



# Фазовые равновесия

## Правила фаз. Фазовые диаграммы.

В лекции использованы материалы проф. В.В.Еремина, химический ф-т МГУ, учебного пособия Н.В.Карякина «Основы химической термодинамики», т.1 «Неорганической химии» под ред. Акад. Ю.Д.Третьякова

# Гетерогенные системы



«Фазы»  
(визуально  
видимые  
части)

Газ

Лед

Кока-кола



«Компоненты»  
(выражение  
химического  
состава)

Вода

Сахар

$\text{H}_3\text{PO}_4$

Кофеин

$\text{CO}_2$

...

Любая (гетерогенная) система, как правило, является сложной и состоит из нескольких компонентов и фаз.

# Основные понятия



- **Элемент** – совокупность атомов
- **Вещество** – соединение химических элементов определенного состава
- **Фаза** - совокупности всех *гомогенных* частей *гетерогенной* системы с постоянным составом и свойствами, отделенной от других частей системы межфазными границами.
- Фаза – гомогенная часть **равновесной** гетерогенной системы, характеризующаяся одинаковыми физическими и химическими свойствами во всех ее частях. Фаза – это вещество или раствор (?), все составные части которого описываются **одним и тем же уравнением состояния** (та часть равновесной системы, которая имеет одинаковые термодинамические свойства).
- Система будет называться гетерогенной, если она состоит из множества (по меньшей мере, двух) фаз, которые отделены друг от друга поверхностями раздела. Отдельные части (фазы) должны иметь такие размеры (**содержать достаточно большое число частиц**), чтобы можно было применить понятия температуры, давления, концентрации...

# Основные понятия

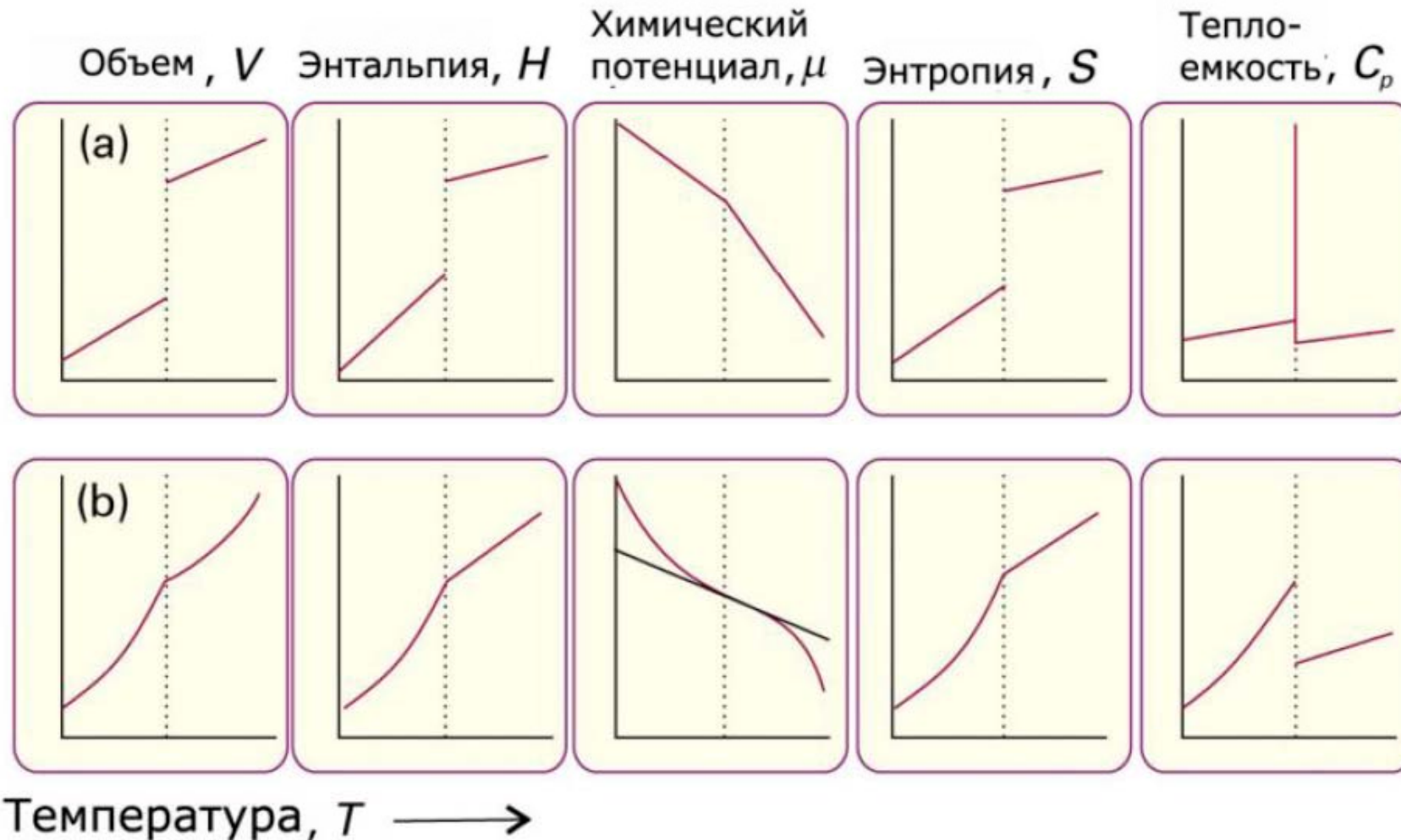


- Вещества (составляющие вещества), которые необходимы и достаточны для определения состава (и свойств) любых (всех) фаз системы, называют **компонентами**.
- **Число степеней свободы** – число независимых параметров состояния системы, которые можно изменять **независимо** друг от друга, не изменяя природы и числа фаз, находящихся в равновесии.
- Обычно независимые параметры состояния системы – это **температура, давление, концентрация** (парциальные давления, активности...). **Однако**, если система находится «в поле действия» каких – либо сил (поверхностное натяжение, электрическое, магнитное поле), которые оказывают существенное воздействие, то они становятся параметром состояния системы.

# Фазовые переходы



Изменение термодинамических функций при фазовых переходах: (a) 1-го, (b) 2-го рода



# Условия равновесия



- Равновесная система

Условия фазового равновесия

$$T^{(1)} = T^{(2)} \text{ – тепловое равновесие}$$

$$p^{(1)} = p^{(2)} \text{ – механическое равновесие}$$

$$\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)}, i = 1, \dots, n \text{ – химическое равновесие}$$

- С компонентов (С-1 мольных долей компонентов для выражения состава каждой фазы),  $\varphi$  фаз, внешние параметры – температура и давление,  $\varphi(C-1)+2$  – общее число переменных

$$\mu_1^I = \mu_1^{II} = \mu_1^{III} = \dots = \mu_1^\varphi$$

$$\mu_2^I = \mu_2^{II} = \mu_2^{III} = \dots = \mu_2^\varphi$$

$$\mu_3^I = \mu_3^{II} = \mu_3^{III} = \dots = \mu_3^\varphi$$

.....

$$\mu_C^I = \mu_C^{II} = \mu_C^{III} = \dots = \mu_C^\varphi$$



# Правило фаз Гиббса



- Каждый компонент должен удовлетворять  $\varphi - 1$  равенствам, общее число уравнений взаимосвязи  $C(\varphi - 1)$
- Число степеней свободы = число переменных – число взаимосвязей =  $\varphi(C-1)+2 - C(\varphi - 1) = C - \varphi + 2$

Мнемоника:  $C + \Phi = K + 2$

$$C = K - \Phi + 2(+\gamma) - \alpha$$

$\gamma$  – новые «поля»,  $\alpha$  – условия



# Н.С.Курнаков и физ.-хим. анализ



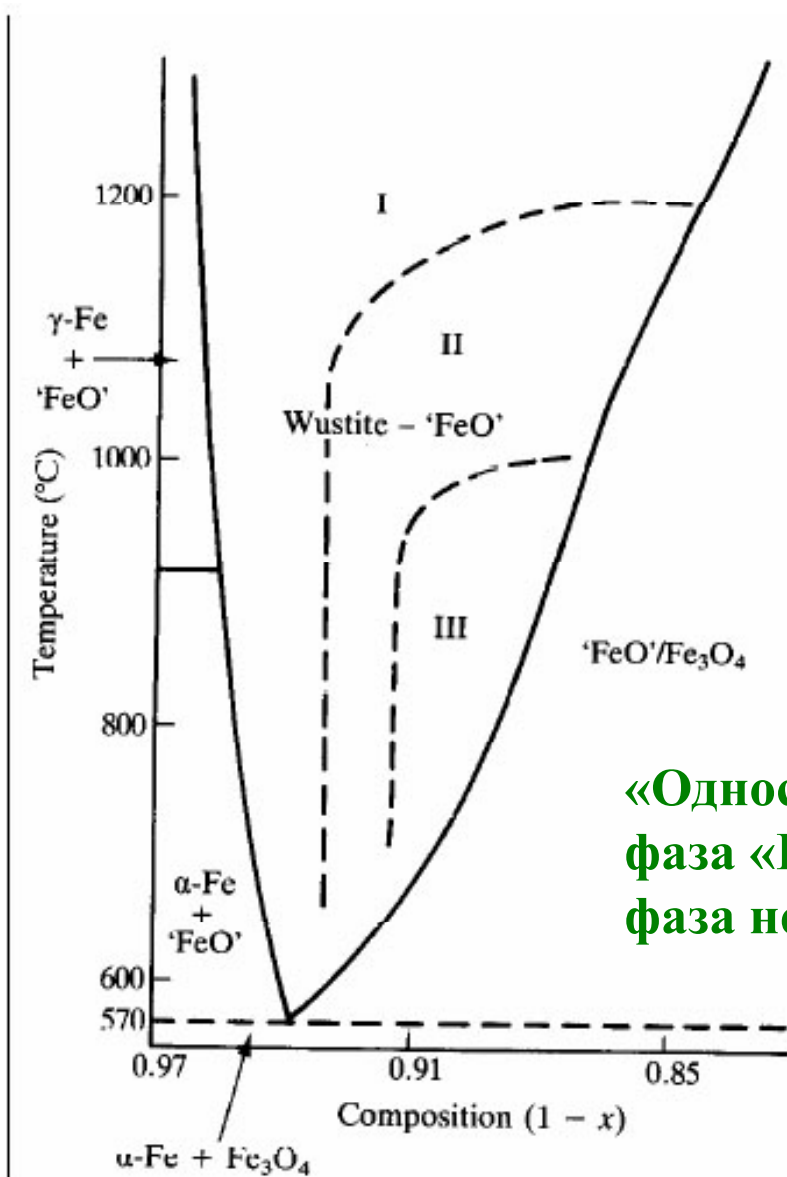
Направление химических реакций определяется массой, свойствами реагентов и условиями реакции. Состав продуктов должен изменяться непрерывно, т. е. быть переменным.

