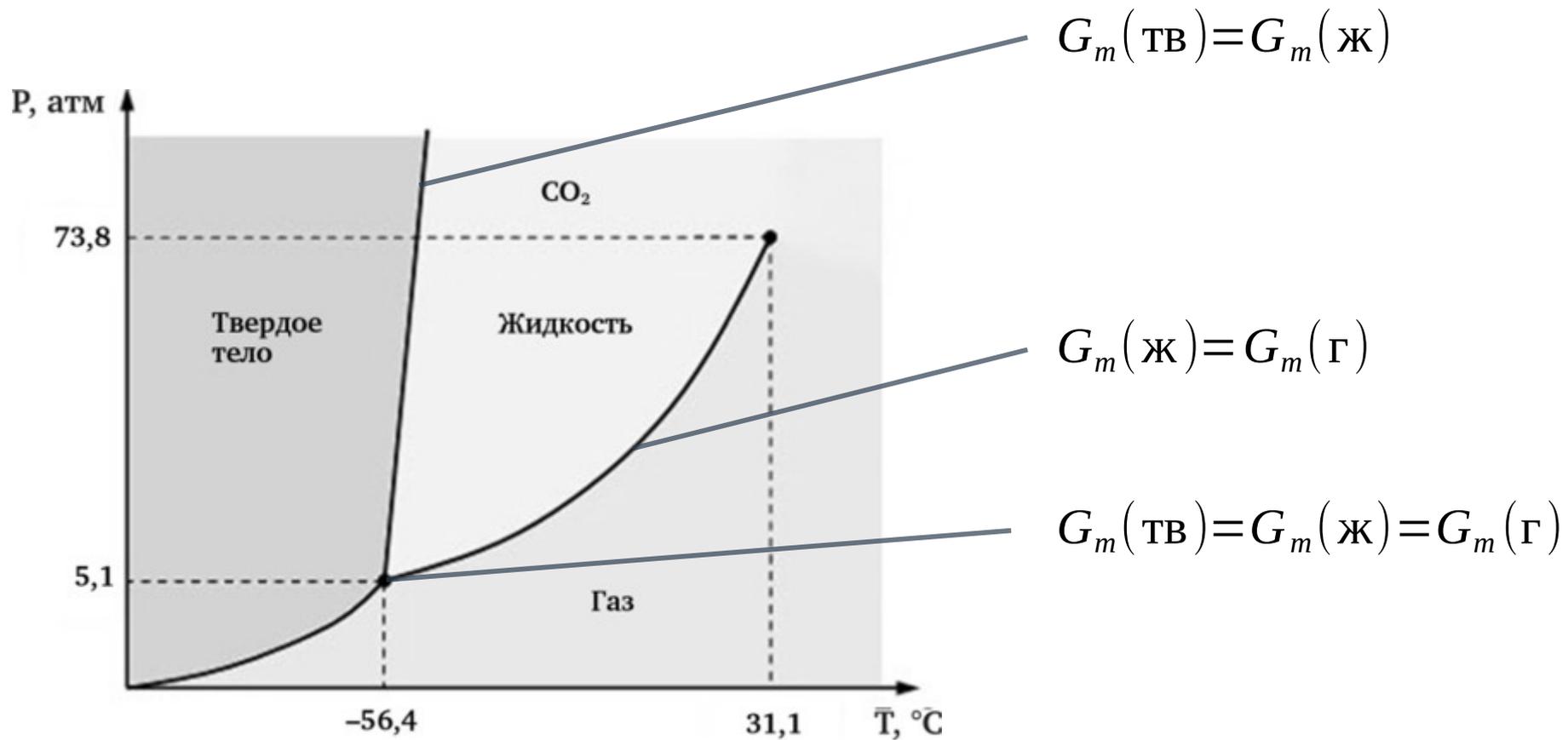


Фазовые равновесия в однокомпонентных системах

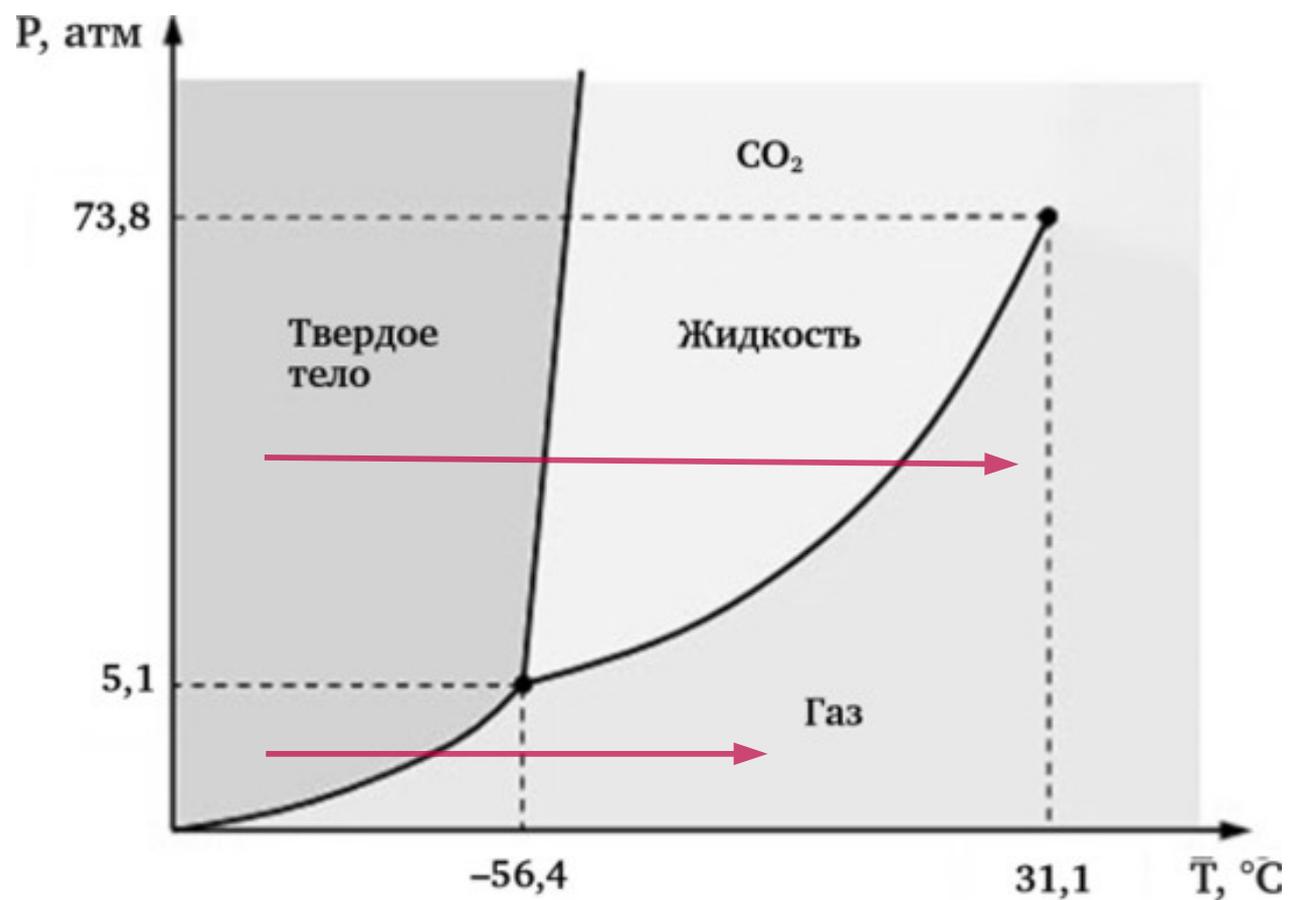
