

6

Фазни дијаграми

Фази, компоненти и степени на слобода

6.1 Дефиниции

6.2 Правило за фазите

Двокомпонентни системи

6.3 Дијаграми на парни притисоци

6.4 Дијаграми температура–состав

6.5 Фазни дијаграми течно–течно

6.6 Фазни дијаграми течно–цврсто

16.1 Влијание врз науката за материјалите: Течни кристали

16.2 Влијание врз науката за материјалите: Ултрачистота и контролирани онечистувања

Листа на основните идеи

Прочитај дополнително

Прашања за дискусија

Задачи

Проблеми

Фазните дијаграми за чисти супстанции беа воведени во Поглавјето 4. Сега тие ќе бидат систематски разработени и ќе биде покажано дека тоа се своевидни резимеа, богати со емпириски информации за системи во широка област. За почеток, ќе биде воведено славното правило за фазите на Гибс кое го покажува степенот до кој може да се изменуваат различни параметри, а сè уште да биде запазена рамнотежата меѓу фазите. Откако правилото е формулирано, ќе биде покажано како тоа може да се искористи при дискусија на фазните дијаграми што се спомнати во двете претходни поглавја. Во поглавјево потоа се опишани системи чија комплексност постепено расте. Во секој конкретен случај ќе биде покажано на кој начин во фазниот дијаграм се сумирани емпиriskите наоди за условите под кои се стабилни различните фази на системот.

Во поглавјево е опишан систематски начин за дискусија на физичките промени што се вршат во смесите кога тие се загреваат или ладат и кога нивниот состав се изменува. Особено, ќе се види како да се употребуваат фазните дијаграми за да се заклучи дали две супстанции се заемно мешливи, дали може да постои рамнотежа во даден интервал на услови или дали системот мора да се доведе до определен притисок, температура и состав пред да се воспостави рамнотежа. Фазните дијаграми се од големо комерцијално и индустриско значење, особено за полупроводници, керамика, челици и легури. Тие се и основа на процедурите за сепарација во нафтената индустрија и на рецептите за храна и козметички препарати.

Фази, компоненти и степени на слобода

Сите фазни дијаграми може да се дискутираат преку еден сооднос, правилото за фазите, изведен од Џ.В. Гибс (J.W. Gibbs). Првин ќе биде изведено ова правило, а потоа тоа ќе биде применувано на голем број различни системи. Правилото за фазите бара претпазлива употреба на термините, па затоа ќе започнеме со презентација на поголем број дефиниции.

6.1 Дефиниции

Терминот **фаза** беше воведен на почетокот на Поглавје 4, каде што се виде дека тој означува целосно еднообразна состојба на супстанците, не само во поглед на хемискиот состав туку и според физичката состојба.¹ Така, се зборува за цврсти, течни и гасовити фази на дадена супстанца, како и за нејзините различни цврсти фази (како, на пример, црн и бел фосфор). Бројот на фази во еден систем ќе биде означуван со P . Еден гас или смеса од гасови е една-единствена фаза, еден кристал е една-единствена фаза и две целосно мешливи течности образуваат една-единствена фаза.

¹ Зборовите се на Гибс.

Раствор од натриум хлорид во вода е една фаза. Мразот е една фаза ($P = 1$) иако тој може да се искрши во мали парчиња. Смеса од раздробен мраз и вода е двофазен систем ($P = 2$) и покрај тоа што е тешко да се разликуваат границите помеѓу фазите. Систем во кој се врши термичко разградување (пиролиза; заб. прев.) на калциум карбонат, се состои од две цврсти фази (едната се состои од калциум карбонат, а другата од калциум оксид) и една гасовита (што се состои од јаглерод диоксид).

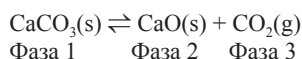
Легура од два метала е двофазен систем ($P = 2$) ако металите се немешливи, но еднофазен систем ($P = 1$) ако тие се мешливи. Овој пример покажува дека не е секогаш лесно да се реши дали системот се состои од една или од две фази. Раствор од цврсто В и цврсто А – хомогена смеса од две супстанции – е еднообразен на молекуларна скала. Во раствор, атомите на А се опкружени со атоми од А и од В и било кој примерок земен од образецот, колку и да е мал, е репрезентативен за составот на целината.

Една дисперзија (грубо дисперзен систем) е еднообразна на макроскопска, но не и на микроскопска скала затоа што таа се состои од зрнца или капкички од едната супстанца во матрица од другата. Мал примерок би можел да содржи само едно од микроскопските зрнца на чисто А и така не би бил репрезентативен за целината (Сл. 6.1). Дисперзиите се важни затоа што во многу софистицирани комплексни материјали (вклучително челици) се употребуваат циклуси од термички обработки за да се постигне таложеење на фини дисперзии од едната фаза (на пример, карбидната фаза) во матрица образуванa од фаза на заситен цврст раствор. Можноста за контрола на ваквата микроструктура што е резултат на фазни рамнотежи овозможува да се постигнат механички својства на материјалите какви што се потребни за определена примена.

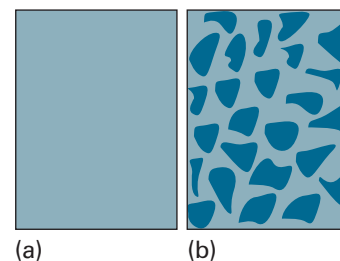
Под **конституент** на системот се подразбира хемиска индивидуалност (јон или молекула)* што е присутна. Така, смесата од етанол и вода има два конституента. Растворот од натриум хлорид има три конституента: вода, Na^+ јони и Cl^- јони. Терминот конституент треба внимателно да се разликува од терминот „компонента“ кој има повеќе техничко значење. **Компонента** е хемиски независен конституент на системот. Бројот на компоненти, C , во еден систем е минималниот број независни хемиски индивидуалности неопходни за да се дефинира составот на сите фази присутни во системот.

Кога во системот не се одвива никаква реакција и нема други ограниченија (на пример, баланс на полнежи), бројот на компоненти е еднаков на бројот на конституенти. Така, чиста вода е еднокомпонентен систем ($C = 1$), бидејќи е потребна само една хемиска индивидуалност за да се специфицира составот. Слично, смеса од етанол и вода е двокомпонентен систем ($C = 2$); потребни се две индивидуалности, H_2O и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ за да се специфицира составот. Воден раствор од натриум хлорид има две компоненти, бидејќи поради балансот на полнежи, бројот на Na^+ јони мора да биде еднаков на бројот на Cl^- јони.

Систем што се состои од водород, кислород и вода при собна температура има три компоненти ($C = 3$), и покрај тоа што е можно образување на H_2O од H_2 и од O_2 ; при условите во кои се наоѓа системот, водородот и кислородот не реагираат и не образуваат вода, така што тие се независни компоненти. Кога може да дојде до реакција при постојните услови во системот, потребно е да се избере минималниот број хемиски индивидуалности (видови) кои (откако се земени предвид реакциите при кои еден вид може да се синтетизира од друг) може да се употребат за специфицирање на составот на сите фази. Да ја разгледаме, на пример, рамнотежата



во која учествуваат три конституента и три фази. За да се специфицира составот на гасната фаза (Фаза 3) потребен е конституентот CO_2 , а за да се специфицира составот на Фаза 2, потребен е конституентот CaO . Од друга страна, не е потребен дополнителен конституент за да се специфицира Фаза 1, бидејќи нејзиниот идентитет (CaCO_3) може да се изрази преку другите два конституента, со употреба на стехиометријата на реакцијата. Така, системот има само две компоненти ($C = 2$).



