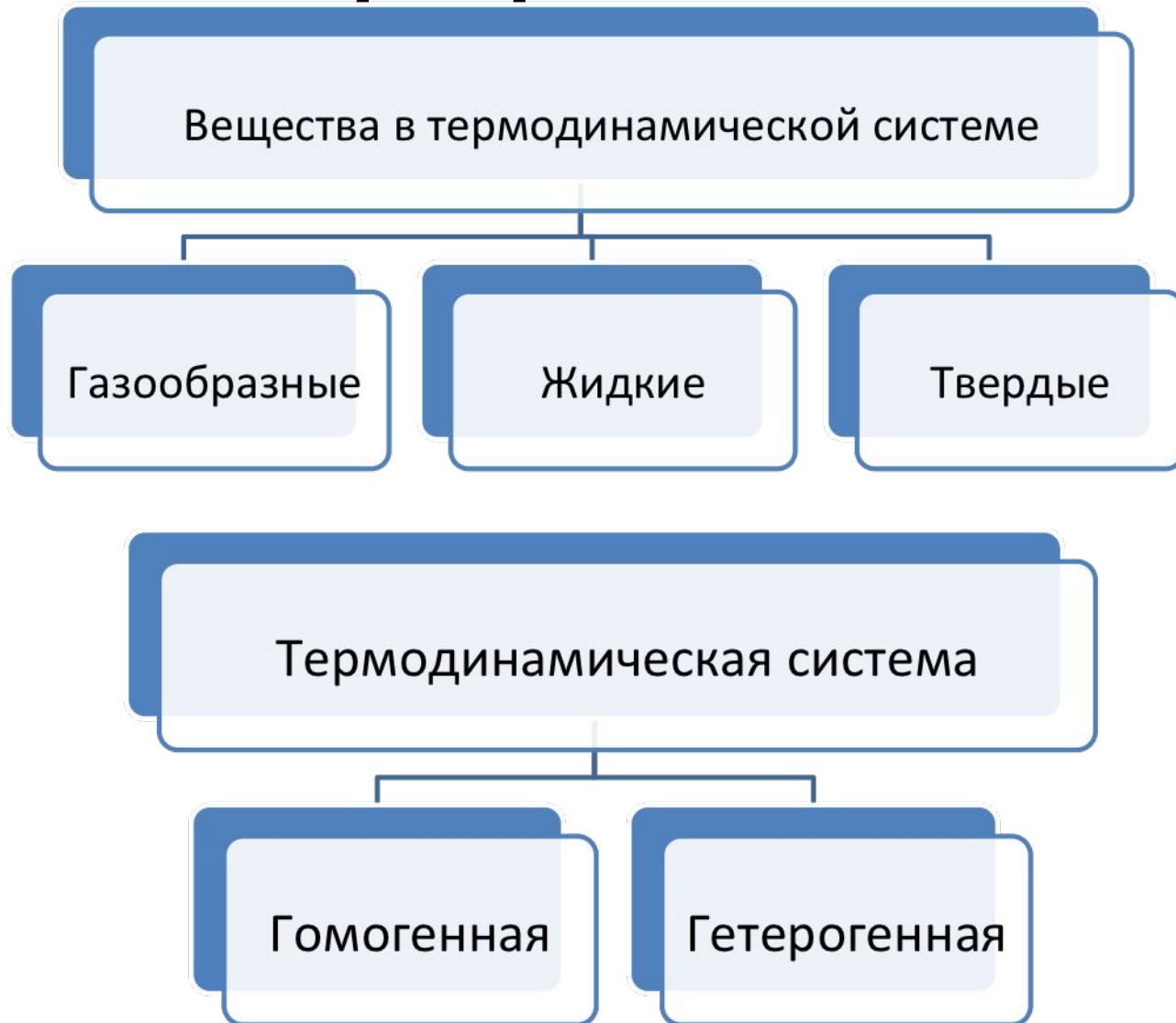


Термодинамика фазовых превращений



Термодинамика фазовых превращений

Гетерогенная система – термодинамическая система, состоящая из различных по своим свойствам частей, разграниченных поверхностями раздела.

Фаза – часть гетерогенной системы, ограниченная поверхностью раздела и характеризующаяся в отсутствии сил внешнего поля одинаковыми физическими свойствами во всех своих точках

Составляющие систему вещества – индивидуальные химические вещества, которые могут быть выведены вне ее самостоятельно.

Термодинамика фазовых превращений

Классификация систем

По фазам: однофазные, двухфазные, трехфазные и многофазные

По числу компонентов: однокомпонентные, двухкомпонентные, трехкомпонентные и многокомпонентные

Компонентом называют наименьшее число индивидуальных веществ, которое необходимо для образования всех фаз данной системы.

Термодинамика фазовых превращений

Термодинамические степени свободы (вариантность системы) – число независимых термодинамических параметров фаз системы, изменение которых в определенных пределах не вызывает исчезновения одних и образования других фаз.

По числу степеней свободы:
инвариантные ($C=0$), моновариантные ($C=1$),
дивариантные ($C=2$) и т.д.

Термодинамика фазовых превращений

Условия фазового равновесия

$$T_1 \rightleftharpoons T_2$$

$$T_1 \rightleftharpoons T_2$$

$$T_1 \rightleftharpoons T_2$$

$$T_1 \rightleftharpoons T_2$$

$$T_1 \rightleftharpoons T_2$$

$$T_1 \rightleftharpoons T_2$$

$$T_1 \rightleftharpoons T_2$$

$$T_1 \rightleftharpoons T_2$$

Условие равновесия фаз в гетерогенной системе

$$T_1 \rightleftharpoons T_2$$

При условии $T = \text{const}$ и $P = \text{const}$

$$T_1 \rightleftharpoons T_2$$

Термодинамика фазовых превращений

Условия фазового равновесия

При условии $T = \text{const}$ и $P = \text{const}$ из фазы (I) в фазу (II) переходит dn_i моль i -ого компонента, то

$$T_1 \begin{matrix} \rightarrow \\ \leftarrow \end{matrix} T_2$$

Поскольку

$$T_1 \begin{matrix} \rightarrow \\ \leftarrow \end{matrix} T_2$$

-

$$T_1 \begin{matrix} \rightarrow \\ \leftarrow \end{matrix} T_2$$

$$T_1 \begin{matrix} \rightarrow \\ \leftarrow \end{matrix} T_2$$

Равновесие в гетерогенной системе характеризуется равенством температур и давлений во всех фазах системы и равенством химических потенциалов каждого компонента во всех фазах