Хохлов Даниил Витальевич

Олимпиадный сезон 2020-21

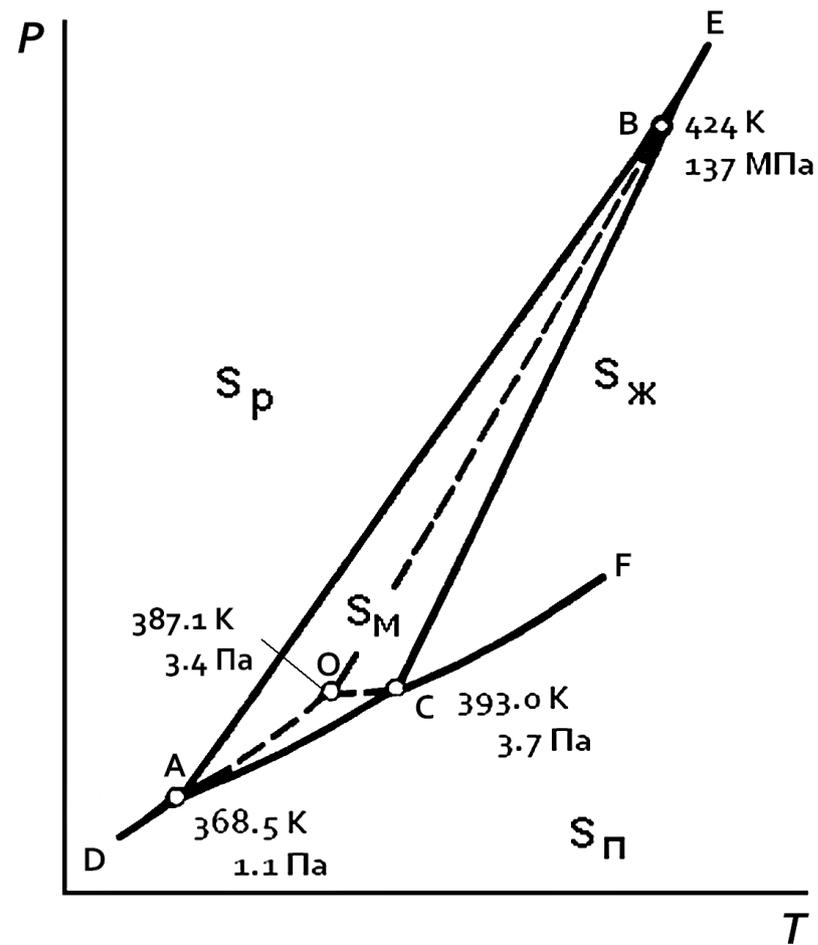
Фазовые диаграммы



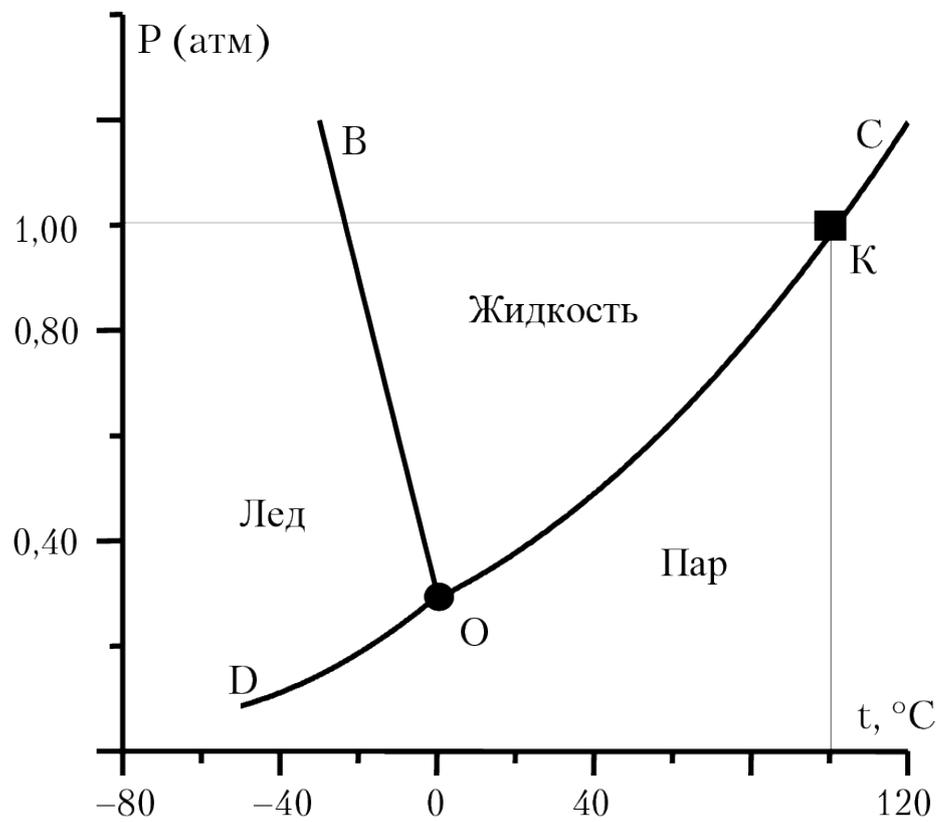
