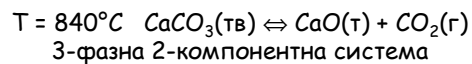


Фазови равновесия

първа част

Фази

- Фаза - част от системата с еднакъв състав, физични и химични свойства и отделена от другите части на системата с фазова граница.
Хомогенни системи - състоящи се от 1 фаза
Хетерогенни системи - състоящи се от 2 или повече фази
- Компоненти - най-малкият брой вещества, необходим за пълното описание на системата = броя на в-вата, които могат да се изолират от системата и да съществуват самостоятелно извън нея - броя на свързващите ги хим. у-ния



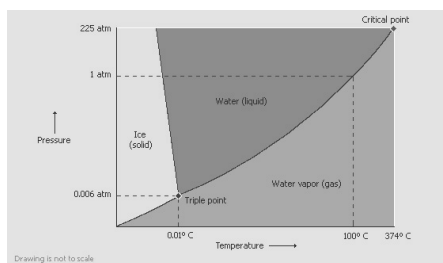
- Фазови преходи (превръщания) - промяна в броя и вида на фазите в една система. Движеща сила - промяна в химичния потенциал μ .
- Фазово равновесие - броят и видът на фазите в една система остават постоянни при дадени условия.

$$\begin{aligned} \mu_1^{\alpha} &= \mu_1^{\beta} \\ \mu_2^{\alpha} &= \mu_2^{\beta} \end{aligned} \quad \text{компоненти 1 и 2 във фази } \alpha \text{ и } \beta$$

Закон за фазите

$$K + 2 = \Phi + C$$

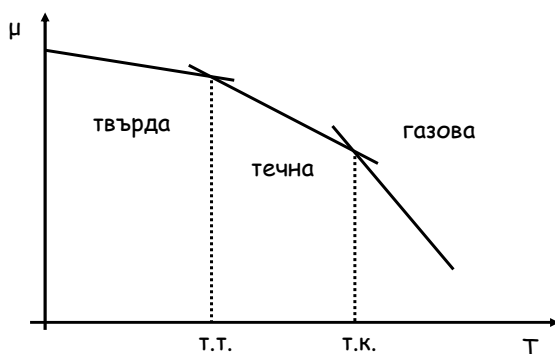
K - брой компоненти, Φ - брой фази, C - брой степени свобода
 Степени свобода - броят на интензивните свойства, които могат да се променят без да се променя броя и вида на фазите в системата.
 Интензивни свойства - не зависят от масата: T, p, C



плочи: $1 + 2 = 1 + C \Rightarrow C = 2$
 бивариантна с-ма: p и T могат да се променят
криви: $1 + 2 = 2 + C \Rightarrow C = 1$
 моновариантна с-ма: само p или само T може да се мени
тройна точка: $1 + 2 = 3 + C \Rightarrow C = 0$
 авариантна с-ма: нито p , нито T може да се мени

Еднокомпонентни системи

Зависимост на μ от T



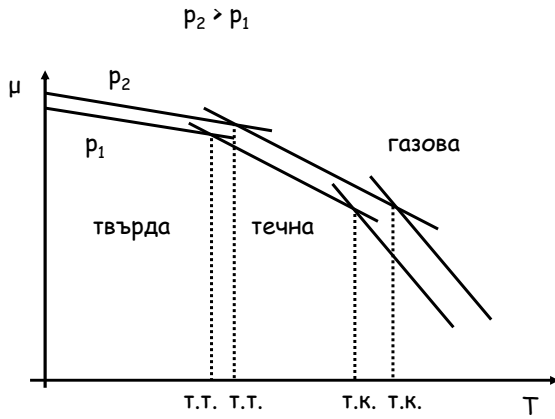
$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$$

