



МИНОБРНАУКИ РОССИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Самарский государственный технический университет»
(ФГБОУ ВО «СамГТУ»)

К а ф е д р а аналитической и физической химии

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

Методические указания
к лабораторной работе № 21

Самара
Самарский государственный технический университет
2019

Печатается по решению методического совета химико-технологического факультета СамГТУ

УДК 544.015.4

Фазовые равновесия в однокомпонентных системах: Метод. указ. к лаб. работе / Сост.: Ю.В. Рублинецкая, Н.А. Расщепкина, Б.М. Стифатов, Е.О. Ильиных. - Самара; Самар. гос. техн. ун-т, 2019. - 16 с.: ил.

Рассмотрена термодинамика фазового равновесия в однокомпонентной системе «жидкость – пар» для дистиллированной воды.

Указания рассчитаны на студентов, изучающих физическую химию, электрохимию и физико-химические основы коррозионных процессов в рамках бакалавриата по направлениям 150100, 150400, 240100, 240700, 241000, 260100 и специалитета по направлениям 020100 и 240300.

УДК 544.015.4

Составители: д-р хим. наук Ю.В. Рублинецкая,
канд. хим. наук Н.А. Расщепкина,
канд. хим. наук Б.М. Стифатов,
канд. хим. наук Е.О. Ильиных.

Рецензент д-р хим. наук Гаркушин И.К.
(Самарский государственный технический университет)

© Рублинецкая Ю.В., Расщепкина Н.А.,
Стифатов Б.М., Ильиных Е.О.,
составление 2019
© Самарский государственный
технический университет, 2019

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Объекты термодинамического изучения называют *системами*. *Систему* определяют [1, 3, 4] как тело или группу тел, которые находятся во взаимодействии, и мысленно или реально выделены из окружающей среды. Система является *термодинамической*, если её состояние однозначно описывается такими макропараметрами, которые зависят от большого числа частиц, как температура, давление, объем и концентрация. В *химических системах* могут происходить химические реакции между компонентами системы. *Компонентами системы* называют её составные части, которые могут быть выделены из системы и существовать вне системы как индивидуальные вещества.

Выделяют *гомогенные* и *гетерогенные* химические системы. *Фаза* - это одинаковая, однородная во всех точках по химическим и физическим свойствам часть системы, отделенная от других частей системы поверхностью раздела. Фазами могут быть растворы, смеси газов, чистые твердые или жидкие вещества. Система, состоящая из одной фазы, называется *гомогенной* (от греч. *ομοζ*- одинаковый и *γενοζ* – род). Фаза системы может быть как сплошной, так и раздробленной. Многофазные системы называют неоднородными или *гетерогенными*. В гетерогенных системах возможны переходы вещества из одной фазы в другую при изменении температуры, давления и других внешних условий, которые не сопровождающиеся химическими реакциями. Такие переходы называют *фазовыми*. К ним относят испарение, плавление, кристаллизацию, растворение твердых веществ, перераспределение растворенного вещества между несколькими растворителями и др. Как и любой процесс в системе, фазовый переход идет до установления равновесия, которое называют *фазовым* или *гетерогенным*.

Рассмотрим переход i – того компонента из фазы α в фазу β (рис. 1).

Изменение энергии Гиббса ΔG в этих фазах согласно [4] будет равным:

$$dG^\alpha = \mu_i^\alpha dn_i;$$

$$dG^\beta = \mu_i^\beta dn_i,$$

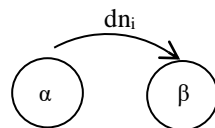


Рис. 1.

где $\mu_i^\alpha, \mu_i^\beta$ – химический потенциал i –того компонента в фазах α и β .

Общее изменение энергии Гиббса:

$$dG = dG^\beta - dG^\alpha = (\mu_i^\beta - \mu_i^\alpha) dn_i. \quad (1)$$

В самопроизвольных процессах $dG < 0$, тогда из уравнения (1) для самопроизвольного перехода должно соблюдаться неравенство:

$$\mu_i^\alpha > \mu_i^\beta. \quad (2)$$

Следовательно, самопроизвольный переход вещества происходит из фазы, в которой компонент обладает большим химическим потенциалом, в фазу с меньшим химическим потенциалом.

