

Сәтбаев университеті
Химиялық процестер және өнеркәсіптік экология кафедрасы
Пән: Физикалық және коллоидтық химия

Дәріс тақырыбы:
*Гетерогендік системалардағы фазалық
тепе-теңдік.*

Лектор: Сейткалиева Н.Ж.

Гетерогендік системалардағы фазалық тепе-теңдік.

Дәріс жоспары

Клаузиус -Клапейрон теңдеуі. Гиббстің фазалар ережесі. Фаза, компонент, еркіндік дәрежесі. Бір компонентті системалардың күй диаграммалары. Судың күй диаграммасы және оның ерекшелігі. Үштік нүкте. Бір компонентті системалардың күй диаграммаларына Гиббстің фазалар ережесін қолдану.

Негізгі түсініктер мен анықтамалар

- **Фаза.** Химиялық және физикалық қасиеттері бірдей системаның гомогендік бөліктерінің жиынтығын фаза (Φ) деп атайды. Екі немесе бірнеше фазалардан құралатын системаны гетерогендік деп атайды.
- Кез-келген системада тек қана бір газдық фаза бола алады, ал бір системадағы қатты және сұйық фазалардың саны бірден көп болуы мүмкін.
Егер система қатты және сұйық заттардан тұрса, оны *конденсирленген система* деп атайды.
- **Компоненттер саны (K)** деп системадағы индивидуалдық заттар санынан осы заттарды байланыстыратын тәуелсіз химиялық теңдеулер санын алып тастағандағы қалған санды айтады.

Фазалық тепе-теңдік

Мысалы азот N_2 , оттек O_2 және азот(II) оксидінен NO тұратын қоспаны қарастырайық. *Мұнда үш түрлі жағдай болуы мүмкін:*

1) **Температура өте төмен болғанда** N_2 , O_2 , NO өзара химиялық әрекеттеспейді. Демек, компоненттер саны индивидуалдық заттар санына тең, яғни $K = 3$.

2) **Температура жоғары болғанда**



реакциясы жүреді. Тепе-теңдік күй орнағанда үш газдың концентрацияларының арасында бір теңдікпен өрнектелетін байланыс орнайды:

$$K_p = \frac{P_{NO}^2}{P_{N_2} \cdot P_{O_2}}$$

K_p – парциалдық қысымдар арқылы бейнеленген тепе-теңдік константасы.

Демек,

$$K = 3 - 1 = 2.$$

Фазалық тепе-теңдік

NO бастапқы зат болса,

$2\text{NO} = \text{O}_2 + \text{N}_2$, тепе-теңдік орнағанда:

$$K_p = \frac{P_{\text{O}_2} \cdot P_{\text{N}_2}}{P_{\text{NO}}^2}$$

Бұл теңдеуден басқа үш газдың сан мөлшерінің арасында қосымша байланыс пайда болады. Оның мәнісі - NO газынан түзілетін O_2 мен N_2 газдарының концентрациялары кез келген жағдайда өзара тең болады:

$$[\text{O}_2] = [\text{N}_2] \text{ немесе , демек, } K = 3 - 2 = 1.$$

Олай болса, үш индивидуалдық заттан тұратын система бір компоненттік системаның қасиетін көрсететіні байқалады.

Фазалық тепе-теңдік

Еркіндік дәрежесі. Системадағы тепе-теңдіктегі фазалардың санын өзгертпей белгілі бір аралықта өзгертуге болатын тәуелсіз параметрлердің (қысым, температура, концентрация) санын – **еркіндік дәрежесінің саны (C)** деп атайды. Еркіндік дәрежесінің санына байланысты системаларды **нонвариантты (C=0), моно-вариантты (C=1), бивариантты (C=2)** деп жіктейді.



Гиббстің фазалар ережесі. Гиббстің фазалар ережесі Φ , K және C арасындағы байланысты анықтайды:

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

Еркіндік дәрежесінің саны теріс болмайтындықтан, теңдеуден

$$K + 2 \geq \Phi$$

болатыны анық, яғни тепе-теңдікте фазалар саны $K + 2$ мәнінен артық бола алмайды. Басқаша айтқанда, системадағы фазалардың максималдық саны $C=0$ жағдайында анықталады.