$$\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_p = -s$$

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -s$$

$$s_r > s_l > s_{tg}$$

Зависимост на μ от p



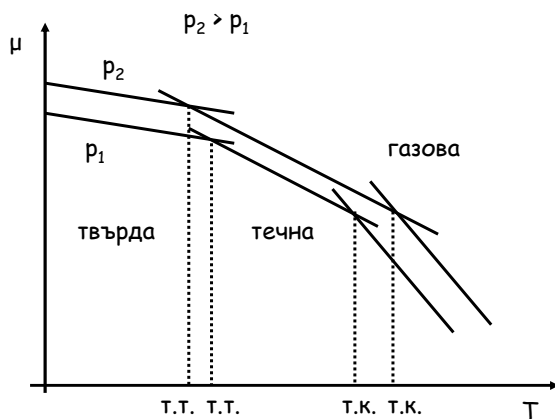
$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = +V$$

$$\left(\frac{\partial g}{\partial p}\right)_T = +v$$

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = +v$$

$$v_g > v_l > v_s$$

Зависимост на μ от p



при водата

$$v_g > v_l < v_s$$

Уравнение на Клаузиус-Клапейрон

$$dG = Vdp - SdT$$

$$d\mu = vdp - sdT$$

$$d\mu_1 = d\mu_2 \text{ при равновесие}$$

$$v_1 dp - s_1 dT = v_2 dp - s_2 dT$$

$$(s_2 - s_1) dT = (v_2 - v_1) dp$$

$$\Delta s dT = \Delta v dp$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta s}{\Delta v} = \frac{\Delta h}{T \Delta v}$$

Уравнение на Клаузиус-Клапейрон

Пример:

$$тв \rightarrow т \quad v_T > v_{TB} \quad \Delta h > 0$$

$$v_T - v_{TB} = \Delta v > 0$$

$$\frac{\Delta h}{T \Delta v} > 0 \Rightarrow \frac{dp}{dT} > 0$$

$$\text{Ако } dp > 0 \Rightarrow dT > 0$$

$$\text{Ако } dp < 0 \Rightarrow dT < 0$$

При водата:

$$тв \rightarrow т \quad v_T < v_{TB} \quad \Delta h > 0$$

$$v_T - v_{TB} = \Delta v < 0$$

$$\frac{\Delta h}{T \Delta v} < 0 \Rightarrow \frac{dp}{dT} < 0$$

$$\text{Ако } dp > 0 \Rightarrow dT < 0$$

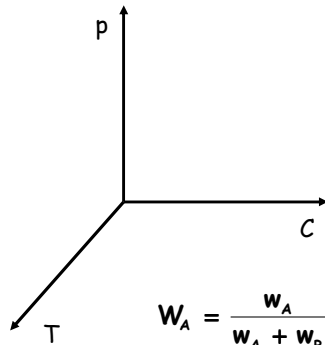
$$\text{Ако } dp < 0 \Rightarrow dT > 0$$

Двукомпонентни системи

- Двукомпонентни системи от напълно смесващи се течности (еднофазни)
- Двукомпонентни системи от течности с ограничена смесваемост (еднофазни/двуфазни)
 - с горна критична температура
 - с долна критична температура
 - с долна и горна критични температури
- Двукомпонентни системи от несмесващи се течности (двуфазни)

Двуконпонентни еднофазни системи

$$2 + 2 = 1 + C \Rightarrow C = 3 (T, p, C)$$



Тегловни части:

$$W_A = \frac{w_A}{w_A + w_B}$$

$$W_B = \frac{w_B}{w_A + w_B}$$

$$W_A + W_B = 1$$

Концентрацията се изразява чрез молни части:

