

# ФАЗОВІ РІВНОВАГИ

В ОДНОКОМПОНЕНТНІЙ

СИСТЕМІ

У гетерогенних системах динамічна рівновага може встановлюватися навіть тоді, коли хімічні реакції не відбуваються.

Рівновага встановлюється між фазами і називається **фазовою**, при цьому швидкість переходу молекул з однієї фази в іншу дорівнює швидкості зворотного переходу

Системи можуть відрізнятися не тільки за числом фаз, але й за числом компонентів

**Компонентом** називається речовина, яка входить до складу системи і може існувати поза системою

**КОН**       **$H_2O$**        **$K^+$**        **$OH^-$**

Розчин гідроксиду калію у воді - двокомпонентна система

Під **компонентністю** розуміють мінімальне число речовин, за допомогою яких можна виразити склад система.

Якщо речовини, що входять до складу системи, між собою не реагують (наприклад,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{H}_2$ ),

**компонентність дорівнює взятому числу речовин**  
(у наведеному прикладі трьом).

Але в системі, що складається з довільних кількостей  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  та  $\text{H}_2\text{O}$ , за високих температур **компонентність дорівнює двом**, бо третій компонент може утворитися з двох інших завдяки перебігу оборотної реакції:

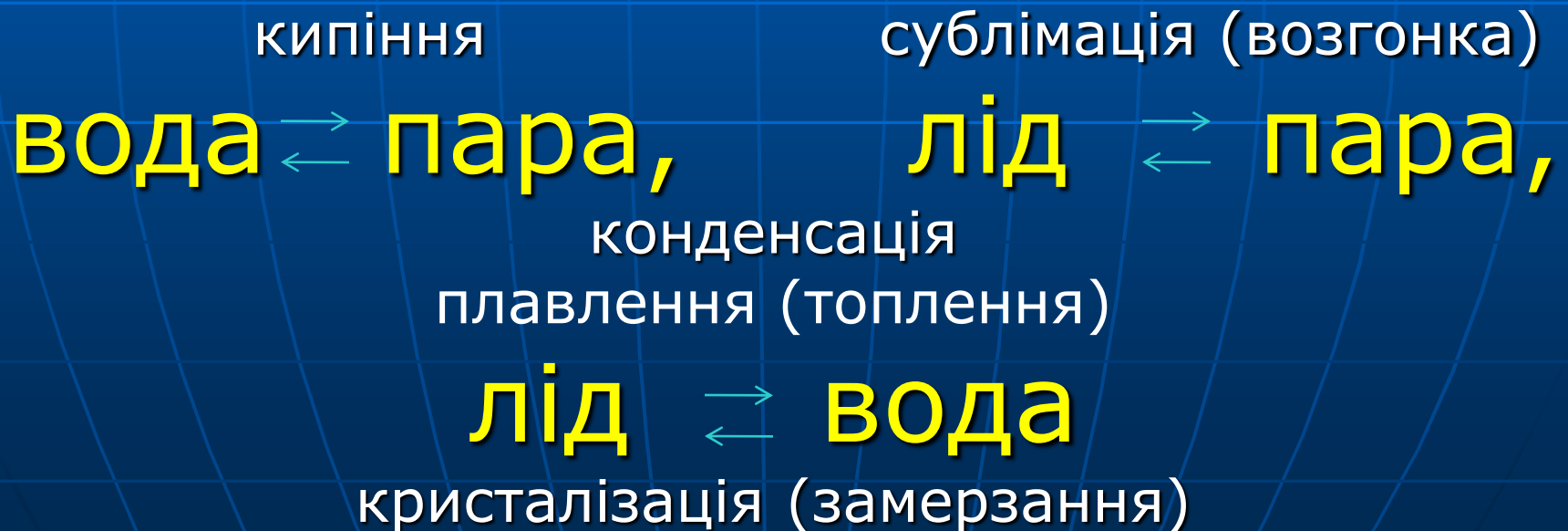


**Таким чином, компонентність систем знаходять як різницю між загальним числом речовин у системі і числом рівнянь, які хімічно ці речовини пов'язують.**

