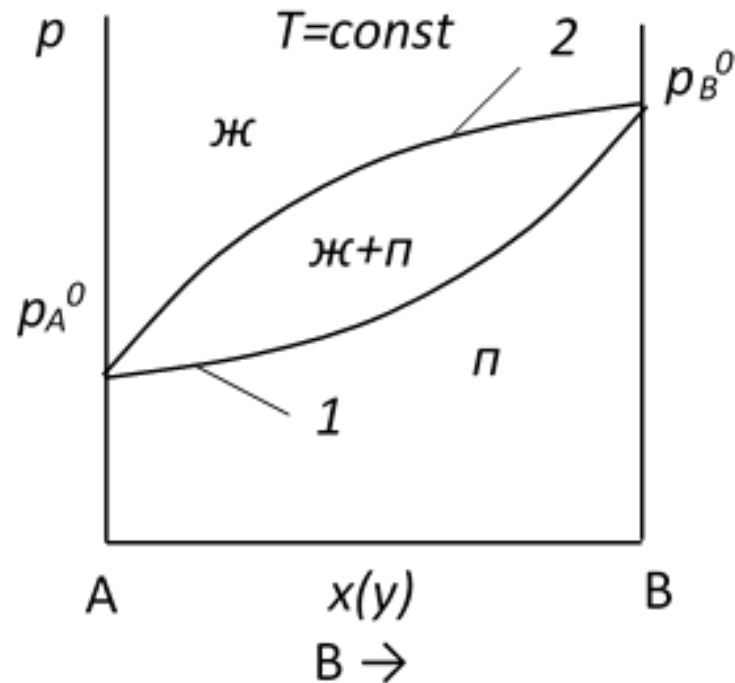
— для идеального раствора;

$$y_i = \frac{p_i}{p} = \frac{p_i^0 \gamma_i x_i}{p}$$

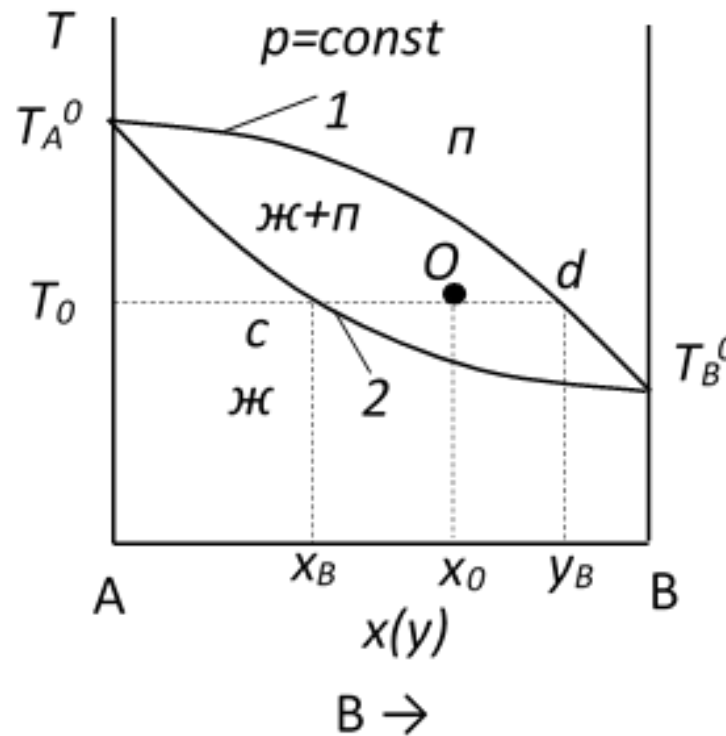
— для реального раствора (ср. лекция 3.1 «Растворы», сл. 25)

Фазовые диаграммы (= диаграммы состояния)

Давление пара – состав
 $P-x(y)$



Температура кипения – состав
 $T-x(y)$



Состав пара – состав раствора
 $y-x$

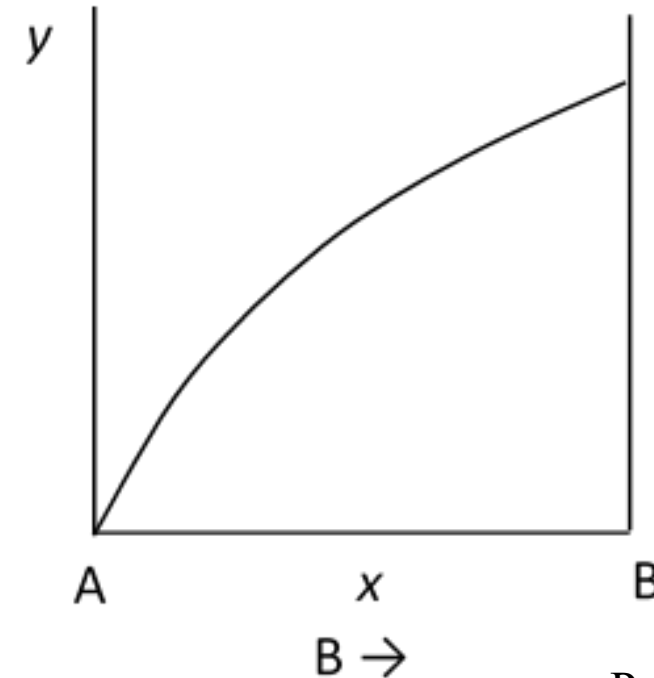


Рис. из [доп. 7]

1 – линия пара (рядом – область только пара), 2 – линия жидкости (рядом – только жидкость)