1801 - 1808 г.г.

Закон постоянства состава: состав не зависит от способа получения

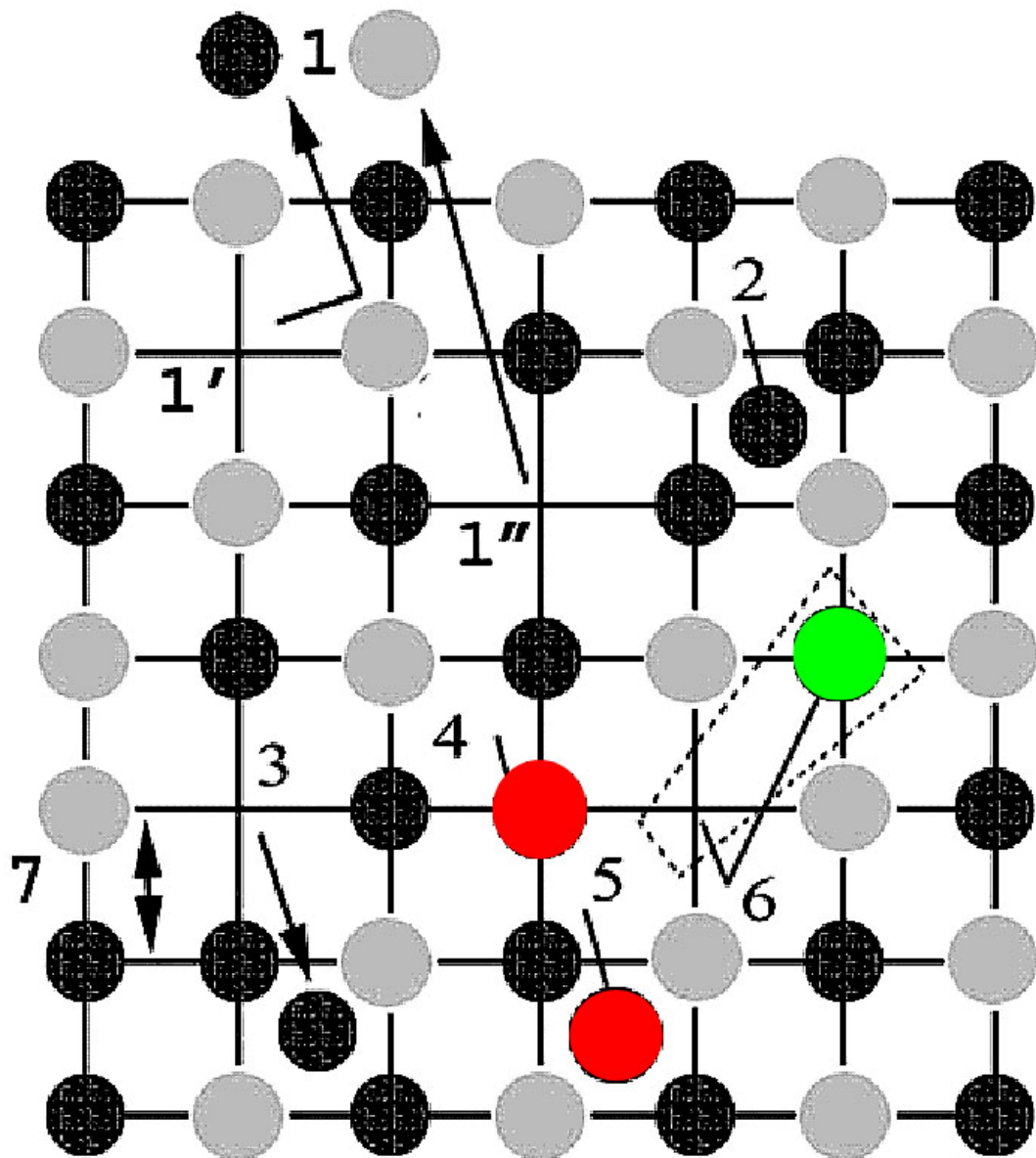


# Вюстит



«Односторонняя», «высокотемпературная» фаза «FeO» (идеального состава не существует, фаза неустойчива при комнатной температуре)

# Точечные дефекты



1', 1'' – вакансии,  
1 – дефект по Шоттки,  
2 – собственный  
междоузельный атом,  
3 – дефект по  
Френкелю,  
4 – дефект замещения,  
5 – дефект внедрения,  
6 – гетеровалентное  
замещение,  
7 – антиструктурные  
дефекты



## Однокомпонентная система

$$C = 1, F = 3 - P$$

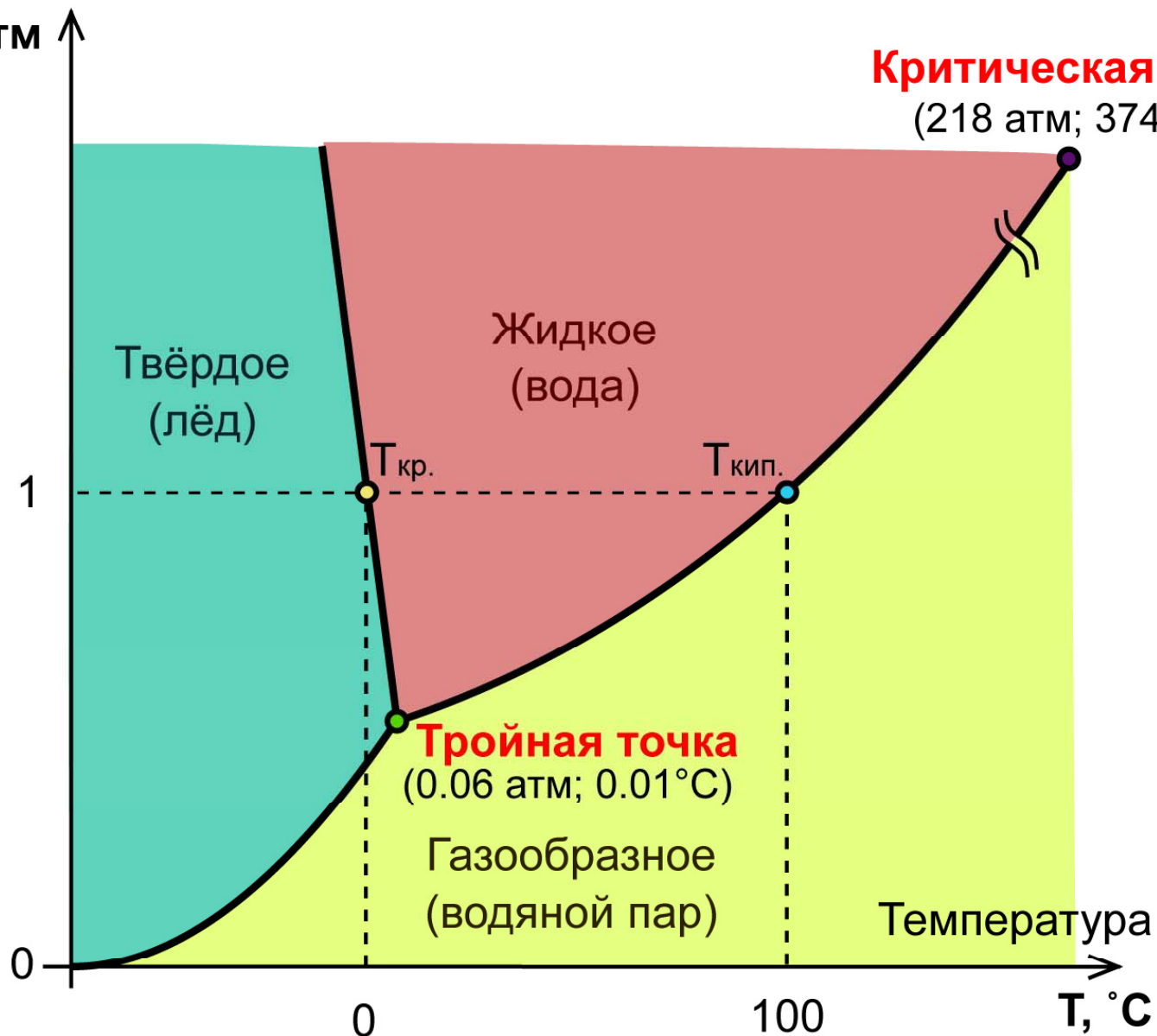
$$P = 1; F = 2 - \text{поле}$$

$$P = 2; F = 1 - \text{линия}$$

$$P = 3; F = 0 - \text{точка}$$



Давление  
 $P$ , атм



**Критическая точка**  
(218 атм; 374°C)

**Тройная точка**  
(0.06 атм; 0.01°C)

Температура  
 $T$ , °C

# Удивительная вода



Торосы на озере Байкал:  
плотность льда МЕНЬШЕ  
плотности воды (переход в  
твердую фазу с увеличением  
объема)