Фазовые диаграммы



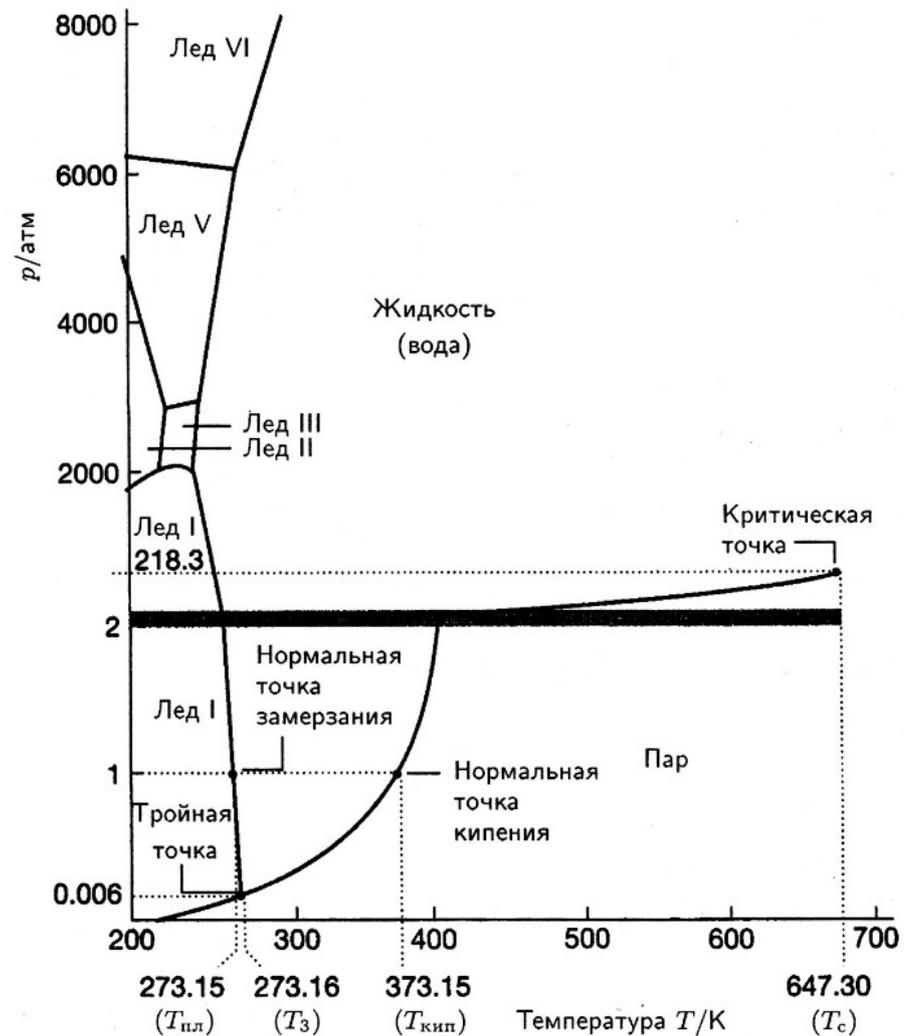
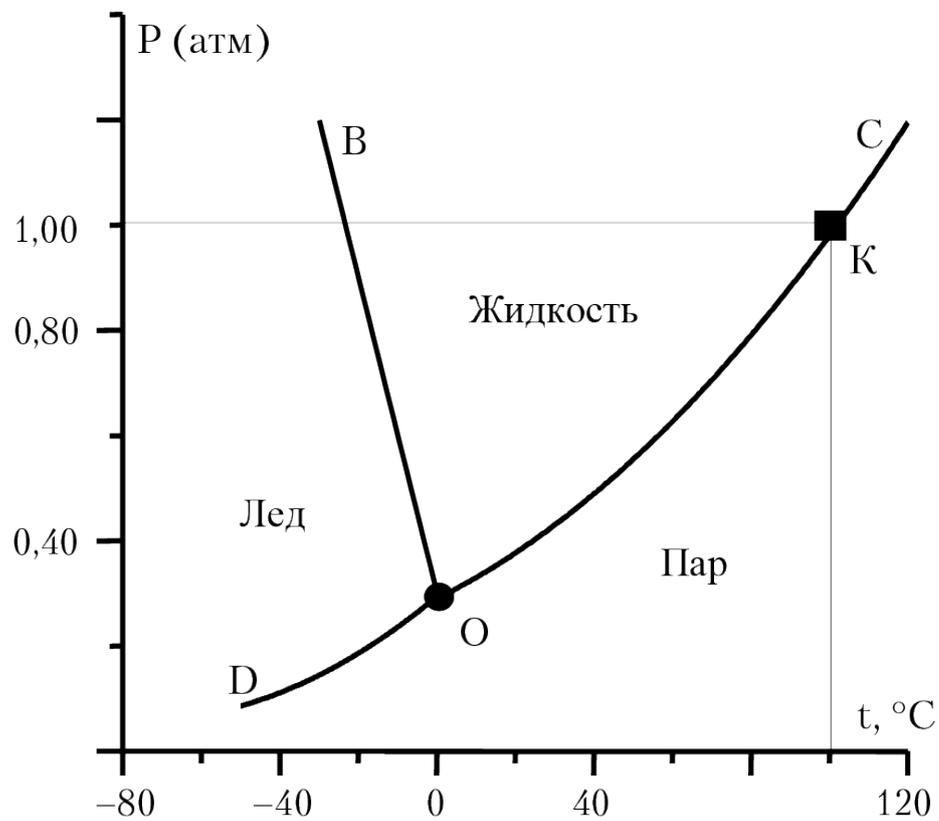
Фазовые диаграммы: сера