Термодинамика фазовых превращений

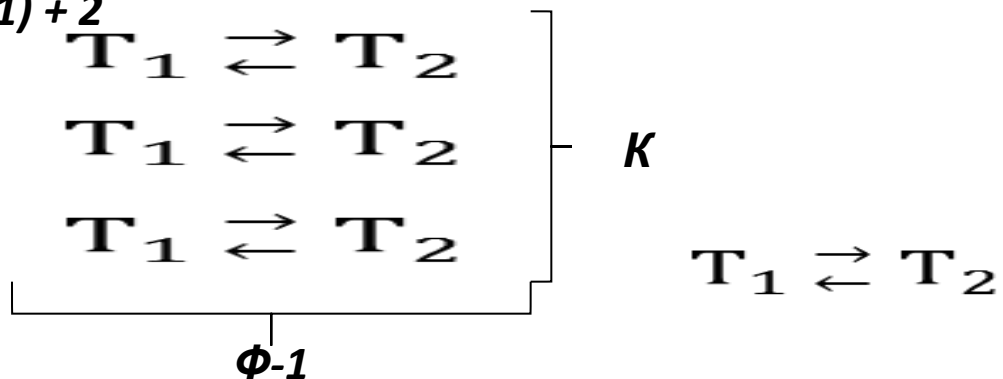
Правило фаз Гиббса

Равновесная система, состоящая из Φ фаз, каждая из которых содержит K компонентов.

Для характеристики состава одной из фаз достаточно задать $(K-1)$ концентраций.

Для характеристики состава всех фаз системы необходимо знать $\Phi(K-1)$ концентраций.

Общее число параметров, определяющих состояние равновесной системы, будет равно $\Phi(K-1) + 2$



Термодинамика фазовых превращений

Правило фаз Гиббса

Число уравнений связывающих концентрации одного компонента равно $(\Phi-1)$, а для всех K компонентов $K(\Phi-1)$.

Число независимых параметров системы – число термодинамических степеней свободы, определяется как: $+ 2 - K(\Phi-1)$

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

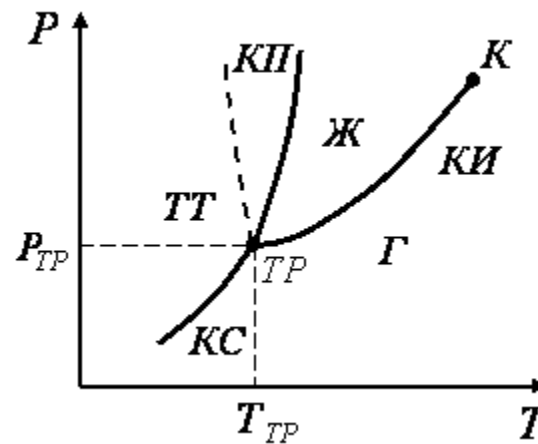
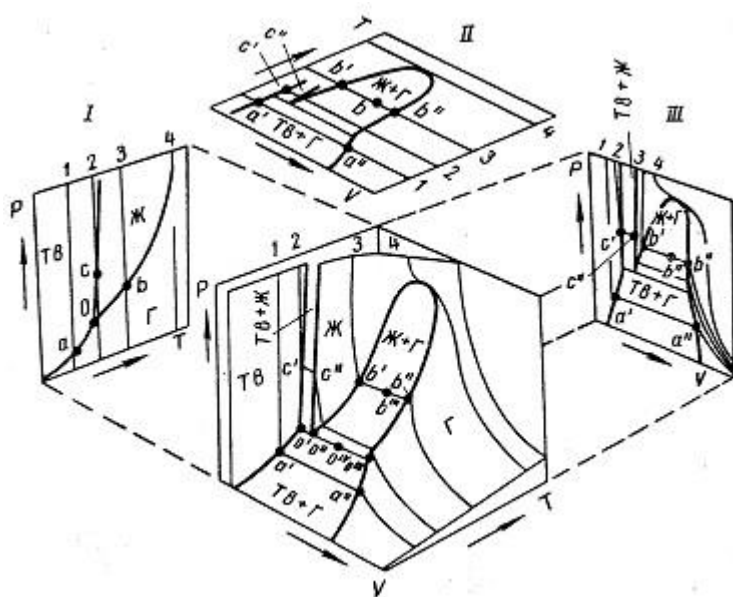
Дж.Гиббс,
1876г.

Правило фаз или закон равновесия фаз: в равновесной термодинамической системе, на которую из внешних факторов оказывают влияние только температура и давление, число термодинамических степеней свободы равно числу компонентов минус число фаз плюс два.

Термодинамика фазовых превращений

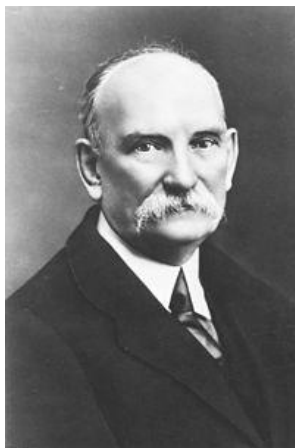
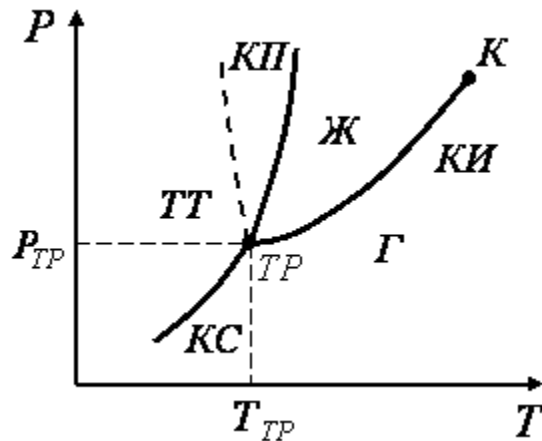
Диаграмма состояния однокомпонентной системы

Для характеристики состояния однокомпонентной системы чаще всего используют плоскую диаграмму, представляющую собой проекцию пространственной диаграммы на плоскость $P - T$



Термодинамика фазовых превращений

Диаграмма состояния однокомпонентной системы



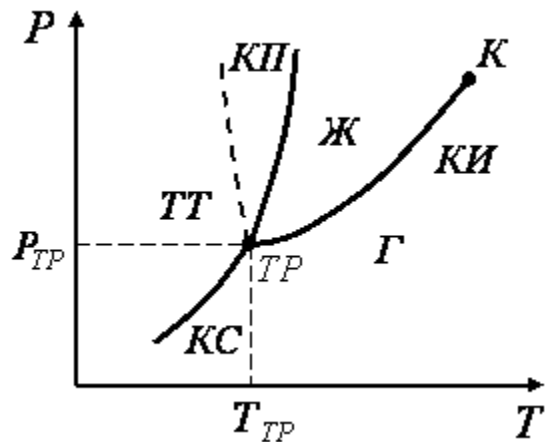
Курнаев Н.С., 1860 - 1941

Н.С. Курнаков, в основе анализа диаграмм состояния лежат два общих положения: **принцип непрерывности и принцип соответствия**

Принцип непрерывности – при непрерывном изменении параметров, определяющих состояние системы, свойства отдельных фаз изменяются также непрерывно, свойства всей системы в целом изменяются непрерывно лишь до тех пор, пока не изменится число или природа фаз. При исчезновении старых или появлении новых фаз свойства системы в целом изменяются скачкообразно.

