

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 α в фазу β . 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 α), 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 α в фазу β

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

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

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; ω – 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 α в фазу β . 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 α), 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 α в фазу β

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

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