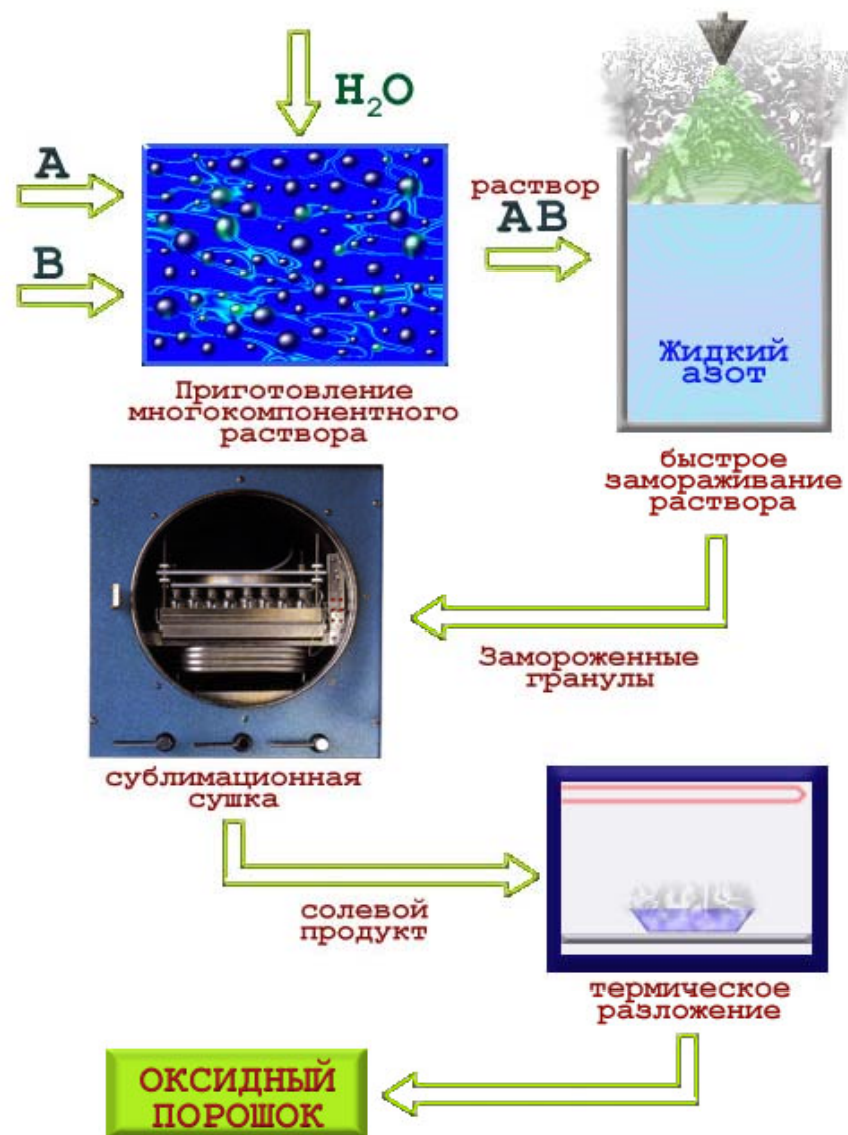


Формирование жидкой  
прослойки воды под  
давлением (?).

# Сублимационная сушка



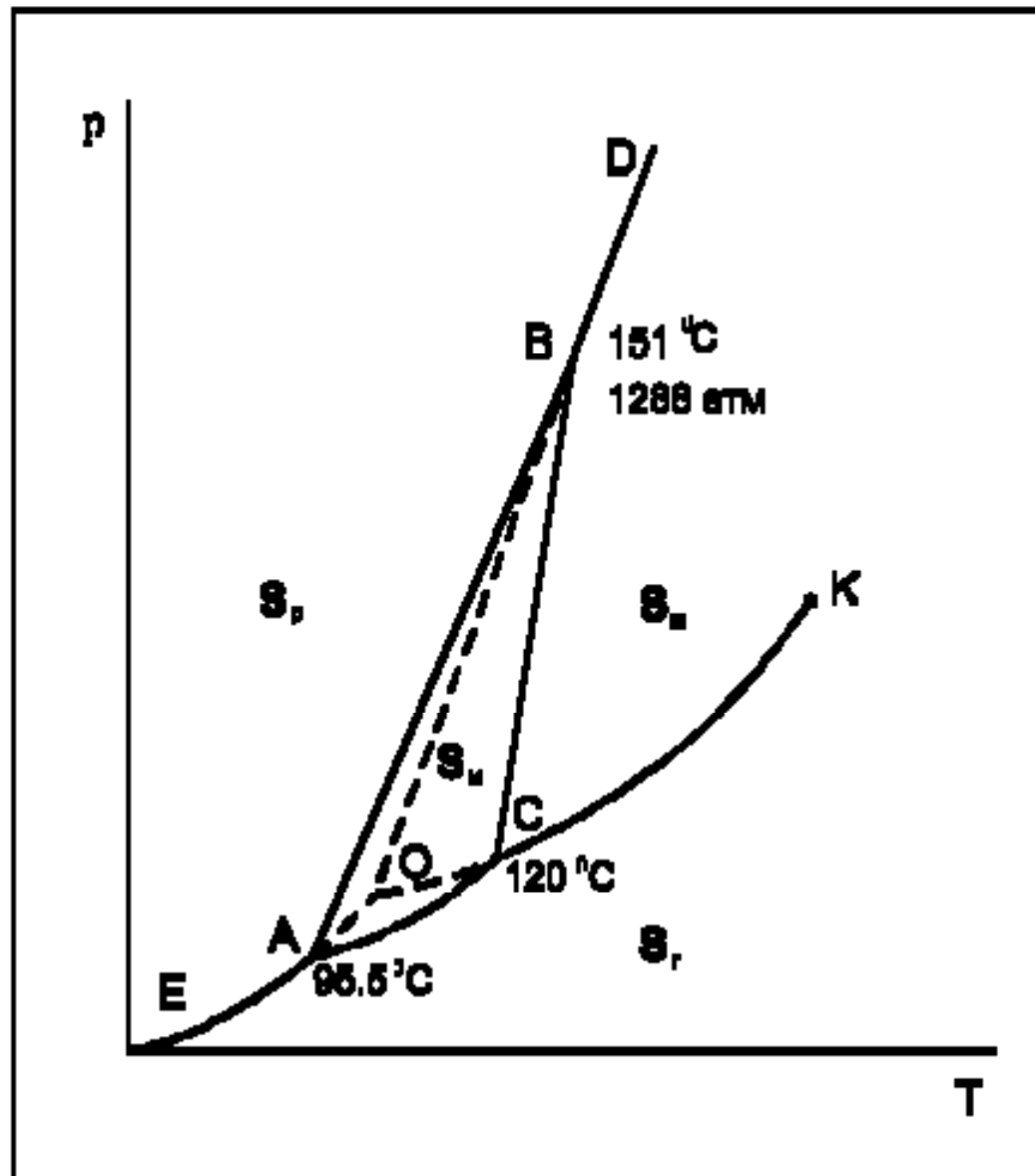
## СХЕМА КРИОХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ







# Диаграмма состояния серы



# Уравнение Клапейрона



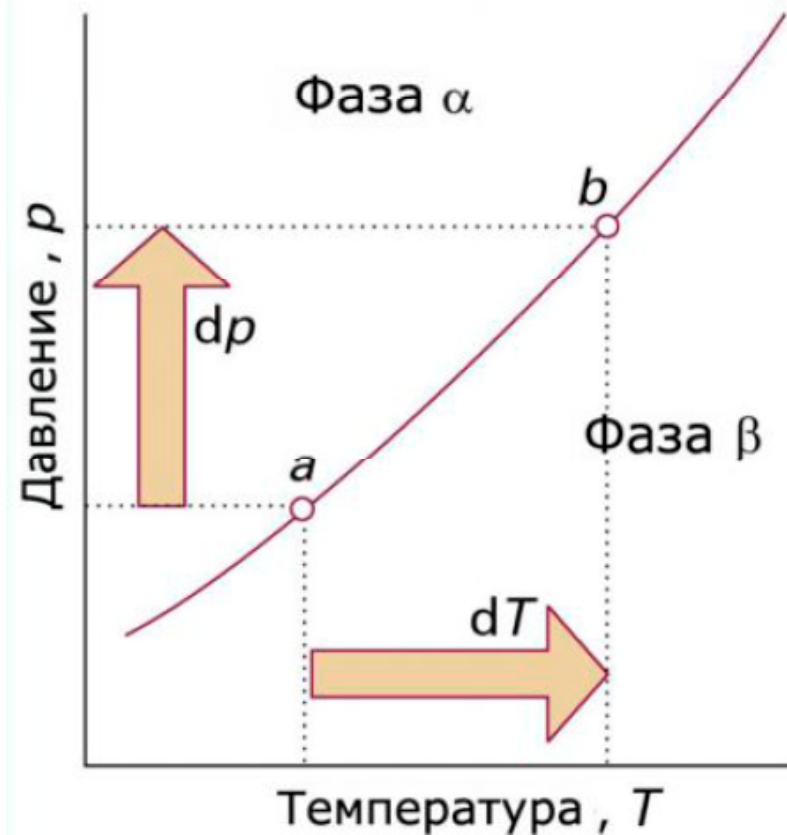
Зависимость давления равновесного фазового перехода 1-го рода от температуры