Слика 6.1 Разлика помеѓу (а) еднофазен раствор, во кој составот е еднообразен на микроскопско ниво и (б) дисперзија, во која областите на едната компонента се распределени низ матрица од втората компонента.

* Вака е во оригиналот. Всушност, се мисли на хемиска индивидуалност изградена од јони или молекули. Една молекула или еден јон не може да се сметаат за конституент (заб. прев.).

Пример 6.1 Пребројување на компонентите

Колку компоненти се присутни во систем во кој се одвива термичко разградување на амониум хлорид?

Метод Се започнува со пишување на хемиската равенка на реакцијата и со идентифицирање на конституентите во системот (сите присутни видови) и фази. Потоа се врши оценка дали, при постојните услови во системот, некој од конституентите може да се добие од некој(-и) од другите конституенти. Отфрлањето на („бројот на“; заб. прев.) ваквите конституенти, го дава бројот на независни конституенти. На крајот, се идентифицира минималниот број на овие независни конституенти што се потребни за да се специфицира составот на сите фази.

Одговор Хемиската реакција е (прикажана со; заб. прев)



Постојат три конституента и две фази (една цврста, една гасовита). Сепак, NH_3 и HCl се образуваат во фиксен стехиометриски сооднос, даден со реакцијата. Според тоа, составот на обете фази може да се изрази преку еден-единствен конституент, NH_4Cl . Следува дека во системот има само една компонента ($C = 1$). Ако кон системот било доведено дополнително количество HCl (или NH_3), разградувањето на NH_4Cl не би го дало точниот состав на гасовитата фаза и HCl (или NH_3) би требало да биде вклучен како втора компонента.

Тест за самопроверка 6.1 Определи го бројот на компоненти во следниве системи: (а) вода, водејќи сметка за автопротолизата; (б) воден раствор на оцетна киселина; (с) магнезиум карбонат во рамнотежа со продуктите на разградување.

[(а) 1; (б) 2; (с) 2]

Варијанцата, F , на системот (број на степени на слобода) е бројот на интензивни величини што може независно да се менуваат, без да се наруши бројот на фази во рамнотежа. Во еднокомпонентен систем, со само една фаза ($C = 1$; $P = 1$), притисокот и температурата може да се изменуваат независно, без да се измени бројот на фазите, па според тоа $F = 2$. Велиме дека ваквиот систем е **биваријантен** или дека има **два степена на слобода**. Од друга страна, ако две фази се во рамнотежа (да речеме, течност и нејзината пара) во еднокомпонентен систем ($C = 1$; $P = 2$), температурата (или притисокот) може да се менува по желба*, но изменувањето на температурата (или притисокот) бара соодветна промена на притисокот (температурата) за да се запази бројот на фази во рамнотежа. Значи, варијанцата на системот се намалила на 1.

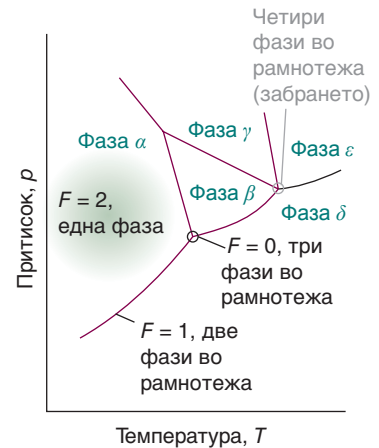
Коментар 6.1

Џ.В. Гибс поминал најголем дел од својот работен век на Универзитетот Јеил (Yale) и може со право да се смета за основач на хемиската термодинамика. Тој со години размислувал пред да ги публикува своите заклучоци, а потоа тоа го сторил во прецизно формулирани статии, во едно доста опскурно (не многу познато на јавноста; заб. прев.) списание (*The Transactions of the Connecticut Academy of Arts and Sciences*). Биле потребни посредници пред неговите врвни резултати од работата да бидат признаени и пред да може да се најде нивна примена во индустриските процеси. Го сметаат за еден од најголемите американски теориски истражувачи.

6.2 Правило за фазите

Во една од своите најелегантни пресметки во целата хемиска термодинамика, Џ.В. Гибс го изнашол **правилото за фазите** кое за систем со произволен состав[†] е општа врска меѓу варијанцата, F , бројот на компоненти C и бројот на фази во рамнотежа, P :

$$F = C - P + 2 \quad (6.1)$$



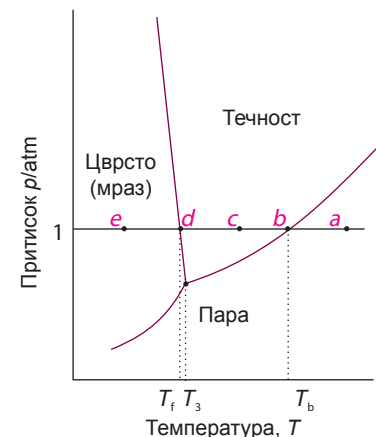
Слика 6.2 Типични области во еднокомпонентен фазен дијаграм. Линиите претставуваат услови при кои две соседни фази се во рамнотежа. Постои точка која претставува единствено множество услови при кои три фази коегзистираат во рамнотежа. Четири фази не може истовремено да постојат во рамнотежа.

(а) Еднокомпонентни системи

За еднокомпонентен систем, на пример вода, $F = 3 - P$. Кога е присутна само една фаза, $F = 2$ па и p и T може да се менуваат независно, без да се измени бројот на фази. Со други зборови, една фаза е претставена во фазниот дијаграм како *йовршина*. Кога две фази се во рамнотежа, $F = 1$ што имплицира дека притисокот не е слободно променлив ако температурата се фиксира; навистина, при зададена температура, течноста има карактеристичен парен притисок. Следува дека рамнотежата на две фази е претставена со *линија* во фазниот дијаграм. Наместо да се избере температурата, би можело да се избере притисокот, но во тој случај двете фази би биле во рамнотежа само при еднозначно определена температура. Според тоа, мрзнењето (или кој и да е друг фазен премин) се појавува на определена температура, при зададен притисок.

Кога три фази се во рамнотежа, $F = 0$ и системот е инваријантен. Овој специјален услов може да се постигне само при определена температура и притисок што се карактеристични за супстанцата и се надвор од нашата контрола. Рамнотежата на три фази е, според тоа, претставена со *точка*, тројна точка, на фазниот дијаграм. Четири фази не може да бидат во рамнотежа во еднокомпонентен систем бидејќи F не може да биде негативно. Овие карактеристики се сумирани на Сл. 6.2.

Карактеристиките од Сл. 6.2 може да се идентифицираат на експериментално определен фазен дијаграм на водата (Сл. 6.3). Овој дијаграм ги сумира промените што се случуваат кога примерокот, да речеме во состојбата означена со *a*, се лади при константен притисок. Примерокот останува целосно гасовит додека температурата да достигне *b*, каде се појавува течност. Сега се во рамнотежа две фази и $F = 1$. Бидејќи е



Слика 6.3 Фазен дијаграм на водата, упростиена верзија на Сл. 4.5. Ознаката T_3 е однесува на тројната точка, T_b е нормалната точка на вриење и T_f е нормалната точка на мрзнење.