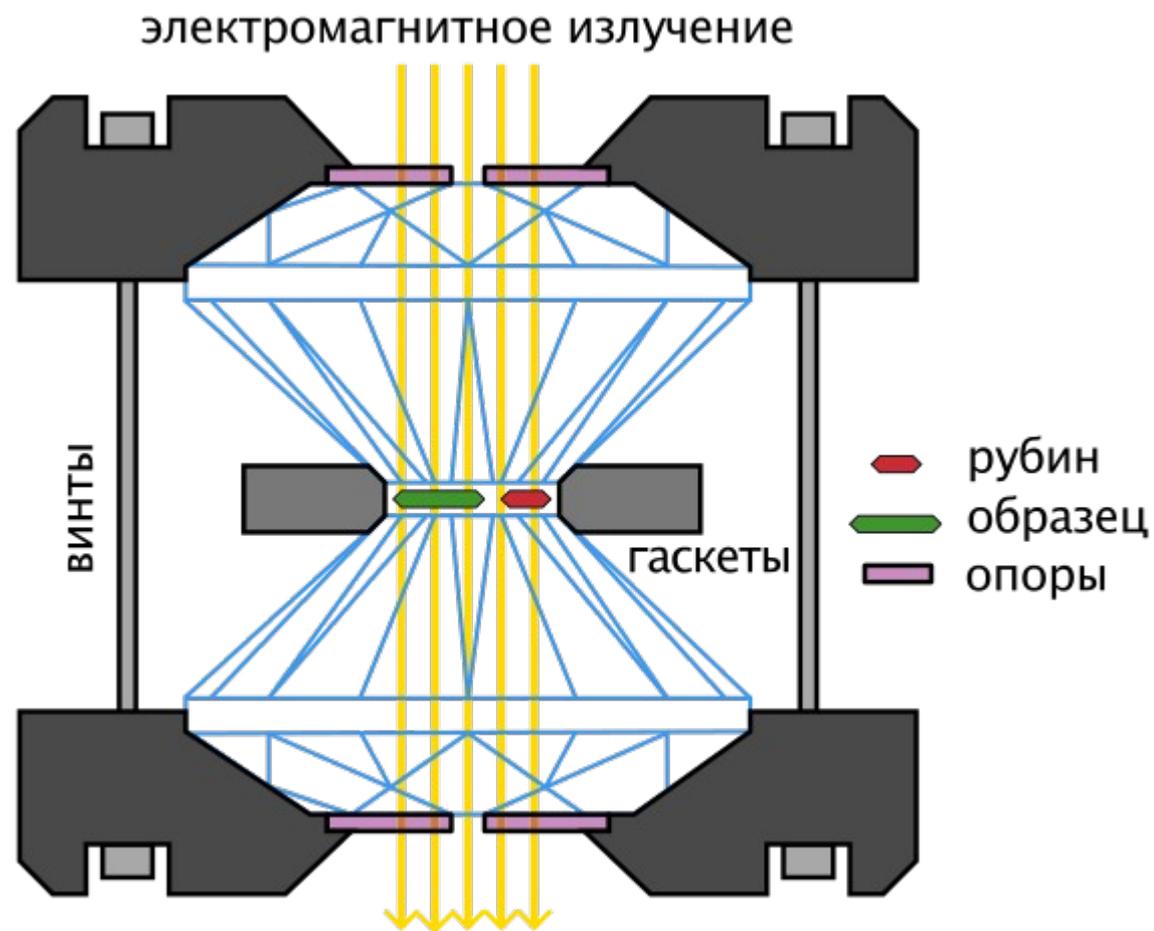
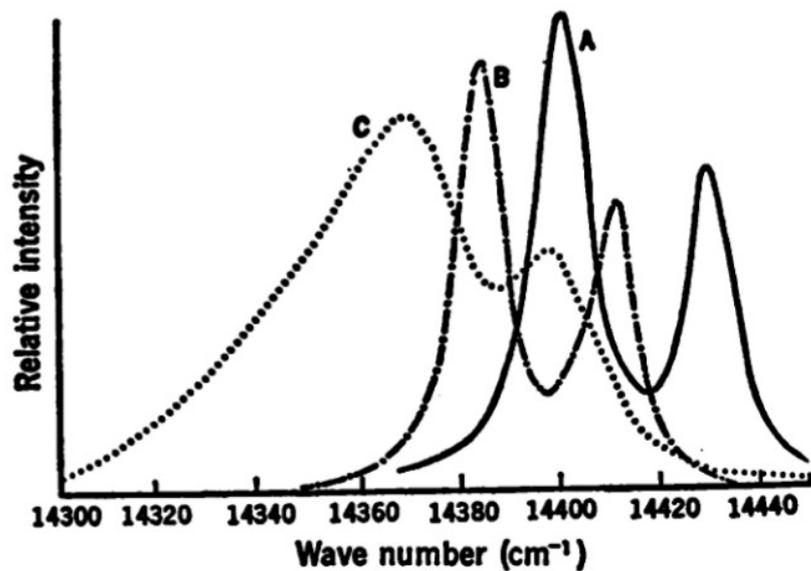
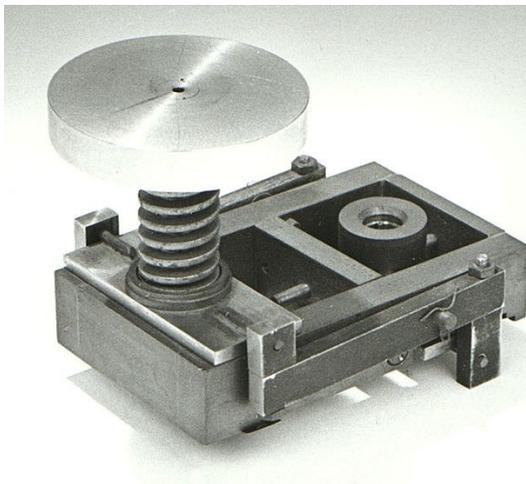
Фазовая диаграммы: вода