Термодинамика фазовых превращений

Диаграмма состояния однокомпонентной системы



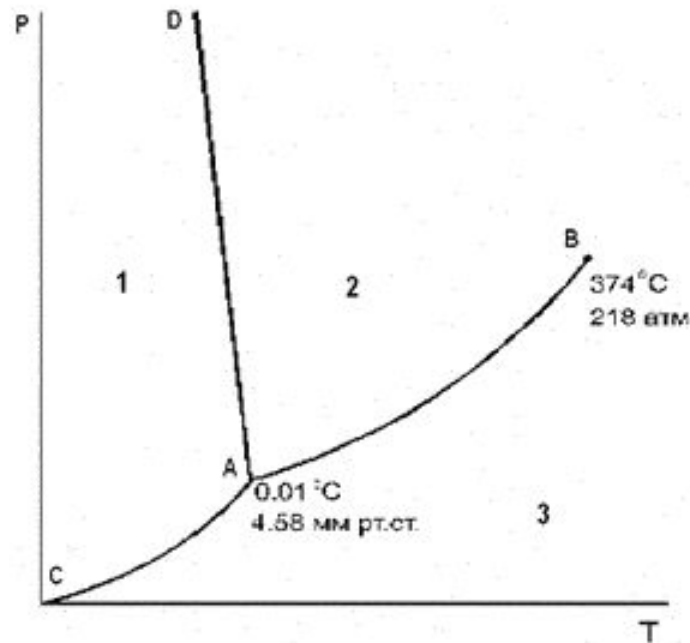
Курнаев Н.С., 1860 - 1941

Н.С. Курнаев, в основе анализа диаграмм состояния лежат два общих положения: **принцип непрерывности и принцип соответствия**

Принцип соответствия – на диаграмму состояния при равновесии каждому комплексу фаз и каждой фазе в отдельности соответствует свой геометрический образ: плоскость, линия, точка.

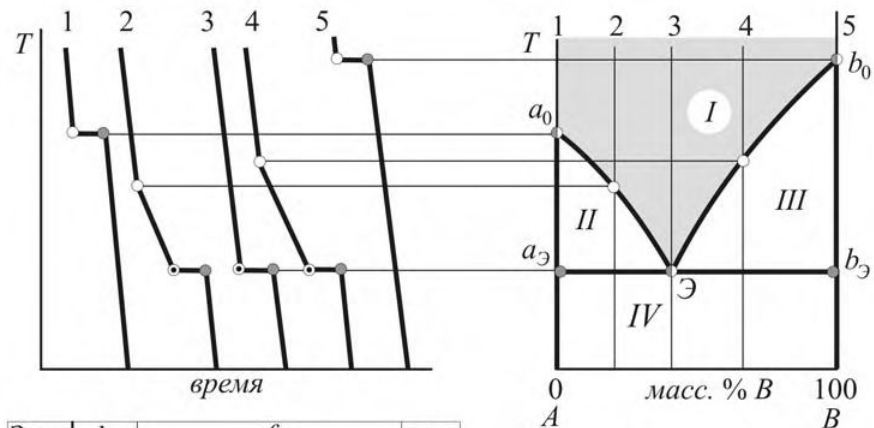
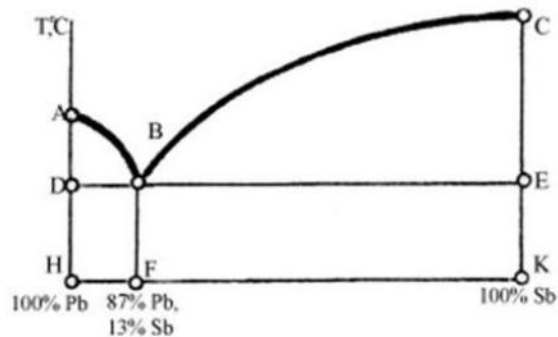
Термодинамика фазовых превращений