Фазалық тепе-теңдік

Сыртқы факторлардың саны бірге (температура) тең болса, Гиббстің фазалар ережесі мына түрде жазылады:

$$C = K - \Phi + 1.$$

Берілген системадағы тепе-теңдікке әсер ететін сыртқы факторлардың санын n деп белгілесек, фазалар ережесін жалпы түрде төмендегіше тұжырымдауға болады:

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

Ал температура да, қысым да тұрақты ұсталса, онда:

$$C = K - \Phi$$

Бір компонентті системалар. Судың күй диаграммасы

ОА, ОС – будың облысы,

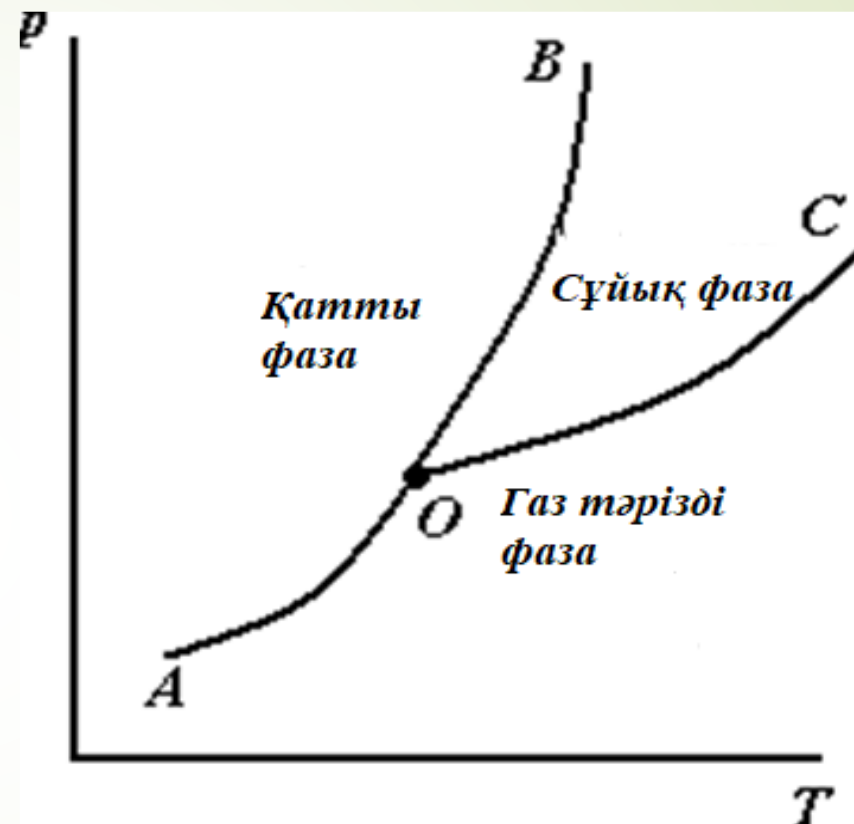
ОС, ОВ – сұйықтың

облысы,

ОА, ОВ – қатты фаза

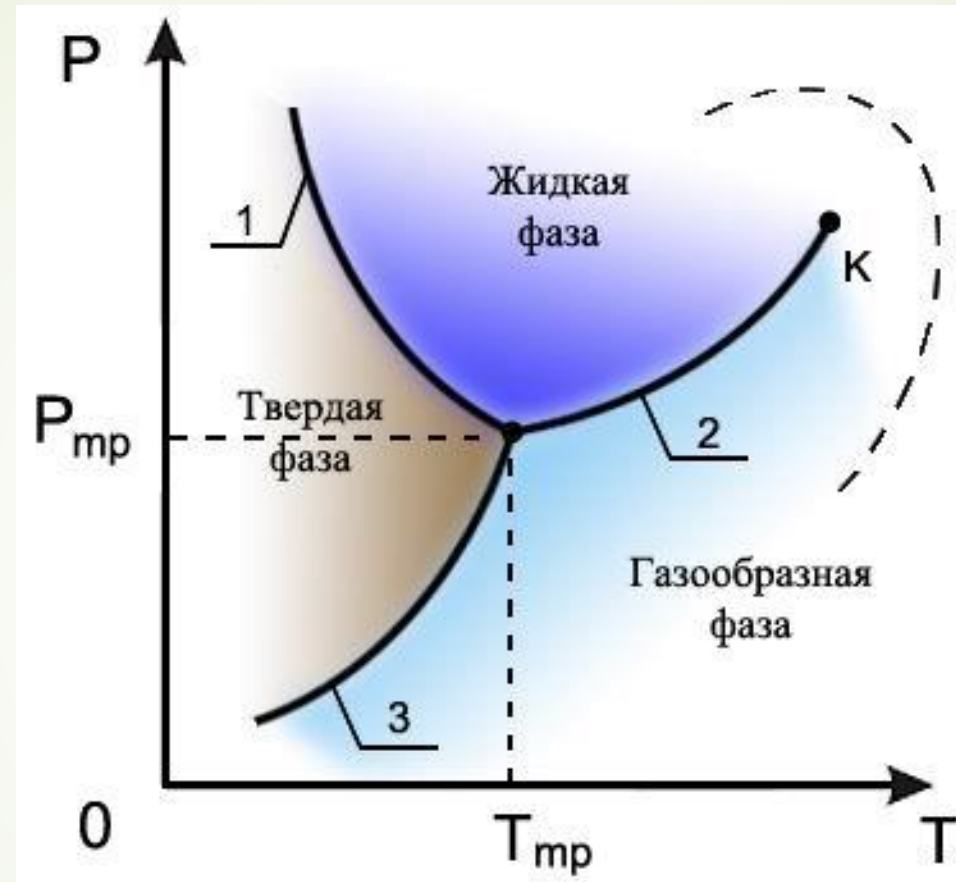
облысы.

О - үштік нүкте



