



## *Лекция №25*

# *Фазовое равновесие*

- Особенности изменения состава системы при фазовых превращениях
- Компоненты
- Условия фазового равновесия
- Правило фаз Гиббса
- Число степеней свободы  $N$

# 1. Особенности изменения состава системы при фазовых превращениях.

Любая экстенсивная функция состояния  $Z$  многофазной системы с чистым веществом при условии  $T, p = \text{const}$ , согласно  $Z = \sum \bar{Z}_i n_i = \sum Z_i n_i$

$$Z = \sum Z^j n^j \quad (1)$$

где  $Z^j$  — молярная функция  $j$ -й фазы.

Разделив уравнение (1) на число молей системы ( $\sum n^j$ ), получим выражение для удельной молярной функции  $Z$  системы в виде  $Z = \frac{Z}{\sum n^j} = \sum Z^j r^j$

где  $r^j = n^j / \sum n^j$  — молярная доля  $j$ -й фазы.

Изменение любой экстенсивной функции состояния системы при фазовых превращениях в условиях  $T, p = \text{const}$  и  $(\Delta n'' = -\Delta n')$  можно записать в виде

$$\Delta Z = \sum Z^j \Delta n^j \quad (3)$$

$$\Delta Z = Z'' \Delta n'' + Z' \Delta n' = \Delta n'' (Z'' - Z') = \Delta n' (Z' - Z'') = \Delta n \Delta Z,$$

где  $\Delta n$  — изменение числа молей одной из двух фаз.

$$\Delta Z = \frac{\Delta Z}{\Delta n} = |z'' - z'|$$

## 2. Условия фазового равновесия.

**Компонентами** называют независимые составляющие сложной системы, различные по химической природе, содержание которых не зависит от содержания других составляющих системы или которые необходимы и достаточны для построения системы .

Уравнение равновесия системы, состоящей из  $K$  компонентов и  $\Phi$  фаз (при постоянстве в ней двух термомеханических параметров), может быть записано так:

$$\begin{aligned} \sum_{j=1}^{\Phi} \sum_{i=1}^K \mu_i^j dn_i^j &= \mu_1' dn_1' + \mu_1'' dn_1'' + \dots + \mu_1^{\Phi} \cdot dn_1^{\Phi} + \\ &+ \mu_2' \cdot dn_2' + \mu_2'' \cdot dn_2'' + \dots + \mu_2^{\Phi} \cdot dn_2^{\Phi} + \dots + \mu_K' \cdot dn_K' + \\ &+ \mu_K'' \cdot dn_K'' + \dots + \mu_K^{\Phi} \cdot dn_K^{\Phi} = 0 \end{aligned} \quad (4)$$

Отсюда условие перераспределения массы каждого из компонентов между фазами имеет вид

$$\sum_{j=1}^{\Phi} dn^j = dn' + dn'' + \dots + dn^{\Phi} = 0$$

Объединив уравнения для всех  $K$  компонентов, получим

$$\sum_{j=1}^{\Phi} \sum_{i=1}^K dn_i^j = dn_1' + dn_1'' + \dots + dn_1^{\Phi} + dn_2' +$$

$$+ dn_2'' + \dots + dn_2^{\Phi} + \dots + dn_K' + dn_K'' + \dots + dn_K^{\Phi} = 0 \quad (5)$$

Положим, что количества всех компонентов во всех фазах, кроме первого компонента в первой и второй фазах, остаются неизменными. Тогда на основе уравнения (5) имеем

$$dn_1' + dn_1'' = 0, \quad \text{или} \quad dn_1'' = -dn_1'.$$

Уравнение (4) в этом случае можно записать в виде

$$\mu_1' dn_1' + \mu_1'' dn_1'' = 0.$$

Подставив первое уравнение во второе, получим

$$(\mu_1' - \mu_1'') dn_1' = 0$$

Так как  $dn_1' \neq 0$  (по предположению), то  $\mu_1' = \mu_1''$ .

Таким образом, условия фазового равновесия сложной системы, состоящей из  $\Phi$  фаз и  $K$  компонентов, имеют вид

$$\mu_1' = \mu_1'' = \mu_1''' = \dots = \mu_1^{\Phi}$$

$$\mu_2' = \mu_2'' = \mu_2''' = \dots = \mu_2^{\Phi}$$

.....

$$\mu_k' = \mu_k'' = \mu_k''' = \dots = \mu_k^{\Phi} \quad (6)$$

### 3. Правило фаз Гиббса.

Число переменных, которое может быть произвольно изменено в системе без нарушения ее фазового равновесия, называют *числом степеней свободы N*.

Состояние термомеханической системы, состоящей из  $\Phi$  фаз и  $K$  компонентов в фазах, складывается из состояния отдельных фаз и однозначно определяется числом независимых переменных  $\Pi$ , равным числу координат состояния системы (энтропиям фаз, объемам фаз, массам компонентов в фазах):

$$\Pi = (K+2)\Phi.$$

Массы компонентов в фазах связаны уравнением закона сохранения массы. Число таких уравнений равно числу фаз:  $Y_c = \Phi$ . При тепловом равновесии фаз температуры их равны. Это дает  $\Phi - 1$  независимых уравнений. При механическом равновесии фаз равны их давления, что дает также  $\Phi - 1$  уравнений. Каждая из  $K$  строк условий фазового равновесия дает в свою очередь  $\Phi - 1$  независимых уравнений. Таким образом, условия теплового, механического и фазового равновесий дают  $Y_p = (\Phi - 1)(K + 2)$  уравнений. Общее число уравнений, связывающих независимые переменные,

$$Y = Y_c + Y_p = \Phi + [(\Phi - 1)(K + 2)].$$

Отсюда число степеней свободы

$$N = \Pi - Y = (K + 2)\Phi - \Phi - [(\Phi - 1)(K + 2)] = K + 2 - \Phi. \quad (7)$$

Так как  $N$  не может иметь отрицательное значение ( $N \geq 0$ ), то из уравнения (7) следует

$$\Phi \leq K + 2. \quad (8)$$

## Контрольные вопросы

- Особенности изменения состава системы при фазовых превращениях
- Компоненты
- Условия фазового равновесия
- Правило фаз Гиббса
- Число степеней свободы  $N$