В условиях равновесия $dG = 0$, то есть должно соблюдаться равенство:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta; \text{ следовательно, в общем случае } \sum \mu_i dn_i = 0. \quad (3)$$

Таким образом, общим условием гетерогенного равновесия является равенство химических потенциалов каждого компонента во всех фазах системы.

При изменении внешних условий равновесное состояние системы нарушается, изменяются концентрации веществ, исчезают старые и появляются новые фазы. Изменения будут происходить до тех пор, пока не установится новое равновесное состояние. Предсказать возможные изменения числа фаз в системе в зависимости от числа компонентов и внешних условий можно с помощью правила фаз Гиббса [3, 4]: *в равновесной многофазной системе число степеней свободы равно числу компонентов системы минус число фаз плюс число внешних параметров, влияющих на равновесие.*

Математически это выражается так:

$$C = K - \Phi + n, \quad (4)$$

где C – число степеней свободы (вариантность системы), т.е. число независимых переменных (давление, температура и концентрация компонентов), которые можно произвольно изменять без изменения числа (Φ) и вида равновесных фаз системы; K – число компонентов; n – количество внешних параметров, влияющих на систему.

Итак, переходы вещества из одной фазы в другую при изменении температуры, давления и других внешних условий называют фазовыми. Условием фазового равновесия является равенство химических потенциалов каждого компонента во всех фазах системы. Правило фаз Гиббса является основным законом такого равновесия.

1. Уравнение Клаузиуса - Клапейрона

Запишем правило фаз Гиббса для однокомпонентной системы

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

Здесь $K = 1$; $n = 2$ (внешними параметрами, влияющими на равновесие являются температура T и давление P).

$$C = 3 - \Phi$$

Так как не может быть равновесных систем с отрицательными степенями свободы, то минимальная вариантность системы не может быть меньше нуля.

Следовательно, максимальное число возможных фаз в однокомпонентной системе равно трём:

$$\Phi_{\max} = 3 - C_{\min} = 3$$

Таковыми тремя фазами, находящимися в равновесии, могут быть жидкая, твёрдая и газообразная (парообразная) фазы. В простейшем случае, когда твёрдая фаза имеет лишь одну модификацию, (например, вода), в однокомпонентной системе возможны следующие равновесия

- 1) жидкая фаза ↔ твёрдая фаза;
- 2) жидкая фаза ↔ парообразная фаза;
- 3) твёрдая фаза ↔ парообразная фаза.

Рассмотрим равновесный переход 1 моль вещества из фазы (1) в фазу (2) в изобарно-изотермических условиях ($p = \text{const}$; $T = \text{const}$). При условии, что в системе совершается только работа расширения, из первого и второго начал термодинамики имеем

$$U_2 - U_1 = T(S_2 - S_1) - p(V_2 - V_1) \quad (5)$$

или

$$U_2 - TS_2 + pV_2 = U_1 - TS_1 + pV_1 \quad (6)$$

Суммы, стоящие в левой и правой частях уравнения, представляют собой энергии Гиббса 1 моль вещества в соответствующих фазах, следовательно, $G_1 = G_2$.

Таким образом, энергии Гиббса 1 моль вещества чистого вещества в двух фазах, находящихся в равновесии, равны между собой.

Запишем для G_1 и G_2 полные дифференциалы для 1 моль вещества:

$$dG_1 = V_1 dp - S_1 dT; \quad (7)$$

$$dG_2 = V_2 dp - S_2 dT.$$

Разность между уравнениями (7) дает зависимость

$$dG_2 - dG_1 = (V_2 - V_1) dp - (S_2 - S_1) dT. \quad (8)$$

Давление и температура изменялись здесь не независимо, но так, чтобы сохранялось равновесие между фазами (1) и (2).

Если $G_1 = G_2$ при температуре T и давлении p , то $G_1 + dG_1 = G_2 + dG_2$ при температуре $T + dT$ и давлении $p + dp$, т.е. $dG_1 = dG_2$ и $dG_2 - dG_1 = 0$, тогда из уравнения (8) имеем

$$(V_2 - V_1)dp - (S_2 - S_1)dT. \quad (9)$$

или

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{T\Delta V}. \quad (10)$$

Так как фазовое превращение рассматривалось как равновесное (обратимое) изотермическое, то

$$S_2 - S_1 = \frac{\delta q}{T} = \frac{\Delta H}{T}. \quad (11)$$

где ΔH - тепловой эффект фазового превращения, сопровождающий переход 1 моль вещества из фазы (1) в фазу (2).