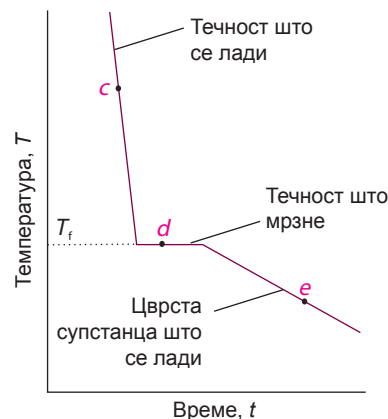
одлучено да се специфицира притисокот, со што е употребен единствениот степен на слобода, температурата при која доаѓа до оваа рамнотежа не може да се контролира. Снижувањето на температурата го одведува системот во состојба *c* во еднофазната, течна, област. Температурата сега може да се менува во околината на точката *c* по желба, и единствено кога ќе се појави мраз во *d* варијанцата станува повторно 1.

(b) Експериментални процедури

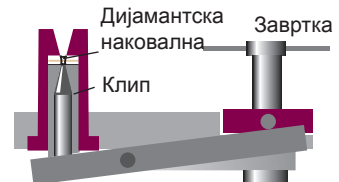
Детектирањето на фазна промена не е секогаш толку едноставно, како да се види вода што врие во чајник, па затоа се развиени специјални техники. Две техники се **термичката анализа** која го користи ефектот на промената на енталпијата за време на премините од прв ред (Оддел 4.7) и диференцијалната скенирачка калориметрија (*види Влијание 12.1*). Тие се корисни за фазни премини од тип цврсто–цврсто, каде едноставна визуелна инспекција на примерокот може да биде несоодветна. Во термичката анализа примерокот се лади и се следи неговата температура. При премин од прв ред, се ослободува топлина и ладењето престанува сè додека фазниот премин не биде целосен. Кривата на ладење долж изобарата *cde* на Сл. 6.3, според тоа, има облик показан на Сл. 6.4. Температурата на преминот е очигледна и е искористена да се означи точката *d* на фазниот дијаграм.

Во современата работа врз фазните премини честопати се работи со системи при многу високи притисоци и неопходно е да се усвојат посовистицирани процедури за детекција. Некои од највисоките притисоци што може да се постигнат во моментов се произведуваат во **дијамантска „наковална“ ќелија**, како онаа што е илустрирана на Сл. 6.5. Примерокот се става во минијатурна шуплина меѓу два дијаманта и се приложува притисок со едноставно вртење на завртката. Впечатлива е модерната конструкција на уредот, затоа што со едноставно вртење на завртката може да се постигнат притисоци до околу 1 Mbar што пред неколку години биле недостижни со опрема што тежела тони.

Притисокот се следи спектроскопски, следејќи го поместувањето на спектралните линии на мало парченце рубин додаден во примерокот, а својствата на самиот примерок се следат оптички низ дијамантската „наковална“. Една примена на оваа техника е испитување на преминот од ковалентни во метални цврсти супстанции. Јодот, I_2 , на пример, станува метален при околу 200 kbar и преминува во моноатомска метална



Слика 6.4 Кривата на ладење за изобарата *cde* од Сл. 6.3. Платото означено со *d* соодветствува на застој во опаѓањето на температурата во време на егзотермниот премин (мрзнење) од прв ред. Застојот овозможува да се лоцира T_f дури и ако преминот не може да се следи визуелно.



Слика 6.5 Ултрависоки притисоци (до околу 2 Mbar) може да се постигнат употребувајќи дијамантска „наковална“. Примерокот, заедно со рубин за мерење на притисокот и капка течност за пренесување на притисокот, се ставаат меѓу два дијаманта (со квалитет на скапоцени камења). Принципот на дејството е сличен на оној на оревокршачка: притисокот се приложува со рачно вртење на завртката.

цврста супстанца при околу 210 kbar. Вакви истражувања се релевантни за структурата на материјалите длабоко во внатрешноста на Земјата (во центарот на Земјата притисокот е околу 5 Mbar), а во внатрешноста на гигантските планети дури и водородот може да биде метален.

Двокомпонентни системи

Кога во системот се присутни две компоненти, $C = 2$ и $F = 4 - P$. Ако температурата е константна, преостанатата варијанца е $F' = 3 - P$ и има максимална вредност 2 (примот на F укажува дека еден од степените на слобода е фиксиран, во овој случај температурата). Еден од преостанатите два степена на слобода е притисокот, а другиот е составот (изразен преку молскиот удел на една од компонентите). Така, еден облик на фазниот дијаграм е мапа на притисоци и состави при кои секоја фаза е стабилна. Алтернативно, притисокот би можело да се одржува константен, а фазниот дијаграм да се изрази преку температурата и составот.

6.3 Дијаграми на парни притисоци

Парцијалните парни притисоци на компонентите од еден идеален раствор на две испарливи течности се поврзани со составот на течната смеса преку Рауловиот закон (Оддел 5.3а)

$$p_A = x_A p_A^* \quad p_B = x_B p_B^* \quad (6.2)^\circ$$

каде p_A^* е парниот притисок на чисто А, а p_B^* е оној на чисто В. Вкупниот парен притисок p на смесата е, според тоа,

$$p = p_A + p_B = x_A p_A^* + x_B p_B^* = p_B^* + (p_A^* - p_B^*)x_A \quad (6.3)^\circ$$

Овој израз покажува дека вкупниот парен притисок (при некоја фиксна температура) се менува линеарно со составот и тоа од p_B^* до p_A^* , кога x_A се менува од 0 до 1 (Сл. 6.6).

(а) Состав на парата

Составите на течноста и на парата што се во заемна рамнотежа, не се нужно еднакви. Едноставната логика сугерира дека парата би требало да биде побогата со поиспарливото соединение. Ова очекување може да се потврди на следниов начин: парцијалните притисоци на компонентите се дадени со рав. 6.2. Од Долтновиот закон следува дека молските удели во гасот, y_A и y_B се

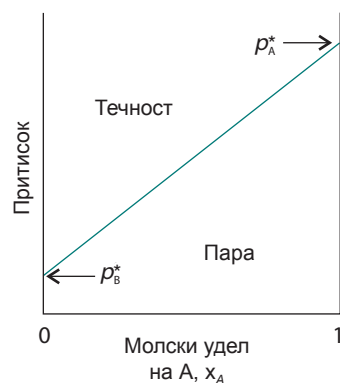
$$y_A = \frac{p_A}{p} \quad y_B = \frac{p_B}{p} \quad (6.4)$$

Доколку смесата е идеална, парцијалните притисоци и вкупниот притисок може да се изразат преку молскиот удел на течноста, со користење на рав. 6.2 за p_i и рав. 6.3 за вкупниот парен притисок p што дава

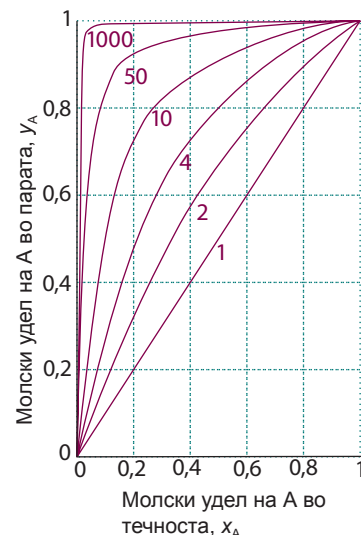
$$y_A = \frac{x_A p_A^*}{p_B^* + (p_A^* - p_B^*)x_A} \quad y_B = 1 - y_A \quad (6.5)^\circ$$

Сликата 6.7 го дава составот на парата прикажан наспроти составот на течноста, за различни вредности на $p_A^*/p_B^* > 1$. Се гледа дека во сите случаи $y_A > x_A$ што значи дека парата е побогата со поиспарливата компонента, во однос на течноста. Забележи дека ако В е неиспарливо, така што $p_B^* = 0$ при температурата што е од интерес, тогаш од него нема ниту удел во парата ($y_B = 0$).