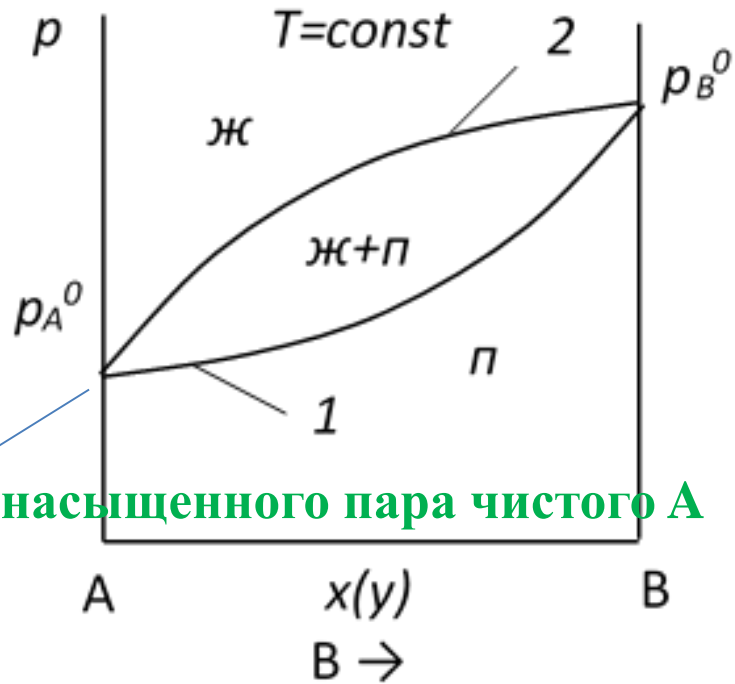
Как видим, диаграммы построены для доли компонента В - массовой или мольной (справа его 100%).

Фигуративная точка О на *диаграмме кипения* характеризует двухфазную систему, ее парожидкостное равновесие (VLE). В равновесии находятся жидкость состава x_B и пар состава y_B .

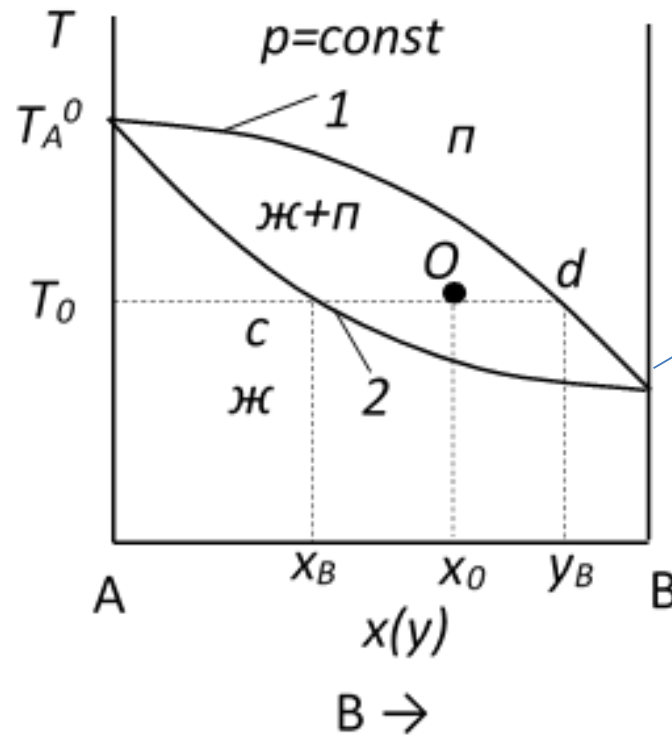
Общий (средний) мольный состав по фазам системы в этой точке равен x_0 (в зарубежной литературе обозначают буквой z). cd – нода.

Фазовые диаграммы (= диаграммы состояния) - 2

Давление пара – состав
P-x(y)



Температура кипения – состав
T-x(y)



Состав пара – состав раствора
y-x

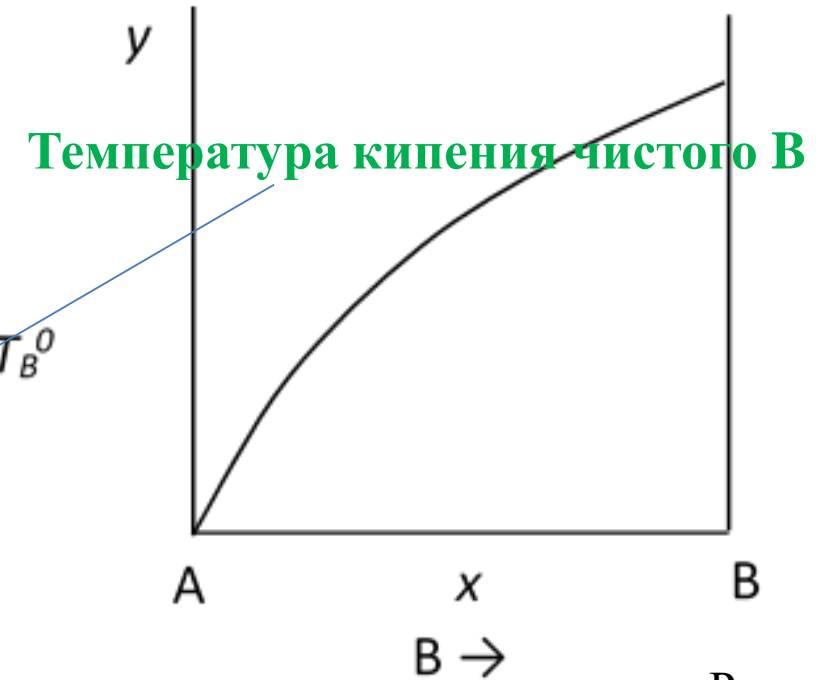


Рис. из [доп. 7]

1 – линия пара, 2 – линия жидкости

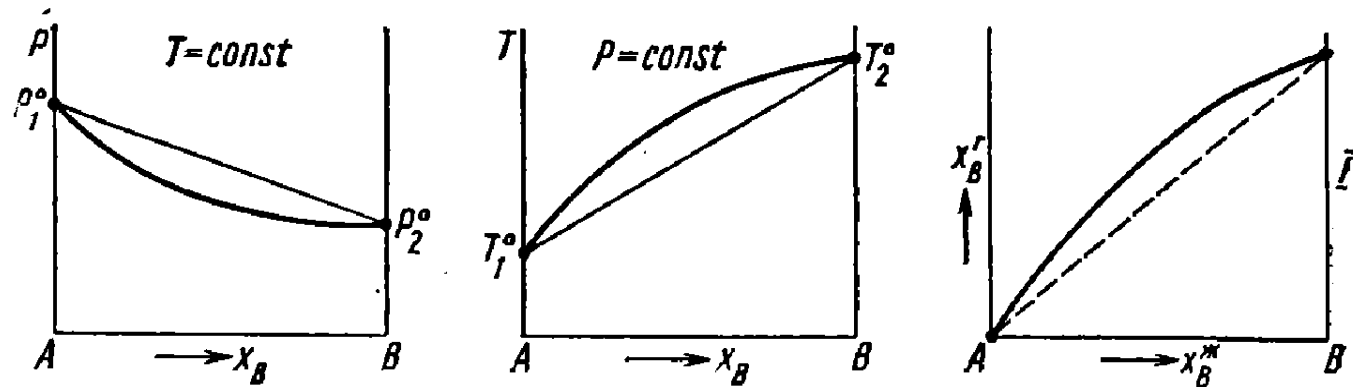
По *правилу рычага* можно рассчитать соотношение масс равновесных фаз, если $x(y)$ – массовая доля