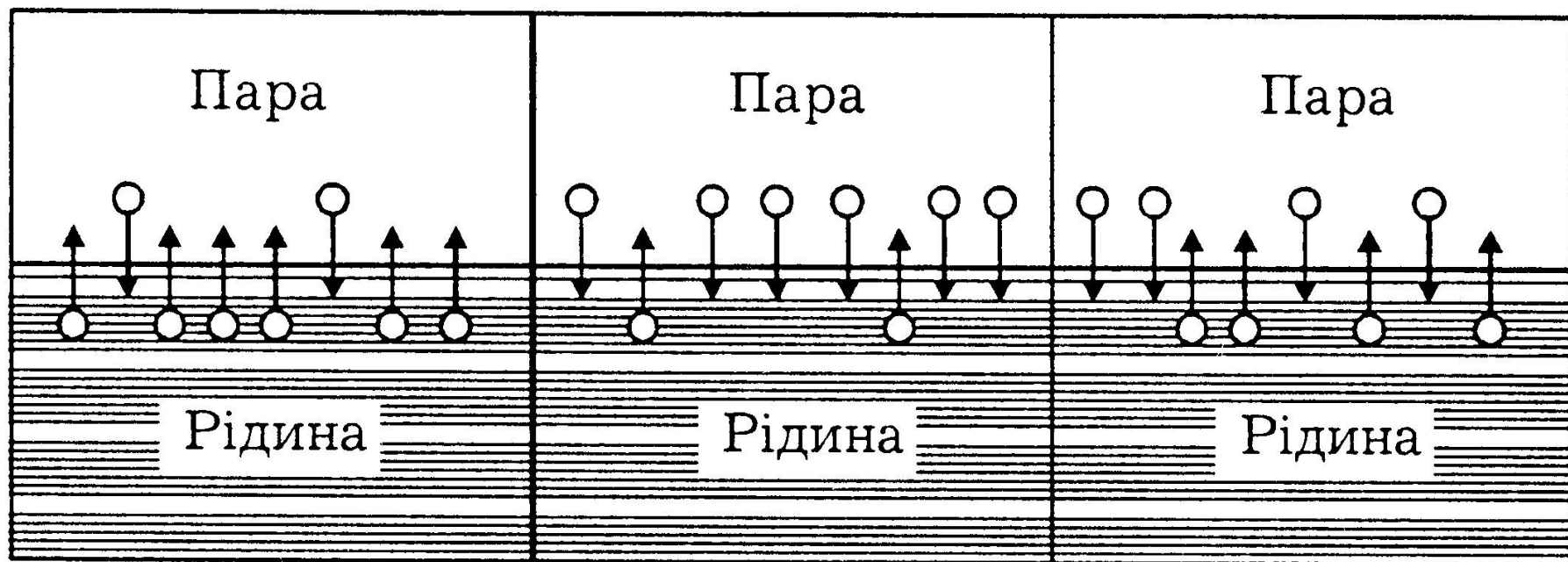
# Фазові переходи в однокомпонентній системі

# Діаграма стану води

Система складається з однієї речовини – *води*



# Рівновага вода $\rightleftharpoons$ пара



Випаровування

Конденсація

Рівновага

Схема рівноваги між рідкою водою та її паром



Коли  $v_{\text{вип}} = v_{\text{конд}}$ , між рідкою і пароподібною фазами встановлюється рівновага

***Пара, що перебуває в рівновазі з власною рідиною, називається насиченою***

Тиск газу залежить від числа його молекул в одиниці об'єму ( $N_0$ ) та середньої кінетичної енергії молекул.