Равенката 6.3 покажува како вкупниот парен притисок на смесата зависи од составот на течноста. Со оглед на тоа што составот на течноста може да се поврзе со составот на парата (преку рав. 6.5), сега е можно да се поврзе и вкупниот парен притисок со составот на парата.

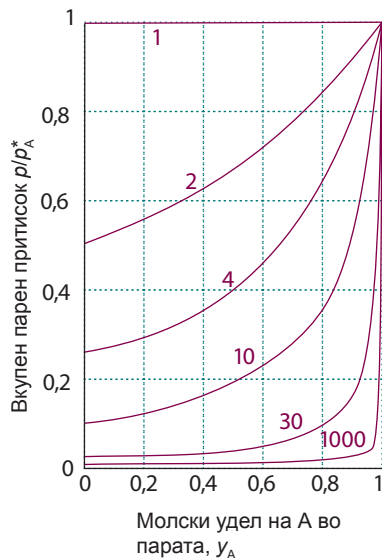


Слика 6.6 Зависност на вкупниот притисок на бинарна смеса од молскиот удел, за течност што се покорува на Рауловиот закон.



Слика 6.7 Молскиот удел на А во парата на бинарен идеален раствор, изразен преку неговиот молски удел во течноста, пресметан со употреба на рав. 6.5 за различни вредности на p_A^*/p_B^* (означата на секоја крива) при што А е поиспарливо од В. Во сите случаи, парата е побогата со А отколку течноста.

Истражувачка активност За да се репродуцираат резултатите од Сл. 6.7, прво се преуредува рав. 6.5 така што y_A се изразува како функција од x_A и од количникот p_A^*/p_B^* . Потоа се нанесува y_A наспроти x_A за неколку вредности на $p_A^*/p_B^* > 1$.



Слика 6.8 Зависноста на парниот притисок на истиот систем како на Сл. 6.7, но изразена преку молскиот удел на А во парата со употреба на рав. 6.6. Индивидуалните криви се означени со вредноста на p_A^*/p_B^* .

Истражувачка активност За да се репродуцираат резултатите од Сл. 6.8, прво преуреди ја рав. 6.6 така што односот p/p_A^* да биде изразен како функција од y_A и од количникот p_A^*/p_B^* . Потоа прикажи го p/p_A^* наспроти y_A за неколку вредности на $p_A^*/p_B^* > 1$.

$$p = \frac{p_A^* p_B^*}{p_A^* + (p_B^* - p_A^*) y_A} \quad (6.6)^\circ$$

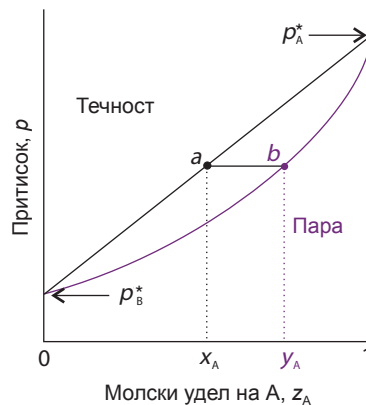
Овој израз е прикажан на Сл. 6.8.

(b) Интерпретација на дијаграмите

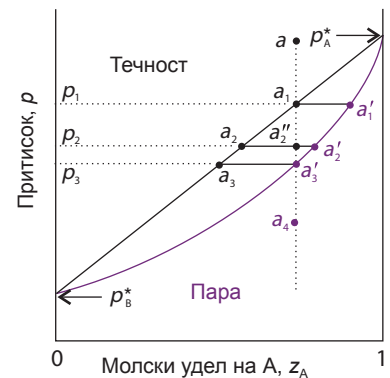
Ако интересот е сосредоточен врз дестилација, од интерес е составот и на парата и на течноста. Има смисла, според тоа, да се искombинираат Сл. 6.7 и 6.8 во една слика (Сл. 6.9). Точката a го покажува парниот притисок на смесата со состав x_A , а точката b го покажува составот на парата што е во рамнотежа со течноста при тој притисок. Забележи дека, кога две фази се во рамнотежа, $P = 2$ и $F' = 1$ (примот покажува дека еден од двата степен на слобода, температурата, е веќе фиксиран). Тоа значи дека, ако составот е специфициран (употребувајќи го така единствениот степен на слобода), притисокот при кој двете фази се во рамнотежа е фиксиран.

Поподобна интерпретација на фазниот дијаграм се добива ако хоризонталната оска се интерпретира како да го покажува целокупниот состав, z_A , на системот. Ако хоризонталната оска на дијаграмот на парниот притисок се означи со z_A , тогаш сите точки до полно извлечената дијагонална линија на графикот соодветствуваат на систем што е при толку висок притисок што содржи само течна фаза (приложениот притисок е повисок од парниот притисок), па $z_A = x_A$, составот на течноста. Од друга страна, сите точки под долната крива соодветствуваат на систем што е при толку низок притисок што содржи само парна фаза (приложениот притисок е понизок од парниот притисок), па $z_A = y_A$.

Точките што лежат меѓу двете линии соодветствуваат на систем во кој се присутни две фази: една течна и една парна. За да се разбере оваа интерпретација, земи го предвид ефектот од снижувањето на притисокот во течна смеса со состав a на Сл. 6.10. Снижувањето на притисокот може да се постигне со извлекување на клипот (Сл. 6.11). Овој степен на слобода е дозволен со правилото за фазите, бидејќи $F' = 2$ кога $P = 1$ и дури и ако составот е фиксиран, останува еден степен на слобода. Промените во системот не се одразуваат врз целокупниот состав, па така состојбата на системот се менува надолу долж вертикалната линија што минува низ a . Вертикалната линија е



Слика 6.9 Зависност на вкупниот парен притисок на идеален раствор од молскиот удел А во целиот систем. Точка што се наоѓа помеѓу двете линии соодветствува на течна и парна фаза присутни истовремено; надвор од оваа област, постои само една фаза. Молскиот удел на А е означен со z_A , како што е објаснето погоре.



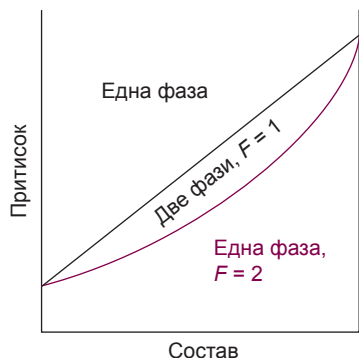
Слика 6.10 Точки на дијаграмот притисок–состав што се дискутирани во текстот. Вертикалната линија низ a е *изолејџа*, линија на константен состав во целиот систем.

наречена **изоплета**, од грчките зборови за „еднаква застапеност“. Сè до достигнувањето на точката a_1 (кога притисокот е снижен до p_1), примерокот се состои од една течна фаза. Во a_1 течнота може да постои во рамнотежа со својата пара. Како што беше покажано, составот на парната фаза е даден со точката a'_1 . Линијата што сврзува две точки што претставуваат фази во рамнотежа е наречена **сврзовна линија**. Составот на течнота е ист како и на почетокот (a_1 лежи на изоплета повлечена низ a), па така се заклучува дека при овој притисок практично не постои пара; сепак, малото количество пара што е присутно има состав означен со a'_1 .