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

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

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

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



# Уравнение Клаузиуса - Клапейрона



- 1) Переходы в газообразное состояние
- 2) Объемом конденсированной фазы пренебрегаем
- 3) Газ – идеальный

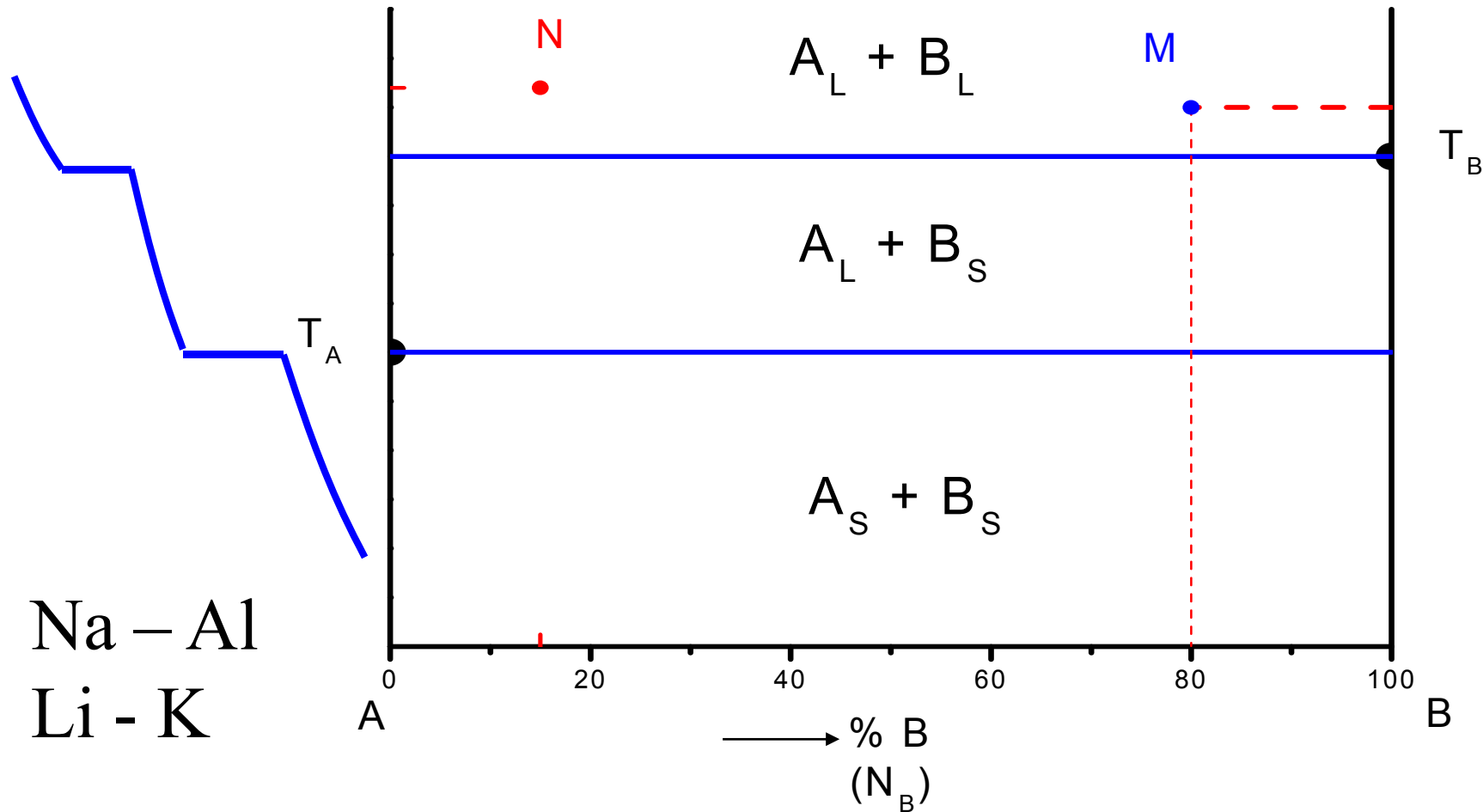
$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$$
$$\Delta V = V_{\Gamma} - V_{\text{ж}} = V_{\Gamma} = \frac{RT}{p}$$
$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

Если  $\Delta H = \text{const}$

$$\ln p = -\frac{\Delta H}{RT} + \text{const}$$

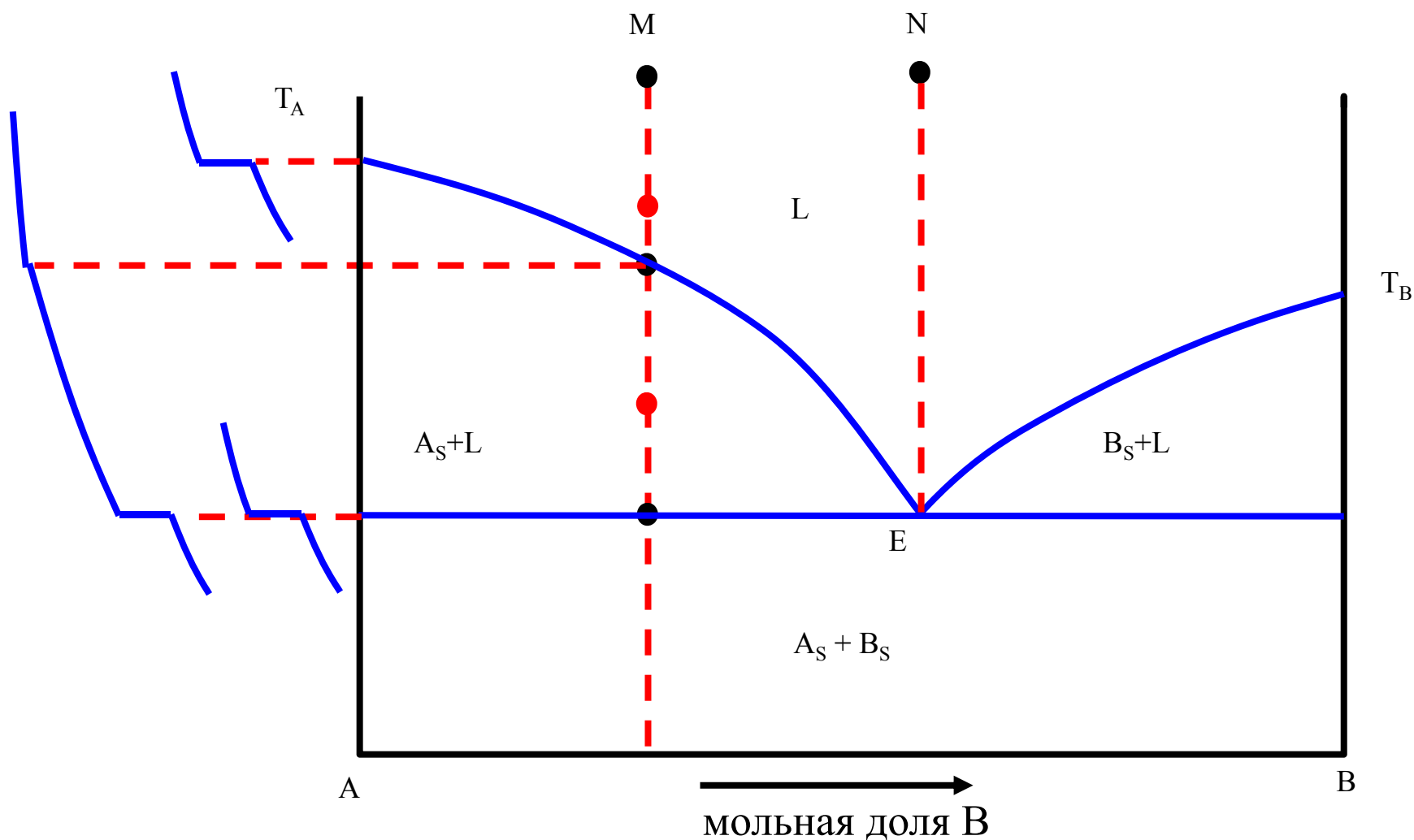
$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H}{R} \cdot \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