$$N_A = \frac{n_A}{n_A + n_B}$$

$$N_B = \frac{n_B}{n_A + n_B}$$

$$N_A + N_B = 1$$

n_A - брой молове на компонента А
 n_B - брой молове на компонента В

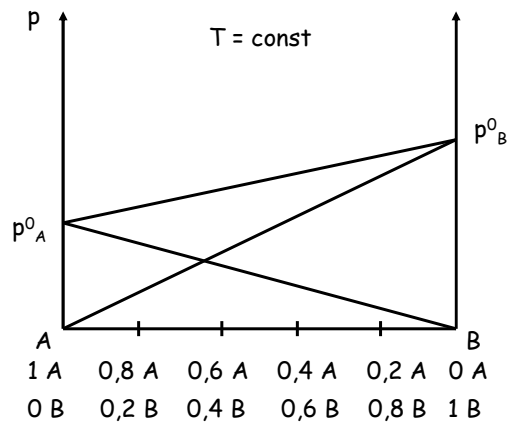
Обемни части:

$$V_A = \frac{v_A}{v_A + v_B}$$

$$V_B = \frac{v_B}{v_A + v_B}$$

$$V_A + V_B = 1$$

Закон на Раул



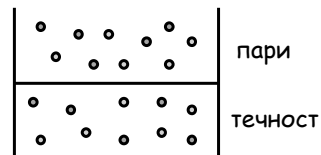
Идеални разтвори:

$$f_{A-A} = f_{B-B} = f_{A-B}$$

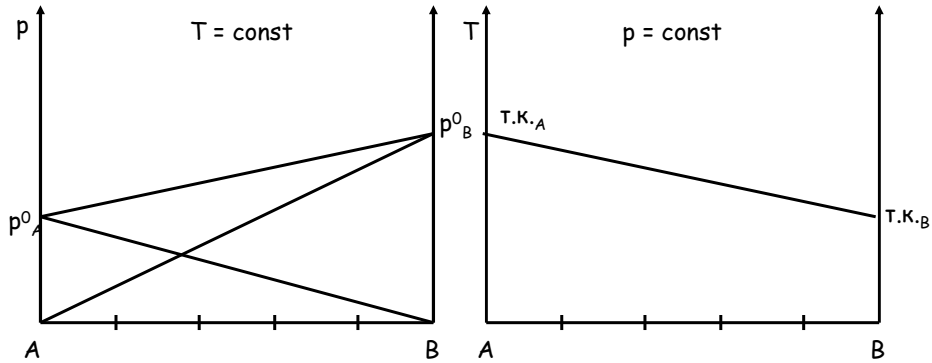
$$p_A = p_A^0 N_A \quad \text{Закон на Раул}$$

$$p_B = p_B^0 N_B \quad \text{Закон на Раул}$$

$$p = p_A + p_B \quad \text{Закон на Далтон}$$



Идеални разтвори



По-летливият компонент има по-високо парно налягане (p^0) и по-ниска температура на кипене (т.к.).