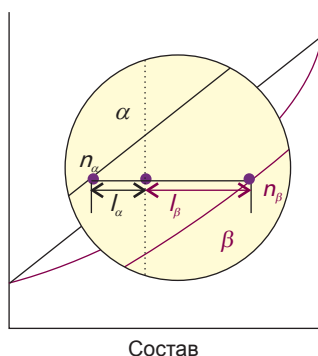
Сега ќе го разгледаме ефектот од снижувањето на притисокот до p_2 , доведувајќи го системот во област на притисок и целокупен состав прикажана со точката a''_1 . Овој нов притисок е под парниот притисок на почетната течност, па таа испарува додека парниот притисок на останатата течност да падне под p_2 . Сега знаеме дека составот на ваквата течност мора да биде a_2 . Натаму, составот на парата во рамнотежа со таа течност мора да биде даден со точката a'_2 на другиот крај од сврзовната линија. Забележи дека сега две фази се во рамнотежа, па $F' = 1$ за сите точки меѓу двете линии (Сл. 6.12); така, за даден притисок (како што е p_2) варијанцата е нула, па парата и течнота имаат фиксни состави (Сл. 6.10). Ако притисокот се снижи до p_3 , доаѓа до слично преприлагодување на составот и сега составот на течнота и на парата е даден со точките a_3 и a'_3 , соодветно. Последната точка соодветствува на систем во кој составот на парата е ист како и целокупниот состав, па може да се заклучи дека количеството течност е сега речиси нула; сепак, малото количество присутна течност има состав a_3 . Натомошно намалување на притисокот го води системот во точка a_4 ; во овој момент, присутна е само пара и нејзиниот состав е ист како и почетниот состав на системот (составот на првобитната течност).

(с) Правило на лостот

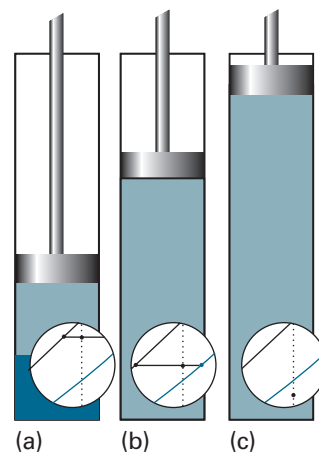
Точка во двофазната област на фазниот дијаграм покажува не само квалитативно дека се присутни и течност и пара, туку дава и квантитативен опис за релативните количества од секоја. За да се најдат релативните количества од двете фази α и β што се во рамнотежа, се мерат растојанијата l_α и l_β долж хоризонталната сврзовна линија и се употребува **правилото на лостот** (Сл. 6.13):



Слика 6.12 Општа шема за интерпретација на дијаграмот притисок-состав (дијаграм на парниот притисок)



Слика 6.13 Правило на лостот. Растојанијата l_α и l_β се користат за да се најдат уделите на количествата од фазите α (на пример пара) и β (на пример течност). Правилото на лостот е наречено така бидејќи слично правило ги поврзува масите на двата краја на лост со нивните растојанија до потпорната точка ($m_\alpha l_\alpha = m_\beta l_\beta$ при рамнотежа).



Слика 6.11 (а) Течност во еден сад постои во рамнотежа со својата пара. Додадениот фрагмент од фазниот дијаграм го покажува составот на двете фази и нивната застапеност (според правилото на лостот). (б) Кога притисокот се менува со извлекување на клипот, составот на фазите се прилагодува, како што е покажано со сврзовната линија во фазниот дијаграм. (с) Кога клипот ќе се извлече надвор толку што целата течност да испари и е присутна само пара, притисокот се снижува како што клипот се повлекува и точката на фазниот дијаграм се движи кон еднофазната област.

$$n_{\alpha} l_{\alpha} = n_{\beta} l_{\beta} \quad (6.7)$$

Тука n_{α} е количеството од фазата α , а n_{β} е количеството од фазата β . Во случај што е илустриран на Сл. 6.13, бидејќи $l_{\beta} \approx 2l_{\alpha}$, количеството од фазата α е околу двапати поголемо од количеството од фазата β .

Аргументација 6.2 Правило на лостот

За да се докаже правилото на лостот се пишува $n = n_{\alpha} + n_{\beta}$, а целокупното количество од А се означува со nz_A . Целокупното количество од А е, исто така, збир од количествата во двете фази:

$$nz_A = n_{\alpha} x_A + n_{\beta} y_A$$

Бидејќи важи и

$$nz_A = n_{\alpha} z_A + n_{\beta} z_A$$

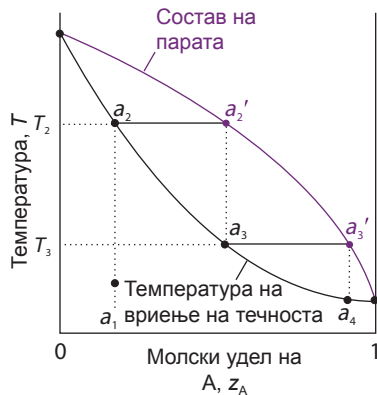
со израмнување на овие два изрази следува дека

$$n_{\alpha}(x_A - z_A) = n_{\beta}(z_A - y_A)$$

што соодветствува на рав. 6.7.

Илустрација 6.1 Употреба на правилото на лостот

При p_1 на Сл. 6.10, количникот $l_{\text{vap}}/l_{\text{liq}}$ е речиси бесконечен за оваа сврзовна линија, па така $n_{\text{liq}}/n_{\text{vap}}$ е исто така речиси бесконечен; присутни се само траги од пара. Кога притисокот ќе се снижи до p_2 , вредноста на $l_{\text{vap}}/l_{\text{liq}}$ е околу 0,3, па $n_{\text{liq}}/n_{\text{vap}} \approx 0,3$ и количеството течност е околу 0,3 пати од количеството пара. Кога притисокот ќе се снижи до p_3 , примерокот е речиси целосно гасовит и бидејќи $l_{\text{vap}}/l_{\text{liq}} \approx 0$, се заклучува дека се присутни само траги од течност.



Слика 6.14 Дијаграмот температура–состав соодветствува на идеална смес со компонента А поиспарлива од компонентата В. Последователни вриења и кондензации на течност што е изворно со состав a_1 водат кон кондензат што е чисто А. Техниката за раздвојување е наречена фракциона дестилација.

Коментар 6.2

Веб-сајтот на учебникот содржи „линкови“ (врски) до онлајн бази на податоци за фазни дијаграми

6.4 Дијаграми температура–состав

За дискусија на дестилацијата потребен е **дијаграм температура–состав**, фазен дијаграм во кој границите го покажуваат составот на фазите што се во рамнотежа при различни температури (и зададен притисок, типично 1 atm). Еден пример е покажан на Сл. 6.14. Забележи дека течната фаза сега лежи на долниот дел од дијаграмот.

(а) Дестилација на смеси

Областа помеѓу линиите на Сл. 6.14 е двофазна област, таму каде што $F' = 1$. Како што е вообичаено, примот укажува дека еден степен на слобода е веќе фиксиран; во овој случај притисокот е константен, па според тоа при дадена температура составот на фазите во рамнотежа е фиксиран. Областа надвор од фазните линии соодветствува на една фаза, $F' = 2$, па и температурата и составот може независно да се менуваат.