$$\frac{m_{\text{п}}}{m_{\text{ж}}} = \frac{Oc}{Od},$$

или молей, если $x(y)$ – мольная доля:

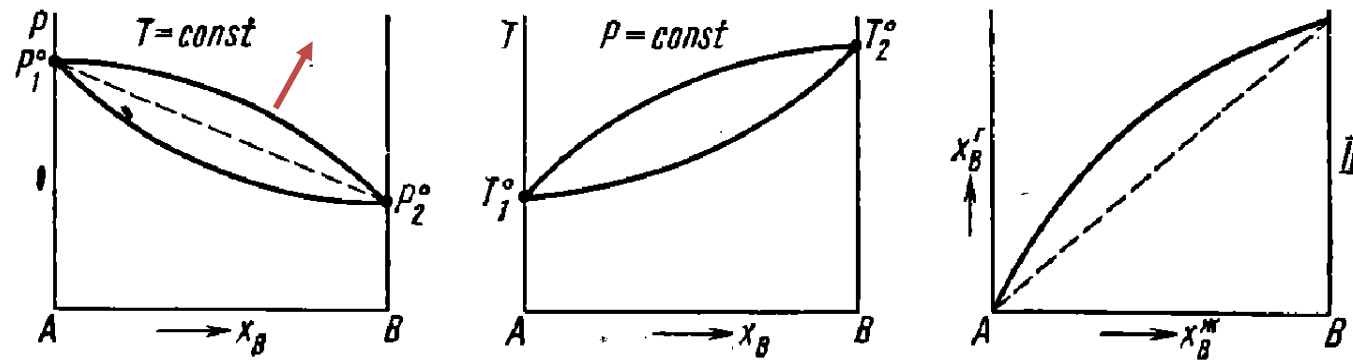
$$\frac{n_{\text{п}}}{n_{\text{ж}}} = \frac{Oc}{Od}.$$

Диаграммы состояния P-x(y) для различных типов растворов



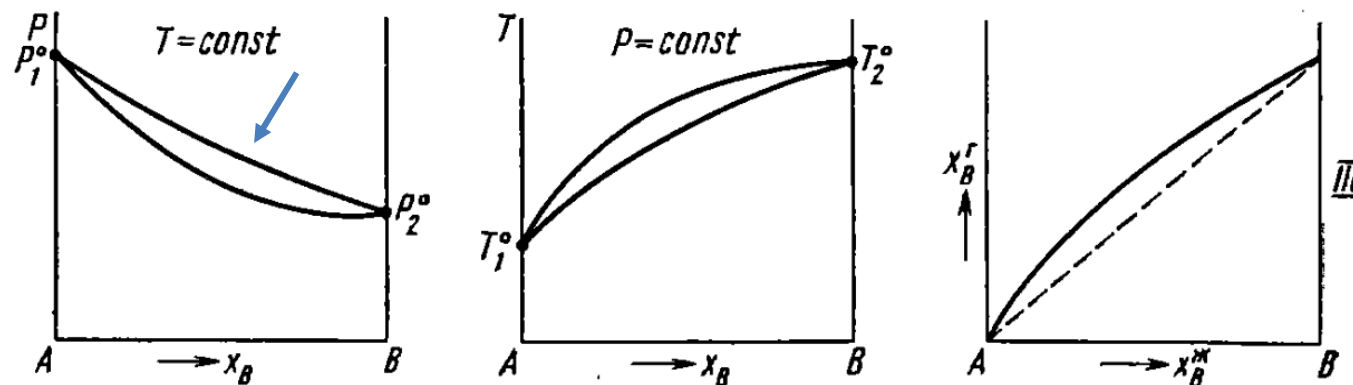
I : идеальный раствор

Линия (начала кипения) жидкости - прямая



II+ : реальный раствор с
незначительным положительным
отклонением от идеальности

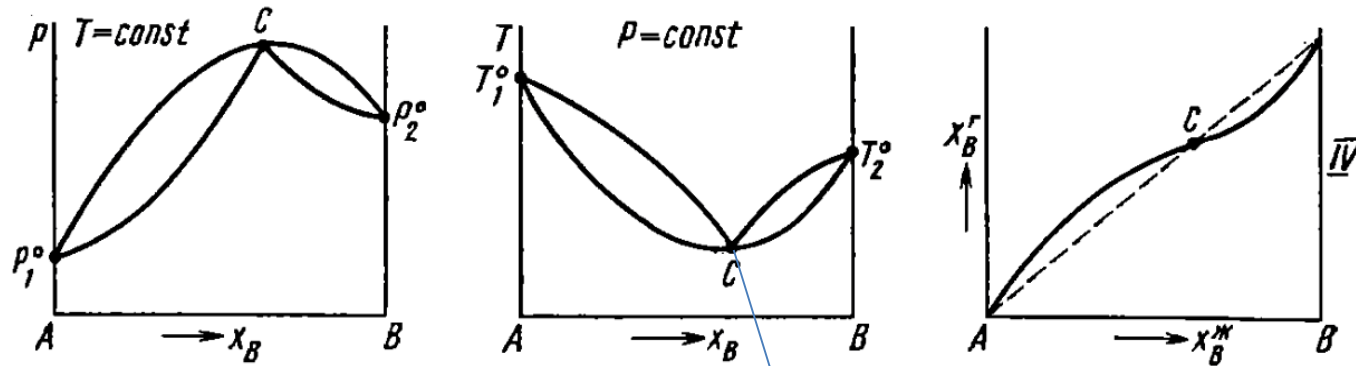
Линия (начала кипения) жидкости на P-x
диаграмме отклонена вверх