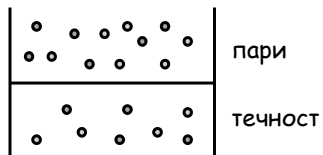
Реални разтвори

положителни отклонения
от закона на Раул

$$f_{A-A} > f_{A-B} < f_{B-B}$$

газова A-A B-B
↑
течна A-A B-B A-B

примери: $C_6H_{12} + CCl_4$; $CCl_4 + CH_3OH$

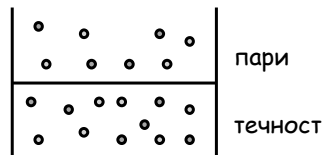


отрицателни отклонения
от закона на Раул

$$f_{A-A} < f_{A-B} > f_{B-B}$$

газова A-A B-B
↓
течна A-A B-B A-B

примери: ацетон + $CHCl_3$



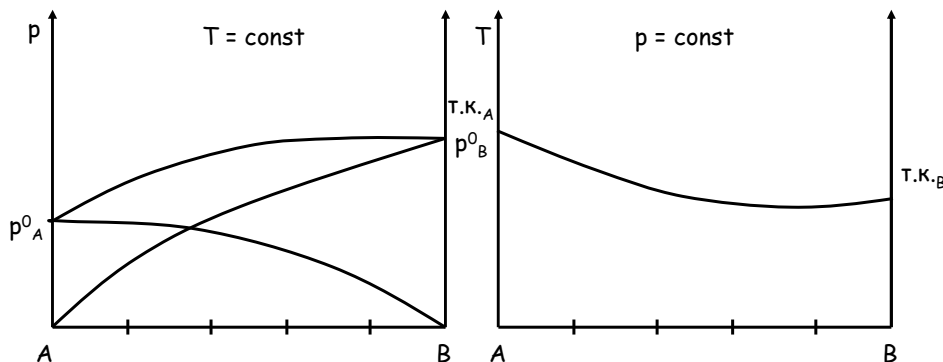
Положителни отклонения



малки положителни отклонения

$$f_{A-A} > f_{A-B} < f_{B-B}$$

газова	A-A	B-B	A-B
↑			
течна	A-A	B-B	A-B



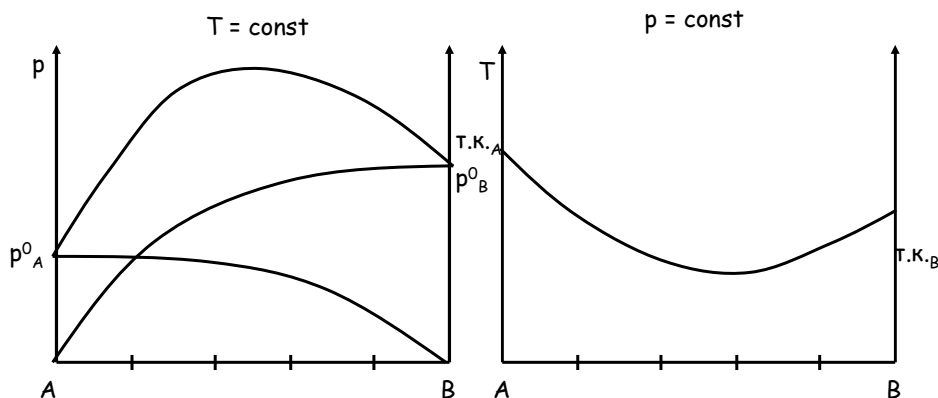
Положителни отклонения



големи положителни отклонения

$$f_{A-A} \gg f_{A-B} \ll f_{B-B}$$

газова	A-A	B-B	A-B
↑			
течна	A-A	B-B	A-B



Отрицателни отклонения



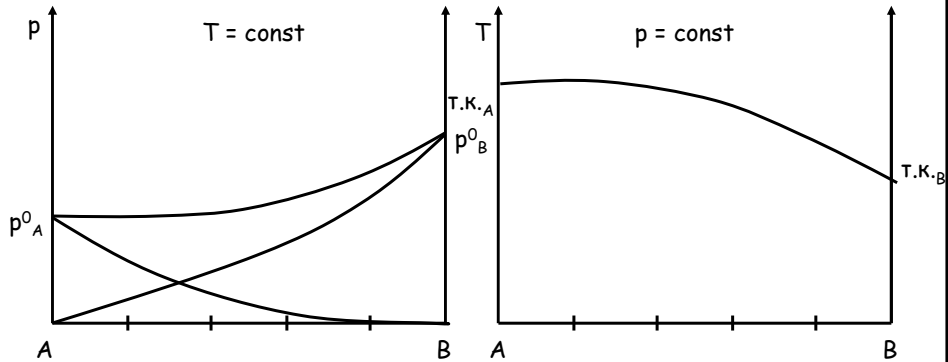
малки отрицателни отклонения

$$f_{A-A} < f_{A-B} > f_{B-B}$$

газова A-A B-B

↓
течна A-A B-B

(A-B)