Из уравнения (10), учитывая формулу (11), получим выражение:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T(V_2 - V_1)}, \quad (12)$$

где $\frac{dp}{dT}$ - производная в левой части уравнения (12) характеризует влияние давления на температуру фазового перехода; T - температура фазового перехода; $(V_2 - V_1)$ — разность мольных объемов двух фаз.

Уравнение (12) называется *уравнением Клаузиуса-Клапейрона* [1, 3, 4] и описывает равновесный переход вещества из одной фазы в другую для однокомпонентных систем.

Рассмотрим применение уравнения Клаузиуса-Клапейрона к различным процессам.

Испарение представляет собой фазовый переход «жидкость → пар»:

$$\Delta H = \Delta H_{\text{исп}}; \Delta V = V_{\text{пар}} - V_{\text{жид}}.$$

Если считать жидкость идеальным газом, то для одного моля идеального газа: $pV = RT$, откуда следует, что $V = \frac{RT}{p}$, значит и $\Delta V = \frac{RT}{p}$.

Подставим полученное в уравнение Клаузиуса-Клапейрона:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{p \cdot \Delta H_{\text{исп}}}{RT^2},$$

и после преобразований

$$\frac{dp}{p \cdot dT} = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{RT^2}.$$

Получим

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{RT^2}. \quad (13)$$

Последнее уравнение называют *уравнением Клаузиуса-Клапейрона для процесса испарения*. Это уравнение можно использовать для вычисления давления насыщенного пара для заданной температуры. Давление насыщенного пара для заданной температуры рассчитывают графическим и аналитическим способами [1, 2, 4].

Для *графического определения* нужно взять неопределенный интеграл от левой и правой части уравнения:

$$\int d \ln p = \int \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{RT^2} dT,$$

откуда

$$\ln p = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{RT} + \text{const.} \quad (14)$$

Зависимость « $\ln p - 1/T$ » является линейной (рис. 2). По углу наклона прямой можно определить молярную теплоту испарения, как отношение длины катета противолежащего a к длине прилежащего катета b :

$$\begin{aligned} -\frac{\Delta H_{\text{исп}}}{R} &= \text{tg } \alpha; \\ \Delta H_{\text{исп}} &= -R \text{tg } \alpha; \\ -\text{tg } \alpha &= \text{tg } \beta = a/b. \end{aligned}$$

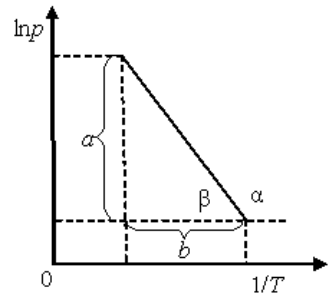


Рис. 2. Определение энтальпии испарения

Аналитический способ заключается в расчете молярной теплоты испарения по уравнению (13), полученном в явном виде. Для этого его нужно проинтегрировать уравнение (13) при двух давлениях насыщенного пара при двух температурах:

$$\int_{p_1}^{p_2} \frac{d \ln p}{dT} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{RT^2} dT.$$

В результате получим:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{RT} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (15)$$

Известные значения p_1 и $\Delta H_{\text{исп}}$ позволяют рассчитать p_2 .

Зная теплоту испарения, легко рассчитать эбуллиоскопическую константу (E), необходимую для определения молекулярной массы растворенного вещества по повышению температуры кипения раствора по сравнению с температурой кипения растворителя:

$$E = \frac{R(T_{\text{кип}}^0)^2}{1000l_{\text{исп}}}, \quad (16)$$

где $T_{\text{кип}}^0$ – температура кипения растворителя, К; $l_{\text{исп}}$ – удельная теплота испарения растворителя, Дж/г.

$$l_{\text{исп}} = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{M_{\text{р-ля}}}, \quad (17)$$

где $M_{\text{р-ля}}$ – молекулярная масса растворителя, г/моль.