Диаграмма состояния однокомпонентной системы



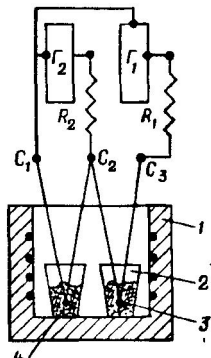
Термодинамика фазовых превращений

Диаграмма состояния двухкомпонентной системы



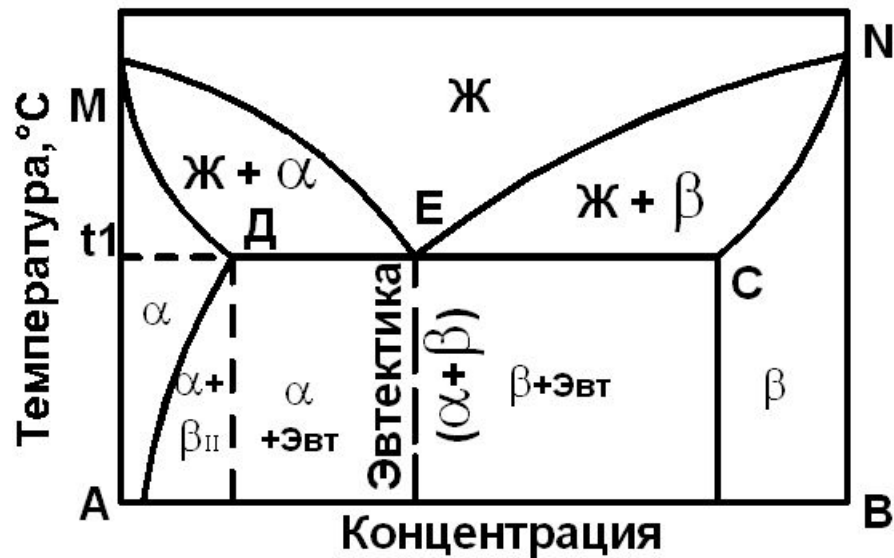
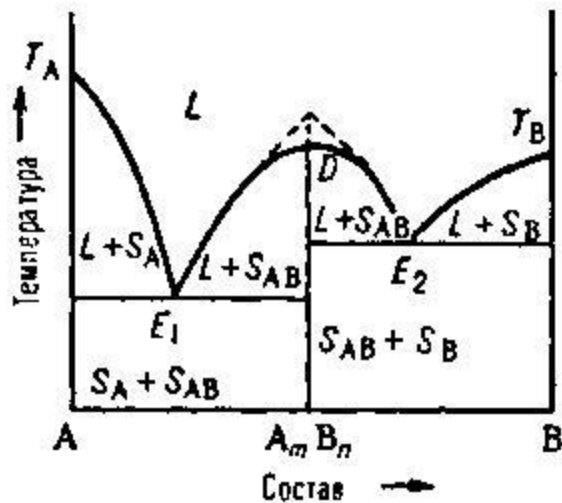
Зона	k	f	s
I	2	1 (ж.)	2
II	2	2 (ж.+тв. A)	1
III	2	2 (ж.+тв. B)	1
IV	2	2 (тв. A+тв. B)	1

- - точка начала кристаллизации;
- ⊙ - точка начала кристаллизации расплава эвтектического состава;
- - точка конца кристаллизации.



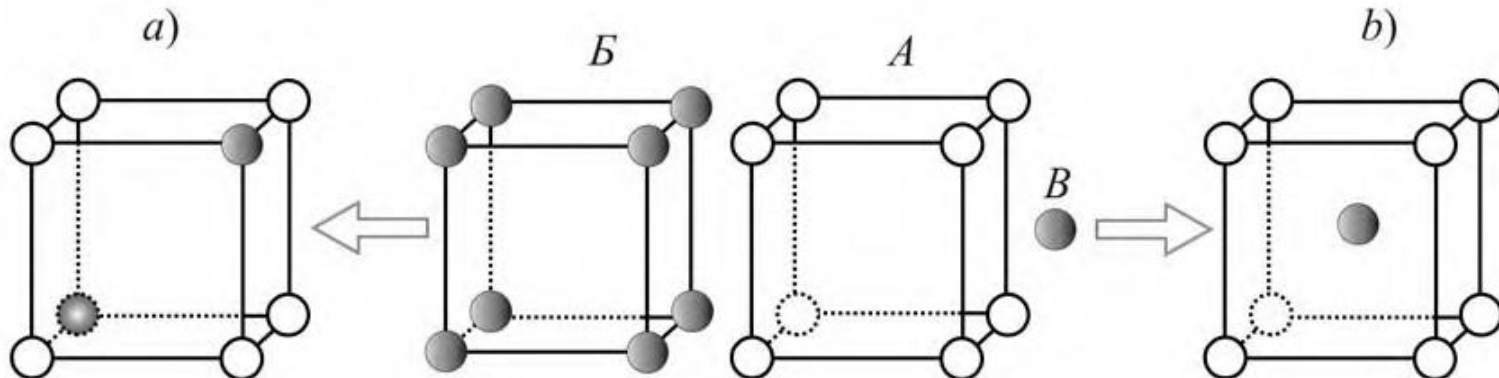
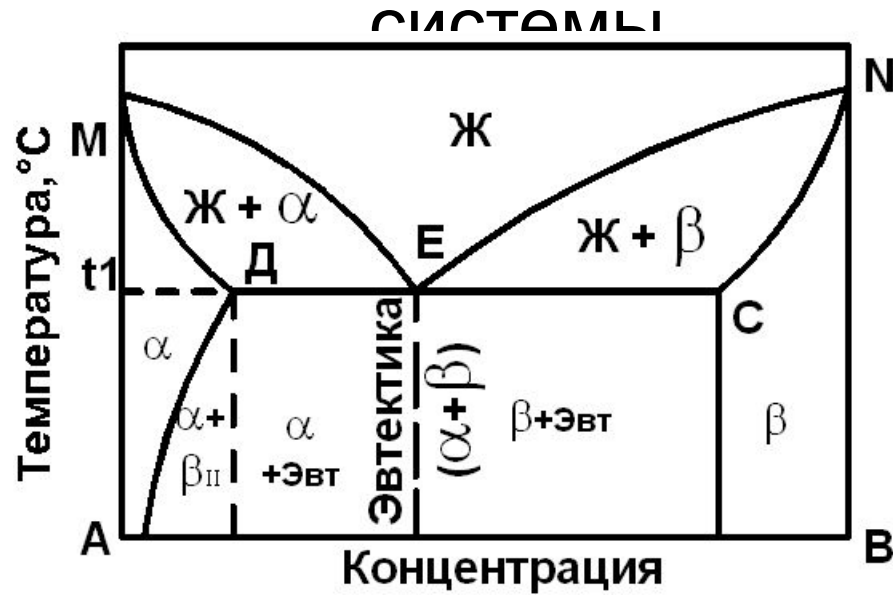
Термодинамика фазовых превращений

