

Физикалық және коллоидтық химия

Дәріс № 5

Тақырып: Фазалық тепе-теңдік

МАҚСАТЫ: Фазалық тепе теңдік, бір, екі, көпкомпонентті жүйелердің диаграммасын талдау туралы түсінік қалыптастыру.

ЖОСПАР:

1. Негізгі түсініктер мен анықтамалар
2. Гиббс фазалар ережесі. Клаузиус-Клапейрон теңдеуі
3. Бір компонентті гетерогенді жүйелер
4. Екі компонентті жүйелердің диаграмма күйі
5. Үш компонентті жүйелер

ӘДЕБИЕТТЕР:

Негізгі әдебиеттер

1. Akhmetova S.O., Abilkasova S. O. Physical and colloid chemistry [Текст/Электронный ресурс]. - Almaty : ATU, 2019. - 138 p. - ISBN 978-601-263-500-3
2. Құлажанов Қ.С., Таусарова Б.Р., Сүлейменова М.Ш., Абилкасова С.О. Физикалық химия: оқу құралы. - Алматы: АТУ, 2014. - 264 с. ISBN 978-601-263-285-9
3. Кулажанов К.С., Таусарова Б.Р., Сулейменова М.Ш. Физическая химия [текст] : учебное пособие. - Алматы : АТУ, 2016. - 353 с. - ISBN 978-601-263-341-2
4. Зарубин, Д.П. Физическая химия [Текст] : учебное пособие. - М : ИНФРА-М, 2019. - 474 с. - ISBN 978-5-16-010067-8.
5. Шукин, Е.Д. Коллоидная химия [текст] . - 7-е изд.,испр. и доп. - М : Юрайт, 2016. - 444 с. - ISBN 978-5-9916-6948-1
6. Физикалық химия [Текст/Электронный ресурс] : оқулық / Х. Қ. Оспанов, Д. Х. Қамысбаев, Е. Х. Абланова, Г. Х. Шәбікова. - Өнд., толық., 3-бас. - Алматы : Полиграфкомбинат, 2014. - 544 б. - ISBN 978-601-7427-45-0
7. Кудряшева, Н.С. Физическая и коллоидная химия [Текст/Электронный ресурс]: учебник / Н. С. Кудряшева, Л.Г. Бондарева. - 2-е изд.,перераб. и доп. - М : Юрайт, 2016. - 379 с. - (Серия: Бакалавр.Прикладной курс). - ISBN 978-5-9916-7159-0
8. Құлажанов Қ.С., Таусарова Б.Р.,Әбілкасова С.О. Коллоидтық химия [текст]: Оқу құралы. - Алматы : АТУ, 2017. - 285 б. - ISBN 978-601-263-383-2

Қосымша әдебиеттер:

1. Эткинс П.,де Паула Дж. Физикалық химия [Текст/Электронный ресурс] : Оқулық. 3-бөлім. Жылдамдықтар өзгеруінің механизмдері / Эткинс П.,де Паула Дж. ; Ауд. Е.Х. Абланова. - Алматы : Дәуір, 2014. - 512. - ISBN 978-601-217-498-4
2. Белик, В.В. Физическая и коллоидная химия [текст] : учебник. - 9-е изд., стер. - М : Академия, 2015. - 288 с. ISBN 978-5-4468-2311-6
3. Murzagaliyeva, M.G. Physical chemistry for mathematicians in tasks and questions [Текст] : educational manual / M. G. Murzagaliyeva, A. K. Zhusupova, A. S. Tusupbekova. - Almaty : Qazaq university, 2015. - 100 p. - ISBN 978-601-04-1570-6
4. Ospanova, Zh.B. Physical chemistry of foams and aerosols [Текст] : educational manual Ospanova Zh.B., K. B. Musabekov. - Almaty : Qazaq university, 2016. - 72 p. - SBN 978-601-04-2100-4.

Негізгі түсініктер мен анықтамалар

Химиялық және физикалық қасиеттері, құрамы бірдей және бөлім беттерінің басқа бөлшектерінен шектелген жүйе бөлшегі **фаза** деп аталады.