Измерение энтропии в процессе испарения при температуре кипения определяют из соотношения

$$\Delta S = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{T_{\text{кип}}^0}. \quad (18)$$

Нормальной называют температуру кипения жидкости при давлении 101325 Па [1, 3, 4].

Возгонка (сублимация) представляет собой фазовый переход «тв→пар». Тогда

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{возг}}}{RT^2},$$

где p – давление насыщенного пара над твёрдым веществом.

Плавление представляет собой фазовый переход «тв→жидкость», тогда $\Delta H = \Delta H_{\text{пл}}$; $\Delta V = V_{\text{жид}} - V_{\text{тв}}$.

Учитывая предыдущее выражение, уравнение Клаузиуса-Клапейрона запишем:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T(V_{\text{жид}} - V_{\text{тв}})}{\Delta H_{\text{пл}}}.$$

Так как для расплавления вещества ему нужно сообщить некоторое количество теплоты, то $\Delta H_{\text{пл}} > 0$, $T > 0$, поэтому знак дроби в правой части уравнения определяется разностью ($\Delta V = V_{\text{жид}} - V_{\text{тв}}$).

При плавлении объём увеличивается $\Delta V > 0$, следовательно

$$\frac{T(V_{\text{жид}} - V_{\text{тв}})}{\Delta H_{\text{пл}}} > 0,$$

поэтому и $\frac{dT}{dp} > 0$. Это означает, что с увеличением давления температура плавления будет возрастать. Такая закономерность характерна для большинства веществ. Для некоторых веществ, например вода, висмут, $\Delta V < 0$. Такие вещества плавятся с уменьшением объёма. Для них $\frac{dT}{dp} < 0$, т.е. для таких веществ температура плавления будет уменьшаться при увеличении давления.

Графическая интерпретация уравнения Клаузиуса-Клапейрона для фазовых превращений одного и того же вещества даёт диаграмму состояния этого вещества. Каждая линия на диаграмме характеризует фазовое равновесие определённой кривой $p = f(T)$ – изохорой (рис. 3).

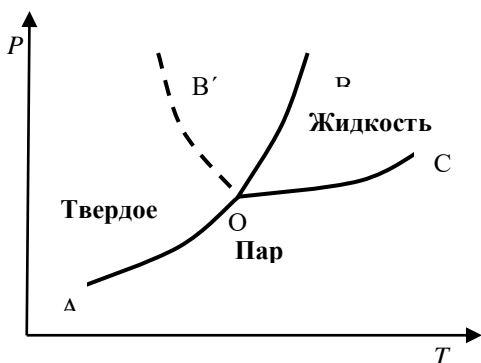


Рис. 3. Диаграмма состояния однокомпонентной системы

Так линия АО характеризует равновесие «твёрдое вещество ↔ пар». Ей соответствует изохора, выражаемая уравнением вида:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{возг}}}{RT^2}.$$

Линия (OC) характеризует равновесие «жидкость ↔ пар». Для неё уравнение изохоры имеет вид:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{RT^2}.$$

Линия OB (OB') характеризует равновесие «твёрдое вещество ↔ жидкость». Уравнение этой линии имеет вид:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T(V_{\text{жид}} - V_{\text{тв}})}{\Delta H_{\text{пл}}}.$$

Линия OB характерна для большинства веществ, для которых температура плавления растёт с увеличением давления. Линия OB' - для ограниченного круга веществ, в том числе воды, для которых температура плавления уменьшается с ростом давления.

Точка O на диаграмме называется *тройной точкой*. Она соответствует одновременному равновесию трёх фаз: жидкой, твёрдой, газообразной.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 21	Фазовое равновесие «жидкость-пар» в однокомпонентных системах
-----------------------------	--

Цель работы: определение термодинамических характеристик процесса испарения и нормальной температуры кипения, эбуллиоскопической константы исследуемой жидкости.

Для достижения поставленной цели нужно решить следующие задачи.

1. Экспериментально определить давление насыщенного пара исследуемой жидкости при нескольких температурах, заданных преподавателем.

2. Определить энтальпию и энтропию испарения исследуемой жидкости.
3. Вычислить нормальную температуру кипения исследуемой жидкости.
4. Рассчитать эбуллиоскопическую константу исследуемой жидкости.