Диаграмма состояния двухкомпонентной системы



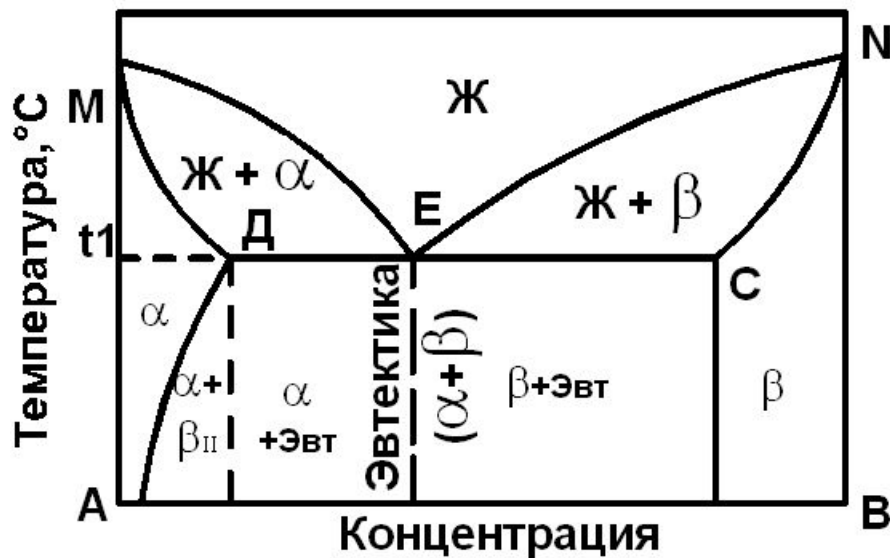
Термодинамика фазовых превращений

Диаграмма состояния двухкомпонентной



Термодинамика фазовых превращений

Диаграмма состояния двухкомпонентной системы



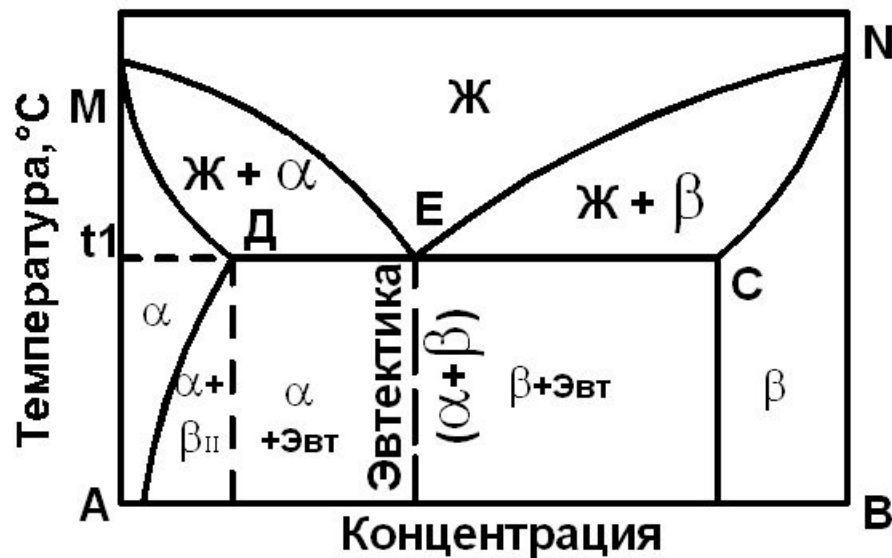
Хенрик Розебом,
1899

Первое правило Розембома:

при равновесии твёрдый раствор по сравнению с жидкой фазой относительно богаче тем компонентом, прибавление которого повышает температуру начала равновесной кристаллизации.

Термодинамика фазовых превращений

Диаграмма состояния двухкомпонентной системы



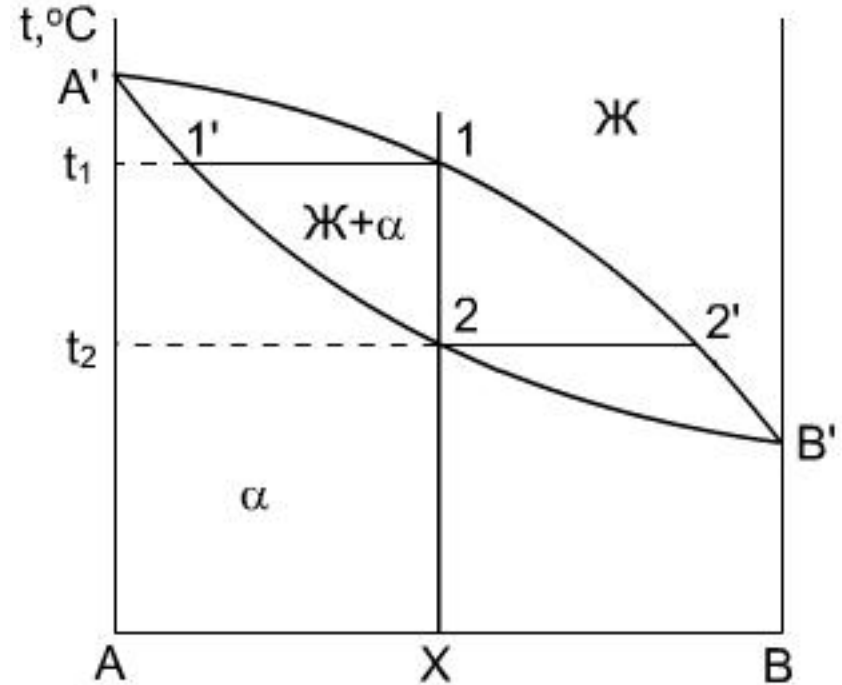
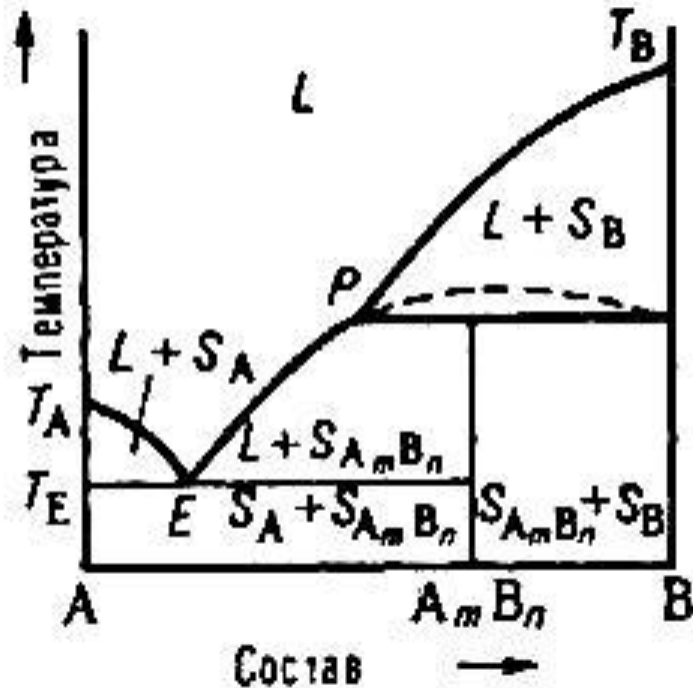
Хенрик Розебом,
1899

Второе правило Розебома:

при равновесии в точках экстремумов кривых температур плавления твёрдая и жидкая фазы имеют одинаковый состав.

