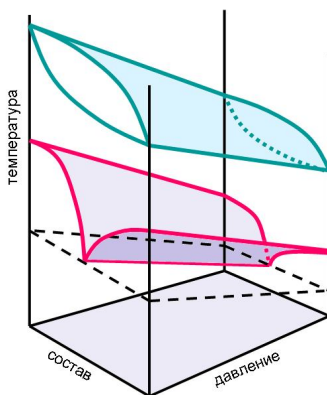


Министерство образования и науки России
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего профессионального образования
«Казанский национальный исследовательский
технологический университет»

Г.В. Булидорова, Ю.Г. Галяметдинов, Х.М. Ярошевская,
В.П. Барабанов, В.Е. Проскурина

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

Учебное пособие



2014

УДК 541.12(075)
ББК Г533.3я7-1

Булидорова Г. В.

Фазовые равновесия в многокомпонентных системах : учебное пособие / Г. В. Булидорова [и др.]; М-во образ. и науки России, Казан. нац. исслед. технол. ун-т. – Казань : Изд-во КНИТУ, 2014. – 168 с.
ISBN 978-5-7882-1549-5

Рассмотрены основные законы фазовых равновесий и фазовых переходов в двух- и трехкомпонентных системах. Освещены вопросы взаимной растворимости веществ в различных агрегатных состояниях. Подробно рассмотрены переходы жидкость–пар и кристаллы–расплав, коллигативные свойства растворов, процессы перегонки и экстракции.

Предназначено для студентов технологических специальностей, обучающихся по дисциплинам «Физическая химия», «Физическая и коллоидная химия».

Подготовлено на кафедре физической и коллоидной химии КНИТУ.

Печатается по решению редакционно-издательского совета Казанского национального исследовательского технологического университета

Рецензенты: *д-р хим. наук, проф. КГАСУ Л.И. Лантева*
д-р техн. наук, проф. ФКП «ГосНИИХП»
Н.М. Ляпин

ISBN 978-5-7882-1549-5 © Булидорова Г.В., Галяметдинов Ю.Г.,
Ярошевская Х.М., Барабанов В.П.,
Просукрина В.Е., 2014
© Казанский национальный исследовательский
технологический университет, 2014

ВВЕДЕНИЕ

Физическая химия – это самостоятельная фундаментальная наука, изучающая общие законы, определяющие строение и химические превращения веществ при различных внешних условиях. Физическая химия устанавливает взаимосвязь физических и химических явлений и объясняет их на основе фундаментальных законов природы. Физическую химию иногда называют философией химической науки.

Современная физическая химия позволяет решить задачи, связанные с разработкой современных приборов, созданием современных технологий (в том числе новейших нанотехнологий) и веществ с заданными физико-химическими характеристиками, изысканием новых энергетических и сырьевых ресурсов, разработкой новых источников тока, охраной окружающей среды, освоением богатств мирового океана, а также покорением космических просторов.

Изучение физической химии для будущих химиков-технологов открывает пути решения многообразных задач, встречающихся в практической деятельности.

В России преподавание физической химии как самостоятельной науки начал в 1860 г. профессор Харьковского университета Н.Н. Бекетов. Вторым в 1874 г. вести преподавание обязательного курса физической химии стал профессор Казанского университета Ф.М. Флавицкий.

Одним из неотъемлемых разделов дисциплины «Физическая химия» является термодинамика равновесий в гетерогенных системах, то есть термодинамика фазовых переходов и фазовых равновесий.

Теория фазовых равновесий многокомпонентных систем, изучаемая в рамках термодинамики фазовых равновесий, является основой для восприятия многих понятий из других дисциплин. При изучении данного раздела у студентов формируются теоретические знания, связанные с задачами не только физической химии, но и смежных с ней наук, таких, как материаловедение и др.

В данном пособии рассматриваются условия равновесия и графическое представление двух- и трехкомпонентных систем, основные понятия теории растворов. Обсуждается растворимость газов в газах, газов – в жидкостях, газов – в твердых телах, твердых веществ – в жидкостях, взаимная растворимость жидкостей и твердых веществ.