III- : реальный раствор с
незначительным отрицательным
отклонением от идеальности

Линия (начала кипения) жидкости на P-x
диаграмме отклонена вниз

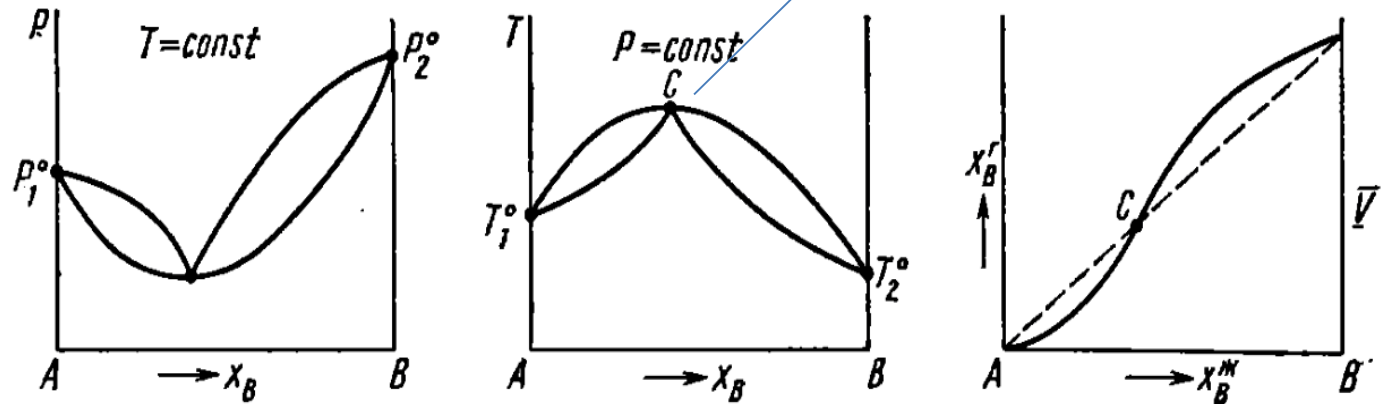
Диаграммы состояния P-x(y) для различных типов растворов - 2



IV++ : реальный раствор со значительным положительным отклонением от идеальности

Линия (начала кипения) жидкости на P-x диаграмме отклонена сильно вверх. Появился азеотроп

азеотроп



V-- : реальный раствор со значительным отрицательным отклонением от идеальности

Линия (начала кипения) жидкости на P-x диаграмме отклонена сильно вниз. Появился азеотроп

Система «толуол»-«бензол» при нормальном давлении

Бинарная смесь «толуол»-«бензол» - это система с небольшим отклонением от идеальности.

Та из двух жидкостей, которая обладает более низкой температурой кипения при заданном внешнем давлении, будет более летучей при данной температуре, то есть, пар по сравнению с жидкостью всегда обогащен низкокипящим компонентом (ср. сл. 23), то есть, бензолом.

Рассмотрим процесс охлаждения.

АВ: охлаждение и начало конденсации пара.

Фигуративная точка В определяет состав первой капли жидкости. ВF – завершение конденсации. F определяет состав последнего пузырька пара.

В случае нагревания парожидкостной смеси, FB, точка F дает состав первого пузырька пара, а фигуративная точка В определяет состав последней капли жидкости.



Температура кипения чистого бензола.

Он – низкокипящий (высоколетучий) компонент

Диаграмма кипения бинарной смеси с азеотропом

В случае сильной неидеальности присутствует азеотроп – точка, где состав жидкости равен составу пара. Вариантность в точке С

$$i = 2 - 2 + 1 - 1 = 0.$$

На рис. слева: положительное отклонение от идеальности, азеотропная смесь имеет самую низкую температуру кипения.

Справа – отрицательная отклонение от идеальности.

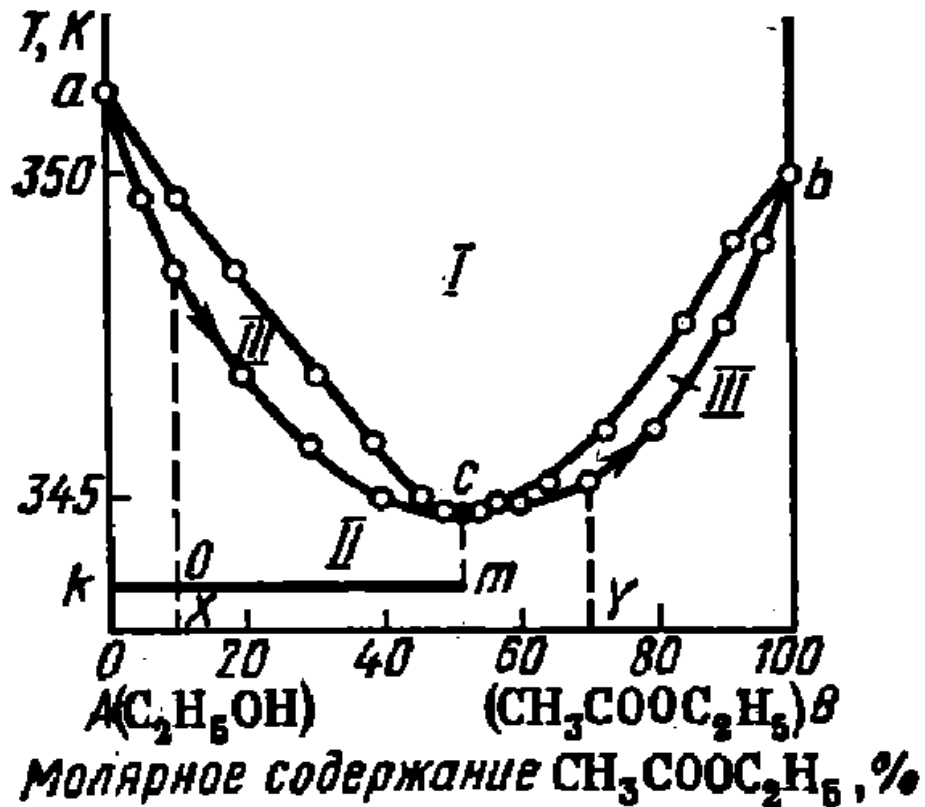


Диаграмма кипения системы
этиловый спирт – этилацетат
при $P = 1,013 \times 10^5$ Па