Балқуы көлем кішіреюімен жүретін бір компонентті системаның күй диаграммасы (судың күй диаграммасы)

Судың күй диаграммасы



Судың күй диаграммасы(балқу процесі көлем кішіреюімен жүреді): 1 – балқу қисығы, $T_{үш}$ - үштік нүкте температурасы, 2 – булану қисығы, 3 – возгонка қисығы

Клаузиус-Клапейрон теңдеуі

Үш тепе-теңдік қисықтарының қиылысу нүктесі *үштік нүкте* деп аталады. Бұл нүктеде Р мен Т алдын-ала берілген, тәуелсіз параметр жоқ және бұл нүкте мына тепе-теңдікке сәйкес келеді:

Қатты зат ↔ сұйық ↔ газ

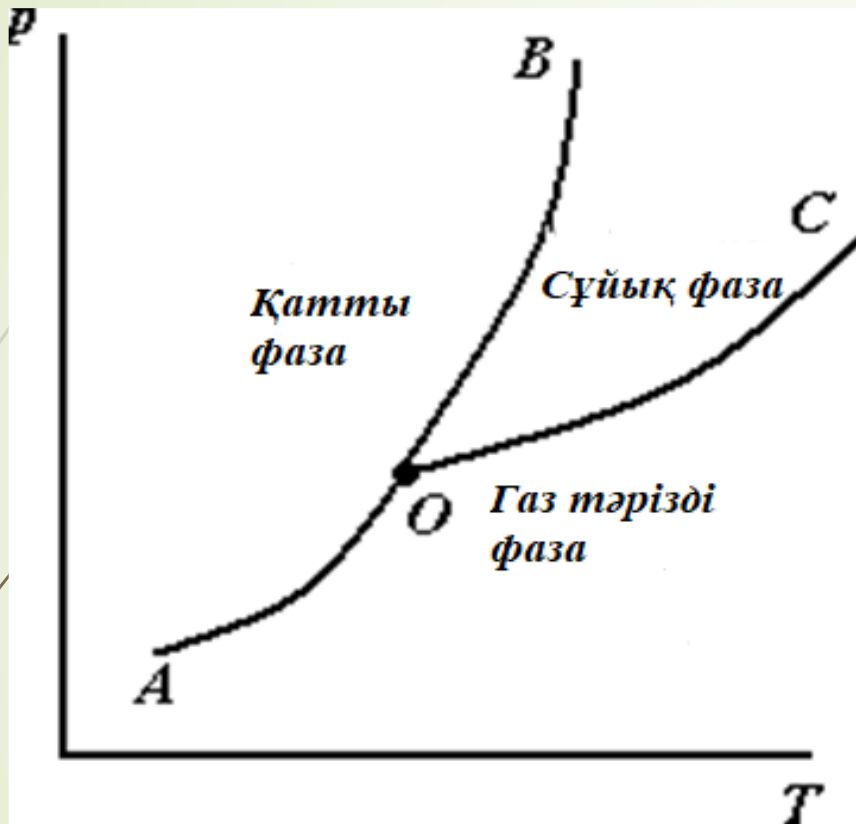
Осы қисықтардың жиынтығы заттың күй диаграммасын түзеді: бұл қисықтар жазықтықты таза заттың үш күйіне сәйкес үш облысқа бөледі.

