

# Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»



Навчально-науковий інститут  
Хімічних технологій та інженерії



## Фізична хімія

### Лекція 9 Фазові рівноваги

Харків 2023

# ЗМІСТ

1. Гетерогенна система. Компонент. Фаза. Число ступенів свободи.
2. Правило фаз Гіббса.
3. Фазові рівноваги. Однокомпонентні системи.
4. Фазові переходи I та II роду
5. Рівняння Клапейрона – Клаузіуса
6. Загальний принцип побудови діаграм стану. Метод Курнакова.
7. Діаграма стану води.
8. Діаграми стану з моно- та енандіотропними переходами. Діаграма стану сірки.
9. Двохкомпонентні системи

# Визначення

- **Система**, що складається із декількох фаз, називається **гетерогенною**. **Фазою** ( $\Phi$ ) в термодинаміці називають гомогенну частину гетерогенної системи, що має однаковий склад, фізичні та хімічні властивості, відділена від інших частин системи поверхнею поділу, при переході через яку відбувається стрибкоподібне змінення системи.
- **Компонентом системи** називають будь-яку речовину, що входить до складу системи, і при видаленні з неї може існувати у вільному вигляді.
- Спеціально виділяють поняття **незалежного компонента**. Справа у тому, що у системі можуть проходити хімічні реакції, і речовини системи не будуть незалежними. **Кількість незалежних компонентів  $k_n$  дорівнює кількості компонентів мінус кількість хімічних реакцій, що їх зв'язують.**

# Визначення

- **Приклад:** для реакції  $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$  кількість компонентів дорівнює 3, кількість рівнянь – 1, тому

$$k_n = 3 - 1 = 2$$

## **Кількість ступенів свободи (C)** –

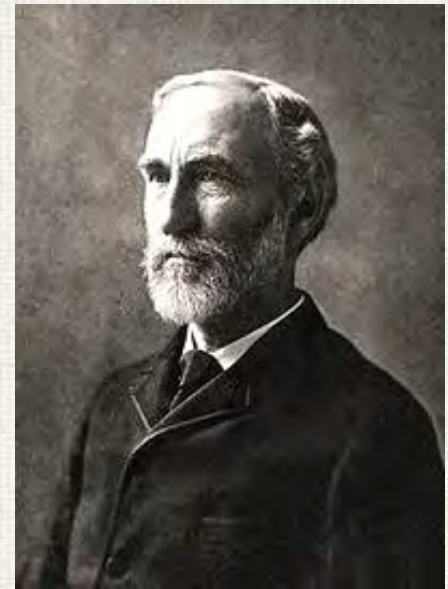
кількість інтенсивних термодинамічних параметрів стану

(температура, тиск, концентрація),

які можна змінювати незалежно один від одного, не змінюючи природи і числа фаз, що знаходяться в стані рівноваги.

- **Правило фаз Гіббса:** Кількість ступенів свободи рівноважної термодинамічної системи, на яку із зовнішніх чинників впливають тільки температура й тиск, дорівнює кількості незалежних компонентів мінус кількість фаз плюс два

$$C = K_n - \Phi + 2 .$$



Гіббс Дж.Уіллард,  
1839 – 1903

# Коментар до правила фаз Гіббса

- Цифра **2** означає, що в силу висунутих нами припущень тільки **два** зовнішніх чинника (**температура та тиск**) можуть впливати на рівновагу.
- Якщо на рівновагу в системі, крім температури й тиску, можуть впливати інші зовнішні чинники, наприклад, електричні та магнітні поля, поле тяжіння на ін., то кількість зовнішніх чинників **n** буде більше двох і

$$C = K_n - \Phi + n.$$

- При **класифікації систем** їх прийнято поділяти :
- за **кількістю фаз** на однофазові, двофазові тощо,
- за **кількістю компонентів** – на однокомпонентні, двокомпонентні, трикомпонентні та ін.,
- за **кількістю ступенів свободи** – на інваріантні ( $C=0$ ), моноваріантні ( $C=1$ ), біваріантні ( $C=2$ ) і т.і.

# Фазові рівноваги. Однокомпонентні системи

- Однокомпонентна система складається з індивідуальної речовини, що може існувати в різних агрегатних станах (твердому, рідкому, пароподібному) і в різних твердих станах – поліморфних модифікаціях (сірка ромбічна й моноклінна, олово біле та сіре тощо).
- Стан однокомпонентних систем визначають дві незалежні змінні, як правило, температура й тиск. Усі інші змінні є функціями цих двох. Таким чином, **діаграма стану однокомпонентної системи зображується на площині.**
- **Фазова діаграма** – залежність стану системи від зовнішніх умов або складу системи.

