



Лаборатория Неорганической Кристаллохимии
Кафедра Неорганической Химии, Химический Факультет МГУ

Термодинамика фазовых равновесий

Содержание

1. Свободная энергия, химический потенциал, правило фаз

1.1 Свободная энергия – характеристика стабильности системы.

1.2 Химический потенциал

1.3 Фазовое равновесие: правило фаз

2. Фазовые диаграммы

2.1 Фазовые диаграммы однокомпонентных систем

2.2 Фазовые диаграммы двухкомпонентных систем

2.3 Фазовый диаграммы трехкомпонентных систем

1.1 Свободная энергия

Свободная энергия: способность системы произвести работу

$$G = H - TS \quad \longleftarrow \text{Постоянное давление (Гиббса)}$$

$$F = U - TS \quad \longleftarrow \text{Постоянный объем (Гельмгольца)}$$

$$H = U + pV \quad \longleftarrow \text{Энтальпия}$$

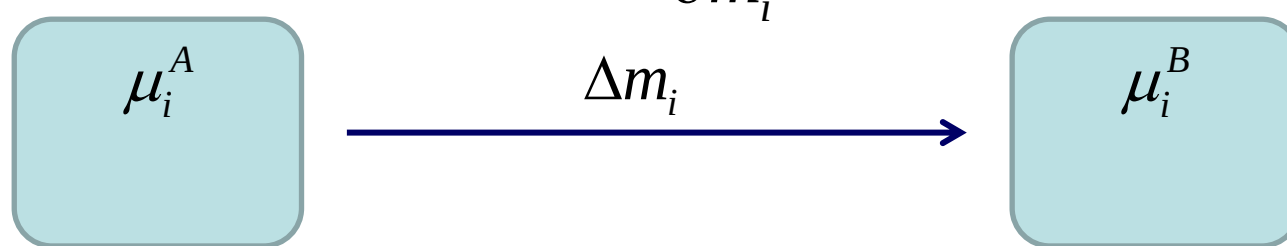
Равновесие системы: минимум свободной энергии

$$dG = \sum_i \frac{\partial G}{\partial q_i} dq_i = 0$$

Обобщенные координаты: массы компонентов, температура,...

1.2 Химический потенциал

Химический потенциал: обобщенная сила для массопереноса

$$\mu_i = \frac{\partial G}{\partial m_i}$$

$$\Delta G = \sum_i (\mu_i^A - \mu_i^B) \Delta m_i$$

В случае равновесия в гетерогенной системе химические потенциалы всех компонентов во всех фазах одинаковы.