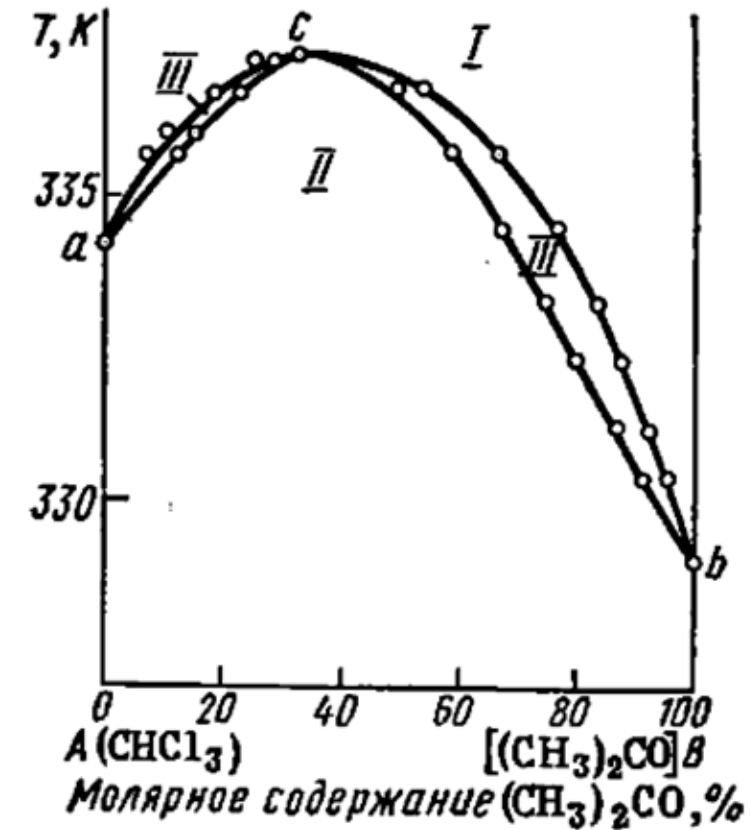
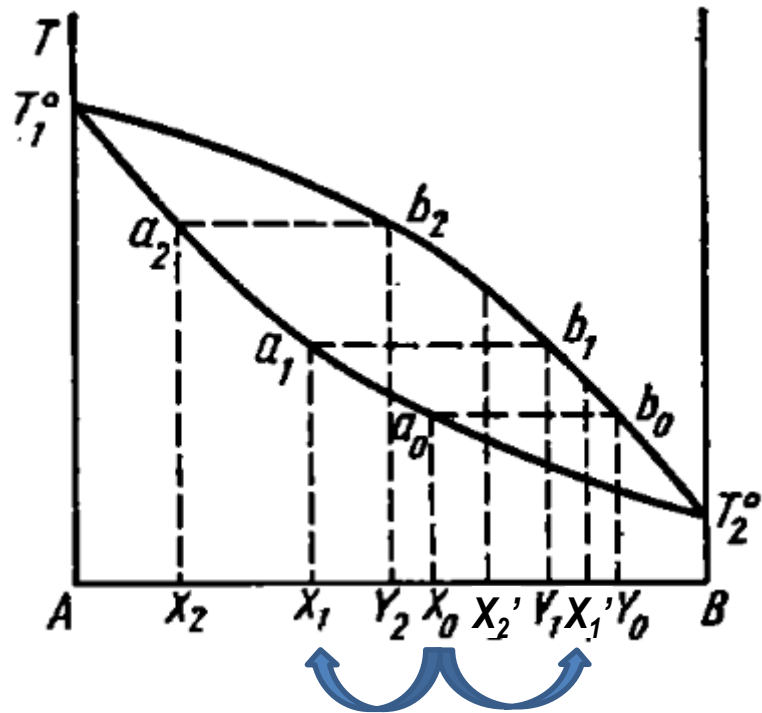


Диаграмма кипения системы
хлороформ – ацетон
при $P = 1,013 \times 10^5$ Па

Разделение жидких летучих смесей.

Первый закон Коновалова



Фракционная перегонка
неограниченно смешивающихся
жидкостей,
не образующих азеотропной
смеси
при $P = \text{const}$

Простая перегонка – нагревание жидкости с непрерывным отбором пара и его конденсацией. В результате простой перегонки чистые компоненты выделить нельзя, для этого применяется фракционная (многократная) перегонка. Ректификация – непрерывный процесс.

Первый закон Коновалова: пар по сравнению с жидкостью обогащен тем компонентом, добавление которого к бинарной смеси увеличивает общее давление пара, то есть более летучим (низкокипящим) компонентом.

«Для разделения исходную смесь состава X_0 нагревают при постоянном давлении до кипения (фигуративная точка a_0), при этом получается первый пузырек пара (фигуративная точка b_0) состава Y_0 . Пар по сравнению с исходной жидкостью более богат легколетучим компонентом В, а раствор обогащается компонентом А... В процессе перегонки пар отбирают, и состав жидкости изменяется от X_0 до X_1 , а состав пара – от Y_0 до Y_1 . Если весь полученный пар сконденсировать (первая фракция), то конденсат будет иметь состав X'_1 , промежуточный между Y_0 и Y_1 . При кипении оставшейся жидкости (фигуративная точка a_1) состава X_1 получается пар, также обогащенный легколетучим компонентом В. При изменении состава жидкого раствора от X_1 до X_2 состав пара меняется от Y_1 до Y_2 и получается конденсат состава X'_2 (вторая фракция), и т.д.