Отрицателни отклонения



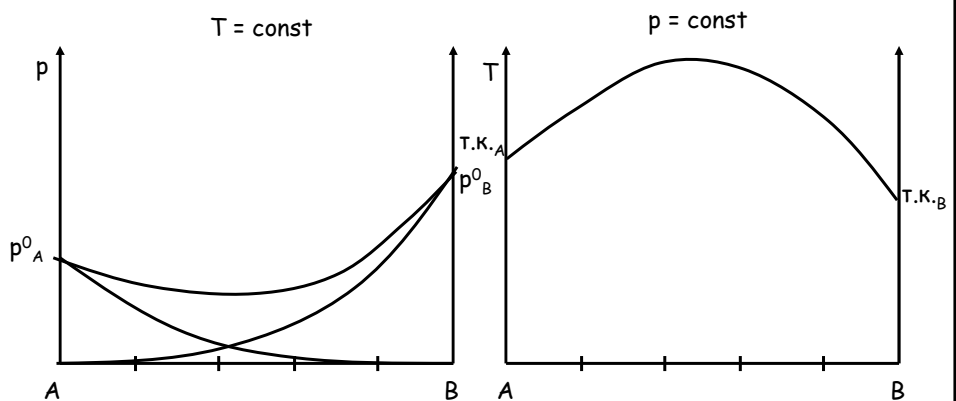
големи отрицателни отклонения

$$f_{A-A} \ll f_{A-B} \gg f_{B-B}$$

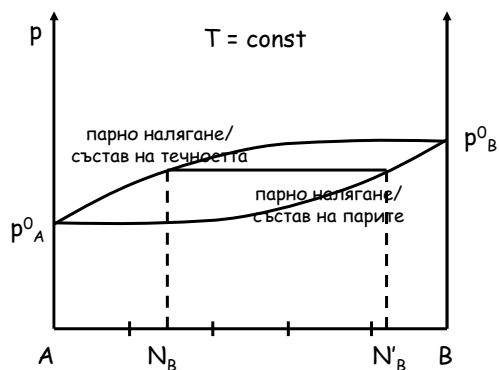
газова A-A B-B

↓
течна A-A B-B

(A-B)



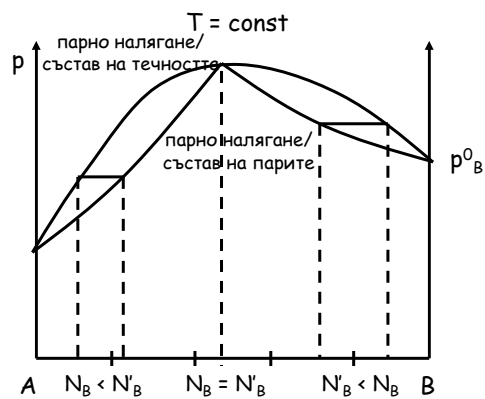
Първи закон на Коновалов



Парите са по-богати на по-летливия компонент в сравнение с течността.

$$\text{Ако } p_B^0 > p_A^0 \\ \Rightarrow N'_B > N_B$$

Втори закон на Коновалов

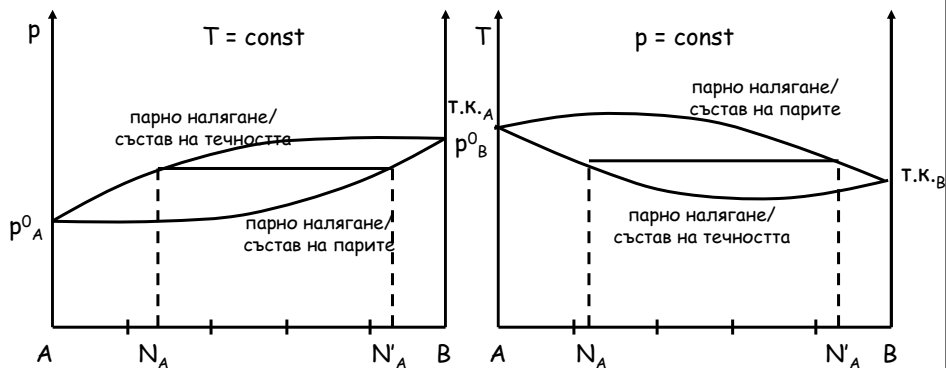


В точката на максимума (минимума) парите и течността имат еднакъв състав (азеотропна смес).

