

# **Термодинамика фазовых равновесий**

***Фаза*** — это гомогенная часть гетерогенной системы, ограниченная поверхностью раздела и характеризующаяся одинаковыми химическими, физическими и термодинамическими свойствами во всех своих точках. Каждая фаза гомогенна, но не непрерывна.

*По числу фаз системы  
можно классифицировать:*

- однофазные
- двухфазные
- трехфазные
- многофазные.

***Компонент*** – это индивидуальное химическое вещество, являющееся составной частью системы, которое может быть выделено из нее и существовать самостоятельно.

***Число компонентов (K)*** называют наименьшее число индивидуальных химических веществ, необходимое для образования всех фаз термодинамической системы и математического выражения состава любой фазы.

***По числу компонентов  
системы можно  
классифицировать:***

- однокомпонентные**
- двухкомпонентные**
- трехкомпонентные**

***Число степеней свободы (C)*** — это число термодинамических параметров, определяющих состояние системы, которое можно произвольно изменять (независимо один от другого) без изменения числа фаз в системе.

***Термодинамические параметры, которые можно произвольно менять:***

- температура  $T$
- давление  $P$
- объём  $V$
- концентрации веществ  $C$

# *По числу степеней свободы системы подразделяются:*

- нонвариантная (инвариантная, безвариантная,  $C=0$ );
- моновариантная (одновариантная,  $C=1$ );
- бивариантная (двухвариантная,  $C=2$ ).

# Правило фаз Гиббса

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

В равновесной системе, на которую из внешних факторов оказывают влияние только температура и давление, число степеней свободы равно:

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

Если из внешних параметров на систему оказывает влияние только один из параметров (температура или давление), а второй параметр является постоянным, то правило имеет вид:

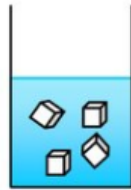
$$C = K - \Phi + 1$$



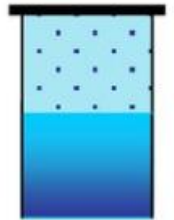
# Фазовые переходы

**Фазовым переходом** называется переход вещества из одной фазы в другую, не сопровождающийся химическими превращениями.

Плавление  
**Твердая  $\Leftrightarrow$  Жидкая**  
Кристаллизация



Испарение  
**Жидкая  $\Leftrightarrow$  Пар**  
Конденсация



Полиморфные превращения  
**Твердая ( $\alpha$ )  $\Leftrightarrow$  Твердая ( $\beta$ )**

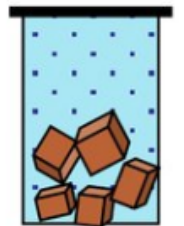


Алмаз



Графит

Сублимация  
**Твердая  $\Leftrightarrow$  Пар**  
Конденсация



**Фазовый переход первого рода**  
сопровождается скачкообразным изменением  
свойств, зависящих от первой производной –  
энтропии и объема:

$$S = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P$$

$$V = \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_T$$

**Фазовый переход второго рода — это равновесный переход вещества из одной фазы в другую, при котором скачкообразно изменяются только вторые производные от энергии Гиббса по температуре и давлению.**

# Уравнение Клапейрона

$$G^I = G^{II} \quad (1)$$

$$\left(\frac{\partial G^I}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial G^I}{\partial T}\right)_p dT = \left(\frac{\partial G^{II}}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial G^{II}}{\partial T}\right)_p dT \quad (2)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$$

$$V^I dp - S^I dT = V^{II} dp - S^{II} dT \quad (4)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S^{II} - S^I}{V^{II} - V^I} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{\Delta H}{T \Delta V} \quad (5)$$

Для процессов **испарения** и **возгонки** уравнение Клапейрона показывает изменение давления насыщенного пара при изменении температуры на единицу ( $dP/dT$ )

Для процессов **плавления**, **кристаллизации** и **полиморфных превращений** уравнение Клапейрона показывает на сколько градусов изменяется температура фазового перехода при изменении давления на единицу ( $dT/dP$ )

# Уравнение Клапейрона - Клаузиуса

$$V = \frac{RT}{p}$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} = \frac{\Delta H_{\text{испар}}}{T \cdot V} = \frac{\Delta H_{\text{испар}} \cdot p}{T \cdot RT}$$

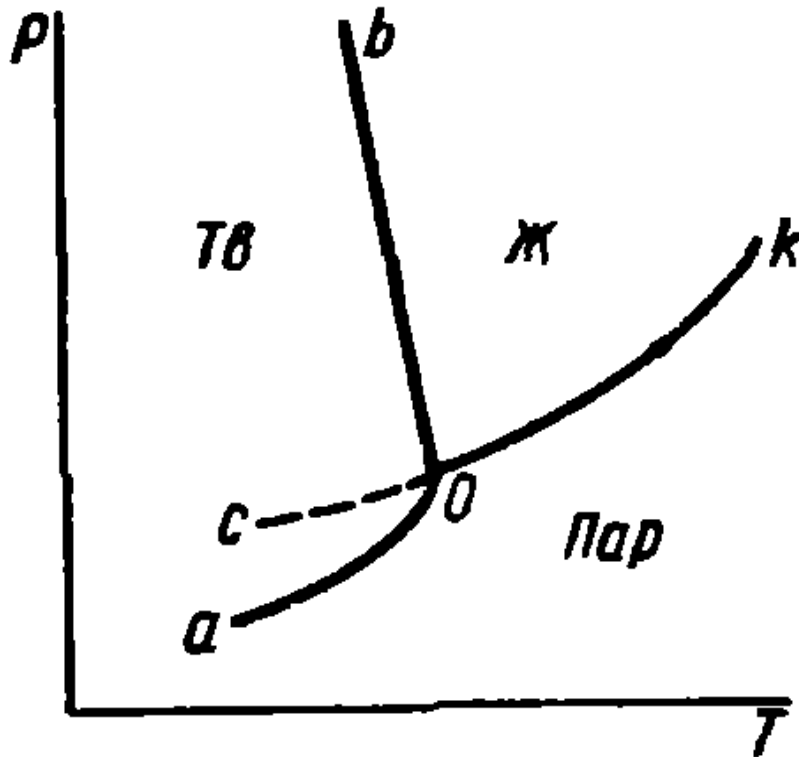
$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{испар}} \cdot p}{RT^2}$$

$$\ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) = \frac{\Delta H_{\text{испар}}}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

# **Фазовые диаграммы (диаграммы состояния).**

Фазовые диаграммы графически выражают зависимость состояния системы от внешних условий или от состава системы. Если рассматривать однокомпонентную систему, то диаграмма состояния представляет собой пространственную трехмерную диаграмму, осями которой являются объем, давление и температура.

# Диаграмма состояния воды



$$\left( \frac{dP}{dT} \right)_{ж \leftrightarrow n} = \frac{\Delta H}{T(V_{\Pi} - V_{ж})}$$

$$\left( \frac{dP}{dT} \right)_{ж \leftrightarrow n} = \frac{\Delta H}{T(V_{ж} - V_{\Pi})}$$