Приборы и реактивы

1. Термостат.
2. Двугорлый сосуд.
3. Обратный холодильник.
4. Склянка-ловушка
5. Вакуум-насос.
6. Манометр.
7. Исследуемые жидкости.
8. Стеклопипетты (вакуумная, трехходовая).
9. Резиновые вакуумные трубки.
10. Штатив.
11. Термостойкий стеклянный стакан.
12. Электрическая плитка.
13. Термостойкий стеклянный стакан.

Схема установки для определения давления насыщенного пара исследуемой жидкости представлена на рис. 4.

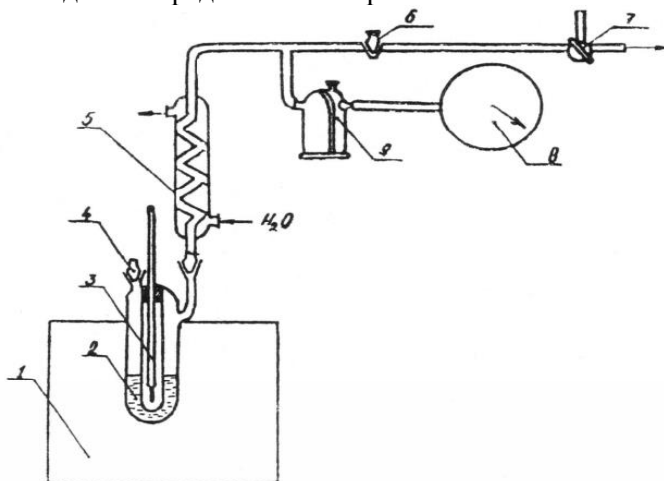


Рис. 4. Схема рабочей установки для определения давления насыщенного пара исследуемой жидкости

Известно, что любая жидкость закипает при условии, когда давление насыщенных паров этой жидкости над её поверхностью становится равным внешнему давлению. Насыщенным считается пар, находящийся в термодинамическом равновесии со своей жидкостью. Уменьшая внешнее давление над исследуемой жидкостью путем откачивания воздуха из сосуда, в котором она находится, визуально отмечают момент закипания. В этот момент давление в системе равно давлению насыщенного пара исследуемой жидкости при данной температуре.

Установка для определения давления насыщенного пара исследуемой жидкости состоит из термостата (1) предназначенного для нагревания исследуемой жидкости и поддержания ее температуры на заданном уровне; двугорлого сосуда (2) с исследуемой жидкостью, снабженного карманом с термометром (3) для точного измерения температуры жидкости; холодильника (5); вакуум-насоса и манометра (8).

Склянка-ловушка (9) служит для предотвращения попадания в манометр исследуемой жидкости в случае её бурного вскипания.

Вакуумный кран (6) отсоединяет систему от насоса и атмосферы на время измерения. Трехходовой кран (7) соединяет систему с внешней атмосферой.

Схема установки для определения температуры кипения жидкости при атмосферном давлении представлена на рис. 5. Установка состоит из штатива (1), термометра (2), термостойкого стеклянного стакана (3) и электрической плитки (4).

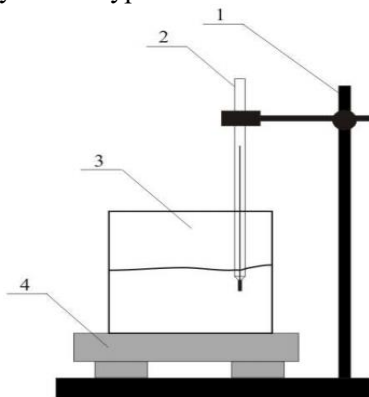


Рис. 5. Схема рабочей установки для определения температуры кипения жидкости при атмосферном давлении

Ход выполнения работы

Для определения давления насыщенного пара жидкости нужно выполнить следующие действия.

1. В сосуд (2) залить исследуемую жидкость объемом примерно 1/3 сосуда.

2. Открыв пробку (4), поместить в жидкость несколько кусочков неглазурированного фарфора или пемзы для облегчения образования пузырьков пара и обеспечения равномерного кипения.

3. Включить холодную воду для обратного холодильника.