$$N_B = N'_B$$

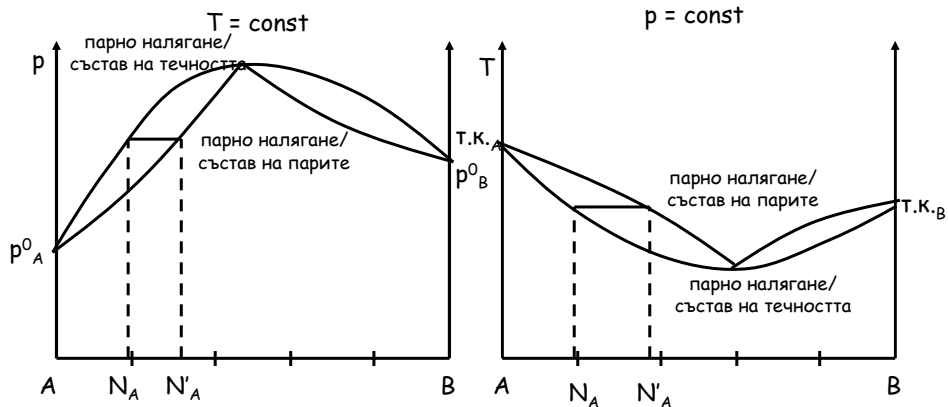
Положителни отклонения

малки положителни отклонения



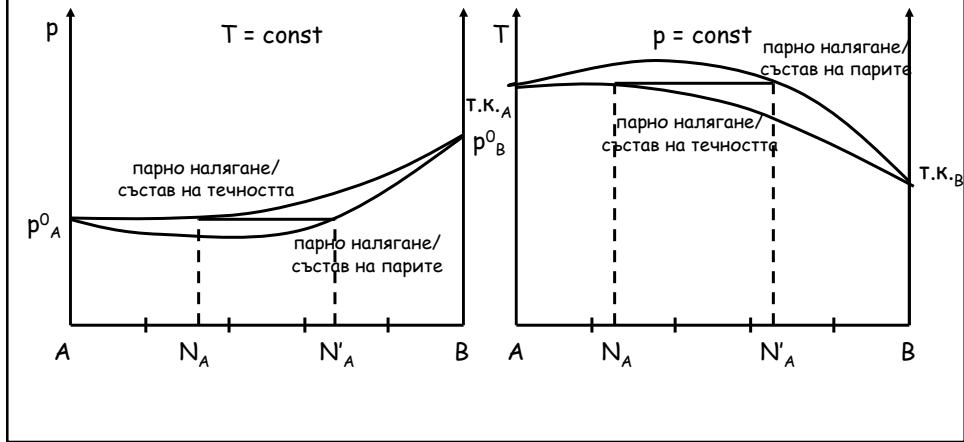
Положителни отклонения

големи положителни отклонения



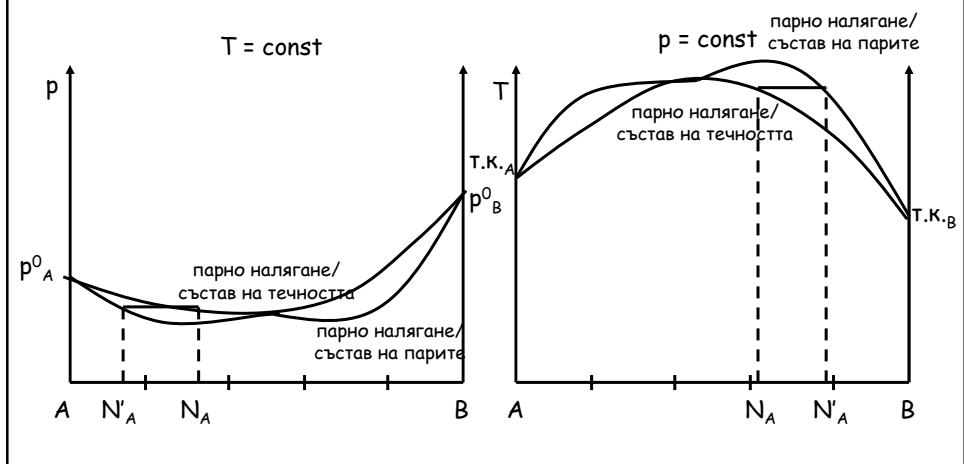
Отрицателни отклонения

малки отрицателни отклонения



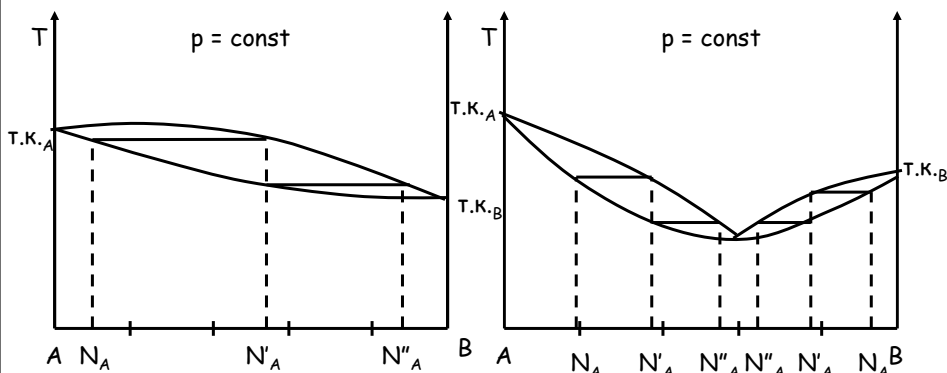
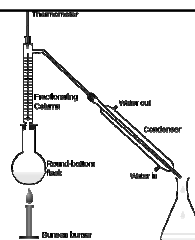