Фазовая диаграммы: вода

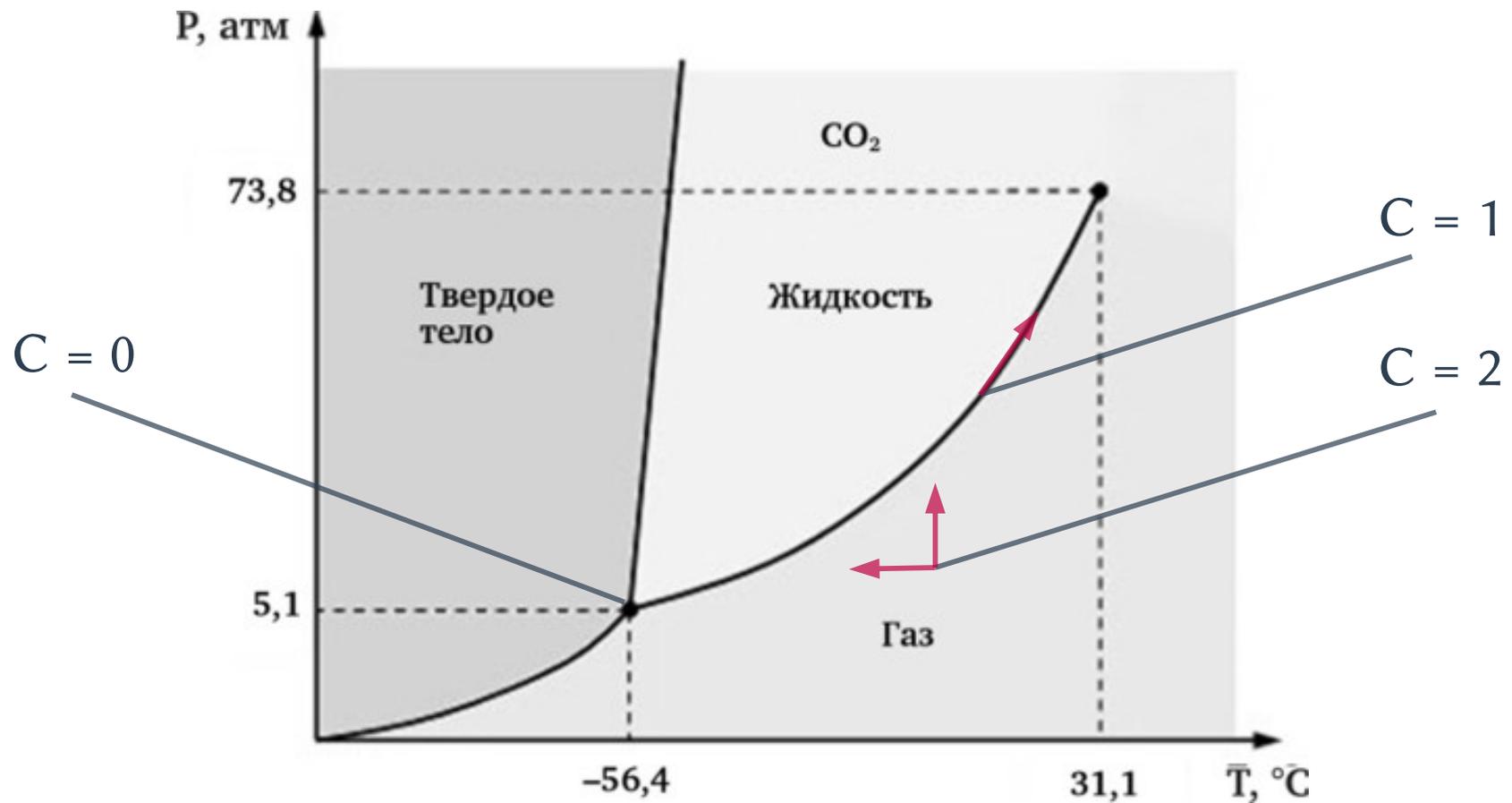


Измерение сверхвысоких давлений



Правило фаз Гиббса

$$C = K - \Phi + 2 \Rightarrow C = 3 - \Phi$$



Положение фазового равновесия: зависимость от температуры

$$G_m = V_m dp - S_m dT$$

$$\left(\frac{\partial G_m}{\partial T}\right)_p = -S_m$$

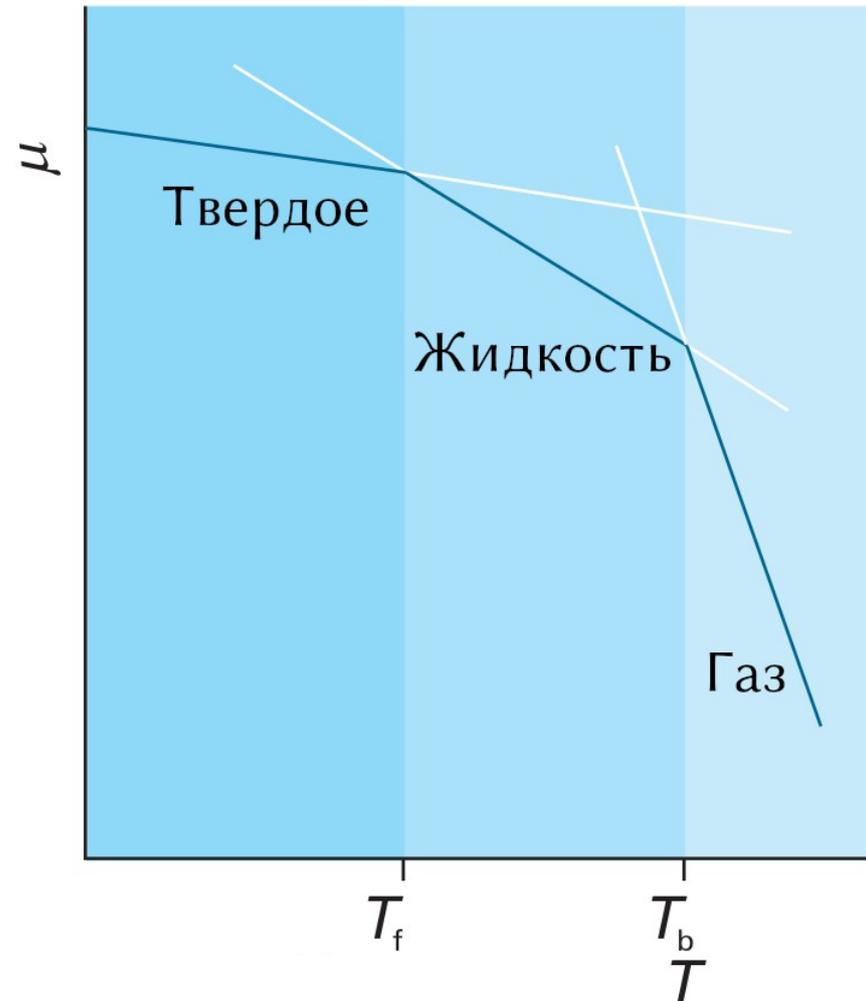
При постоянном p и

небольшом изменении T

$$G_m(T) = G_m(T_0) - S_m(T - T_0)$$

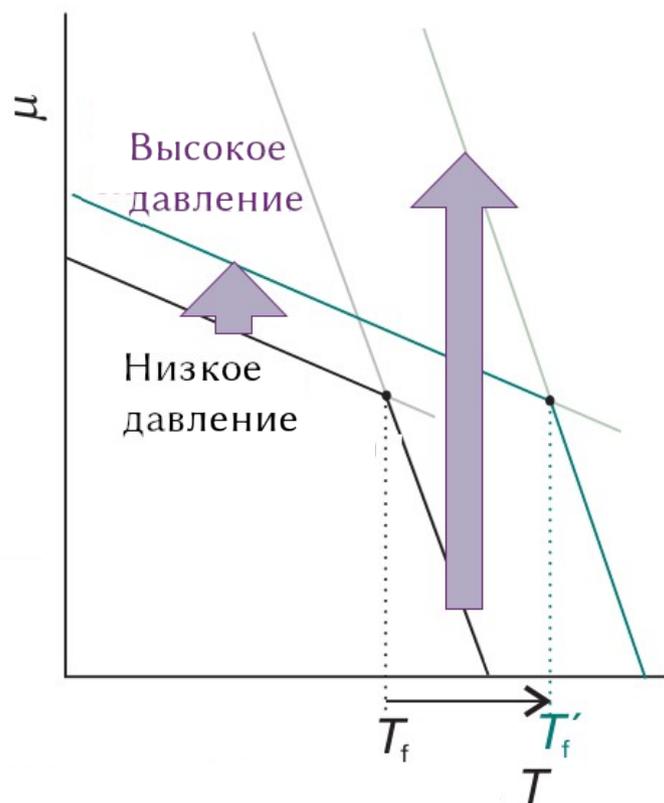
$$G_m(T) = \text{const} - S_m T$$

$$S_m(\Gamma) \gg S_m(\text{Ж}) > S_m(\text{ТВ})$$

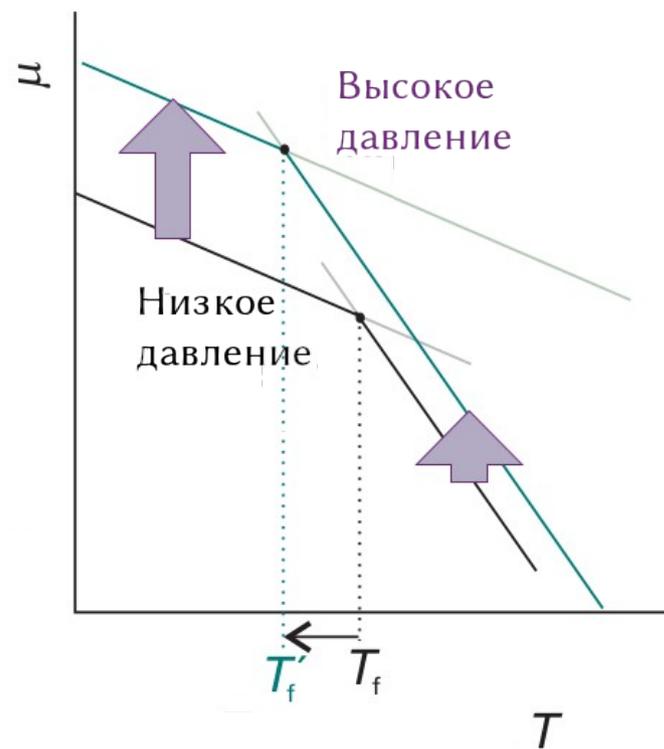


Положение фазового равновесия: зависимость от давления

$$\left(\frac{\partial G_m}{\partial p}\right)_T = V_m$$



$$\rho(\text{ж}) < \rho(\text{ТВ})$$



$$\rho(\text{ж}) > \rho(\text{ТВ})$$

Уравнение Клапейрона

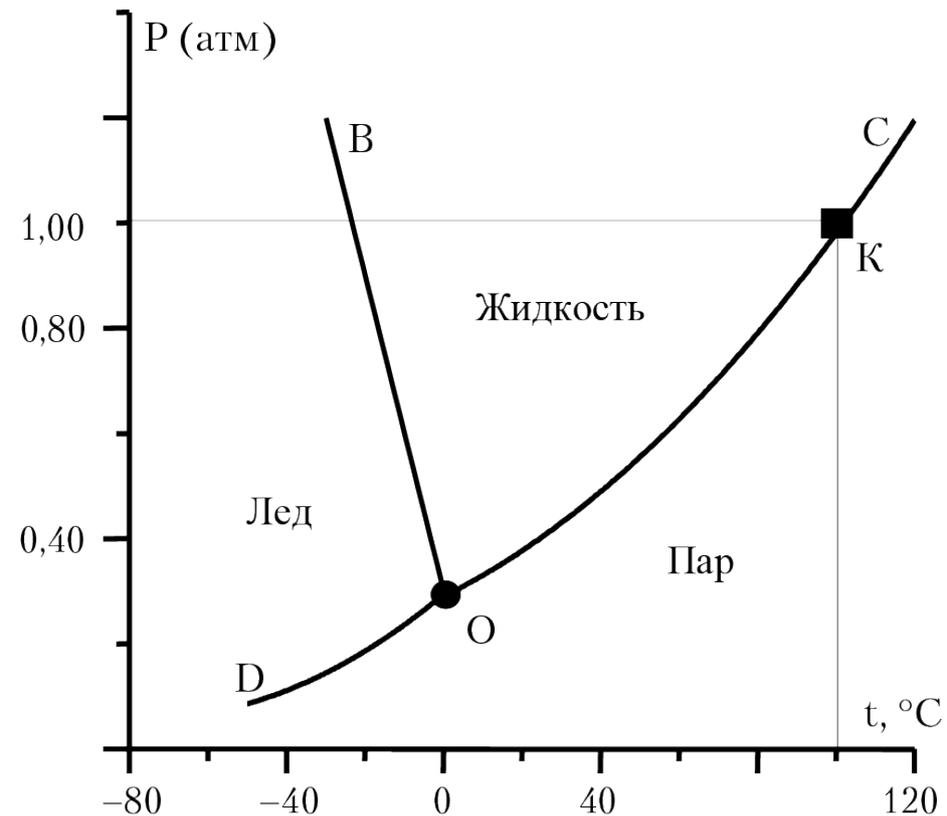
$$G_m(1) = G_m(2)$$