1.2 Химический потенциал

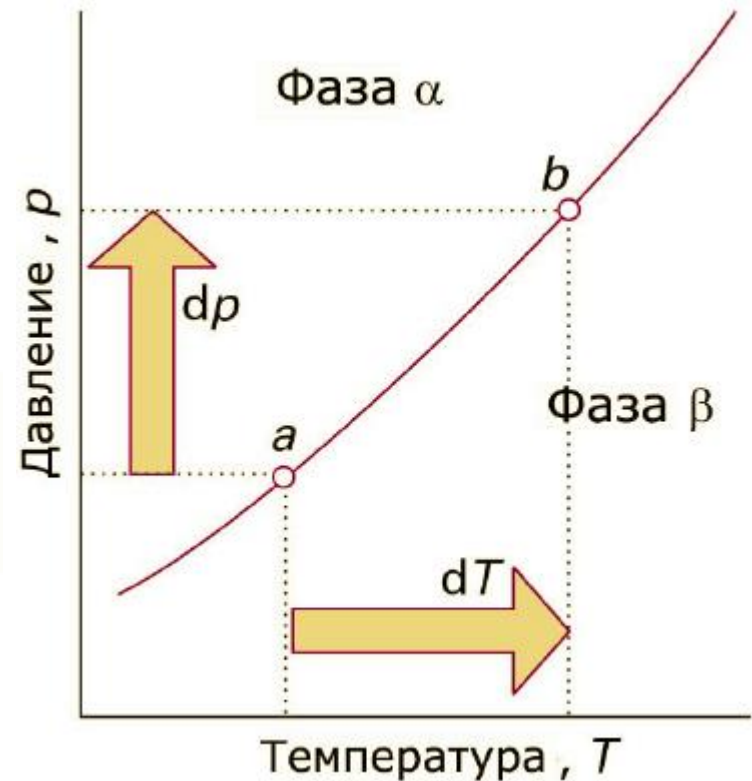
Уравнение Клапейрона

$$\mu_1(T, p) = \mu_2(T, p)$$

$$\mu_1(T + dT, p + dp) = \mu_2(T + dT, p + dp)$$

$$-S_1 dT + V_1 dp = -S_2 dT + V_2 dp$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1} = \frac{\Delta S_{\text{ф.п.}}}{\Delta V_{\text{ф.п.}}} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T_{\text{ф.п.}} \Delta V_{\text{ф.п.}}}$$



1.2 Химический потенциал

При наличии в системе C компонентов и φ фаз у нас есть ряд связывающих уравнений для состояния равновесия:

$$P_1 = P_2 = \dots = P_\varphi$$

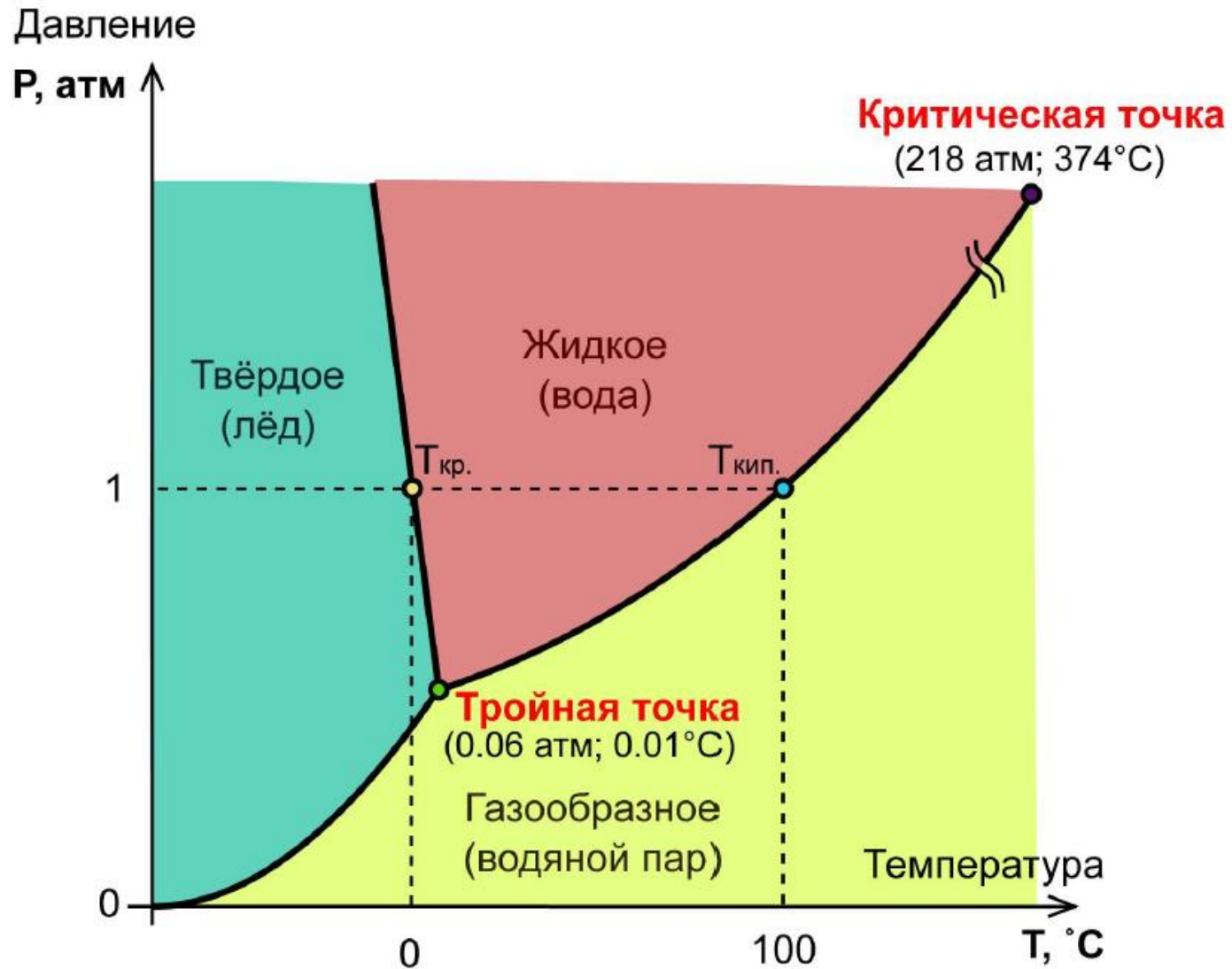
$$T_1 = T_2 = \dots = T_\varphi$$

$$\left. \begin{array}{l} \mu_1^1 = \mu_2^1 = \dots = \mu_\varphi^1 \\ \mu_1^2 = \mu_2^2 = \dots = \mu_\varphi^2 \\ \dots \\ \mu_1^C = \mu_2^C = \dots = \mu_\varphi^C \end{array} \right\}$$

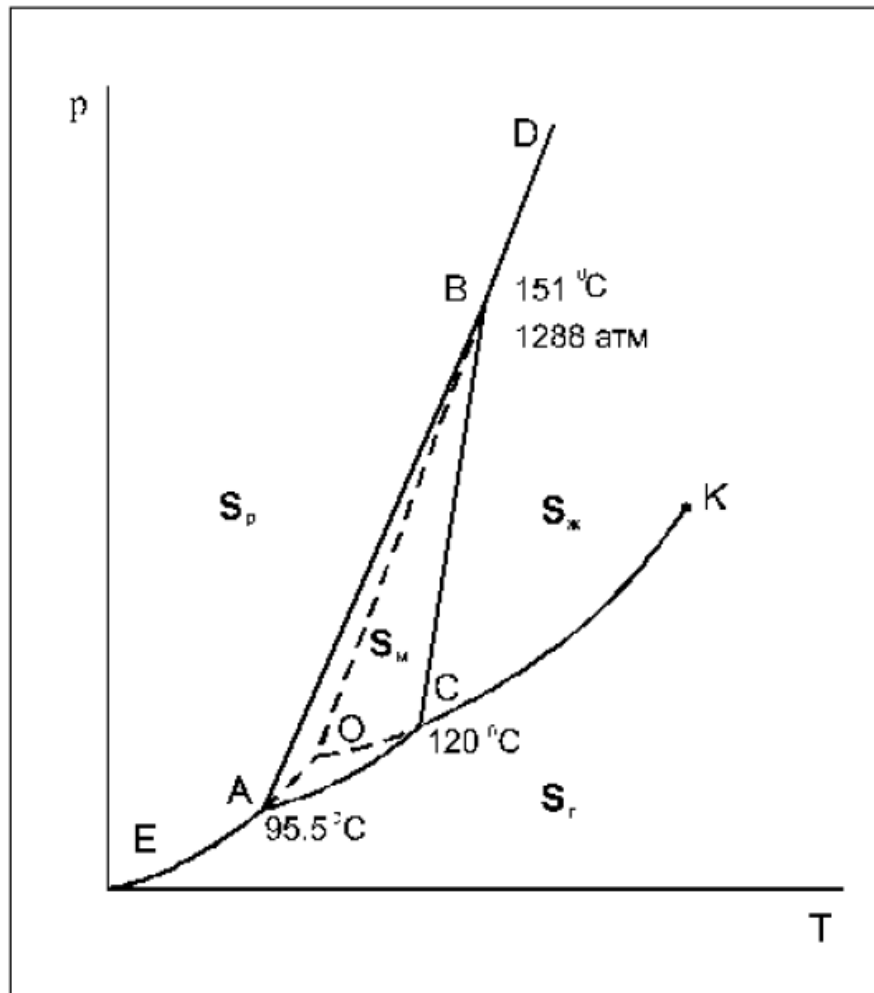
Число степеней свободы: число параметров, могущих изменяться независимо в состоянии равновесия:

$$n = C - \varphi + 2$$

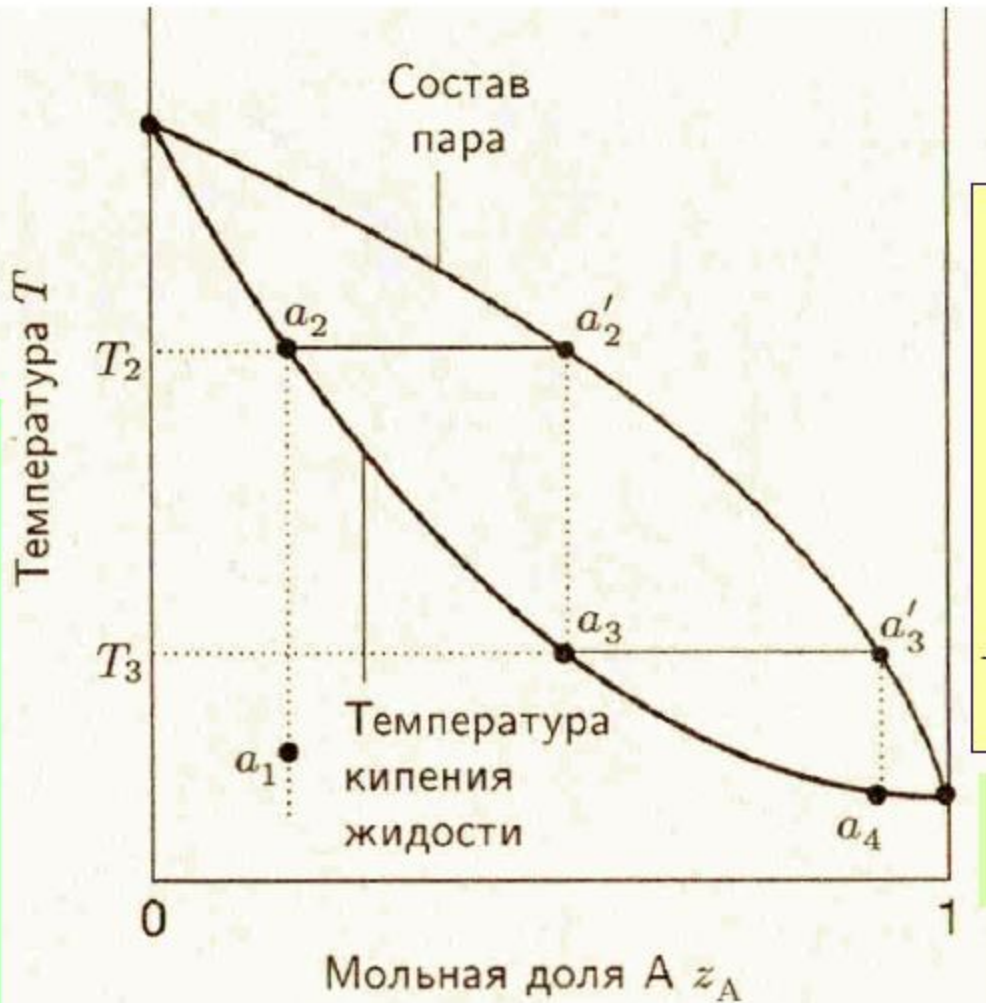
2.1 Фазовая диаграмма однокомпонентной системы (вода)



2.1 Фазовая диаграмма серы



2.2 Фазовая диаграмма двухкомпонентной системы



Уравнение кривой
т.кип. – состав:

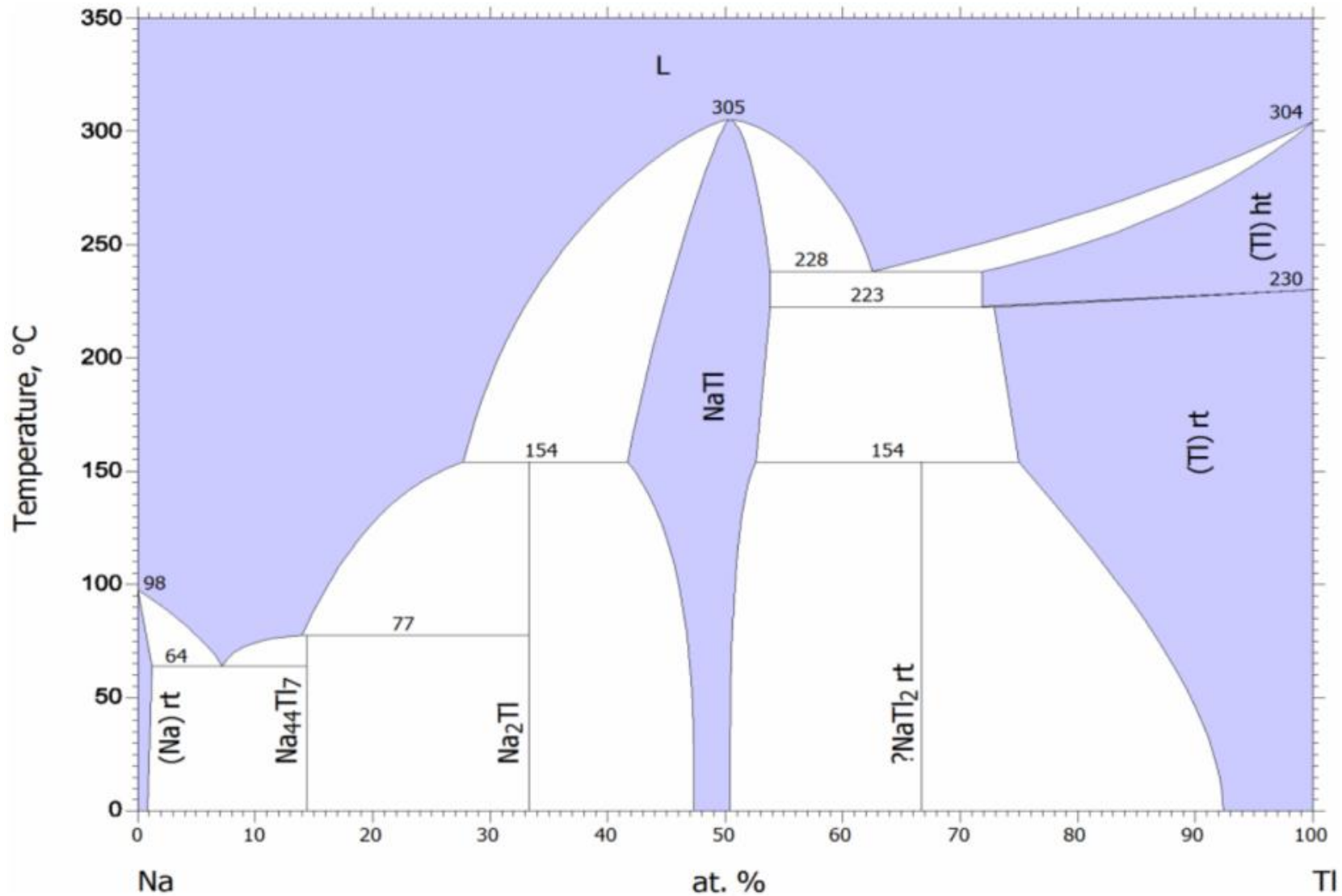
$$x_A p_A(T) + x_B p_B(T) = p^\circ$$

$$x_A \exp \left(\frac{\Delta_{\text{исп}} H_A}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_{\text{кип},A}} - \frac{1}{T} \right) \right) + x_B \exp \left(\frac{\Delta_{\text{исп}} H_B}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_{\text{кип},B}} - \frac{1}{T} \right) \right) = 1$$