Если каждую из полученных фракций подвергнуть аналогичной перегонке, то получится набор новых фракций, обогащенных легколетучим компонентом. Сходные по составу фракции объединяют и подвергают дальнейшему фракционированию до тех пор, пока конденсат не будет представлять собой практически чистый компонент В, а перегоняемая жидкость – чистый компонент А» [4].

Ректификация

Непрерывно подается смесь состава X_0 .

Ступени разделения (пусть – тарелки). На первой тарелке устанавливается равновесие между жидкостью и паром.

Пар Y_1 летит вверх, конденсируется на второй тарелке. Опять возникает равновесие с паром – уже на второй тарелке, и пар Y_2 летит вверх.

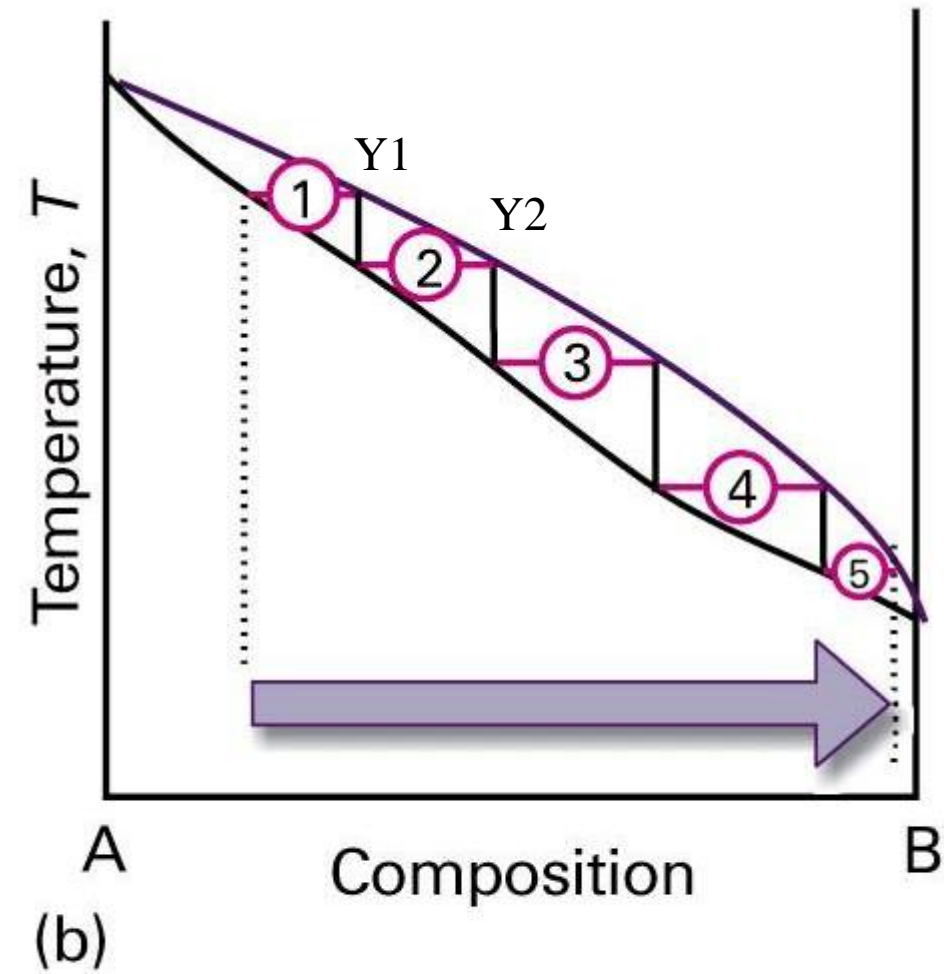


Figure 6-15

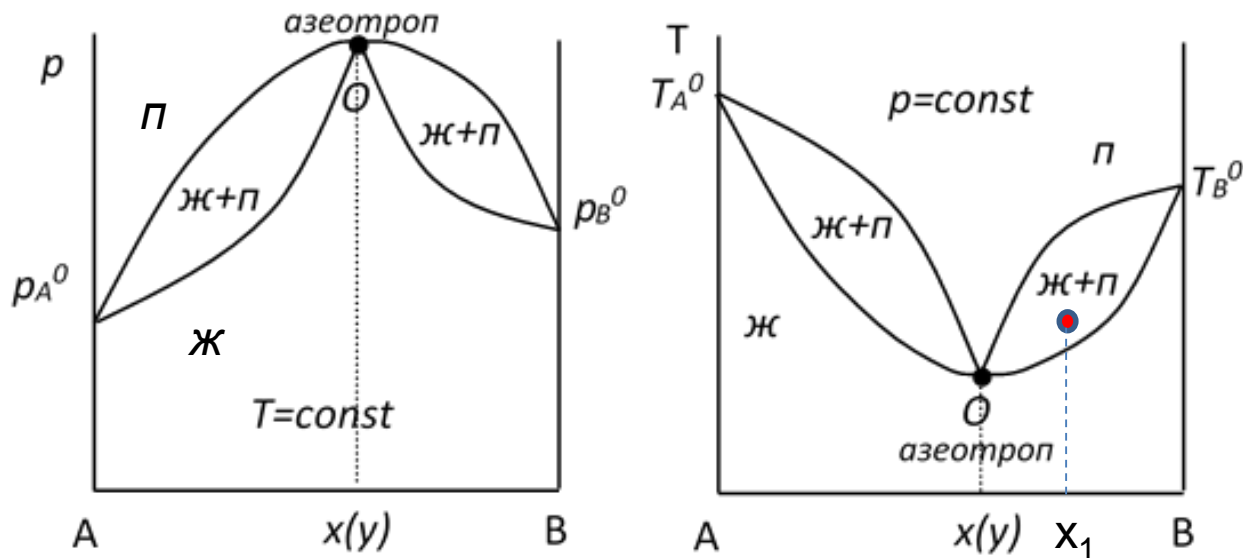
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition

© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

Второй закон Коновалова

Второй закон Коновалова: точкам экстремума на кривой зависимости общего давления пара от состава раствора (или: температуры кипения раствора от состава раствора) соответствуют азеотропные нераздельно кипящие смеси, в которых состав жидкости и состав равновесного с нею пара одинаковы.

Простыми словами: в случае наличия экстремума (азеотропа) – состав ж и п в нем одинаков.