$$V_m(1) dp - S_m(1) dT = V_m(2) dp - S_m(2) dT$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_m(2) - S_m(1)}{V_m(2) - V_m(1)}$$

В равновесии фазы обратимо переходят друг в друга

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T \Delta_{\text{ф.п.}} V}$$



Уравнение Клапейрона

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T \Delta_{\text{ф.п.}} V}$$

Конд. фаза → конд. фаза

$$\Delta_{\text{ф.п.}} V \neq f(p)$$

$$dp = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T \Delta_{\text{ф.п.}} V} dT \Rightarrow \int_{p_1}^{p_2} dp = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{\Delta_{\text{ф.п.}} V} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T}$$

$$p_2 - p_1 = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{\Delta_{\text{ф.п.}} V} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

В неопределенной форме

$$p = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{\Delta_{\text{ф.п.}} V} \ln T + C$$

Уравнение Клаузиуса-Клапейрона

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T \Delta_{\text{ф.п.}} V}$$

Конд. фаза \rightarrow конд. фаза

$$\Delta_{\text{ф.п.}} V \neq f(p)$$

$$dp = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T \Delta_{\text{ф.п.}} V} dT \Rightarrow \int_{p_1}^{p_2} dp = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{\Delta_{\text{ф.п.}} V} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T}$$

$$p_2 - p_1 = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{\Delta_{\text{ф.п.}} V} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

В неопределенной форме

$$p = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{\Delta_{\text{ф.п.}} V} \ln T + C$$

Конд. фаза \rightarrow газ

$$\Delta_{\text{ф.п.}} V \approx V_2 = RT/p$$

$$\frac{dp}{p} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{RT^2} dT \Rightarrow \int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2}$$