Күй диаграммасындағы $P=f(T)$ тәуелділік қисықтарын сан жағынан Клаузиус-Клапейрон теңдеуі сипаттайды:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$$

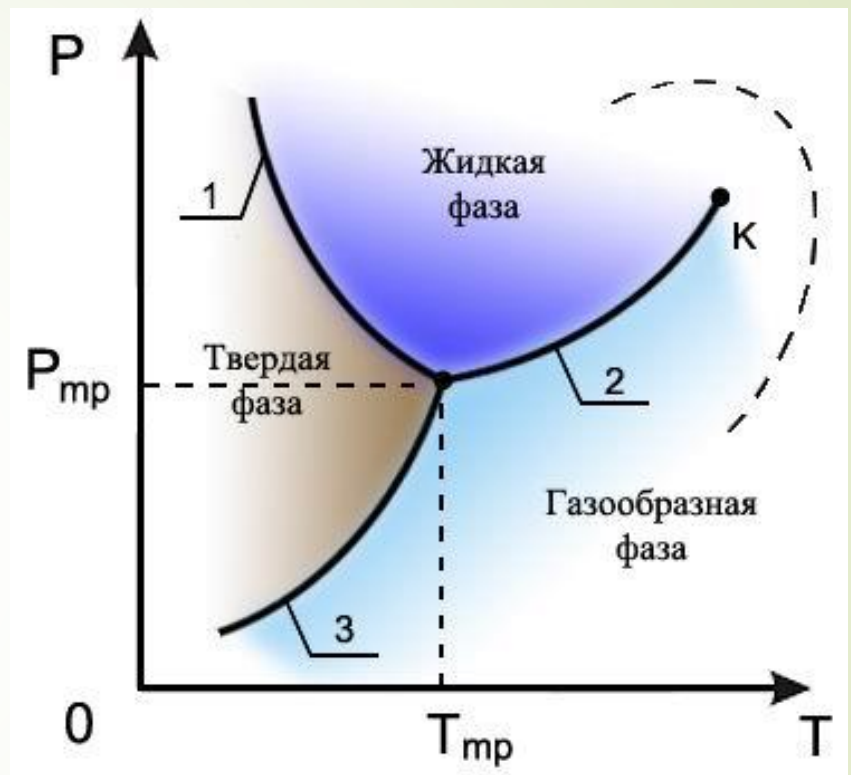
мұндағы ΔH – фазалық өзгеріс жылуы, $\Delta V = (V_2 - V_1)$ V_2, V_1 – фазалардың мольдік көлемдері.

Клаузиус – Клайпейрон теңдеуіне анализ



$$\Delta V = V_{\text{жс}} - V_T > 0; \frac{dp}{dT} > 0$$

сондықтан
 $\uparrow P - T \uparrow$



$$\Delta V = V_{\text{с}} - V_{\text{ж}} < 0;$$

$$\frac{dp}{dT} < 0 \text{ сондықтан } \uparrow P - T \downarrow$$

мысалы, су, висмут,
 сурьма, шойын.