# Бинарная конденсированная система (полная нерастворимость)





# Бинарная система А - В с эвтектикой (полная растворимость в расплаве и нерастворимость в твердом состоянии)





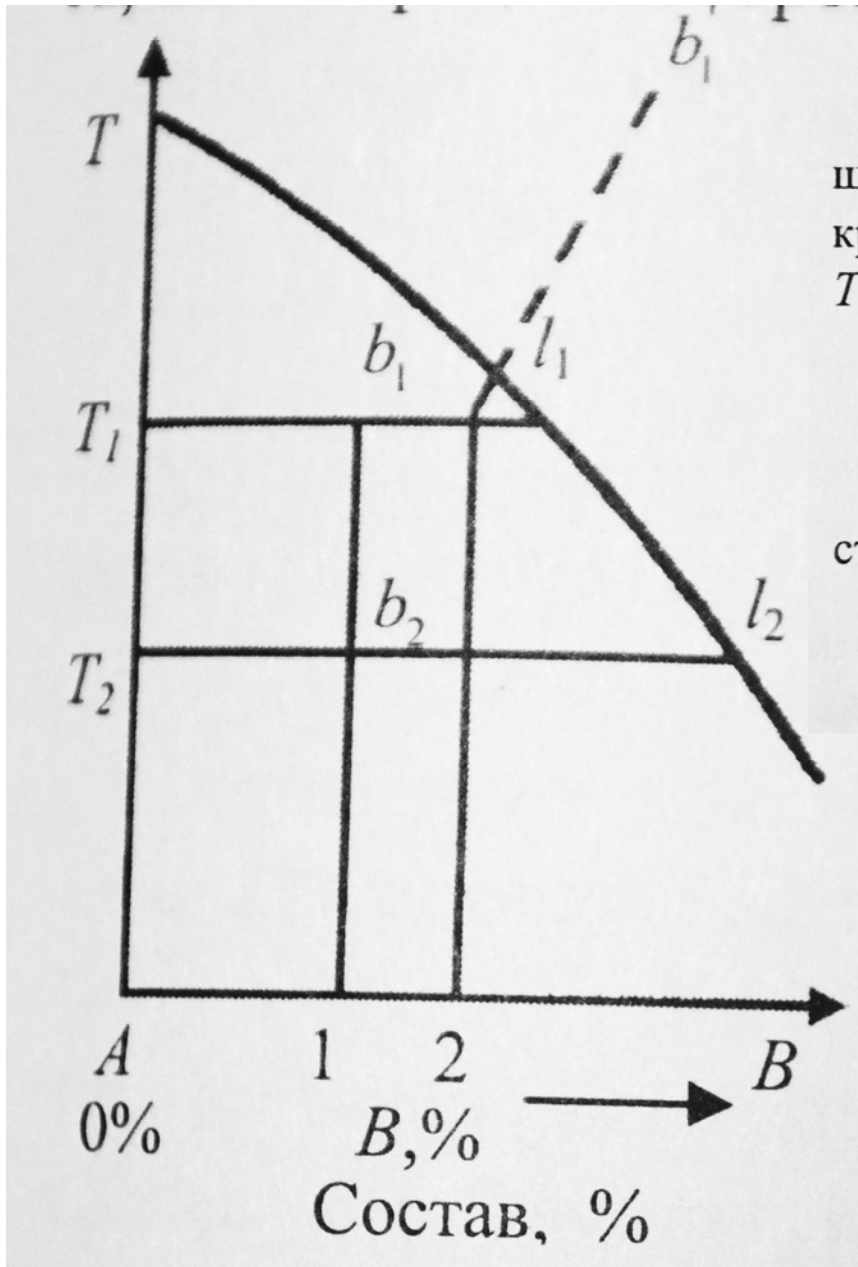
# Двухкомпонентные системы



Число степеней свободы в двухкомпонентной системе при  $P = \text{const}$

Число степеней свободы (С)	Область на диаграмме	Число фаз (Ф)	Состав равновесных фаз
2	а) при температуре выше линии ликвидуса (1)*	1	Жидкость (расплав или, что то же, раствор)
	б) в области составов от чистых компонентов до границ твердых растворов (5 и 6)*	1	Твердый раствор ( $\alpha$ или $\beta$ )
1	а) на линии ликвидуса и в областях ниже ликвидуса до линии эвтектики (2 и 3)*	2	Расплав и твердое вещество (твердые растворы $\alpha$ или $\beta$ )
	б) ниже эвтектической линии (7)	2	Твердые фазы $\alpha$ и $\beta$
0	а) на линии эвтектики (4)*	3	Расплав (состава $E$ ) и две твердые фазы $\alpha$ и $\beta$
	б) в точках плавления чистых веществ ( $T_1$ и $T_2$ )		Твердый и жидкий свинец (или олово), здесь $K = 1$

# Правило рычага



Для смеси состава 1 при температуре  $T_1$  отношение массы расплава  $m(\text{ж})$  к массе выделившихся кристаллов  $A - m(\text{тв})$  равно отношению отрезков  $T_1 b_1$  к  $b_1 l_1$ :

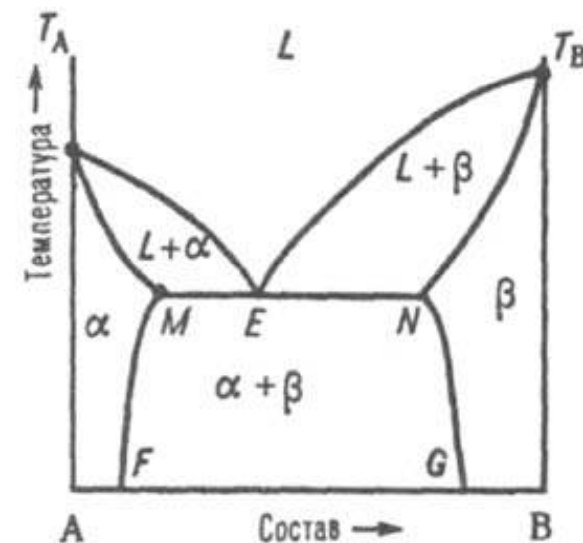
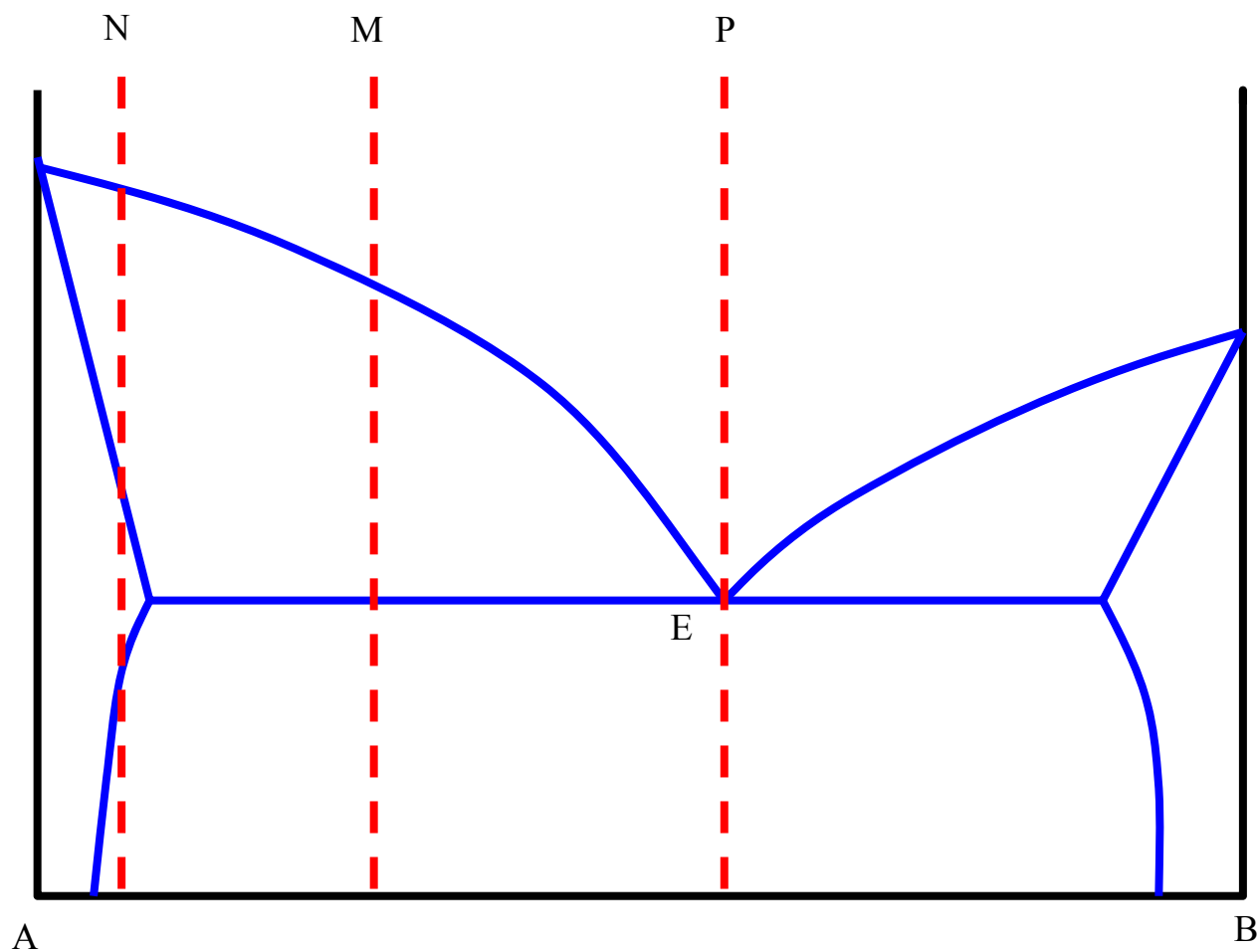
$$\frac{m(\text{ж})}{m(\text{тв})} = \frac{T_1 b_1}{b_1 l_1}$$