Жүйені фаза санына байланысты бір фазалы, екіфазалы, үшфазалы және көп фазалы деп атайды.

Компонент дегеніміз жүйенің құрам бөлшегі болып табылатын жеке химиялық зат; жүйеден бөлініп өздігінен бола алуға мүмкіндігі бар зат.

Компонент саны дегеніміз термодинамикалық жүйенің барлық фазалары түзілуіне және кез-келген фазаның құрамының математикалық бейнеленуіне қажетті жеке химиялық заттардың (компоненттердің) ең аз саны.

Компоненттердің санына қарай бір компонентті, екі компонентті деп бөледі.

Жүйенің жағыдайы еркіндік дәрежесі (с) санымен сипатталады.

Еркіндік дәрежесінің (с) саны – жүйедегі фаза санын өзгертпей (бірі басқасынан тәуелсіз) ауыстыруға болатын жүйе жағыдайын анықтайтын термодинамикалық параметрлардың саны.

Еркіндік дәрежесі (с) санына байланысты жүйені инвариантты (с=0), моновариантты (с-1), бивариантты (с-2) деп бөледі.

Гиббс фазалар ережесі. Клаузиус-Клапейрон теңдеуі.

Жүйенің фазалық жағыдайы фаза санымен (ф), тәуелсіз компоненттердің санымен (k), еркіндік дәрежесі санымен (с) және жүйе жағыдайына әсер ететін сыртқы факторлар санымен (n) сипатталады. Тепе-теңдік жүйенің бұл сипаттамаларының өзара байланысын Гиббстің фазалар ережесімен бейнелейді: $c = k - \phi + n$

Сыртқы факторлардан температура мен қысым әсер ететін тепе-теңдік жүйеде еркіндік дәрежесінің саны компоненттер санынан екінші қосқандағы фазалар санын алып тастағанға тең: $c = k - \phi + 2$

Жүйеге сыртқы факторлардан тек температура әсер ететін болса, ал қысым тұрақты болғанда (немесе керісінше), фазалар ережесі мына түрде болады: $c = k - \phi + 1$

Клаузиус-Клапейрон теңдеуі біркомпонентті жүйедегі фазалық жағыдайға температура мен қысымның әсерін көрсетеді:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\phi}/n}{T\Delta V}$$

$\Delta H_{\phi}n$ – фазалық ауысу жылуы; T - фазалық ауысу температурасы; ΔV – фазалық ауысу кезіндегі жүйенің молярлық көлемінің өзгеруі.

$\frac{dP}{dT}$ туындысы булану және айдау процесстері үшін температура өзгергенде қаныққан бу қысымының өзгеруін көрсетеді. Егер $\Delta V = V_2 - V_1$, $V_2 \gg V_1$

$\Delta V = \frac{RT}{P}$, онда теңдеу келесідей болады:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{булану}}P}{RT^2}$$

$\Delta H_{\text{булану}}$ – буланудың молярлық жылы.

Сұйықтық үстіндегі қаныққан бу қысымы температурасы өсуімен әрқашан көбейеді. Балқу процесі үшін теңдеу мына түрде болады:

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T\Delta V}{\Delta H_{\text{булану}}} \quad \text{немесе} \quad \frac{dT}{dP} = \frac{RT^2}{\Delta H_{\text{булану}}P}$$

Клаузиус-Клапейрон теңдеуінің дифференциалдық формасы келесі түрде бейнеленуі мүмкін:

$$\lg = \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_1(T_2 - T_1)}{2,3RT_1 - T_2}$$

Бір компонентті гетерогенді жүйелер

Су күйінің диаграммасы

Бір компонентті жүйелер үшін фазалар ережесі келесі түрде болады:

$$c = 1 - \phi + 2 = 3 - \phi$$

Су күйінің диаграммасы үшке бөлінеді. Олардың арасындағы сызықтардың әрбір нүктесі екі фаза арасындағы теңдік жағыдайын және оған сәйкес қысым мен температура мәндерін көрсетеді.

P және T тәуелділіктерінің графикалық бейнеленуі (P құрамнан және T құрамнан) **диаграмма күйі** деп аталады.