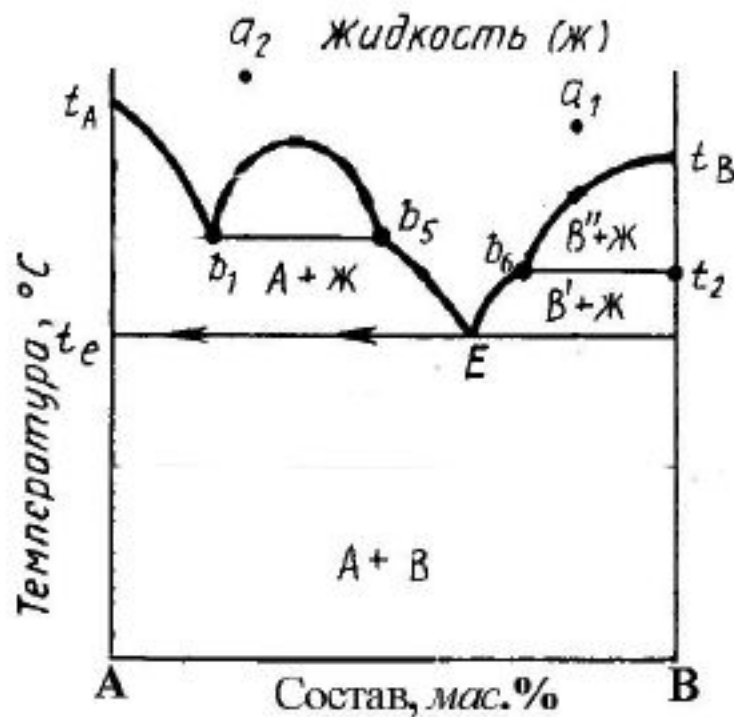
Термодинамика фазовых превращений

Диаграмма состояния двухкомпонентной системы



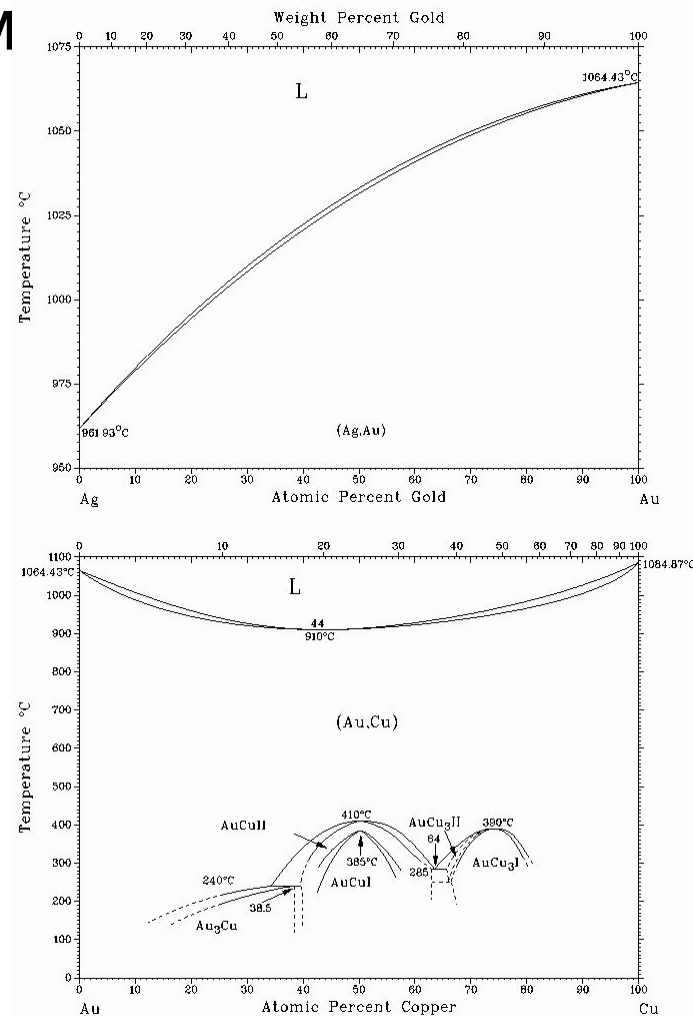
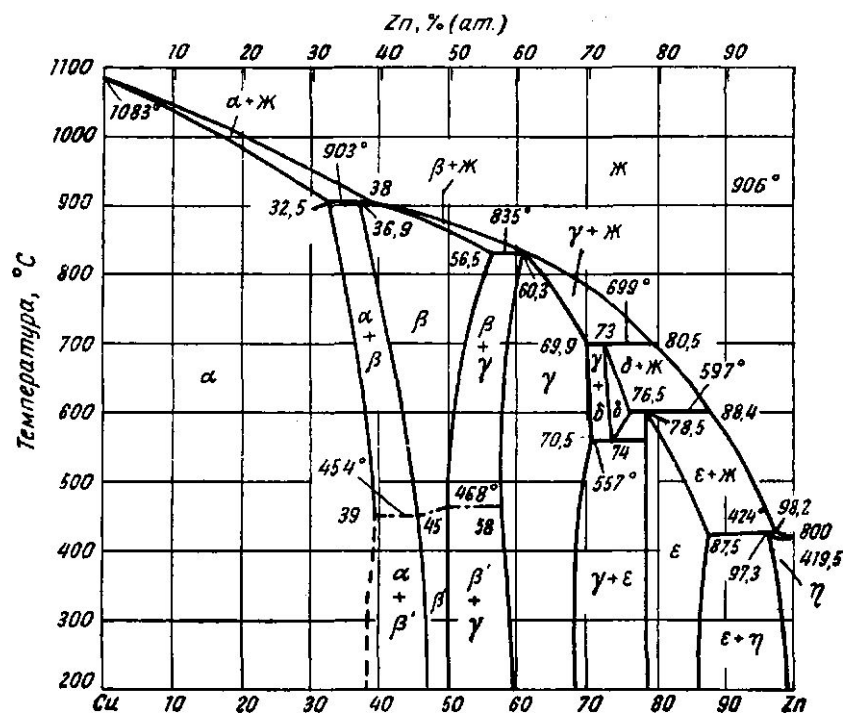
Термодинамика фазовых превращений