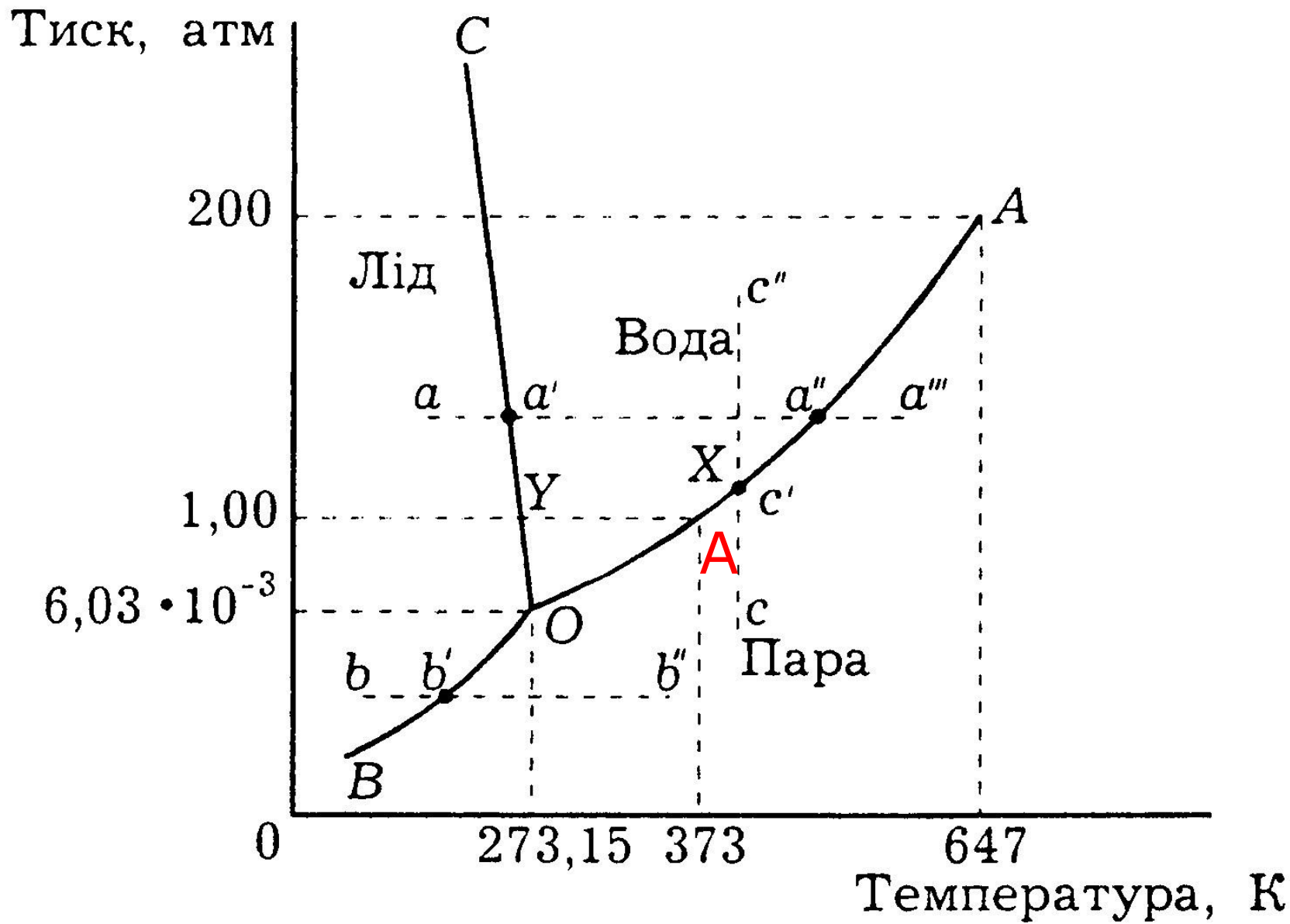
Якщо газ стискати, об'єм системи зменшується і кількість молекул газу в одиниці об'єму збільшується, тобто збільшується тиск.

На відміну від газу, тиск насиченої пари за сталої температури не залежить від об'єму

Коли стискати насичену пару, рівновага вода  $\rightleftharpoons$  пара зміщується в бік рідкої фази, частина молекул з пари переходить в рідку фазу, за рахунок чого число молекул в одиниці об'єму, а отже і **тиск насиченої пари** за сталої температури, не зміниться.

**Тиск насиченої пари** суттєво **залежить від температури**

Графічно залежність тиску насиченої пари над водою від температури можна виразити кривою OA



Фазова діаграма води

Температуру  $374^{\circ}\text{C}$  ( $647\text{ K}$ ) називають **критичною температурою**, за вищої температури за будь-якого тиску, вода не переходить у рідкий стан (точка А).