Диаграмма күйінің анализі фазалар санын, олардың болу шегін, олардың компоненттерінің өзара әрекеттесу сипатын, жаңа түзілген қосылыстардың бар екенін, олардың құрамын анықтауға мүмкіндік береді.

Фазалар алаңы: мұздың (М), сұйықтықтың (С) және будың (Б) болу облыстарын көрсетеді. Жазықтықтардың қиылысу сызықтары $C \leftrightarrow M$ (АО қисығы); $M \leftrightarrow B$ (СО); $C \leftrightarrow B$ (ВО). Диаграмма күйіндегі нүкте (фигуративті нүкте) жүйенің берілген жағыдайын сипаттайтын параметрлер мәнін көрсетеді. Әр алаңның шегінде Т және Р - ны фаза санын өзгертпей еркін ауыстыруға болады: $c = 1 - 1 + 2 = 2$ (жүйе бивариантты).

Кез-келген қисықтағы нүктемен берілген жүйеде $c = 1$ болады.

$c = 1 - 2 + 2 = 1$ (жүйе моновариантты). Қысым немесе температураны еркін өзгертуге болады. Диаграммадағы О нүктесі үш фазаның (М,С,Б) бәрі бар жүйеге сәйкес келеді.

$c = 1 - 3 + 2 = 0$ (жүйе моновариантты). О нүктесін су нүктесі деп атайды. Параметрлердің біреуін өзгерту тепе-теңдікті бұзады және бір немесе екі фазаның жойылуына әкеледі.

Екі компонентті жүйелердің диаграмма күйі

Екі компонентті жүйелер үшін тұрақты қысымда Гиббс фазалар ережесі мына теңдеумен анықталады:

$$c = 2 - \phi + 1 = 3 - \phi. \text{ Мұнда тепе-теңдік фазаларының саны және еркіндік дәрежесі: } \phi > 3 (c = 0), \\ c > 2 (\phi = 1).$$

Қатты фазасы бар екі компонентті жүйелердің диаграмма күйі **балқу диаграммасы** (термиялық анализ) деп аталады.

Балқу диаграммасы жүйе күйінің қоспалардың балқу температурасынан тәуелділігін және олардың құрамын көрсетеді.

Термиялық анализ температураның уақыттан өзгеру сипатына байланысты жүйені суытқандағы өзгерістер туралы қорытынды жасауға мүмкіндік береді.

Суытылу қисығына қарай екі компонентті жүйелер диаграммасын тұрғызады.

Диаграммалардың негізгі типтеріне: эвтетикасымен диаграмма, конгруэнтті және инконгруэнтті балқитын химиялық қосылыстары бар, қатты және сұйық фазаларда шектелген және шектелмеген ерігіштігі бар диаграммалар.

T_A, T_B – А және В таза компоненттерінің балқу температурасы.

T_{AE} және T_{BE} **ликвидус сызықтары** деп аталады. Ликвидус сызығынан жоғары жүйе сұйық күйде болады (1 - фаза).

$$c = 2 - 1 + 1 = 2 \text{ (жүйе бивариантты).}$$

T_{AE} және T_{BE} екі фазалы жүйелерге сай келеді (А және В таза компоненттерінің кристалдары мен балқымалары).

$$c = 2 - 2 + 1 = 1 \text{ (жүйе моновариантты).}$$

Е нүктесі эвтетика нүктесі деп аталады. Бірден екі компонент бір уақытта кристалданатын кез-келген құрамның балқымасы үшін бірдей ең аз тұрақты температурасы **Те эвтетика температурасы** деп аталады.

СД сызығы эвтетика түзуі немесе солидус сызығынан төмен балқыма болмайды. Е нүктесіне балқымадан тұратын және А және В екі қатты фазалар кристалдарынан тұратын ($\phi=3$) жүйе құрамы сәйкес келеді.

$$c = 2 - 3 + 1 = 0 \text{ (жүйе инвариантты).}$$

Конгруэнтті және инконгруэнтті балқымалы химиялық қосылыстары бар жүйелер

Егер ликвидус қисығы диаграммасында сұйық құрамы қатты химиялық қосылыстар құрамына сәйкес келіп максимум түзгендегі балқуды **конгруэнтті** (лат. сәйкес келетін) деп атайды.