Рассматриваются условия и особенности фазовых переходов жидкость–пар и кристаллы–расплав в идеальных и реальных системах. Выводятся необходимые уравнения и законы, такие, как закон Рауля,

законы Коновалова, уравнение Шредера, правило рычага и анализируется их применение к конкретным системам.

Иллюстрируется связь зависимостей температура–состав и функция Гиббса–состав. Пояняются такие понятия, как азеотропная, эвтектическая и перетектичная смесь; линия жидкости и пара; ликвидус, солидус и эвтектическая горизонталь.

Отдельные главы посвящены равновесиям в разбавленных растворах нелетучих веществ (коллигативным свойствам растворов), процессам экстракции.

Рассматриваются также двухкомпонентные системы с образованием термотропных жидких кристаллов. Приводятся диаграммы состояния большого количества реальных систем.

Пособие рекомендуется студентам, изучающим и сдающим дисциплину «Физическая химия», а также всем тем, кто стремится углубить и систематизировать свои знания в области фазовых равновесий в многокомпонентных системах.

1 ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ. ГРАФИЧЕСКОЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

Фазой называется совокупность всех гомогенных частей системы, имеющих одинаковый химический состав и одинаковые макроскопические свойства. Фазы отделяются друг от друга физическими поверхностями раздела, при переходе через которые свойства резко меняются.

Компонентами, или составными частями системы, называют вещества, которые входят в состав системы и могут быть выделены из нее в чистом виде. Если в системе протекает химическая реакция, то концентрация одних компонентов зависит от концентрации других; в этом случае указывают число **независимых компонентов** K , которое подсчитывается следующим образом: из общего числа компонентов a вычитают число химических реакций r и число дополнительных условий m , связывающих концентрации компонентов:

$$K = a - r - m. \quad (1)$$

Фазовый переход – это любой переход какого-либо из компонентов системы из одной фазы в другую.

В целом многофазная система в состоянии равновесия имеет минимальное значение функции Гиббса. Условие фазового равновесия:

$$(\partial G)_{P,T} = 0. \quad (2)$$

Иначе это условие можно записать, используя химические потенциалы компонентов: при $P = const$ и $T = const$

$$\sum \mu_i dn_i = 0. \quad (3)$$

При этом химический потенциал каждого из компонентов системы одинаков в каждой из фаз. Для системы, состоящей из K компонентов, которые распределены в Φ фазах, можно записать:

$$\mu_i^I = \mu_i^{II} = \mu_i^{III} = \dots = \mu_i^{\Phi} \quad (4)$$

(здесь верхний индекс – номер фазы, а нижний – номер компонента системы).

Фазовый переход будет происходить в случае, когда химический потенциал какого-либо компонента в одной из фаз выше, чем в другой.

Фазовые равновесия в гетерогенных системах подчиняются **правилу фаз Гиббса**: $C = K - \Phi + n - q$, (5)

где Φ – число фаз в системе, K – число независимых компонентов, n –

число внешних факторов, влияющих на равновесие системы, q – число дополнительных ограничений (число связей, накладываемых фазовыми и химическими равновесиями), C – число степеней свободы.

Число степеней свободы гетерогенной системы – это число независимых друг от друга параметров, которые можно произвольно менять (в некоторых пределах), не меняя при этом числа и вида фаз в системе.

Если в системе никаких химических реакций не протекает (то есть все компоненты независимы) и из внешних факторов на равновесие влияют только два – давление и температура, то правило фаз записывается в упрощенном виде:

$$C = K - \Phi + 2. \quad (6)$$

Фазовые переходы в двухкомпонентных системах в целом сложнее, чем для однокомпонентных систем. Фазовые диаграммы двухкомпонентных систем может усложнять целый ряд факторов, среди которых такие, как ограниченная растворимость (или практически полная нерастворимость) компонентов в жидком или твердом состоянии; образование при определенных соотношениях химических соединений, которые могут быть стабильны (**конгруэнтны**) при плавлении или разлагаться ниже температуры плавления (**инконгруэнтны**).

Для решения практических задач в большинстве случаев необходимы лишь ограниченные области давлений и температур, поэтому (для упрощения картины) обычно ограничивают и число рассматриваемых фаз, анализируя по отдельности переходы жидкость–пар, жидкость–жидкость, твердая фаза–жидкость и др.