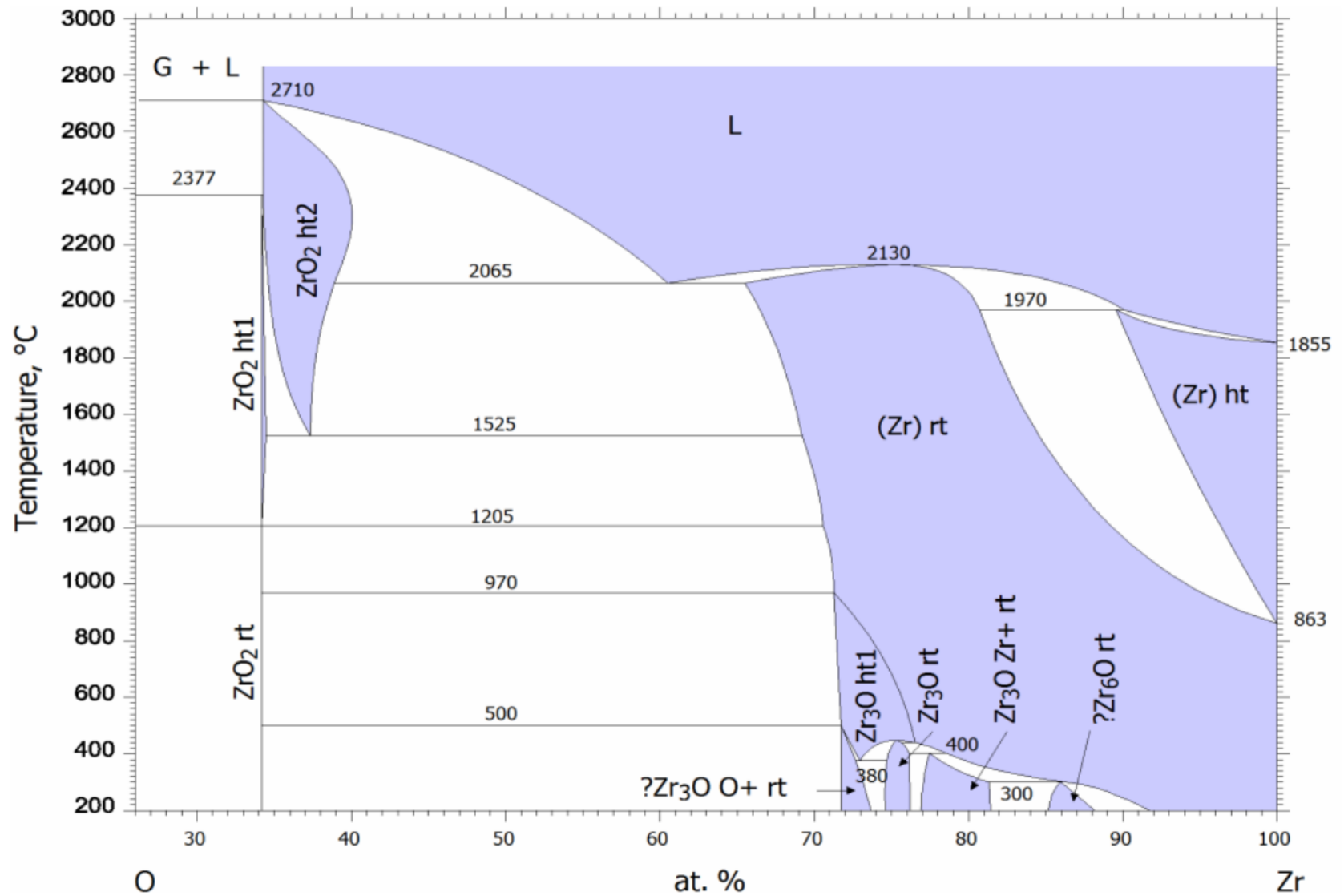
Состав насыщенного пара
определяется ур-ем Дальтона:

$$y_A = \frac{x_A p_A}{x_A p_A + x_B p_B}$$

2.2 Фазовая диаграмма системы Na-Tl



2.2 Фазовая диаграмма системы Zr-O



2.2 Фазовая диаграмма трехкомпонентной системы