4. Контактным термометром термостата установить необходимую температуру (60 °С), включить термостат. Контроль температуры жидкости можно осуществлять по термометру (3).

5. При открытом кране (6) ставят кран (7) в положение, соединяющее сосуд (2) с вакуум-насосом.

6. После нагрева жидкости до нужной температуры, начинают откачивать воздух из сосуда (2) с помощью насоса. В момент, когда жидкость начинает кипеть, прекращают откачивать воздух, закрывают кран (6), кран (7) ставят в положение соединяющее насос с атмосферой.

7. По манометру (8) отмечают давление пара кипящей жидкости и по термометру (3) температуру.

8. **ОСТОРОЖНО!** открывают кран (6) впуская в систему воздух. Открывают пробку (4).

9. Для измерения давления насыщенного пара исследуемой жидкости при другой температуре повторяют операции 4-8.

Для определения температуры кипения жидкости при атмосферном давлении нужно провести следующие операции.

1. Собирают установку, представленную на рис.4 используя штатив (1), термометр (2), термостойкий стеклянный стакан (3), электрическую плитку (4).

2. Стакан заполняют дистиллированной водой на 1/2 объема.

3. Опускают в воду термометр, который затем аккуратно фиксируют на штативе.

4. Включают электроплитку в сеть переменного тока.

5. В момент закипания жидкости фиксируют температуру.

Обработка экспериментальных данных

1. Определить молярную энтальпию испарения пара исследуемой жидкости графическим способом.

2. Определить нормальную температуру кипения исследуемой жидкости, сравнить полученное и справочное [2] значения.

3. Рассчитать эбуллиоскопическую константу исследуемой жидкости и сравнить полученное и справочное [2] значения.

4. Вычислить изменение энтропии в процессе испарения при нормальной температуре кипения.

5. Отчет о проведенной работе должен содержать: задание, краткое изложение теории и хода работы, рисунки используемых установок, таблицу экспериментальных данных, график, формулы, расчеты, выводы.

Контрольные вопросы

1. Как определяется понятие агрегатного состояния, гетерогенной и гомогенной системы, фазы?

2. Чем отличаются фазовые переходы первого и второго рода?

3. Сформулируйте условие фазового равновесия, понятие химического потенциала.

2. Уравнение Клаузиуса-Клапейрона, его вывод и применение.

3. Условие кипения жидкости. Понятие насыщенного пара. Понятие нормальной температуры кипения.

4. Понятие эбуллиоскопической константы, её физический смысл.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Еремин В.В., Каргов С.И., Успенская И.А., Кузьменко Н.Е., Лунин В.В. Основы физической химии: учебное пособие: Ч. 1. -М.: БИНОМ, 2013. – 320 с.

2. Практические работы по физической химии: учеб. пособие для вузов / А.А. Равдель, А.М. Пономарева; под ред. К.П. Мищенко. - М.: Высш. шк., 2002 - 384 с.

3. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя, А.М. Пономаревой. - М.: Химия, 2002. - 327 с.

4. Физическая химия: практикум / Ю.В. Рублинецкая, Н.А. Расщепкина, Б.М. Стифатов, Е.О. Ильиных, В.В. Слепушкин. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2018. – 200 с. ISBN 978-5-7964-2178-9.

5. Физическая химия металлургических производств: Курс лекций /В.В. Слепушкин, Ю.В. Рублинецкая, М.А. Лосева; Самар. гос. техн. ун-т. Самара, 2004. – 112 с. ISBN 5-7064-0595-0.

Фазовые равновесия в однокомпонентных системах

Составители:

РУБЛИНЕЦКАЯ Юлия Вячеславовна
РАСЩЕПКИНА Наталья Афанасьевна
СТИФАТОВ Борис Михайлович
ИЛЬИНЫХ Елена Олеговна

Печатается в авторской редакции
Компьютерная верстка Стифатов Б.М.

Подп. в печать 08.04.19
Формат 60x84 1/16. Бум. типор. №2
Усл. п. л. 0,88. Уч.-изд. л. 0,81
Тираж 50 экз.

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего профессионального образования
«Самарский государственный технический университет»
443100. г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244. Главный корпус.

Отпечатано в типографии Самарского
государственного технического университета
443100. г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244. Корпус №8.