# Фазові перетворення. Переходи першого роду

- Речовина може переходити із однієї фази в іншу. Такий перехід називається **фазовим переходом, або фазовим перетворенням**, і супроводжується низкою особливостей.
- Відповідно до характеру цих особливостей **фазові переходи** можуть бути **першого та другого роду**.
- Фазовий перехід, що характеризується однаковістю енергій Гіббса, що співіснують у рівновазі фаз, і стрибкоподібним змінням ентропії та об'єму при переході речовини із однієї фази в іншу, називається **фазовим переходом першого роду**.
- Фазові переходи першого роду супроводжуються виділенням або поглинанням теплоти, яка називається **прихованою теплотою фазового перетворення  $\Delta H_f$**  (температура залишається незмінною, незважаючи на підведення або відведення теплоти).
- Прикладами фазових переходів першого роду є випарювання, конденсація, плавлення, кристалізація, сублимація, а також переходи твердих речовин із однієї кристалічної модифікації в іншу (сірого олова – у біле, графіту – в алмаз, моноклінної сірки – у ромбічну тощо).

## Фазові перетворення другого роду.

- Існують і **фазові переходи другого роду**. Для них характерна не тільки однаковість енергій Гіббса, але й однаковість ентропій та об'ємів фаз, що співіснують у рівновазі, тобто відсутність теплового ефекту процесу та змінення об'єму при температурі перетворення. Однак мають місце стрибки фізичних величин, що виражені похідними ентропій та об'єму:
- теплоємність  $C = T(dS/dT)_p$  та коефіцієнт термічного розширення

$$\beta = \frac{1}{V} \cdot \frac{dV}{dT}.$$

- Прикладами фазових переходів другого роду є перехід речовини у надпровідниковий стан, парамагнетика – у феромагнетик, рідкого гелію – у надтекучий стан.



# ВТНП

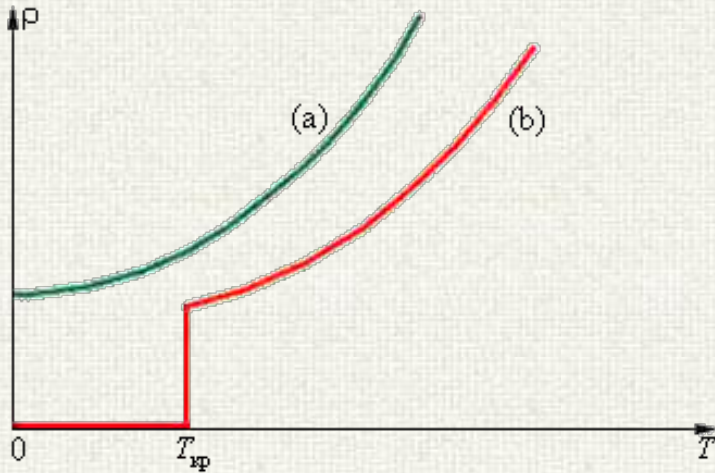
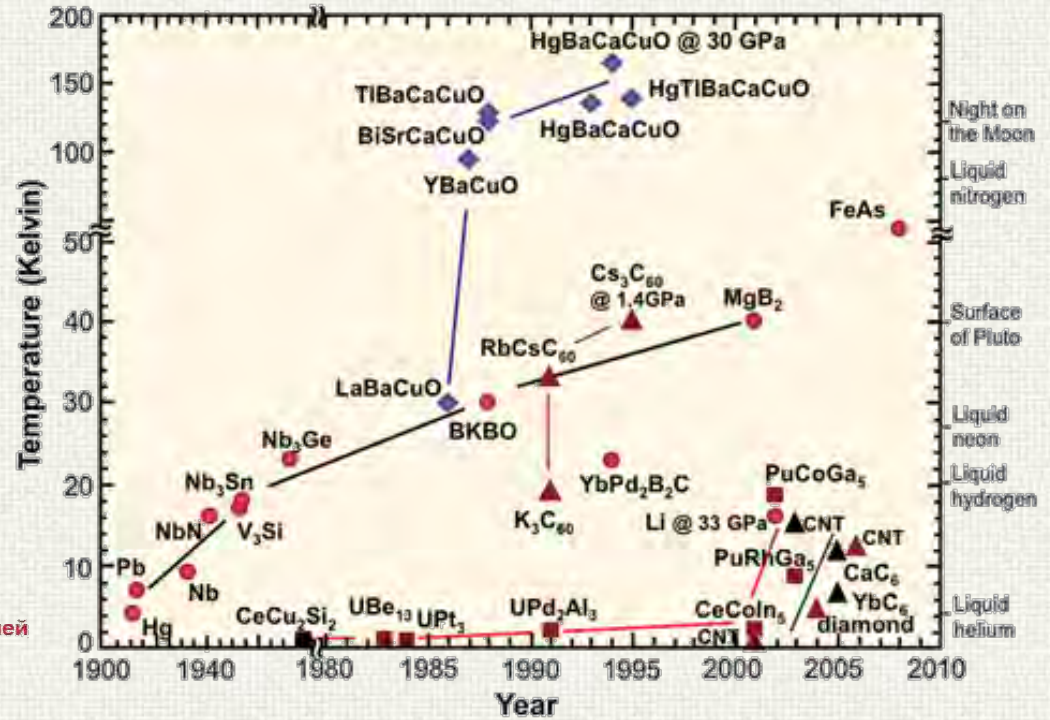
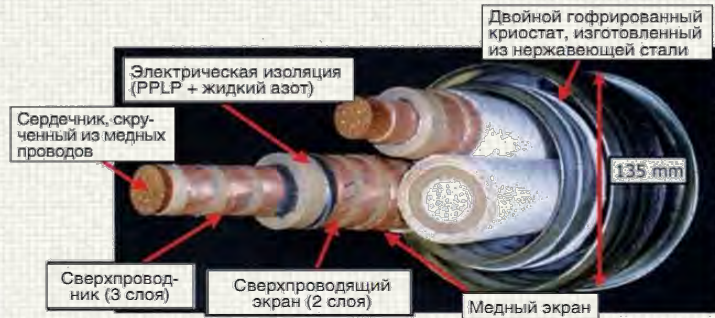
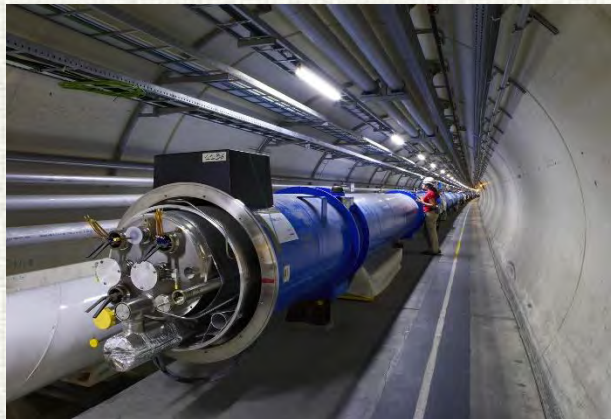
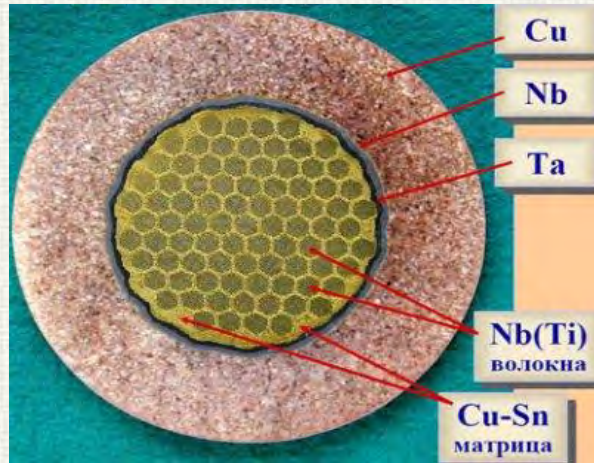