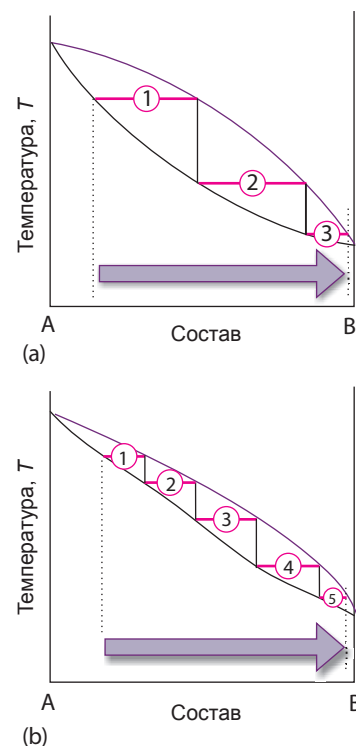
Ќе разгледаме што се случува кога се загрева течност со состав a_1 . Доаѓа до вриење кога температурата ќе достигне вредност T_2 . Тогаш течността има состав a_2 (ист како и a_1), а парата (која е присутна само во траги) има состав a_2' . Парата е побогата со поиспарливата компонента А (компонента со пониска точка на вриење). Од положбата на a_2 , можно е да се каже каков е составот на парата во точката на вриење, а од локацијата на сврзовната линија што ги поврзува a_2 и a_2' може да се отчита температурата на вриење (T_2) на првобитната течна смес.

При **едноставна дестилација** парата се извлекува и се кондензира. Оваа техника се употребува за да се оддели испарлива течност од неиспарлив раствореник или од цврста супстанца. При **фракциона дестилација**, циклусите на вриење и кондензација последователно се повторуваат. Оваа техника се употребува за разделување испарливи течности. Можно е да се следат промените до кои доаѓа, гледајќи што се случува кога првиот кондензат со состав a_3 повторно ќе се загрее. Од фазниот дијаграм се гледа дека оваа смеса врие при T_3 и дава пара со состав a'_3 која е дури и побогата со испарливата компонента. Таквата пара се одведува, а првата капка се кондензира во течност со состав a_4 . Циклусот потоа може да се повтори додека на крајот да се добие речиси чисто А.

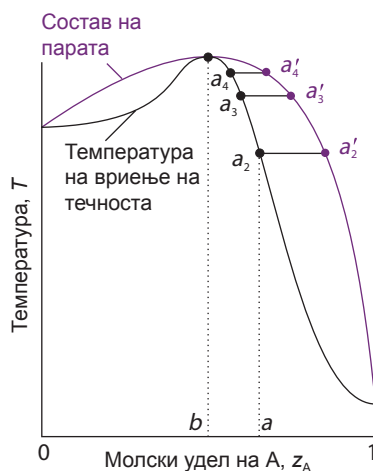
Ефикасноста на фракционата колона се изразува преку бројот на **теориски подови**, бројот на чекори од ефективни испарувања и кондензации што се потребни за, од даден дестилат, да се добие кондензат со баран состав. Така, за да се постигне степен на разделување прикажан на Сл. 6.15a, фракционата колона мора да соодветствува на три теориски пода. За да се постигне истото разделување за системот прикажан на Сл. 6.15b, во кој парцијалните притисоци на компонентите се послични, фракционата колона мора да биде конструирана така што да соодветствува на пет теориски пода.

(b) Азеотропски смеси

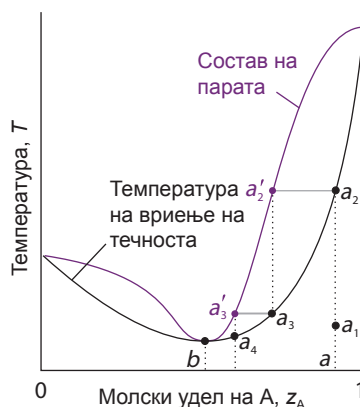
Иако многу течности имаат фазни дијаграми температура–состав слични на идеалните верзии на Сл. 6.14, во голем број важни случаи постојат забележителни отстапувања. Максимум на фазниот дијаграм (Сл. 6.16) може да се појави кога погодните интеракции меѓу А и В молекули го намалуваат парниот притисок на смесата под идеалната вредност. Всушност, А–В интеракциите ја стабилизираат течноста. Во вакви случаи вишочната Гибсова енергија, G^E (Оддел 5.4), е негативна (поголема склоност кон мешање од идеалната смеса). Примерите за вакво однесување вклучуваат смеси од трихлорометан–пропанон и азотна киселина–вода. Фазните дијаграми што покажуваат минимум (Сл. 6.17) укажуваат дека смесата е дестабилизирана во однос на идеален раствор, при што А–В интеракциите се непогодни. За вакви смеси G^E е позитивна (помала склоност кон мешање отколку идеална смеса), при што може да постојат удели како од енталписки, така и од ентрописки ефекти. Примерите ги вклучуваат смесите диоксан/вода и етанол/вода.



Слика 6.15 Бројот на теориски подови е бројот на чекори што е потребен за да се изврши специфицираниот степен на разделување на двете компоненти во смесата. Двата система што се прикажани соодветствуваат на (a) 3 и (b) 5 теориски пода.



Слика 6.16 Азеотропска смеса со максимална температура на вриење. Кога течноста со состав a се дестилира, составот на преостанатата течност се менува кон b , но не и натаму.



Слика 6.17 Азеотропска смеса со минимална температура на вриење. Кога смесата во a е подложена на фракциона дестилација, составот на парата во рамнотежа во фракционата колона се движи кон b и потоа останува непроменет.

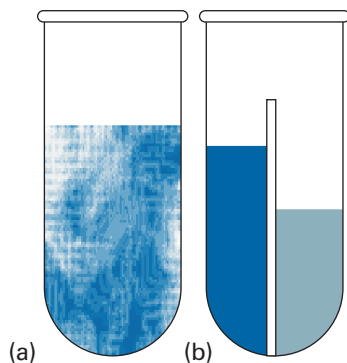
Отстапувањата од идеалност не се секогаш толку силни за да водат кон максимум или минимум на фазниот дијаграм, но кога тоа се случува постојат важни последици за дестилацијата. Ке разгледаме течност со состав a десно од максимумот на Сл. 6.16. Парата (при a'_2) на смесата што врие (при a_2) е побогата со А. Ако таа пара се отстрани (и се кондензира на друго место), тогаш преостанатата течност ќе „се помести“ кон состав што е побогат со В, како оној што е претставен со a_3 , а парата во рамнотежа со оваа смеса ќе има состав a'_3 . Откако и таа пара е отстранета, составот на течноста што врие се поместува кон точка како a_4 , а составот на парата се поместува во a'_4 . Така, како што испарувањето продолжува, а како што А се исцрпува, составот на остаточната течност се поместува кон В. Точката на вриење на течноста се покачува и парата станува сè побогата со В. Кога толку од А се испарило што течноста го достигнала составот b , парата има ист состав како и течноста. Тогаш испарувањето се одвива без промена на составот. Велиме дека се образувала **азеотропска смеса** (азеотроп)². Кога е достигнат азеотропскиот состав, течностите не може да се разделат со дестилација бидејќи кондензатот има ист состав како и азеотропската течност. Еден пример за азеотропско образување е смесата од хлороводородна киселина и вода која е азеотропска при 80 масени проценти вода и врие непроменета при 108,6 °C.