При температуре  $T_2$  для того же исходного состава

$$\frac{m(\text{ж})}{m(\text{тв})} = \frac{T_2 b_2}{b_2 l_2}$$



**Доля – не степень свободы!  
Активность компонентов  
в фазах – степень свободы.**

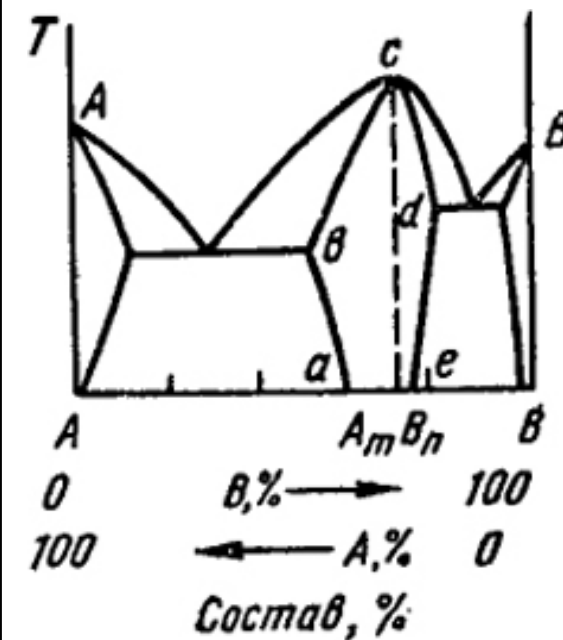
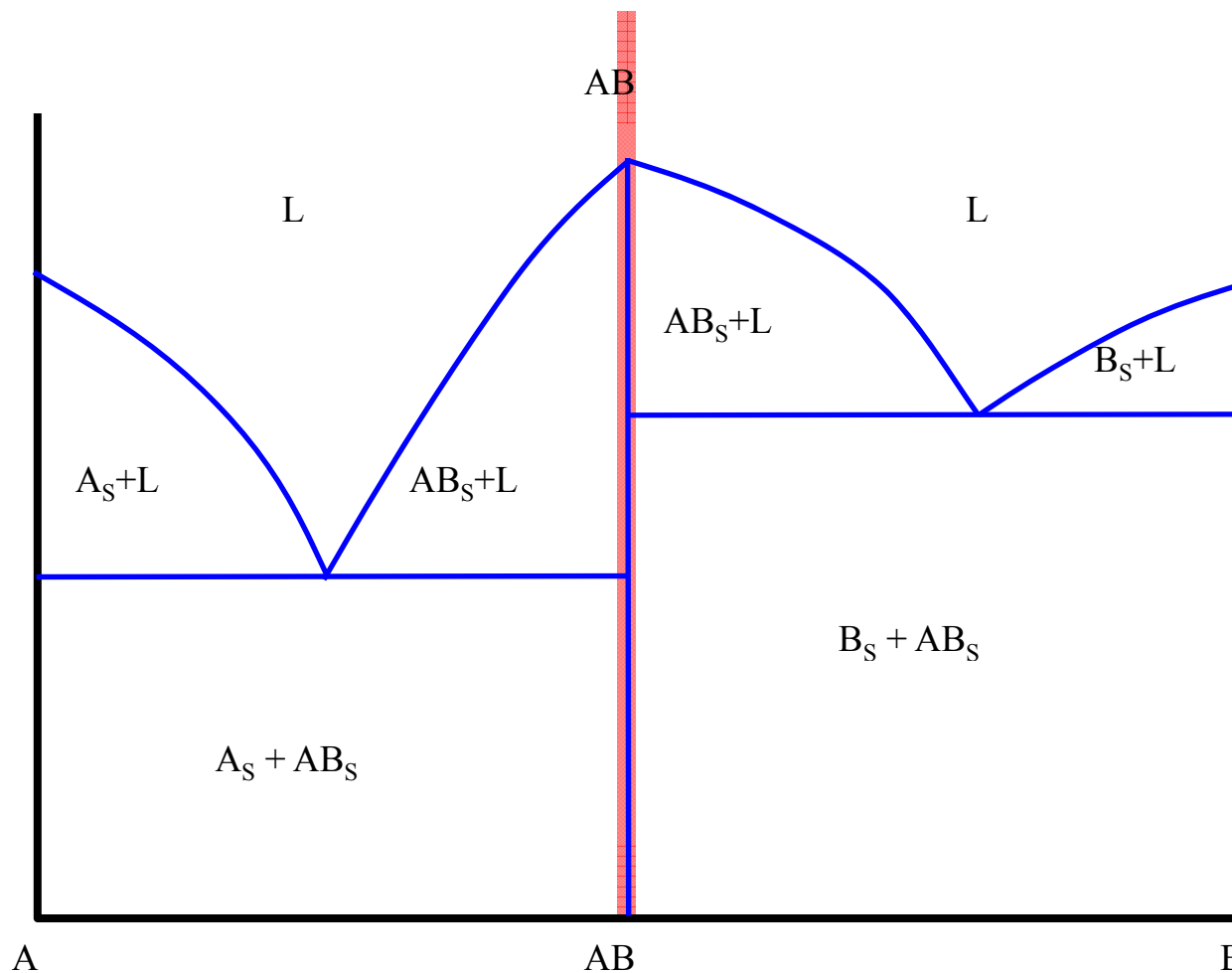


## Бинарная конденсированная система

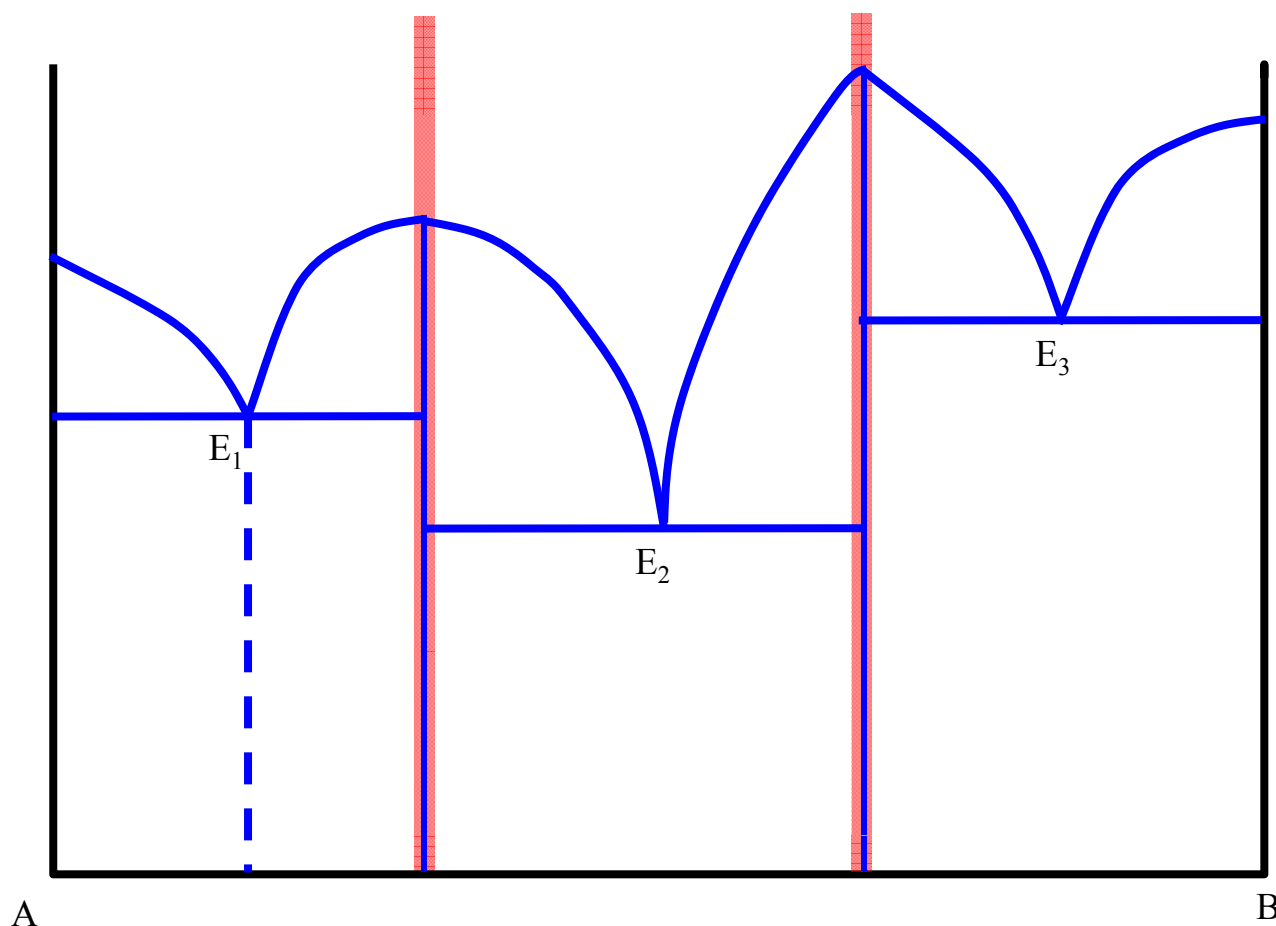
- полная растворимость в расплаве
- частичная растворимость в твердом состоянии