Диаграмма состояния двухкомпонентной системы



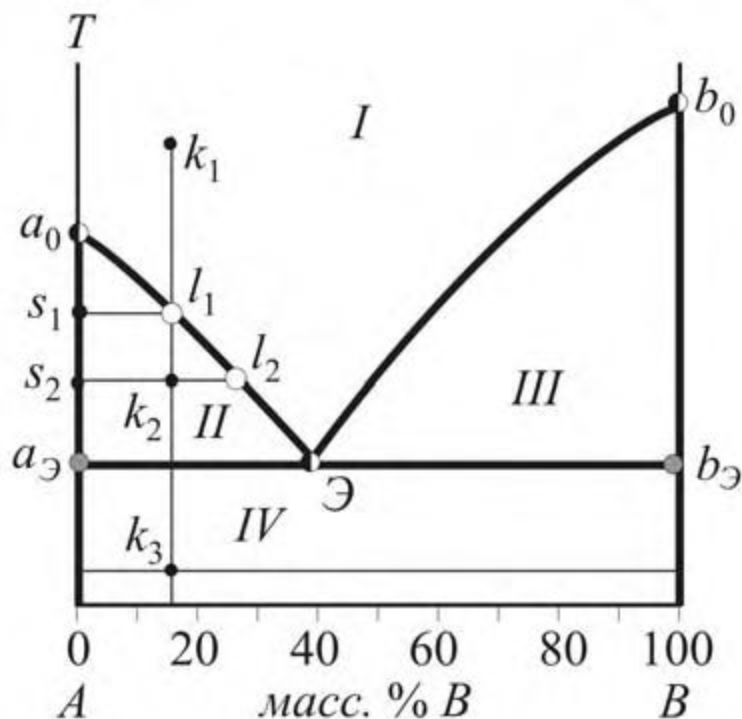
Термодинамика фазовых превращений

Диаграмма состояния двухкомпонентной СИСТЕМ



Термодинамика фазовых превращений

Определение состава и массы фаз равновесной гетерогенной системы

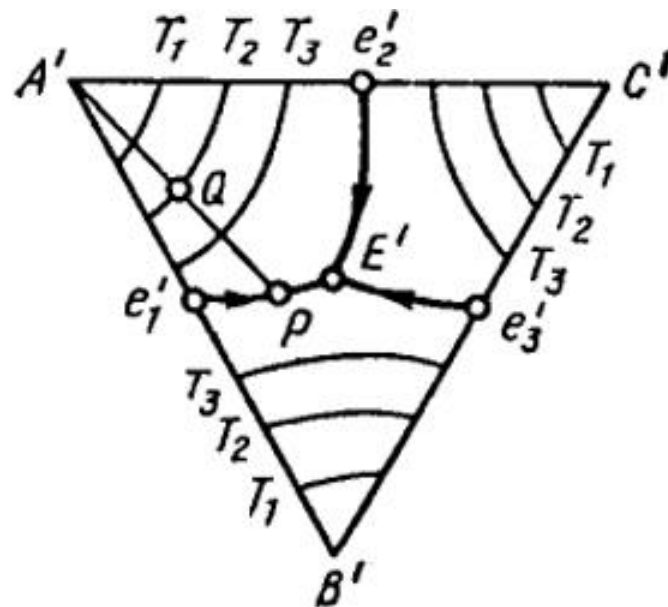
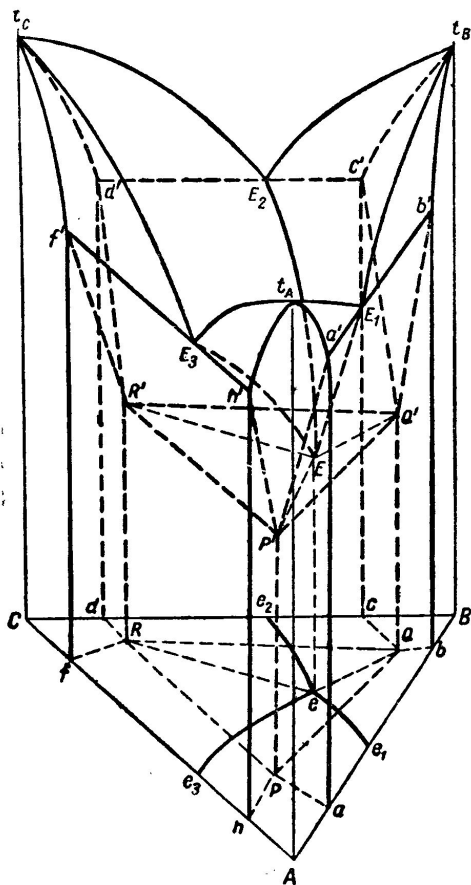


$$\frac{g_{\text{ТВ.}}}{g_{\text{Ж.}}} = \frac{k_i l_i}{s_i k_i}$$

Правило рычага:
 количество сопряженных
 фаз обратно
 пропорциональны отрезкам,
 на которые делит ноду
 фигуративная точка

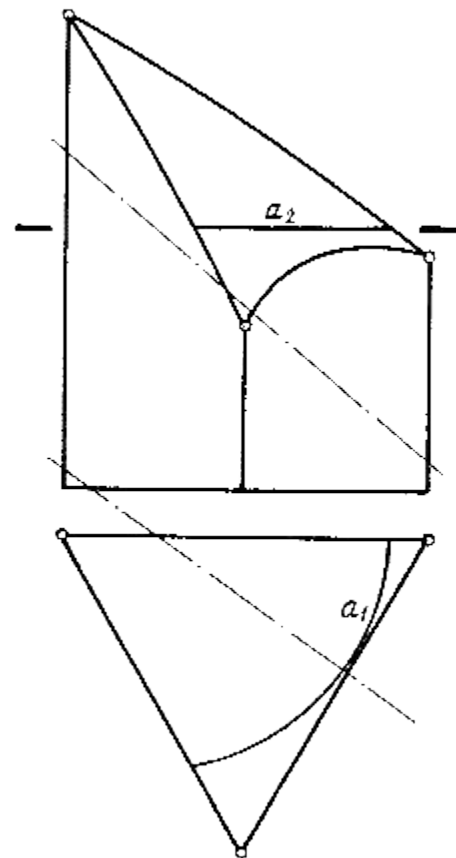
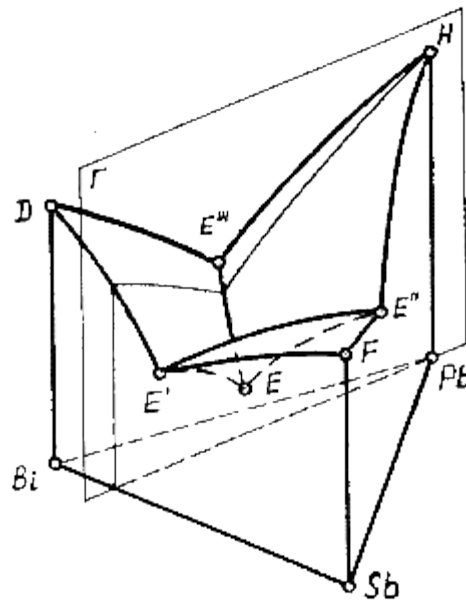
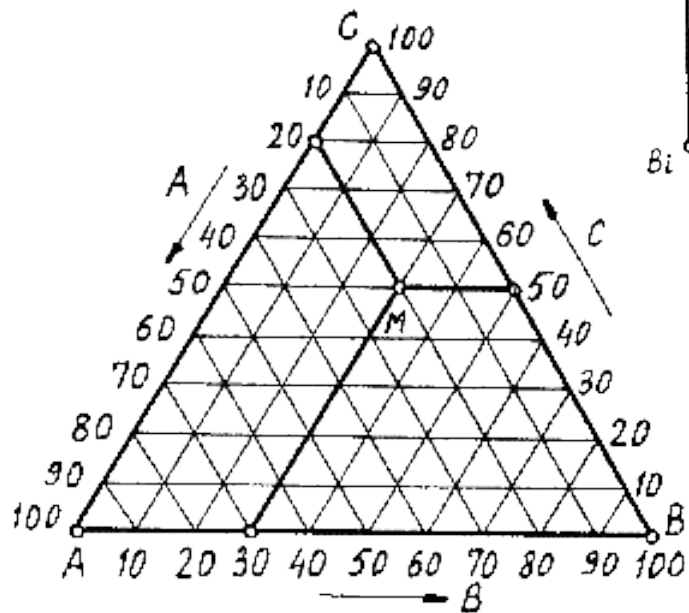
Термодинамика фазовых превращений