Диаграммы $p - x_2(y_2)$ и $t - x_2(y_2)$ с азеотропом
в максимуме давления (минимуме температуры кипения)

Методом фракционной перегонки подобные системы можно разделить на один из чистых компонентов и азеотропную смесь.

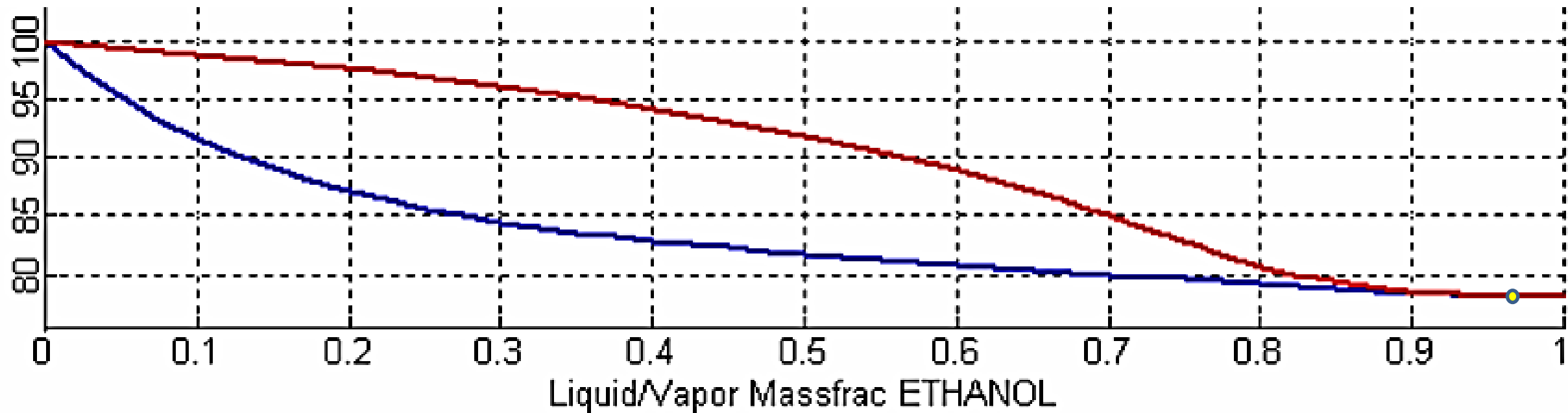
«В системах с минимальной температурой кипения (рисунки слева) азеотропной смеси в парообразную фазу будет уходить азеотропная смесь, а оставшаяся жидкость будет представлять собой тот чистый компонент, которым была богаче исходная смесь по сравнению с азеотропным раствором» [4] (простыми словами – если были в правой доле графика – то компонент В).

Так, смесь исходного состава x_1 путем фракционной перегонки можно разделить на азеотропную смесь и чистый компонент В.

И наоборот, в системах с максимальной температурой кипения в парообразную фазу будет уходить тот чистый компонент, которым была богаче исходная смесь по сравнению с азеотропным раствором, а оставшаяся жидкость будет представлять собой азеотропную смесь.

Второй закон Коновалова (пример)

«В системах с минимальной температурой кипения азеотропной смеси в парообразную фазу будет уходить азеотропная смесь, а оставшаяся жидкость будет представлять собой тот чистый компонент, которым была богаче исходная смесь по сравнению с азеотропным раствором» [4] (простыми словами – если были в левой доле графика – то компонент А).