При рассмотрении однокомпонентных систем на одной плоскостной диаграмме удастся отразить воздействие двух факторов, влияющих на фазовый переход – давления и температуры. Для двухкомпонентных систем необходимо ввести в рассмотрение третий параметр – состав системы, соотношение в ней компонентов – концентрацию (рис. 1).

Существует ряд способов изображения свойств двухкомпонентных систем на плоскости – в виде проекций (рис. 2 б), векторов или в различных специальных координатных системах. Но при этом теряются главные достоинства диаграмм – их наглядность и простота в использовании.

Поэтому на практике прибегают к прямоугольной системе координат, откладывая по оси абсцисс концентрацию (в весовых или мольных процентах), а по оси ординат – параметр системы (например, температуру) при условии постоянства второго внешнего параметра (давления). При необходимости в такой координатной системе можно построить несколько графиков для различных давлений¹. В ряде случаев используют диаграммы давление–температура для системы какого-либо постоянного состава.

Как было показано выше, в соответствии с правилом фаз (6) для системы, на которую из внешних факторов оказывают влияние только давление и температура, максимальное число фаз в состоянии равновесия определяется условием

$$\Phi \leq K + 2.$$

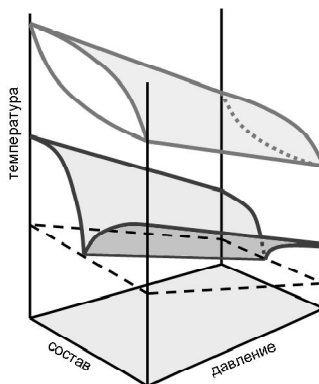


Рис. 1 – Объемная диаграмма двухкомпонентной системы с одной эвтектикой и без твердых растворов

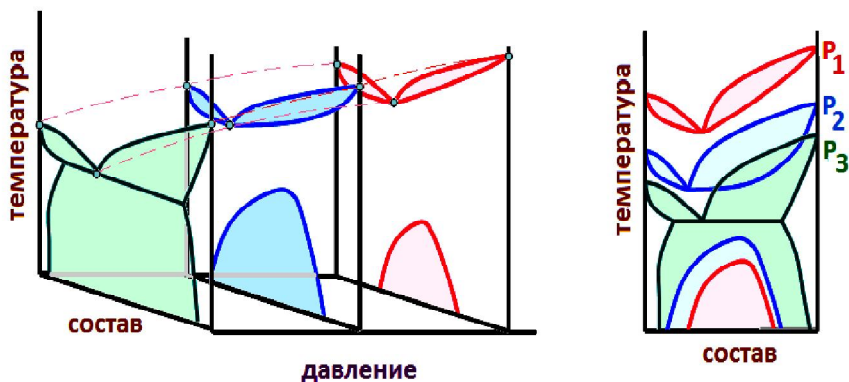


Рис. 2 – Пространственная и плоскостная диаграммы двухкомпонентной смеси: а) диаграмма состав–температура–давление с сечениями по изобаре; б) плоскостной вариант диаграммы

¹ Изолинии какой-либо физической величины, отображающие её как функцию двух переменных, называют изоплетами.

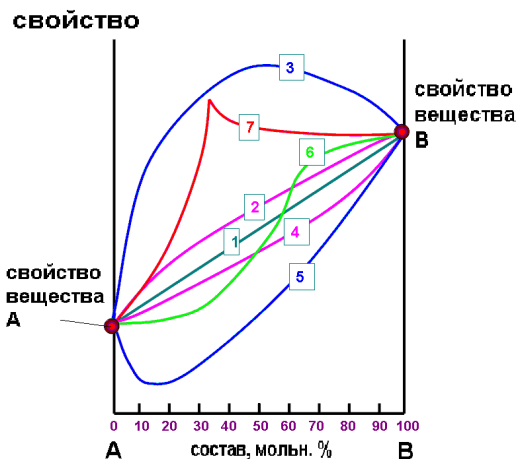


Рис. 3 – Типы линий на диаграммах свойство–состав

растворимости компонентов.