Отрицателни отклонения

големи отрицателни отклонения



Дестилация

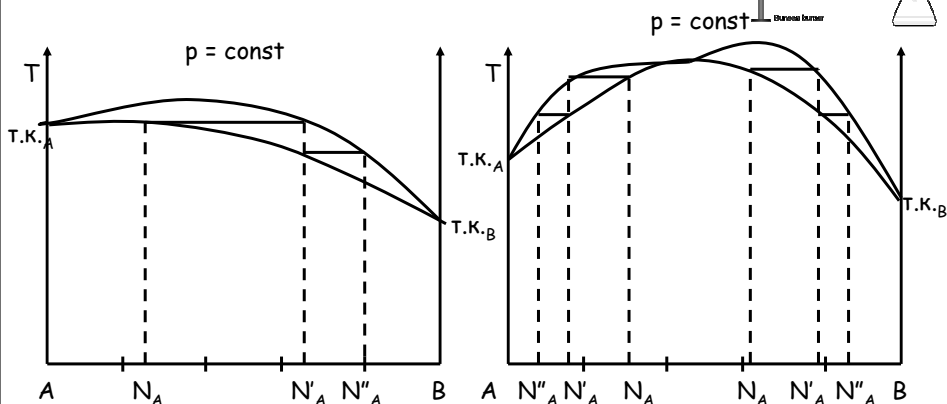
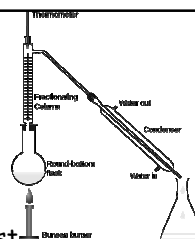
положителни отклонения



Компоненти, които образуват азеотропна смес, не могат да се разделят чрез дестилация. В дестилата се отделя азеотропна смес, а в остатъка - чист компонент А или чист компонент В, в зависимост от изходния състав.