Диаграмма состояния трехкомпонентной системы с ограниченной взаимной растворимостью компонентов

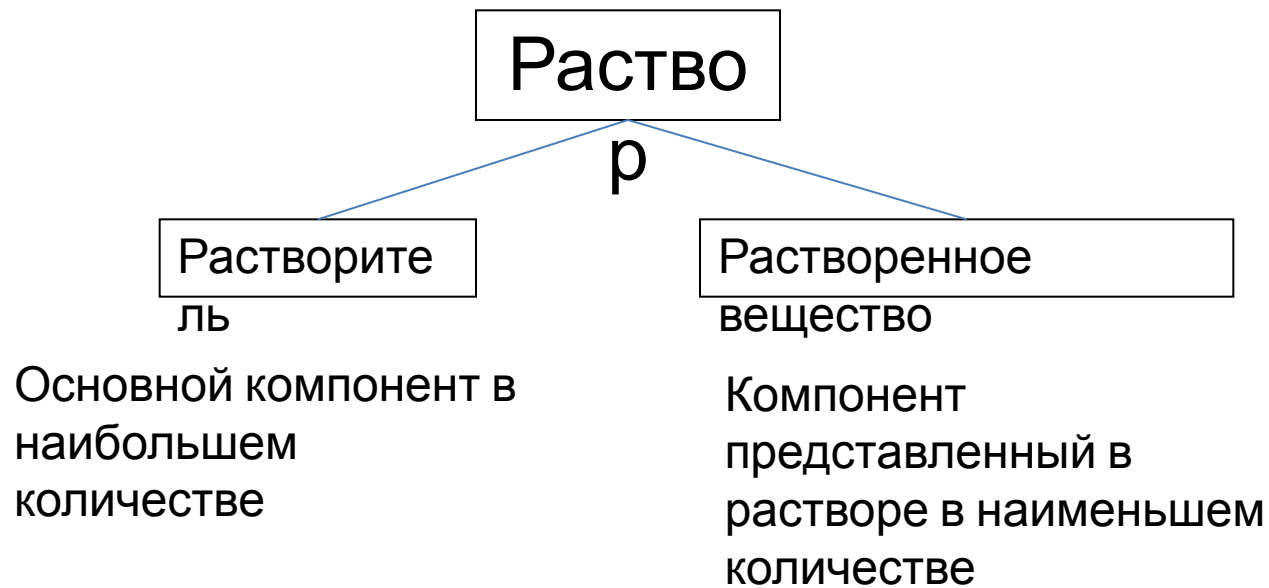


Термодинамика фазовых превращений

Диаграмма состояния трехкомпонентной системы с ограниченной взаимной растворимостью компонентов



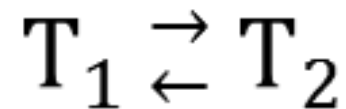
Введение в теорию растворов



Введение в теорию растворов

Способы выражения концентрации компонентов

- Молярная доля
- Массовая доля
- Объемная доля
- Молярность
- Моляльность



Введение в теорию растворов

Термодинамическое и молекулярно-кинетическое условия образования растворов

Образование растворов – процесс самопроизвольный, протекает с условием

$$\Delta G < 0$$

Насыщенный раствор: раствор для которого химический потенциал чистого растворяемого компонента равен химическому потенциалу растворенного компонента в растворе.

Введение в теорию растворов

Термодинамическое и молекулярно-кинетическое условия образования растворов

С точки зрения кинетики растворение твердого вещества с образованием раствора раствор становится насыщенным, когда скорость, с которой молекулы отрываются с поверхности твердого вещества и переходят в раствор, равна скорости конденсации молекул растворенного вещества из раствора на той же поверхности.

Молекулярно-кинетические условия образования раствора определяются:

- Диффузией частиц
- Межмолекулярным взаимодействием
- Изменением структуры растворителя

Введение в теорию растворов

Термодинамическое и молекулярно-кинетическое условия образования растворов

Молекулярно-кинетические условия образования раствора определяются:

- **Диффузией частиц**
- Межмолекулярным взаимодействием
- Изменением структуры растворителя

Диффузия обусловлена разностью концентрации компонентов в разных объемах раствора.

Реализуется до тех пор пока не выровняется концентрация по всему объему.

Введение в теорию растворов

Термодинамическое и молекулярно-кинетическое условия образования растворов

Молекулярно-кинетические условия образования раствора определяются:

- Диффузией частиц
- Межмолекулярным взаимодействием**
- Изменением структуры растворителя

Перемещение частиц осуществляется за счет теплового движения частиц: вследствие колебания около равновесных положений частиц и скачкообразных перемещений из одной равновесной позиции в другую.

Скачкообразное перемещение частиц в растворе определяется энергией, необходимой частице для отрыва от ближайшего окружения и перехода из одного равновесного состояния в другое.

Введение в теорию растворов

Термодинамическое и молекулярно-кинетическое условия образования растворов

Молекулярно-кинетические условия образования раствора определяются:

- Диффузией частиц
- Межмолекулярным взаимодействием
- Изменением структуры растворителя**

Жидкости обладают некоторыми элементами структуры.

При введении в чистый растворитель растворяемое вещество, структура растворителя меняется.

Степень изменения структуры зависит от состава раствора.