Системот прикажан на Сл. 6.17 е исто така азеотропски, но својата азеотропност ја покажува на различен начин. Да претпоставиме дека се тргнува од смеса со состав a_1 и се следат промените на составот на парата што се искачува долж фракционата колона (во основа, вертикална стаклена цевка во која се внесени стаклени прстени за да има поголема површина). Смесата врие при a_2 , давајќи пара со состав a'_2 . Оваа пара се кондензира во колоната давајќи течност со ист состав (сега означен со a_3). Таа течност доаѓа во рамнотежа со својата пара при a'_3 која се кондензира повисоко во цевката и дава течност со истиот состав, сега означен со a_4 . Така, фракционирањето ја „поместува“ парата кон азеотропската смеса во b , но не и преку тоа, така што од врвот на колоната излегува азеотропска пара. Пример е смесата етанол/вода која врие неизменета кога содржината на вода е 4 масени проценти, а температурата е 78 °C.

(с) Немешливи течности

Накрај, ќе разгледаме дестилација на две немешливи течности, како октан и вода. При рамнотежа, постои мало количество А растворено во В и слично, мало количество В растворено во А: двете течности се заситени со другата компонента (Сл. 6.18a). Како резултат на ова, вкупниот парен притисок на смесата е блиску до $p = p_A^* + p_B^*$. Ако температурата се покачи до вредноста при која овој вкупен парен притисок е еднаков на атмосферскиот, започнува вриење и растворените супстанции се „истеруваат“ од нивниот раствор. Сепак, вриењето доведува до бурно мешање на смесата, па така секоја од компонентите останува заситена во другата компонента и „истерувањето“ продолжува, како што многу разредените раствори се збогатуваат. Од клучно значење е блискиот контакт: две немешливи течности загревани во сад како оној прикажан на Сл. 6.18b не би требало да вријат на иста температура. Присуството на заситен раствор значи дека „смесата“ врие на пониска температура отколку која и да е компонента кога би била сама, бидејќи вриењето започнува кога вкупниот притисок ќе достигне 1 atm, а не кога било кој од двата ќе достигне 1 atm. Оваа разлика е основа на **дестилацијата со пара** која овозможува некои органски супстанции што се нерастворливи во вода и осетливи на топлина да дестилираат на пониска температура од нивната нормална точка на вриење. Единствениот проблем е што составот на кондензатот е во сооднос на парните притисоци на компонентите, па така масла со ниска испарливост дестилираат во мал принос.

² Името доаѓа од грчките зборови за „вриење без промена“.



Слика 6.18 Дестилацијата на (а) две немешливи течности може да се смета како (б) заедничка дестилација на разделени компоненти и до вриење доаѓа кога збирот од парцијалните притисоци е еднаков на надворешниот притисок.

6.5 Фазни дијаграми течно–течно

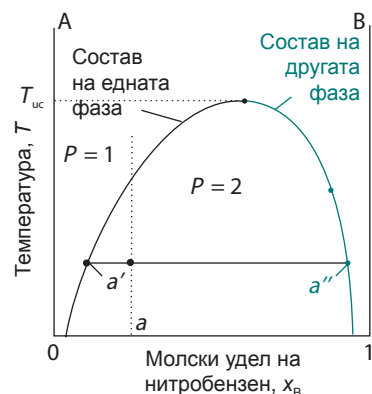
Сега ќе разгледаме дијаграм температура–состав за системи што се состојат од двојки делумно мешливи течности, т.е. течности што не се мешаат во произволен сооднос на секоја температура. Пример се хексан и нитробензен. Применливи се истите принципи на интерпретација како и за дијаграмите течност–пара. Кога $P = 2$, $F' = 1$ (примот означува дека е фиксиран притисокот), а изборот на температурата имплицира дека составите на немешливите фази се фиксирани. Кога $P = 1$ (што соодветствува на систем во кој двете фази се целосно измешани) и температурата и составот може да се менуваат.

(а) Разделување на фазите

Да претпоставиме дека мало количество од течност В се додава на примерок од друга течност А при температура T' . Течноста целосно се раствора и бинарниот систем останува еднофазен. При натамошно додавање на В се доаѓа до момент во кој В веќе не се раствора. Примерокот сега се состои од две фази во рамнотежа ($P = 2$), од кои позастапената се состои од А заситено со В, а помалку застапената („минорната“) од траги на В заситено со А. Во дијаграмот температура–состав прикажан на Сл. 6.19, составот на првата фаза е прикажан со точката a' , а оној на втората со точката a'' . Релативните застапености на двете фази се дадени со правилото на лостот.

Кога ќе се додаде повеќе В, А во него слабо се раствора. Составот на двете фази во рамнотежа останува a' и a'' , бидејќи $P = 2$ имплицира дека $F' = 0$, па според тоа и дека составите на фазите се инваријантни при фиксна температура и притисок. Секако, количеството на едната фаза се зголемува за сметка на другата. Доаѓа до момент кога толку многу В е присутно што целото А може да се раствори во него и системот пак станува еднофазен. Додавањето на повеќе В сега само го разређува растворот и од тој момент системот останува еднофазен.

Составот на двете фази во рамнотежа се менува со температурата. За хексан и нитробензен, при покачување на температурата се зголемува нивната мешливост. Двофазниот систем, според тоа, станува помалку распространет, бидејќи секоја од фазите во рамнотежа е побогата со минорната компонента: фазата богата со А станува побогата со В, а фазата богата со В – побогата со А. Можно е целиот фазен дијаграм да се конструира со повторување на мерењата при различни температури и поврзување на обвивката („енвелопата“) на двофазната област.



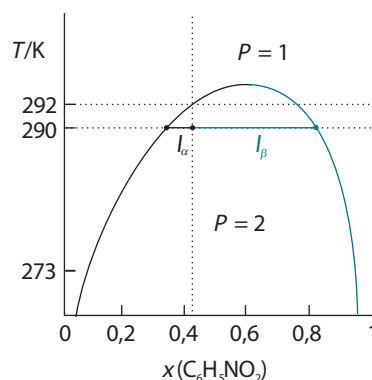
Слика 6.19 Дијаграм температура–состав за хексан и нитробензен при 1 atm. Областа под кривата соодветствува на состави и температури при кои течностите се делумно мешливи. Горната критична температура, T_{uc} , е температурата над која двете течности се мешливи во сите соодноси.

Пример 6.2 Интерпретација на фазниот дијаграм течно–течно

Смеса од 50 g хексан (0,59 mol C_6H_{14}) и 50 g нитробензен (0,41 mol $C_6H_5NO_2$) била подготвена при 290 K. Какви се составите на фазите и во кој сооднос се јавуваат тие? До која температура треба да се загрее примерокот за да се добие само една фаза?

Метод Составот на фазите во рамнотежа е даден со точките каде сврзовната линија што ја прикажува температурата се сече со фазната граница. Нивниот сооднос е даден со правилото на лостот (рав. 6.7). Температурата при која компонентите се целосно мешливи се наоѓа „одејќи“ нагоре по изоплетата и забележувајќи ја температурата при која се влегува во еднофазната област на фазниот дијаграм.

Одговор Ќе го означиме хексанот со Н а нитробензенот со N; погледни ја Сл. 6.20 која е упростена верзија на Сл. 6.19. Точката $x_N = 0,41$, $T = 290$ K се појавува во двофазната област на фазниот дијаграм. Хоризонталната сврзовна линија ја сече



Слика 6.20 Дијаграм температура–состав, повторно за хексан и нитробензен при 1 atm, со точки и должини дискутирани во текстот.