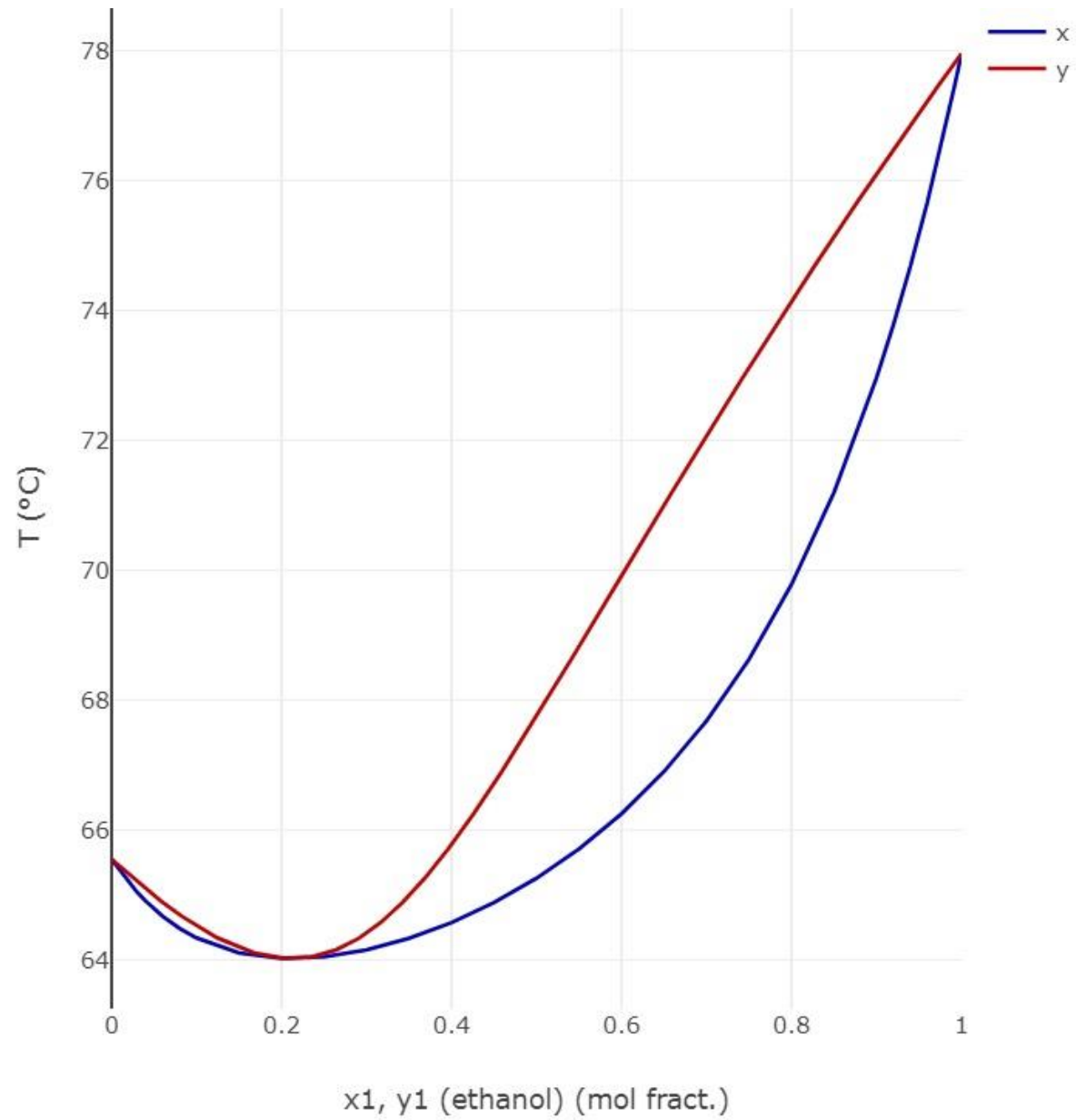


Пример: этиловый спирт и вода (1 атм). При массовой доле этилового спирта, равной 95,6%, образуется азеотропная смесь. Начинаем перегонять с левой доли (этанола мало). Азеотропная смесь, обогащенная этанолом, уходит в пар. Более концентрированный этанол путем обычной ректификации получить нельзя. Заметим, что азеотропная смесь кипит при 78,2 °С, что ниже температуры кипения как этанола 78,4 °С, так и воды 100 °С.

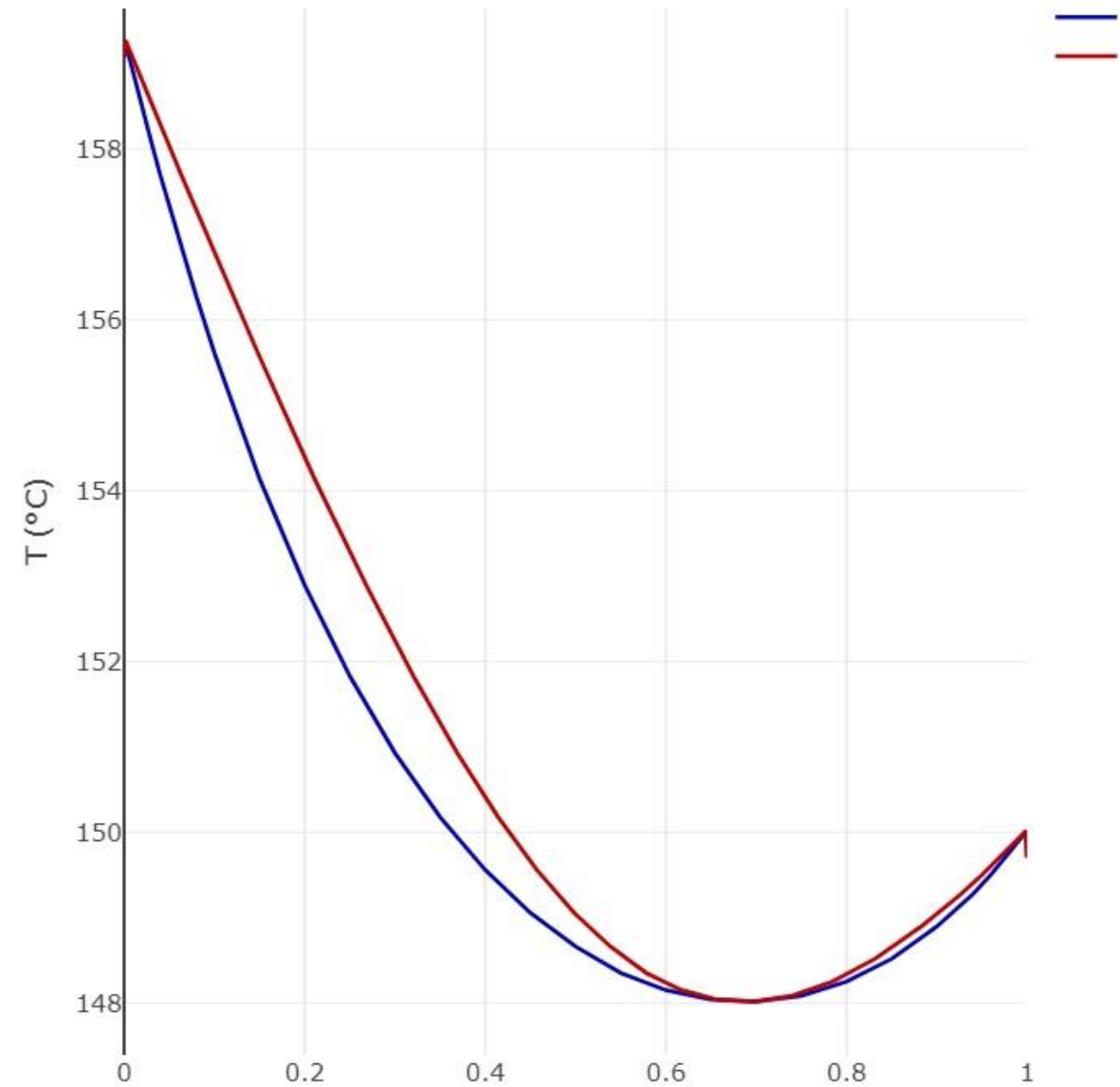
На практике для устранения азеотропа предпринимают различные меры, например, повышают внешнее давление, в результате увеличивается температура кипения смеси и азеотроп исчезает или изменяется его состав.

При повышении давления в системе «этанол»-«вода» азеотроп смещается вправо, свыше 10 бар – исчезает (по данным расчета).

Смещение азеотропа



1 бар



10 бар

«Этанол» - «тетрагидрофуран»

Благодарности

Автор выражает благодарность студентке бакалавриата (2022) Ромичевой Юлии за помощь в наборе презентаций лекций по фазовому равновесию и кинетике простых и сложных реакций.