

# Раздел 4

## Фазовое равновесие

Условие фазового  
равновесия.  
Правило фаз Гиббса

Фаза – гомогенная часть равновесной гетерогенной системы, характеризующаяся одинаковыми физическими и химическими свойствами во всех ее частях

Гомогенная система – система, в которой отсутствуют поверхности раздела

Гетерогенная состоит из множества (по крайней мере, двух фаз), которые отделены друг от друга поверхностями раздела. Отдельные части должны иметь такие размеры и содержать столь большое число частиц, чтобы можно было применить понятия температуры, давления, концентрации

Бывают твердая, жидкая, газообразная фазы. Твердые фазы иногда бывают разными для одного и того же вещества, например, аллотропные модификации фосфора (белый и черный фосфор)

Жидкие и твердые фазы называются конденсированными.

Равновесие в системе, состоящей из нескольких фаз, называется гетерогенным или фазовым

Такие равновесия наблюдаются при кипении жидкости (ж $\leftrightarrow$ пар), плавлении (тв $\leftrightarrow$ ж), сублимации. Это изменение состояния вещества без изменения химического состава.

Фазовый переход – это самопроизвольное превращение одной фазы в другую, происходящее при некоторой, определенной для данного давления температуре

Температура фазового перехода  $T^{\varphi n}$  – эта та температура, при которой две фазы находятся в равновесии, т.е. энергия Гиббса минимальна (при данном давлении), а ее изменение  $\Delta G^{\varphi n}$  равно нулю

Для равновесных систем переменного состава при  $p = \text{const}$  и  $T = \text{const}$  согласно II закону термодинамики

$$(dG)_{p,T} = \sum_k \mu_k dn_k = 0$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_k \mu_k dn_k$$

Пусть в многокомпонентной равновесной системе компонент 1 переходит из фазы  $\alpha$  в фазу  $\beta$ . Тогда изменения количества  $dn_k$  всех компонентов, кроме первого равны нулю

$$\mu_1^\alpha dn_1^\alpha + \mu_1^\beta dn_1^\beta = 0$$

Если обозначить  $dn_k^\alpha = dn$  (т. к.  $dn$  молей компонента 1 уходит из фазы  $\alpha$ ), то  $dn_k^\beta = dn$

Следовательно

$$\mu_1^\alpha dn_1^\alpha + \mu_1^\beta dn_1^\beta = 0$$

$$\mu_1^\alpha dn_1^\alpha = \mu_1^\beta dn_1^\beta$$

В общем случае для  $k$  - го компонента

$$\mu_k^\alpha = \mu_k^\beta$$

$$\mu_k^\alpha + d\mu_k^\alpha = \mu_k^\beta + d\mu_k^\beta$$

$$d\mu_k^\alpha = d\mu_k^\beta$$

Т. о., условием равновесия в гетерогенной системе является равенство химических потенциалов или равенство дифференциалов химических потенциалов каждого компонента во всех фазах системы, т.к. в противном случае будет наблюдаться перенос вещества между сосуществующими фазами

Если энергия Гиббса в системе способна к дальнейшему уменьшению, то равновесие в системе называется метастабильным.

Условие самопроизвольного перехода  
компонента из фазы  $\alpha$  в фазу  $\beta$

$$\mu_k^\alpha > \mu_k^\beta$$

$$d\mu_k^\alpha > d\mu_k^\beta$$

# Правило фаз Гиббса

Химический потенциал

$$\mu = f(N)$$

в идеальном растворе

$$\mu_k = \mu_k^0 + RT \ln N_k$$

для всех компонентов равновесной системы

$$\left. \begin{array}{l} \mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)} = \dots \mu_1^{(f)} \\ \mu_2^{(1)} = \mu_2^{(2)} = \dots \mu_2^{(f)} \\ \mu_k^{(1)} = \mu_k^{(2)} = \dots \mu_k^{(f)} \end{array} \right\} k$$

$f-1$

$$\begin{aligned}\omega &= f(k-1) + 2 - (f-1)k = \\ &= fk - f + 2 - fk + k\end{aligned}$$

$k$  – КОМПОНЕНТ;  $f$  – фаза;  $\omega$  – ВАРИАНТНОСТЬ

$$\omega = k - f + 2$$

Основной закон фазового равновесия – правило фаз Гиббса

В равновесной термодинамической системе, на которую из внешних факторов оказывают влияние только давление и температура, число термодинамических степеней свободы равно числу независимых компонентов минус число фаз плюс два

Бывают твердая, жидкая, газообразная фазы.  
Твердые фазы иногда бывают разными для одного и того же вещества, например, аллотропные модификации фосфора (белый и черный фосфор)

Жидкие и твердые фазы называются конденсированными.

Равновесие в системе, состоящей из нескольких фаз, называется гетерогенным или фазовым

Такие равновесия наблюдаются при кипении жидкости (ж $\leftrightarrow$ пар), плавлении (тв $\leftrightarrow$ ж), сублимации. Это изменение состояния вещества без изменения химического состава.

Фазовый переход – это самопроизвольное превращение одной фазы в другую, происходящее при некоторой, определенной для данного давления температуре

Температура фазового перехода  $T^{\varphi n}$  – эта та температура, при которой две фазы находятся в равновесии, т.е. энергия Гиббса минимальна (при данном давлении), а ее изменение  $\Delta G^{\varphi n}$  равно нулю

Для равновесных систем переменного состава при  $p = \text{const}$  и  $T = \text{const}$  согласно II закону термодинамики

$$(dG)_{p,T} = \sum_k (\mu_k dn_k) = 0$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_k \mu_k dn_k$$

Пусть в многокомпонентной равновесной системе компонент 1 переходит из фазы  $\alpha$  в фазу  $\beta$ . Тогда изменения количества  $dn_k$  всех компонентов, кроме первого равны нулю

$$\mu_1^\alpha dn_1^\alpha + \mu_1^\beta dn_1^\beta = 0$$

Если обозначить  $dn_k^\alpha = dn$  (т. к.  $dn$  молей компонента 1 уходит из фазы  $\alpha$ ), то  $dn_k^\beta = dn$

Следовательно

$$\mu_1^\alpha dn_1^\alpha + \mu_1^\beta dn_1^\beta = 0$$

$$\mu_1^\alpha dn_1^\alpha = \mu_1^\beta dn_1^\beta$$

В общем случае для  $k$  - го компонента

$$\mu_k^\alpha = \mu_k^\beta$$

$$\mu_k^\alpha + d\mu_k^\alpha = \mu_k^\beta + d\mu_k^\beta$$

$$d\mu_k^\alpha = d\mu_k^\beta$$

Т. о., условием равновесия в гетерогенной системе является равенство химических потенциалов или равенство дифференциалов химических потенциалов каждого компонента во всех фазах системы, т.к. в противном случае будет наблюдаться перенос вещества между сосуществующими фазами

Если энергия Гиббса в системе способна к дальнейшему уменьшению, то равновесие в системе называется метастабильным.

Условие самопроизвольного перехода  
компонента из фазы  $\alpha$  в фазу  $\beta$

$$\mu_k^\alpha > \mu_k^\beta$$

$$d\mu_k^\alpha > d\mu_k^\beta$$