На диаграммах свойство–состав встречаются различные типы линий. Примеры некоторых возможных линий приведены на рис. 3. Это следующие линии:

- линейная аддитивная (1);
- монотонно выпуклая (2);
- монотонно выпуклая, проходящая через максимум (3);
- монотонно вогнутая (4);
- монотонно вогнутая, проходящая через минимум (5);
- S-образная (6);
- кривая с переломом – так называемым **сингулярным** максимумом или минимумом (7).

При $K = 2$

$$\Phi \leq 4,$$

то есть в двухкомпонентной системе в состоянии равновесия может одновременно существовать не более четырех фаз.

Поскольку условие фазового равновесия – равенство химических потенциалов каждого из компонентов системы во всех фазах системы, то важно определить, какие именно фазы могут находиться в равновесии. И здесь на первый план выходит вопрос взаимной

2 РАСТВОРЫ, РАСТВОРИМОСТЬ

2.1 Основные понятия теории растворов

Раствором называют термодинамически устойчивую гомогенную систему, состоящую из двух или более компонентов. При контакте компонентов раствор образуется самопроизвольно. Растворы могут быть жидкими, твердыми и газообразными. Важной характеристикой раствора является его состав или концентрация компонентов. Ниже перечислены наиболее часто используемые виды концентраций.

1) **Мольная доля** (N) определяется отношением числа молей растворенного вещества к общему числу молей раствора. Сумма мольных долей всех компонентов раствора равна единице.

2) **Массовая доля** часто используется на практике. В этом случае указывают число граммов растворенного вещества, приходящееся на 100 граммов раствора. Массовая доля – величина безразмерная, она может быть выражена в долях единицы, но чаще указывается в процентах. Словосочетание «процентная концентрация» подразумевает массовую долю растворенного вещества, выраженную в процентах.

3) **Объемная доля** чаще всего применяется в практических целях для газовых растворов и реже – для жидких (например, содержание спирта в винах указывается в объемных процентах). Необходимо учитывать, что для жидкостей объем раствора не равен сумме объемов компонентов.

4) **Моляльность** (моляльная концентрация, m) определяется числом молей растворенного вещества в 1000 граммах (в 1 кг) растворителя.

5) **Молярность** (молярная концентрация, M или C) определяется числом молей растворенного вещества в одном литре раствора.

6) **Нормальность** (нормальная концентрация, N) определяется числом эквивалентов растворенного вещества в одном литре раствора.

Если силы всех межмолекулярных взаимодействий (молекул растворителя и растворенных веществ) в растворе одинаковы, то такой раствор называют **идеальным**. Частицы каждого компонента в идеальном растворе ведут себя независимо от присутствия частиц других компонентов.

С точки зрения термодинамики **признаки идеального раствора** формулируются следующим образом: в процессе образования раствора (в условиях постоянства температуры и давления при любых соотношениях компонентов):

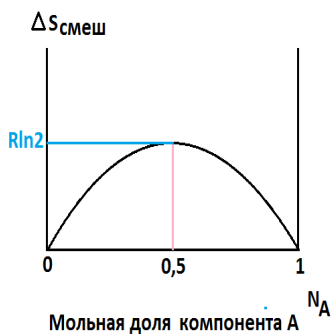


Рис. 4 – Зависимость энтропии смешения одного моля идеального раствора от состава

компонентов при любых концентрациях равны единице. При образовании идеального раствора не происходит выделения или поглощения теплоты; его объем в точности равен сумме объемов смешиваемых компонентов.

Объем, внутренняя энергия, теплоемкость идеального раствора аддитивно складываются из соответствующих величин для чистых компонентов.

Изменение энтропии при образовании одного моля идеального раствора из компонентов А и Б равно

$$\Delta S_{\text{смеш}} = -R(N_A \ln N_A + N_B \ln N_B), \quad (7)$$

то есть энтропия смешения одного моля идеального раствора не зависит от химической природы компонентов, а является уникальной функцией состава раствора (рис. 4).