Крива **ОА** – залежність тиску насиченої пари від температури  $P_{\text{нас рід}} = f(T)$  або залежність температури кипіння води від зовнішнього тиску  $T_{\text{кип}} = f(P_{\text{зовн}})$

Крива **ОВ** – залежність тиску насиченої пари над льодом від температури  $P_{\text{нас лід}} = f(T)$  або  $T_{\text{кр}} = f(P_{\text{зовн}})$

Крива **ОС** – відображає залежність температури танення льоду (або замерзання води) від зовнішнього тиску  $T_{\text{пл льоду}} = f(P_{\text{зовн}})$

Випаровування рідини може відбуватися не тільки з поверхні, а й з усього її об'єму, коли рідина починає кипіти

***Кипіння рідини відбувається за умови, що тиск насиченої пари над нею зрівнюється із зовнішнім тиском (умова кипіння рідини)***

Для води за атмосферного тиску 1 атм (або 101325 Па) це 100° С або 373,15 К (точка **A**). Якщо змінити зовнішній(атмосферний) тиск, то зміниться і температура кипіння і чим він вищий, тим вища температура кипіння рідини

Коли систему вода  $\rightleftharpoons$  пара стискати,  
пара конденсується, переходячи у воду,  
а тиск залишається сталим

Лише після повного переходу пари в  
рідину тиск може зростати далі. Це  
означає, що на графіку вище від кривої  
OA знаходиться область існування  
виключно рідкої фази, а нижче кривої OA  
лежить область існування  
**ненасиченої** пари

# Рівновага лід $\rightleftharpoons$ пара

Якщо систему вода  $\rightleftharpoons$  пара  
охолоджувати, за певної температури  
вода починає кристалізуватися і  
переходить у лід.



Після повної кристалізації рідини в системі встановлюється нова рівновага  
лід  $\rightleftharpoons$  пара

Тиск насиченої пари над льодом, як і над водою, також залежить тільки від температури

Графічно це виражається кривою ОВ  
Нижче кривої ОВ лежить область ненасиченої пари, вище - область існування однієї фази – льоду

У точці перетину кривих OA і OB **тиск насиченої пари над водою і льодом однаковий (умова кристалізації рідини)**

Точка O називається **потрійною точкою**  
Їй відповідають цілком певні параметри:  
температура  $0,00750\text{C}$  ( $273,0075\text{ K}$ ), тиск  $610\text{ Па}$  ( $4,58\text{ мм рт.ст.}$ ).  
За цих умов всі три фази – лід, вода і пара – перебувають у рівновазі як завгодно довго

# Рівновага лід $\rightleftharpoons$ вода

При стисканні системи, що складається з трьох фаз, пара сконденсується і в рівновазі лишаться дві фази - лід і вода

Ця рівновага характеризується лінією ОС, що виражає **залежність температури плавлення льоду від зовнішнього тиску**

Тиск мало впливає на цю рівновагу, крива ОС іде майже вертикально, дещо відхиляючись зі збільшенням тиску в бік більш низьких температур.

З підвищенням тиску рівновага в системі зміщується в бік фази з меншим об'ємом, тобто води, і лід перетворюється на воду. Для того, щоб зберегти тверду фазу при підвищенні тиску, треба дещо зменшувати температуру: приблизно  $0,0075 \text{ K}$  на кожну атмосферу

## Правило фаз

***Параметри стану системи, які можна змінювати, не змінюючи кількості фаз, називаються незалежними змінними.***

В областях існування води, льоду або пари таких змінних дві – тиск і температура, їх можна довільно змінювати і система залишатиметься однофазною.

Криві OA, OB, OC відображають тиск і температуру, за яких дві фази перебувають у рівновазі – можна довільно змінювати тільки один параметр, а інший буде змінюватись залежно від нього. Довільна зміна обох – зникає одна фаза, відхилення від стану.

Потрійна точка  $O$  визначає тиск і температуру, за яких у рівновазі перебувають усі три фази. Незалежних змінних у цій точці немає. Зміна бодай одного з параметрів приводить до зміни кількості фаз, і рівновага порушується.