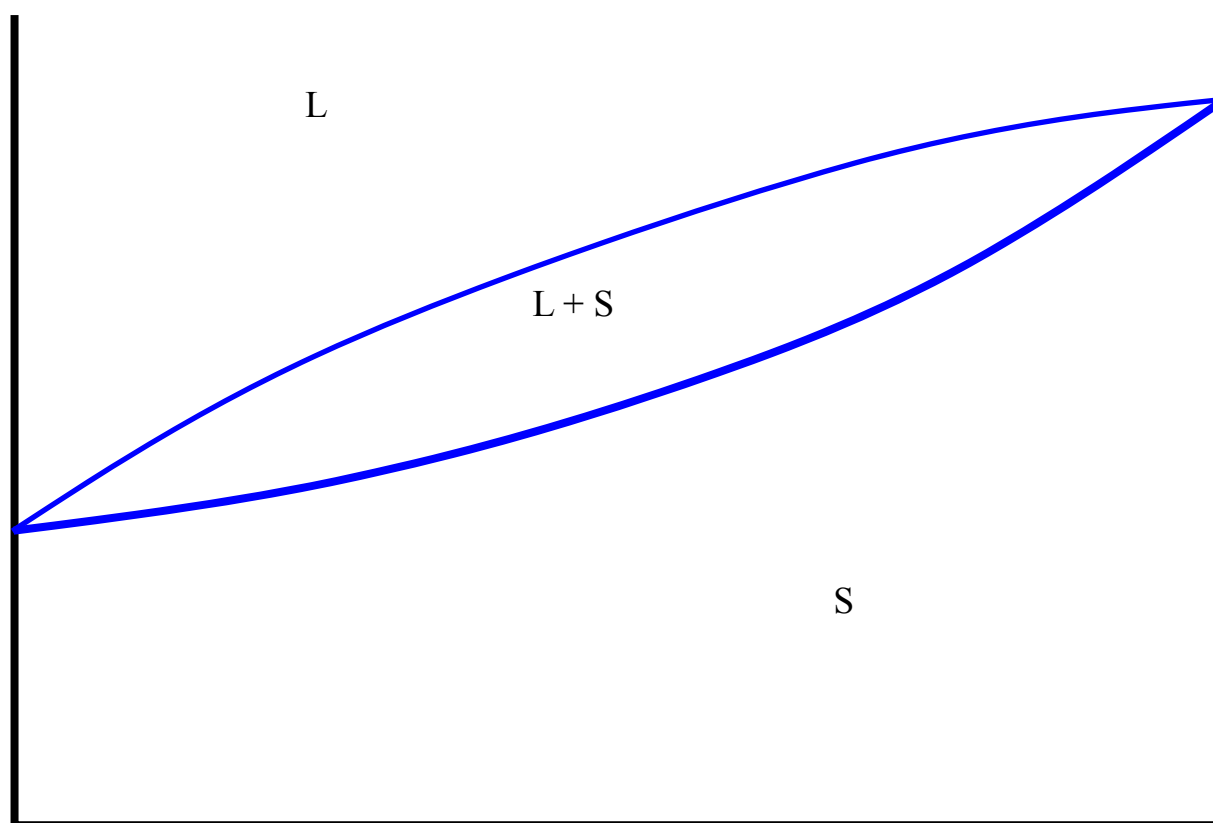


# 2<sup>x</sup> компонентная конденсированная система с образованием химического соединения (полная растворимость в расплаве, полная нерастворимость в твердой фазе)



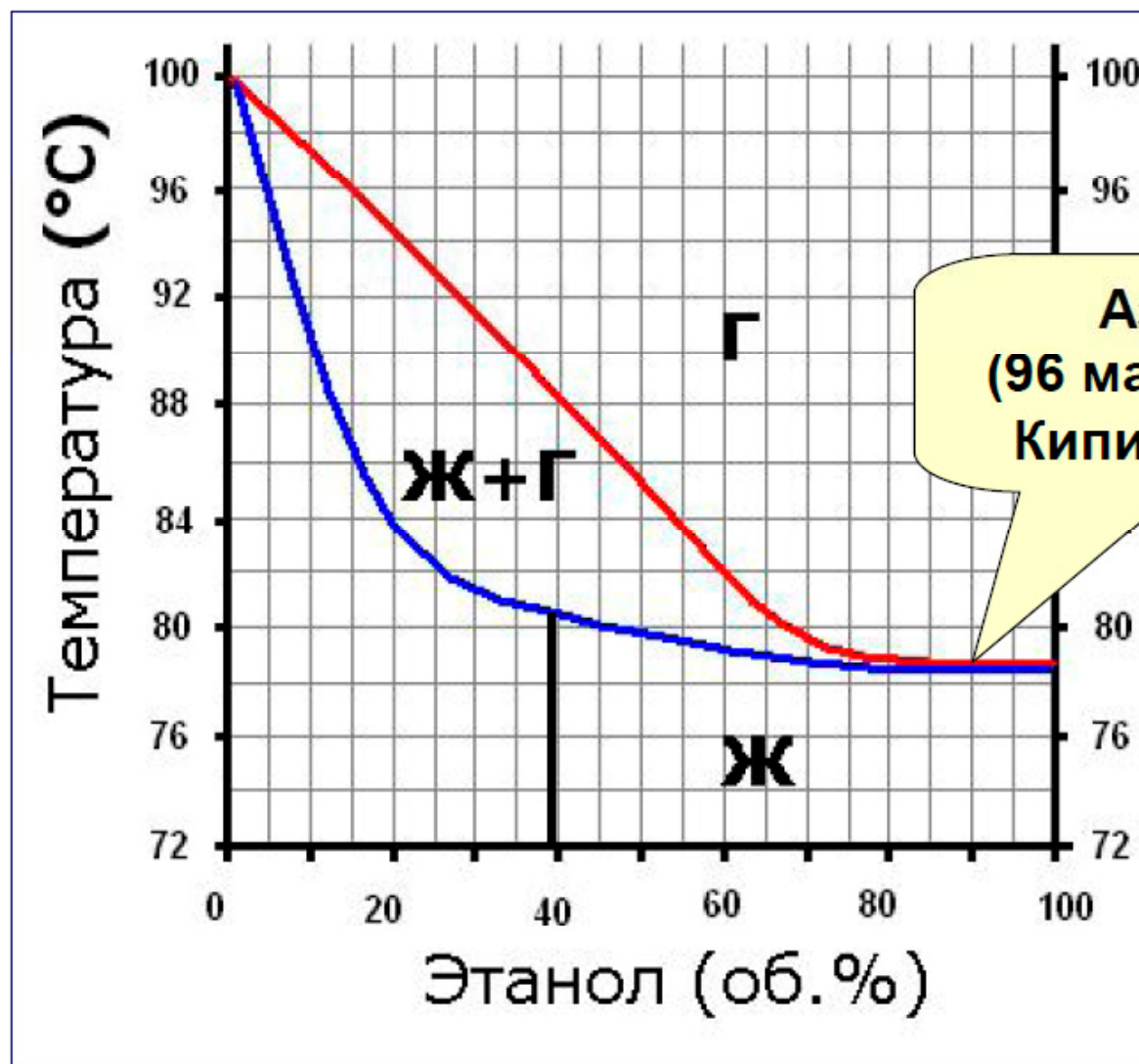
**Фазовая диаграмма  $2^x$  – компонентной конденсированной системы с несколькими химическими соединениями (полная растворимость в расплаве, полная нерастворимость в твердой фазе)**



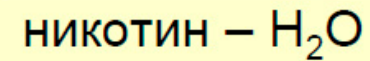
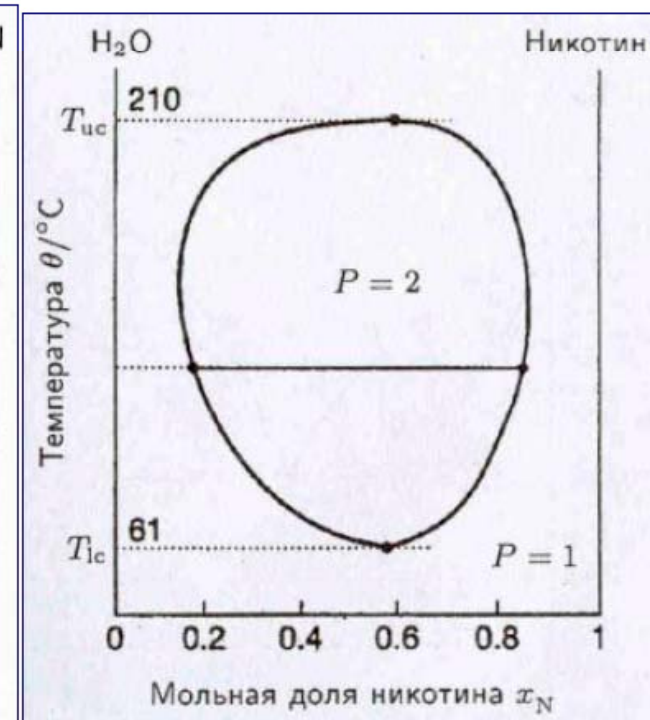
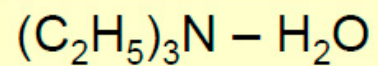
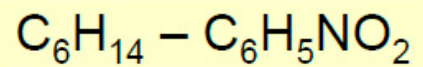
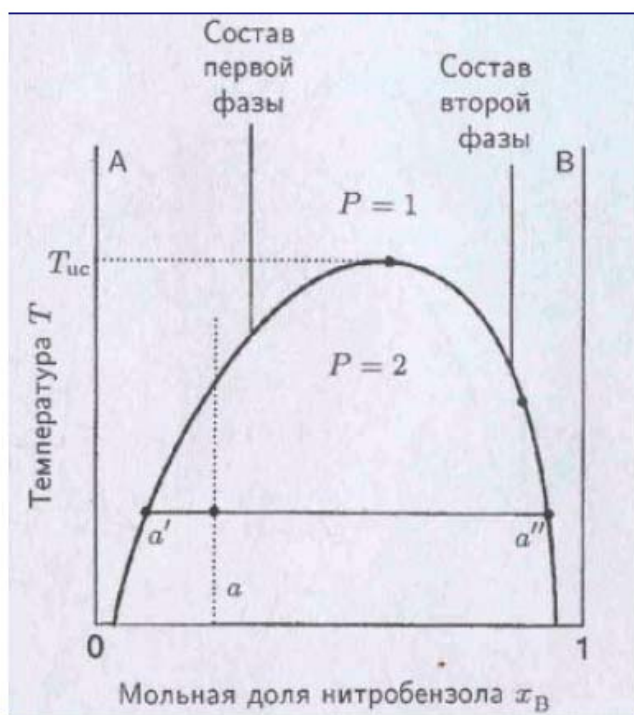