Поскольку $\Delta H_{\text{смеш}} = 0$, то функция Гиббса в процессе образования идеального раствора определится формулой

$$\Delta G_{\text{смеш}} = -T\Delta S_{\text{смеш}}.$$

И, соответственно, изменение функции Гиббса при образовании одного моля идеального раствора также не зависит от химической природы компонентов (рис. 5):

1) парциальная внутренняя энергия компонента не меняется, то есть парциальная внутренняя энергия компонента раствора не зависит от концентрации и равна внутренней энергии вещества в чистом состоянии;

2) парциальный мольный объем компонента не меняется, то есть парциальный мольный объем компонента раствора не зависит от концентрации;

3) парциальная мольная энтропия компонента возрастает на такую же величину, как и при образовании идеальной газовой смеси.

Для идеальных растворов коэффициенты активности всех

$$\Delta G_{\text{смеш}} = TR(N_A \ln N_A + N_B \ln N_B). \quad (8)$$

Из всего сказанного выше следует, что единственной **причиной образования идеального раствора** является повышение энтропии при смешении.

Идеальных растворов в природе не существует, но приближенно идеальными можно считать растворы, компоненты которых схожи по физическим и химическим свойствам (оптические изомеры, гомологи и т.п.), и бесконечно разбавленные растворы неполярных веществ.

Если для раствора не выполняется хотя бы одно из трех перечисленных выше условий идеальности, то такой раствор называют **неидеальным**. Известно довольно много классификаций неидеальных растворов. В соответствии с этим выделяют регулярные и атермические растворы; это два предельных случая отклонения растворов от идеальности.

Раствор называют **атермическим (атермальным)**, если раствор образуется из компонентов без теплового эффекта и без изменения объема, но изменение энтропии при образовании раствора отличается от того, которое определяется формулой (8) для идеальной смеси.

Строго говоря, в природе таких растворов не существует, это модели, которые используются для анализа термодинамических свойств реальных растворов. По свойствам близки к атермическим те растворы, в которых размеры молекул растворителя и растворенного вещества значительно отличаются (в сотни и тысячи раз). Все они имеют избыточную энтропию смешения. Это, например, растворы полимеров в низкомолекулярных растворителях. При увеличении длины полимерной цепочки отклонение энтропии смешения от идеального значения возрастает.

Раствор называют **регулярным**, если изменение энтропии при его образовании остается таким же, как у идеального. В то же время образование таких растворов сопровождается тепловым эффектом и изменением объема. Регулярные растворы образуют вещества, молекулы которых не обладают сильной полярностью, не имеют склонности к

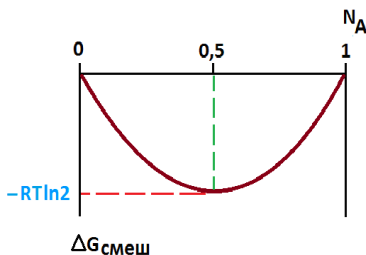


Рис. 5 – Зависимость функции Гиббса смешения одного моля идеального раствора от состава

образованию водородных связей, к химической ассоциации.

Образование раствора – это сложный самопроизвольный физико-химический процесс взаимодействия частиц растворителя и растворяемого вещества. Исторически механизм образования растворов рассматривали с двух сторон.

Представители **физической теории** (корпускулярной теории растворения, сторонником которой был М. Ломоносов) рассматривали растворение как процесс проникновения и равномерного распределения частиц растворенного вещества между частицами растворителя. Взаимодействие между растворителем и растворенным веществом не учитывалось. Предполагалось, что единственной движущей силой процесса является диффузия, и обязательно происходит увеличение энтропии системы.

В начале XIX в. К. Бертолле пришел к выводу, что растворы – неопределенные соединения растворенного вещества и растворителя, что дало толчок развитию **химической теории** образования растворов.

Современная теория растворов основана на синтезе этих двух подходов. Физические силы действуют на дальних расстояниях, а химические – на близких (порядка диаметра молекулы).

Растворы – сложные системы, в которых протекает множество различных процессов, таких, как процессы ассоциации и диссоциации, процесс самоионизации растворителя, гидролиз и множество других. Чем больше компонентов в растворе и чем выше концентрация растворенных веществ, тем протекающие в растворе процессы сложнее и разнообразнее.