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

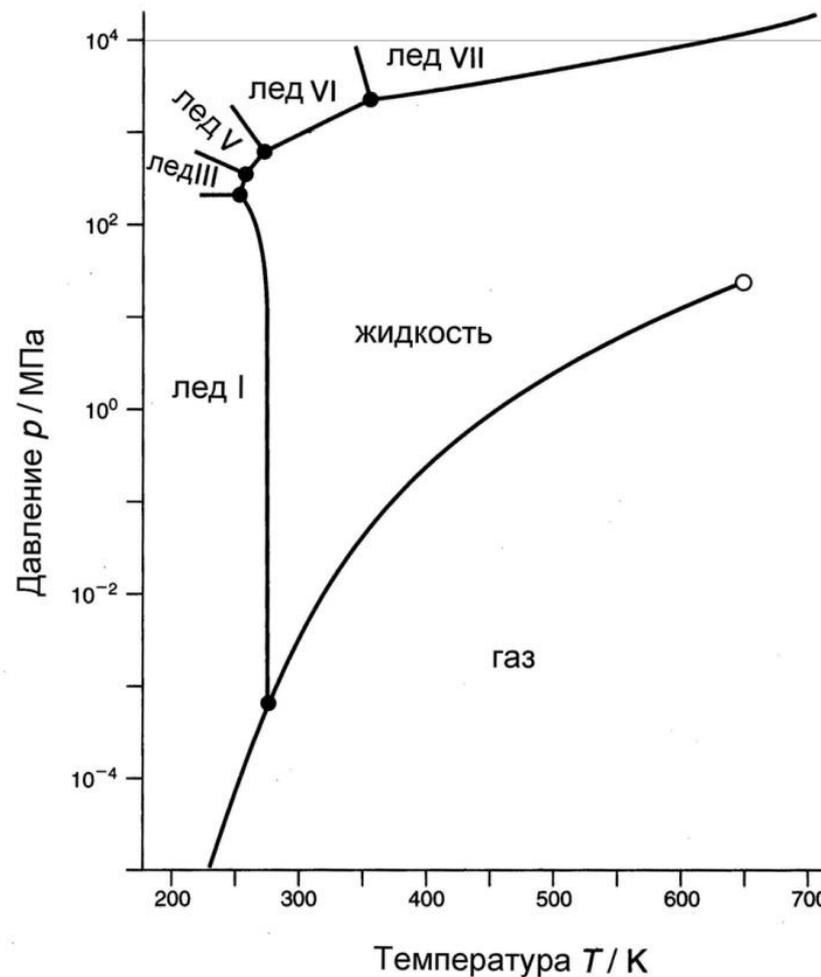
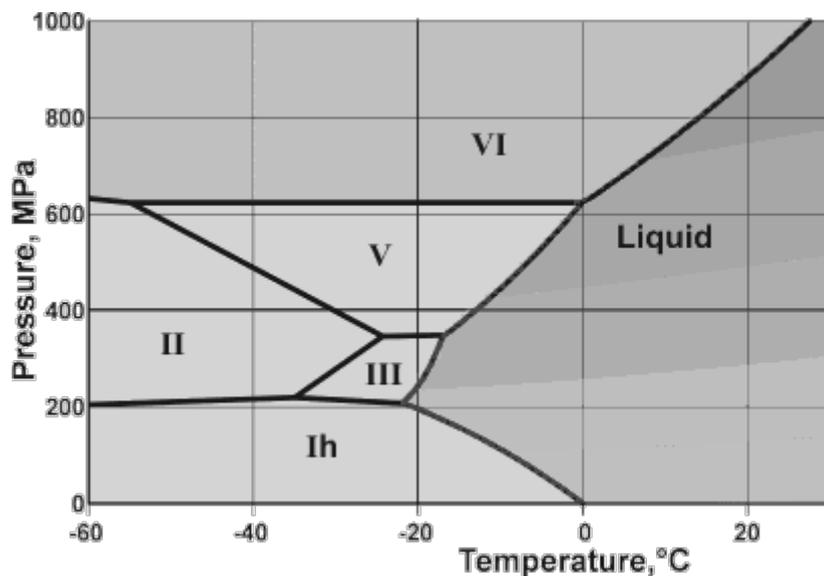
В неопределенной форме

$$\ln p = -\frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{R} \frac{1}{T} + C$$

Две конденсированные фазы: наклон кривой

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T \Delta_{\text{ф.п.}} V}$$

1. Какой из льдов самый тяжелый?
2. Почему энтальпии переходов между льдами близки к нулю?



Пример 1

Плотности жидкой и твердой ртути при температуре плавления ($-38.87\text{ }^{\circ}\text{C}$) равны 13.690 и 14.193 г/см^3 соответственно. Энтальпия плавления ртути равна 2.33 кал/г ртути. Определите температуру плавления ртути при давлении 3000 атм .

Пример 1

Плотности жидкой и твердой ртути при температуре плавления ($-38.87\text{ }^{\circ}\text{C}$) равны 13.690 и 14.193 г/см^3 соответственно. Энтальпия плавления ртути равна 2.33 кал/г ртути. Определите температуру плавления ртути при давлении 3000 атм .

$$\Delta_{\text{ф.п.}} H = 2.33 \cdot 200.6 \cdot 4.184 = 1960\text{ Дж/моль}$$

$$\Delta_{\text{ф.п.}} V = M \left(\frac{1}{\rho}(\text{ж}) - \frac{1}{\rho}(\text{тв}) \right) = 200.6 \left(\frac{1}{13.690} - \frac{1}{14.193} \right) \cdot 10^{-6} = 5.19 \cdot 10^{-7}\text{ м}^3$$

$$101325 \cdot (3000 - 1) = \frac{1960}{5.19 \cdot 10^{-7}} \ln \frac{T}{273.15 - 38.87}$$

Решение уравнения дает $T = -19.2\text{ }^{\circ}\text{C}$

Пример 2

Нормальная точка кипения гексана равна $69.0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Оцените:

- а) мольную энтальпию испарения;
- б) давление пара гексана при $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $60\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Пример 2

Нормальная точка кипения гексана равна 69.0 °С. Оцените:

- а) мольную энтальпию испарения;
- б) давление пара гексана при 25 °С.

Воспользуемся правилом Трутона:

$$\Delta_{\text{исп}} H = 88 \cdot (273 + 69) = 30.1 \text{ кДж/моль}$$

и уравнением Клаузиуса-Клапейрона:

$$\ln \frac{p}{760} = \frac{\Delta_{\text{исп}} H}{R} \left(\frac{1}{273 + 69} - \frac{1}{298} \right)$$

Решение уравнения дает $p = 160$ Торр