Отже, зі збільшенням кількості фаз у системі кількість незалежних змінних зменшується

## Правило фаз (правило Гіббса)

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

$C$  – число незалежних параметрів,  
 $K$  – компонентність системи,  $\Phi$  – число фаз

Наприклад: Для однокомпонентної системи ( $K=1$ ), за наявності одної ( $\Phi=1$ ), двох ( $\Phi=2$ ) та трьох фаз ( $\Phi=3$ ) число незалежних параметрів становить 2, 1, 0 відповідно.

# Фазові переходи при зміні параметрів стану системи

## *ізобаричний процес*

Збільшення температури за сталого тиску і вищого, ніж у потрійній точці

*рух фігуративної точки:  $a-a'-a''-a'''$*

## ***ізобаричний процес***

Збільшення температури за сталого тиску і нижчого, ніж у потрійній точці

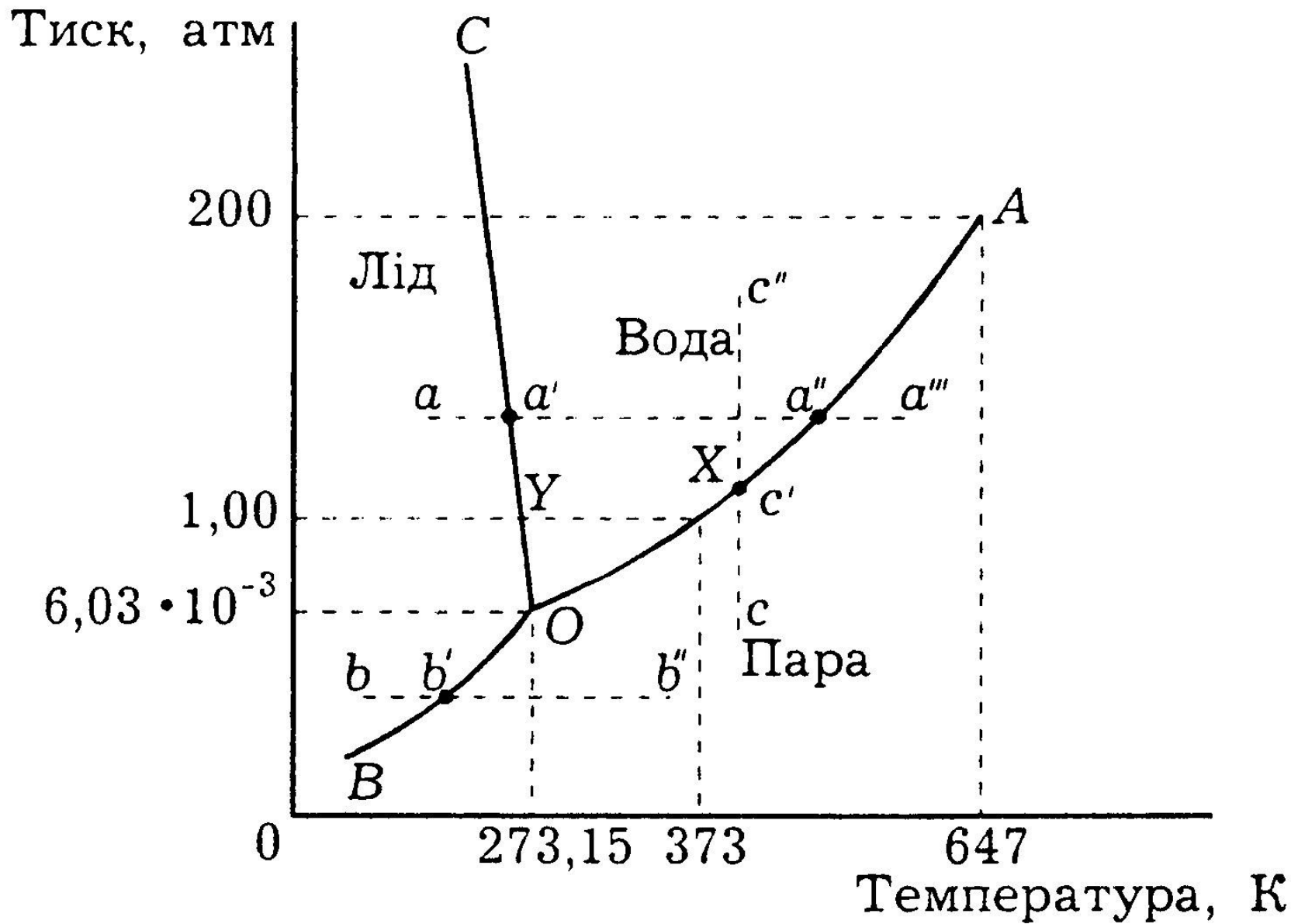
***рух фігуративної точки:  $b-b'-b''$***