Процесс взаимодействия между молекулами растворителя и частицами растворенного вещества называется **сольватацией** (для водных растворов – **гидратацией**). Процесс образования связей между молекулами растворителя и частицами растворенного вещества за счет химических сил называется **химической сольватацией (химической гидратацией)**. Примером химической сольватации является образование гидратов $\text{CuSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

В современной литературе понятие «сольватация» используют чрезвычайно широко, в него вкладывается порой совершенно различный смысл. Сольватация – это сложный по механизму процесс, который охватывает всю сумму изменений, вызываемых появлением частиц растворенного вещества в растворе.

В понятие сольватации следует включать взаимодействие частиц растворенного вещества и растворителя, взаимодействие частиц

растворителя друг с другом, равно как и взаимодействие друг с другом частиц самого растворенного вещества. Однако из понятия сольватации исключаются те виды взаимодействий, которые сопровождаются разрывом химических связей или образованием новых химических связей.

Образующиеся в результате сольватации молекулярные комплексы называются **сольватами (гидратами)**. При их образовании выделяется **энергия сольватации (гидратации)** $\Delta_{\text{сольват}}H$.

Тепловой эффект процесса образования раствора $\Delta_{\text{раств}}H$ может быть различным. Теплота растворения равна изменению внутренней энергии системы (если не учитывать изменение объема раствора при образовании его из компонентов):

$$\Delta_{\text{раств}}H = \Delta_{\text{раств}}U.$$

Изменение внутренней энергии происходит в результате:

- затрат энергии на разрушение исходных структур растворителя и растворяемого вещества $\Delta_{\text{структ}}H$;
- выделения энергии в результате сольватации (или некоторых других процессов) $\Delta_{\text{сольват}}H$.

Суммарный тепловой эффект процесса образования раствора зависит от соотношения $\Delta_{\text{структ}}H$ и $\Delta_{\text{сольват}}H$.

При растворении газов изменения структуры практически не происходит, и потому образование газовых растворов – всегда экзотермический процесс.

У неполярных молекул заметной сольватации не происходит, поэтому их растворение практически не сопровождается тепловым эффектом.

При растворении солей в воде затраты энергии на разрыв химических связей очень велики и не всегда компенсируются энергией сольватации. В таких случаях процесс растворения является эндотермическим.

Взаимная растворимость двух веществ при заданных температуре и давлении может быть полной (неограниченной) или ограниченной. В последнем случае концентрация компонента в растворе может варьироваться от нуля до некоторого максимального значения в насыщенном растворе. **Насыщенным** называют раствор, находящийся в равновесии с избытком растворяемого вещества и имеющий при данных условиях максимальную концентрацию. Эта максимально возможная при данных условиях концентрация называется **растворимостью**. Растворимость характеризует равновесие между насыщенным раствором

и чистым растворенным веществом, поэтому, в соответствии с принципом Ле-Шателье, на растворимость влияют все факторы, смещающие это равновесие.

Количественно растворимость обычно выражается максимальной массой вещества, которую можно растворить в 100 г растворителя при данной температуре (так называемый **коэффициент растворимости** s). Например, давлении 1 атм. и 20°C в 100 г воды растворяется 35,7 г NaCl. Следовательно, коэффициент растворимости данной соли $s = 35,7$.

Вещества с $s > 1$ относят к хорошо растворимым; для малорастворимых $0,1 < s < 1$. Вещества, коэффициент растворимости которых меньше 0,1, называют практически нерастворимыми.

Следует отметить, что существуют истинно нерастворимые вещества, например, сульфид ртути. Его растворимость – одна молекула в 125 литрах раствора.

2.2 О русской школе теории растворенного состояния²

«...У нас есть все основания для того, чтобы говорить о русском направлении в развитии теории растворов.

Со времени М.В. Ломоносова русская научная мысль работает в области познания растворенного состояния, понимая огромное значение его и для практики, и для теории, и идя своими самобытными путями. Составленный Ломоносовым в 1752 г. грандиозный план исследования растворов не исчерпан вполне и до сих пор.

После Ломоносова проблему растворов в России с различных сторон разрабатывали многие ученые. Например, Т.Е. Ловиц обнаружил в 1792 г. явления пересыщения растворов и изучил ряд пересыщенных растворов; Г.И. Гесс был первым исследователем в области термодинамики растворов и установил свой знаменитый закон постоянства сумм тепла (1836); Ханыков и В.Ф. Лугинин показали приближенный характер закона растворимости газов Генри–Дальтона; А.А. Щербачев в 1873 г. установил, что из пересыщенных растворов многих солей выпадают твердые кристаллогидраты, и т.д.