фазната граница при $x_N = 0,35$ и $x_N = 0,83$, така што тоа се составите на двете фази. Според правилото на лостот, количникот од количествата на секоја фаза е еднаков на соодносот на растојанијата l_α и l_β :

$$\frac{n_\alpha}{n_\beta} = \frac{l_\beta}{l_\alpha} = \frac{0,83 - 0,41}{0,41 - 0,35} = \frac{0,42}{0,06} = 7$$

Тоа значи, има околу 7 пати повеќе фаза богата со хексан, отколку фаза богата со нитробензен. Со загревање на образецот до 292 K, примерокот преминува во едно-фазна област.

Со оглед на тоа што фазниот дијаграм е конструиран експериментално, овие заклучоци не се базирани на никакви претпоставки за идеалност. Заклучоците би биле модифицирани кога системот би бил изложен на различен притисок.

Тест за самопроверка 6.2 Повтори го проблемот за 50 g хексан и 100 g нитробензен при 273 K [$x_N = 0,09$ и $0,95$, во сооднос 1 : 1,3; 294 K]

6.6 Фазни дијаграми течно–цврсто

Познавањето на дијаграмите температура–состав за цврсти смеси е водилка при дизајнирањето на важни индустриски процеси, на пример, изработката на екрани (дисплеи) од течни кристали и на полупроводници. Во овој оддел, ќе бидат разгледани системи во кои може да бидат присутни и цврсти и течни фази, при температури под точката на вриење.

Ќе разгледаме двокомпонентна течност со состав a_1 , в. Сл. 6.29. Промените до кои доаѓа (при ладење на една смеса; заб. прев.) може да се опишат на следниов начин.

1. $a_1 \rightarrow a_2$. Системот „влегува“ во двофазната област означена како „течност + В“. Чиста цврста супстанца В почнува да се издвојува од растворот и остатокот станува побогат со А.

2. $a_2 \rightarrow a_3$. Се издвојува уште повеќе од цврстата супстанца и релативните количества на цврста супстанца и на течност (што се во рамнотежа) се определени со правилото на лостот. Во овој момент има, грубо земено, еднакви количества од двете. Течната фаза е побогата со А отколку порано (нејзиниот состав е зададен со b_3), бидејќи дел од В е издвоен.

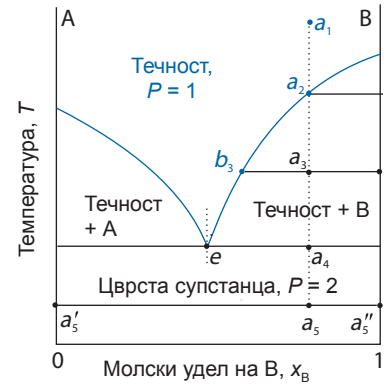
3. $a_3 \rightarrow a_4$. На крајот на овој чекор, има помалку течност отколку во a_3 и нејзиниот состав е зададен со e . Оваа течност сега мрзне и дава двофазен систем од чисто В и чисто А.

(а) Евтектикуми

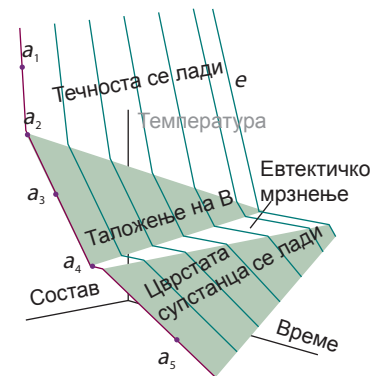
Изоплетата во e , в. Сл. 29, соодветствува на **евтектички** состав, смеса со најниска точка на топење.³ Течност со евтектички состав мрзне на една-единствена температура, без претходно да се издвојува А или В. Цврста супстанца со евтектички состав се топи, без промена на составот, на најниска температура од било која смеса. Раствори со состав десно (на Сл. 6.29; заб. прев.) од e издвојуваат В при нивно ладење, а оние лево издвојуваат А. Единствено евтектичката смеса (освен чисто А и чисто В) се цврстува на само една определена температура ($F' = 0$ кога $C = 2$ и $P = 3$) без постепено „растоварување“ на една или друга компонента од течноста.

Еден технолошки важен евтектикум е легурата за лемење која има масен состав од околу 67 проценти калај, 33 проценти олово и се топи при 183 °C. Евтектикумот образуван од 23 проценти NaCl и 77 проценти H₂O по маса, се топи на –21,1 °C. Кога сол се додава кон мраз при изотермни услови (на пример, кога ќе се распредели врз замрзнат пат), смесата се топи ако температурата е над –21,1 °C (при ова е постигнат евтектичкиот состав). Кога солта се додава кон мраз при адијабатски услови (на пример, кога се додава кон мраз во евакуирана тиквичка) мразот се топи, но топејќи се тој апсорбира топлина од остатокот од смесата. Температурата на системот се снижува и, ако се додаде достатно сол, ладењето продолжува до евтектичката температура. До образување на евтектикум доаѓа во голем број случаи на системи од бинарни легури и е од големо значење за микроструктурата на цврстите материјали. Иако евтектичката цврста супстанца е двофазен систем, таа кристализира во речиси хомогена смеса од микрокристали. Двете микрокристални фази може да се разликуваат со микроскопија и со структурни техники, како што е рендгенска дифракција (Поглавје 20).

Термичката анализа е многу корисен практичен начин за детекција на евтектикуми. Ќе видиме како се употребува, земајќи ја предвид брзината на ладењето долж изоплетата низ a_1 на Сл. 6.29. Течноста се лади рамномерно додека да стигне до a_2 , каде се издвојува В (Сл. 6.30). Ладењето е сега забавено бидејќи цврстувањето на В е егзотермно и го „завлекува“ ладењето. Кога преостанатата течност ќе го достигне евтектичкиот состав, температурата останува константна ($F' = 0$) сè додека целиот примерок да се цврсти: оваа област на константна температура е евтектичкото плато. Ако течноста на почетокот го има евтектичкиот состав e , течноста се лади рамномерно, сè до



Слика 6.29 Дијаграмот температура–состав за две речиси немешливи цврсти супстанции и нивните потполно мешливи течности. Забележи ја сличноста со Сл. 6.27. Изоплетата низ e соодветствува на евтектичкиот состав, смесата со најниска точка на топење.



Слика 6.30 Криви на ладење за системот прикажан на Сл. 6.29. За изоплетата a , брзината на ладење се намалува во a_2 бидејќи доаѓа до издвојување на цврсто В од растворот. Има целосно плато при a_4 , додека кристализира евтектикумот. Ова плато е најдолго за евтектичката изоплета, e . Евтектичкото плато повторно се намалува за состави над e (побојати со А). Кривите на ладење се употребуваат за конструкција на фазни дијаграми.

³ Името доаѓа од грчките зборови за „лесно топлив“.

температурата на мрзнење на евтектикумот, кога постои долго **евтектичко плато** при целосното вцврстување на примерокот (слично на мрзнењето на чиста вода).

Следењето на кривите на ладење при различни состави дава јасна индикација за структурата на фазниот дијаграм. Границата цврсто–течно е дадена со точките на кои се менува брзината на ладењето. Најдолгото евтектичко плато ја дава локацијата на евтектичкиот состав и неговата температура на топење.