## ***ізотермічний процес***

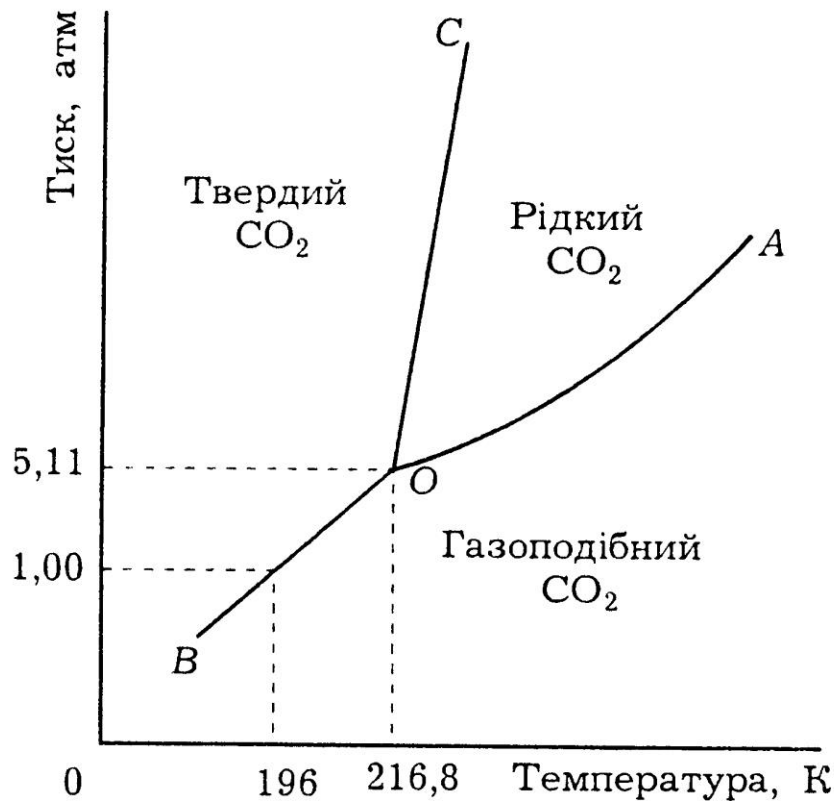
Збільшення тиску за температури більш високої, ніж у потрійній точці

***рух фігуративної точки:  $c-c'-c''$***





Фазова діаграма води



Фазова діаграма  
оксида вуглецю(IV)

Кожна чиста речовина, яка може знаходитися в трьох фазових (агрегатних) станах, характеризується власною діаграмою стану.

Діаграми відрізняються лише параметрами потрійної точки та нахилом кривих OA, OB, OC.

Лінія OC може мати нахил як у бік більш низьких температур (як у воді), так і більш високих температур, коли об'єм рідкої фази більший, ніж твердої.

# Зміна ентальпії, ентропії та ізобарного потенціалу під час фазових переходів

лід  $\rightarrow$  вода      вода  $\rightarrow$  пара

лід  $\rightarrow$  пара

$$\Delta H > 0$$

$$\Delta S > 0$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

За високих температур вираз  $T \cdot \Delta S$  більший від  $\Delta H$ , і ці процеси ідуть самочинно

За низьких температур визначальним стає ентальпійний фактор, тобто  $|T \cdot \Delta S| < |\Delta H|$ , а оскільки  $\Delta H > 0$ , то й  $\Delta G > 0$  – процеси самочинно не відбуваються (ідуть у протилежному напрямку).

За певної температури ентальпійний і ентропійний фактори зрівнюються ( $\Delta H = T \cdot \Delta S$ ),  $\Delta G = 0$ , у системі настає стан рівноваги.