Однако систематическое изучение растворов началось во второй половине XIX в. Прежде всего это классические труды Д.И. Менделеева и Д.П. Коновалова, на много лет вперед определившие направление разработки теории растворенного состояния русскими учеными.

² Фрагмент статьи К.П. Миценко «Значение работ М.С. Вревского в развитии теории растворов».

В чем заключаются характерные особенности русской школы?

Основные представители этой школы рассматривали растворы в неразрывной связи с общими проблемами химии (предельные и непердельные соединения; химическое равновесие; окислительно-восстановительные процессы и т. д.). В этом русском направлении противоположно тенденциям многих европейских и американских школ к формальному абстрагированию растворенного состояния.

Создававшиеся на Западе теории русские ученые использовали критически, без слепого подражания. Достаточно вспомнить отклики Менделеева на открытия Вант-Гоффа; в последующем – оценку передовыми русскими физико-химиками теории разбавленных растворов Дебая и Гюккеля. Редкие исключения обычно не приводили к положительным результатам.

Для корифеев русской школы характерно умение видеть общее, не увлекаясь частным, не измельчая проблемы в угоду своей, пускай удачной, но имеющей подчиненный характер, идеи. Вследствие этого, несмотря на отдельные отступления, воззрения русских исследователей в основном всегда опирались на здоровое сочетание «физической» и «химической» трактовки растворенного состояния.

В противоположность стремлению большинства западных школ к схематическому описанию области сильно разбавленных растворов, для русских исследователей характерно стремление охватить все концентрации. В этом сказывалась потребность сделать выводы пригодными для практического использования.

Динамическое понимание раствора как системы, находящейся в состоянии непрерывного изменения, распада и становления, привело к сознанию необходимости изучать зависимость свойств растворов от температуры. Плодотворность этого сделалась особенно ясной в наши дни: температурные коэффициенты энергетических свойств растворов гораздо ярче характеризуют их структуру, чем изотермические величины.

Нельзя не отметить еще одну характерную черту работ русской школы: исключительную тщательность экспериментирования. Большинство опытных результатов не нуждалось в последующей проверке и до сих пор украшает собою страницы справочников. Стремление к предельной точности эксперимента привело к разработке многочисленных новых методик измерения...».

2.3 Растворимость газов в газах

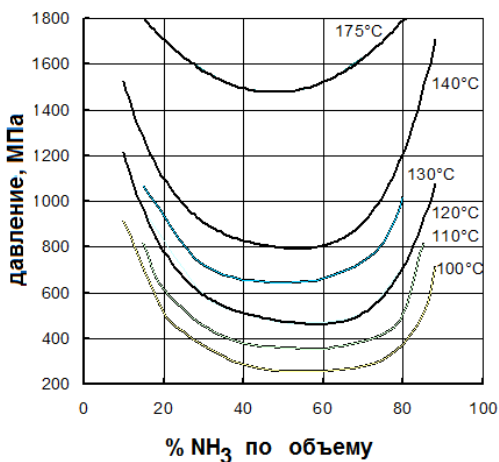


Рис. 6 – Равновесие газ–газ в системе аммиак–азот

Предполагалось, что явление ограниченной растворимости характерно только для газов, содержащих полярный компонент (например, аммиак или сероводород), но впоследствии было установлено расслоение и других смесей³.

2.4 Растворимость газов в жидкостях

Растворимость газов в жидкостях обычно выражают коэффициентом поглощения (абсорбции). Коэффициент поглощения показывает, сколько объемов газа растворяется в одном объеме жидкости при 0°C и давлении в одну атмосферу.

Способность газа к растворению зависит от ряда факторов: природы газа и растворителя (табл. 1), давления, температуры, концентрации других растворенных в жидкости веществ.

³ За работу «Ограниченная взаимная растворимость газов при высоких давлениях» ее авторы И.Р. Кричевский, П.Е. Большаков и Д.С. Циклис получили Сталинскую премию в области науки.