Бір компонентті системалар. Судың күй диаграммасы

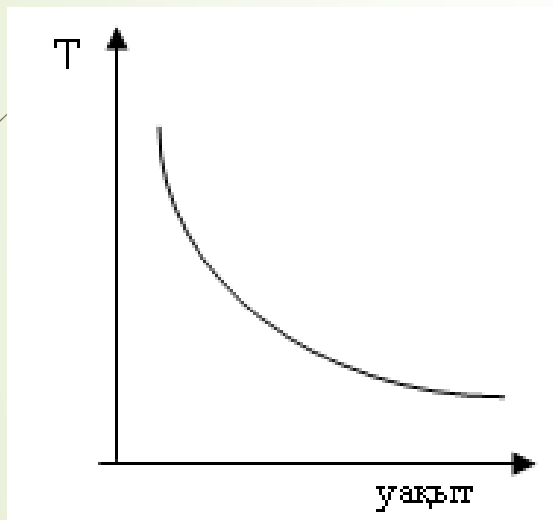
- Диаграммада бір фазалық облыс жазықтықпен берілген. Фазалар ережесіне сәйкес бұл облыстардағы бір фазалық системаның екі еркіндік дәрежесі бар:
- $(K=1, \Phi=1), C=1-1+2=2$, система бивариантты.
- Сызықтардың үстіндегі кез келген нүкте, мысалы, ОВ – сызығындағы, екі фазаның тепе-теңдік жағдайына сәйкес келеді (сұйық және газ). Бұл жағдайда, егер бір параметрді қалағанымызша өзгертсек, екіншісі соған сәйкес белгілі мән алады. Берілген температурада бу қысымының тек бір ғана мәні бола алады, яғни система моновариантты:
- $K=1, \Phi=2$ болса, $C=1$.
- Егер температураны еркін өзгертсек, онда бу қысымы ОВ қисығына сәйкес екі фазаның тепе-теңдігін сақтап тәуелді өзгереді.
- Үш қисықтың қиылысу нүктесінде үш фаза тепе-теңдікте болады. Мұнда температура да, қысым да дәл анықталған ($t=0,00760^\circ\text{C}$, $P=613,28 \text{ Па}$), система нонвариантты, тәуелсіз өзгертін параметр жоқ. Бұл нүктеде, температура мен қысымның біреуінің мәні өзгерсе де, тепе-теңдіктегі фазалар саны өзгереді.

Физика-химиялық анализ (ФХА)

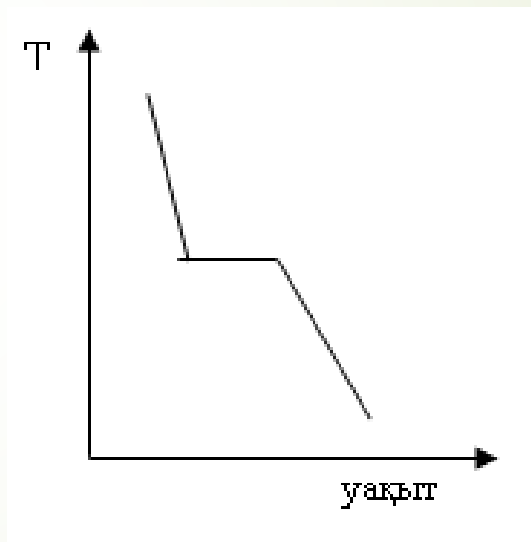
- Физика-химиялық анализдің дамуы Н.С. Курнаковтың есімімен байланысты. Бұл әдіс – күрделі системаларды зерттеу әдісі. Физика-химиялық анализ тепе-теңдіктегі системаның қасиеттерінің құрамына және болу шарттарына эксперименталдық тәуелділікті зерттеп және алынған тәуелділікті графиктік түрде салуға негізделген.
- Сонымен, физика-химиялық анализдің негізгі мақсаты «құрам-қасиет» диаграммасының геометриялық формасымен фазалардың санының, химиялық табиғатының және фазалардың болу шекарасының және т.б. арасындағы байланысты анықтау болып табылады.
- Күй диаграммасын тұрғызу үшін қолданылатын әдістерге: ерігіштік әдісі, термиялық анализ, микроструктура анықтау т.б. жатады.

Физика-химиялық анализ (ФХА)

Термиялық анализ – сұйық және қатты денелердің арасындағы тепе-теңдік температурасын анықтауға негізделген. Негізгі әдістері: 1) визуалдық: мөлдір ерітіндіде кристалдардың пайда болу (немесе жоғалу) температурасы белгіленеді. 2) суыту немесе қыздыру қисықтарын тұрғызу.



Фазалық өзгеріссіз
суыту қисығы



Фазалық өзгерісі бар
суыту қисығы