Диаграмма күйі екі диаграмма күйінің байланысын А – АВ және АВ – В көрсетеді.

Химиялық қосылыстың түзілуіне таза химиялық қосылыстың балқу температурасын T_c (2 фаза) сипаттайтын максимум сай келеді.

$c = 1 - 2 + 1 = 0$ (жүйе инвариантты). $E_1 T_c E_2$ қисығы химиялық қосылыстардың кристалдануының басталуының құрамнан Т тәуелділігін көрсетеді.

$T_A E_1 T_c E_2 T_B$ – ликвидус сызығы.

Диаграммада екі эвтектикалық нүкте E_1 және E_2 әрқайсысы үш фазалық инвариантты күйді көрсетеді. Солидус сызығынан төмен температурада СД және КМ жүйе қатты күйде болады. $c = 2 - 2 + 1 = 1$ (жүйе моновариантты).

Егер екі компонентті жүйе күйіндегі диаграммада А және В компоненттері АВ ыдырау арқылы балқитын қосылыс қосылыс түзсе мұндай балқу *инконгруэнтті* деп аталады.

Сурет 4. Балқитын инконгруэнтті химиялық қосылыстың жүйе күйінің диаграммасы T_c – АВ инконгруэнтті балқитын химиялық қосылыс, мұнда үш фаза тепе-теңдікте тұрады: балқыма, АВ және В кристалдары.

$c = 3 - 3 = 0$ (жүйе инвариантты).

Үш компонентті жүйелер

Үш компонентті жүйелердің құрамы үшбұрышты жазық диаграммада бейнеленеді. Тең қабырғалы үшбұрыштың төбелері А,В,С таза заттарына сәйкес келеді. Төбелерін қосатын қабырғаларына үшбұрыштың төбелеріне қарасты орналасқан заттардан түзілген екі компонентті жүйенің құрамын қояды. Үшбұрыштың ішінде орналасқан барлық нүктелер үшкомпонентті жүйенің құрамын көрсетеді. Жүйедегі әр компоненттің проценттік мөлшері берілген нүкте сәйкес төбеге жақын орналасқан сайын көп болады.

Үш компонентті жүйелердің құрамын анықтаудың екі әдісі бар. Гиббс ұсынған әдісте 100% үшін (немесе 1 үшін) дұрыс үшбұрыштың биіктігі алынады. Бұл әдіс үшбұрыш ішінің кез-келген нүктесінен (мысалы, Р нүктесі сурет 5) түсірген перпендикуляр ұзындығының қосындысы осы үшбұрыш биіктігіне тең болатын тең қабырғалы үшбұрыштың қасиетіне негізделген.

Р нүктесіндегі әр компоненттің проценттік мөлшері таза компонентке сәйкес келетін төбеге қарама қарсы осы нүктеден үшбұрыш қабырғасына түсірілген перпендикуляр ұзындығымен анықталады. 5-суретте P_a бөлік сызығы А компонентінің проценттік мөлшеріне сәйкес келеді, P_b – В-ның проценттік мөлшеріне, P_c – С-ның проценттік мөлшеріне сәйкес келеді.

Розебом әдісі үшін 100% үшін (немесе 1 үшін) дұрыс үшбұрыштың қабырғаларының ұзындығы алынады. p ($p_a + p_b + p_c$) нүктесінен үшбұрыш қабырғаларына параллель жүргізілген бөлік сызықтар қосындысы үшбұрыш қабырғаларына тең – дұрыс қабырғалы үшбұрыштың басқа қасиеті. А компонентінің құрамы p_a бөлік сызығының ұзындығына тең, С компонентінің құрамы – p_c бөлік сызығының ұзындығына тең, В компонентінің құрамы – p_b бөлік сызығының ұзындығына тең. Екі әдіс те бірдей нәтиже береді, өйткені тең қабырғалы үшбұрыштың қабырғалары мен төбелері бір біріне пропорционал.