Рис. 7. Секция трехфазного кабеля, изготовленного компанией Sumitomo Electric Industries с использованием провода 2G HTS компании SuperPower



# ВТНП



# Рівняння Клапейрона-Клаузіуса

- Рівняння Клапейрона-Клаузіуса відображає **особливості фазових переходів першого роду**. Виведемо це рівняння для рівноважного переходу одного моля речовини з фази 1 у фазу 2 при сталих тиску і температурі.
- У такому процесі виконується тільки робота розширення і зміна внутрішньої енергії дорівнює

$$U_2 - U_1 = T(S_2 - S_1) - p(V_2 - V_1)$$

$$\text{або } U_2 - TS_2 + pV_2 = U_1 - TS_1 + pV_1$$

Ліва і права частини є енергіями Гіббса  $G_1$  і  $G_2$  моля речовини у співіснуючих фазах, тобто ізобарні потенціали одиниці маси речовини в двох фазах, що знаходяться в рівновазі, рівні між собою

$$G_2 = G_1$$

Зміна температури або тиску призводить до порушення рівноваги і встановлення нової рівноваги, а енергії Гіббса фаз змінюються

$$dG_1 = -S_1 dT + V_1 dp$$

$$dG_2 = -S_2 dT + V_2 dp$$

Але і в нових умовах залишаються справедливими умови рівноваги:

$$G_2 + dG_2 = G_1 + dG_1 \rightarrow dG_1 = dG_2$$

# Рівняння Клапейрона-Клаузіуса



Клапейрон Б.П.Е.  
1799 – 1864

Таким чином,  $dG_1 = dG_2$ , отже  
 $(V_1 - V_2)dp = (S_2 - S_1)dT$  або  
 $dp/dT = (S_2 - S_1)/(V_2 - V_1)$ .

Оскільки фазові перетворення  
являють собою рівноважний  
ізобарно-ізотермічний процес, то  
зміна ентропії становить величину

$$\Delta S = S_2 - S_1 = Q/T = \Delta H_{\text{ф.п.}}/T$$

де  $\Delta H_{\text{ф.п.}}$  - зміна ентальпії при фазовому переході  
(теплота фазового переходу). Після підстановки виразу  
для  $\Delta S$  отримаємо **рівняння Клаузіуса-Клапейрона**

$$dp/dT = \Delta H_{\text{ф.п.}} / T (V_2 - V_1).$$



Клаузіус Р.Ю.Е.  
1822 – 1888