Дестилация

отрицателни отклонения



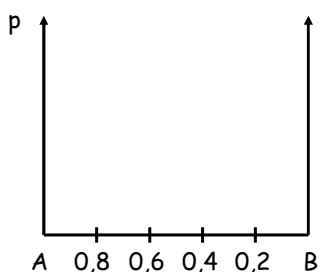
Компоненти, които образуват азеотропна смес, не могат да се разделят чрез дестилация. В остатъка се отделя азеотропна смес, а в дестилата - чист компонент А или чист компонент В, в зависимост от изходния състав.

Пример

Начертайте фазовата диаграма на смес от 2 напълно смесващи се компонента с малки положителни отклонения от закона на Раул при $T = 300\text{ K}$. Означете p_A , p_B и p при $N_A = 0,8$. Намерете състава на парите N'_A .

Решение:

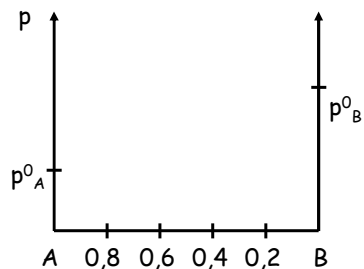
1. При $T = \text{const}$ диаграмата е в координати $p/\text{състав}$.



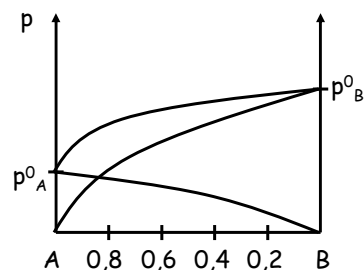
2. Тъй като в задачата са посочени N_A и N'_A , върху оста на състава нанасяме молните части на компонента А.

Пример

3. Тъй като в задачата не е посочено кой от двата компонента е по-летлив, избираме произволно един от тях, напр. компонента В. Нанасяме p_A^0 и p_B^0 .



4. При малки положителни отклонения кривите за p_A , p_B и p са завити нагоре без максимум. (при малки отрицателни - надолу без минимум; при големи положителни - нагоре с максимум; при големи отрицателни - надолу с минимум).

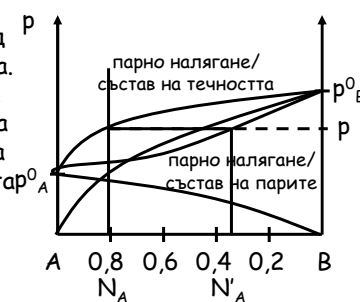
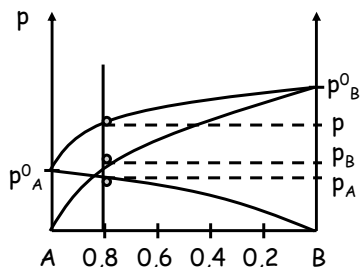


Пример

5. При $N_A = 0,8$ издигаме перпендикуляр. Той пресича кривите на p_A , p_B и p . Съответните точки показват парното налягане на компонентите А и В и общото парно налягане на сместа със състав 0,8 молни части А и 0,2 молни части В.

6. Според първия закон на Коновалов, парите са по-богати на по-летливия компонент в сравнение с течността.

Кривата, която показва зависимостта парно налягане/състав на парите, лежи под кривата парно налягане/състав на течността. Свързваме двете криви с конода, започваща от пресечната точка на p перпендикуляра на $N_A = 0,8$. От пресечната точка върху кривата на парите спускаме перпендикуляр към остар на състава и намираме състава на парите N'_A , който е в равновесие с течността със състав N_A .



Пример

Начертайте фазовата диаграма на смес от 2 напълно смесващи се компонента с големи отрицателни отклонения от закона на Раул при $p = 1 \text{ atm}$. Означете т.к. на смес със състав $N_A = 0,4$. Намерете състава на парите N'_A .