2-х компонентная конденсированная система -  
компоненты неограниченно растворимы друг  
в друге в твердом и жидком состоянии



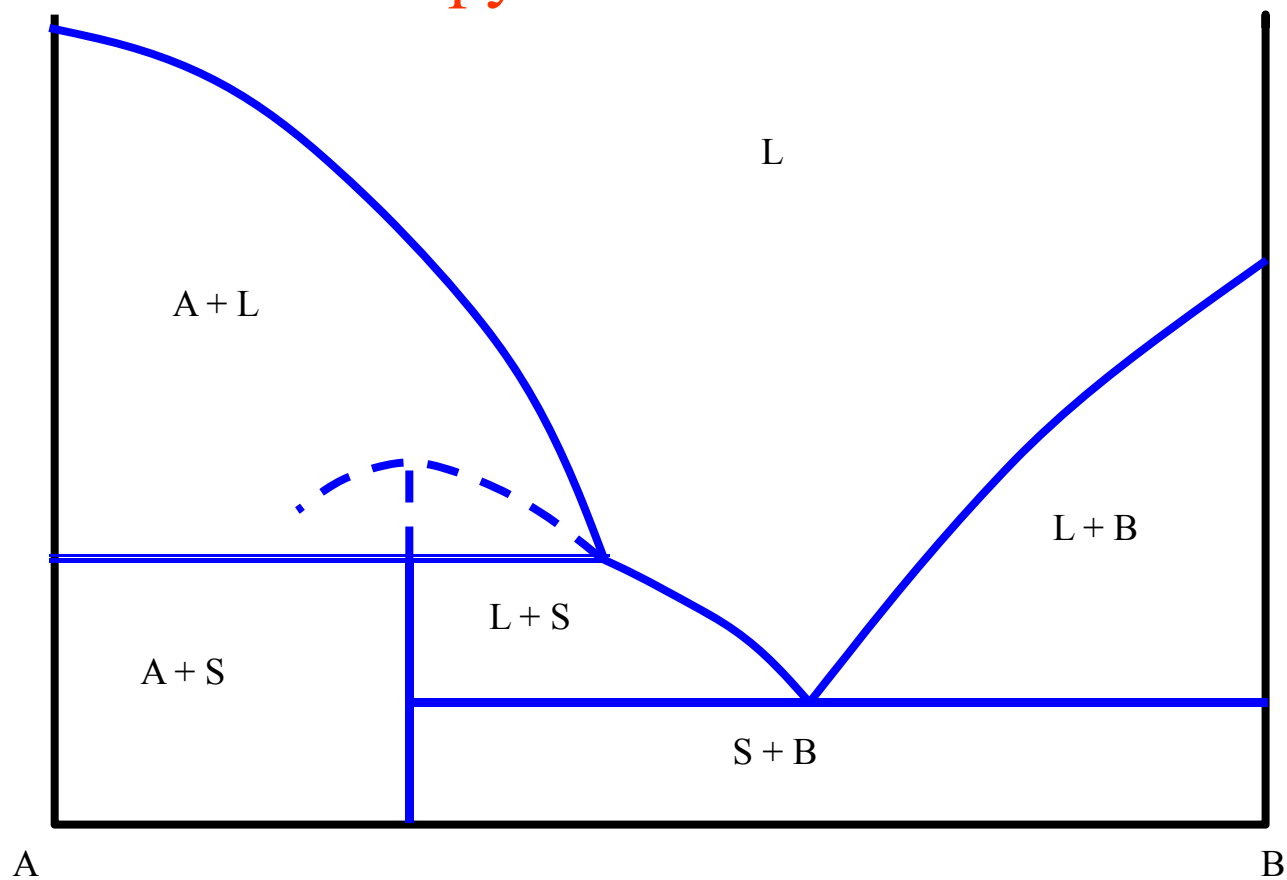


Азеотроп  
(96 мас.% спирта)  
Кипит при 78 °C

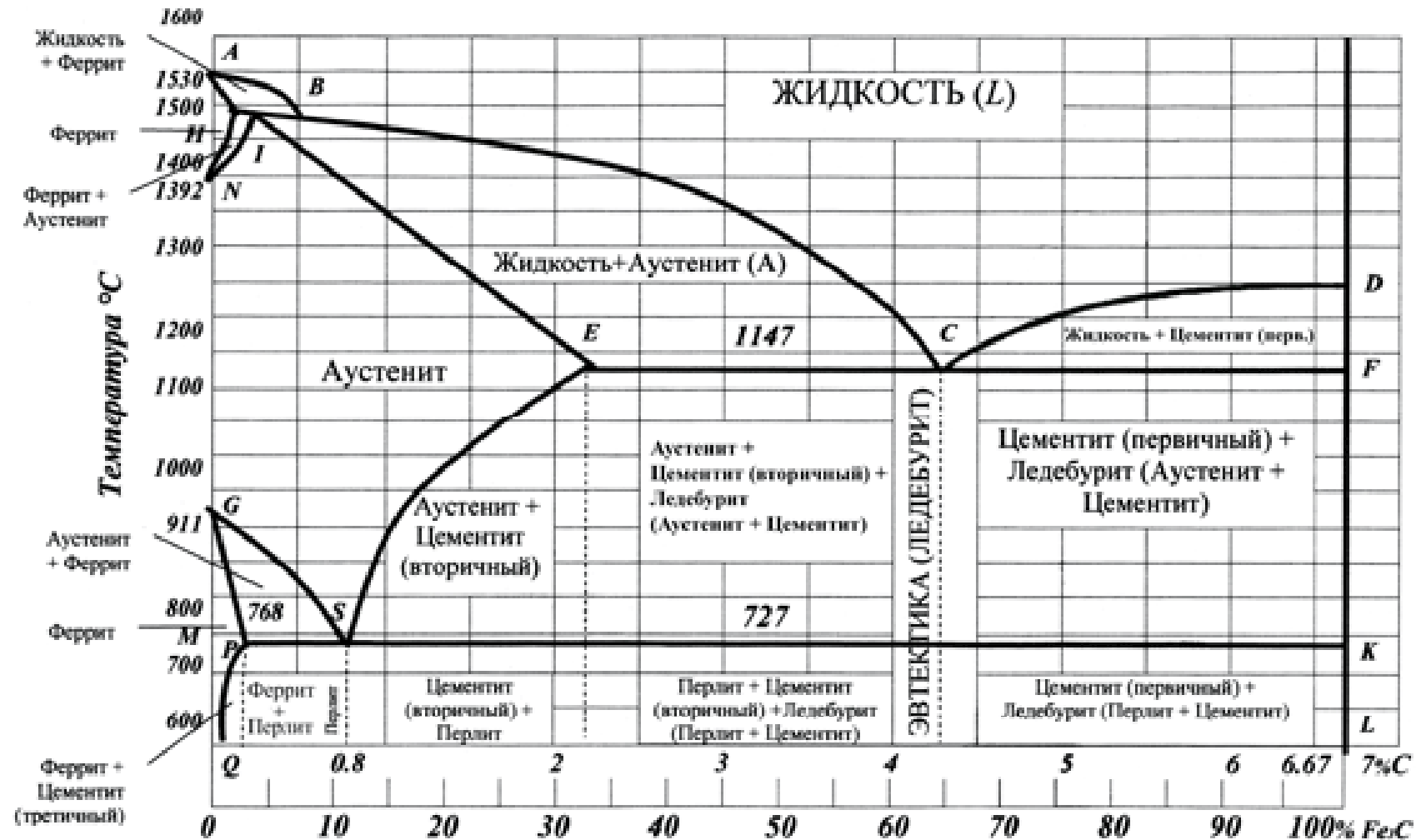




## Инконгруэнтное плавление



# Черная металлургия



# Трехкомпонентные системы

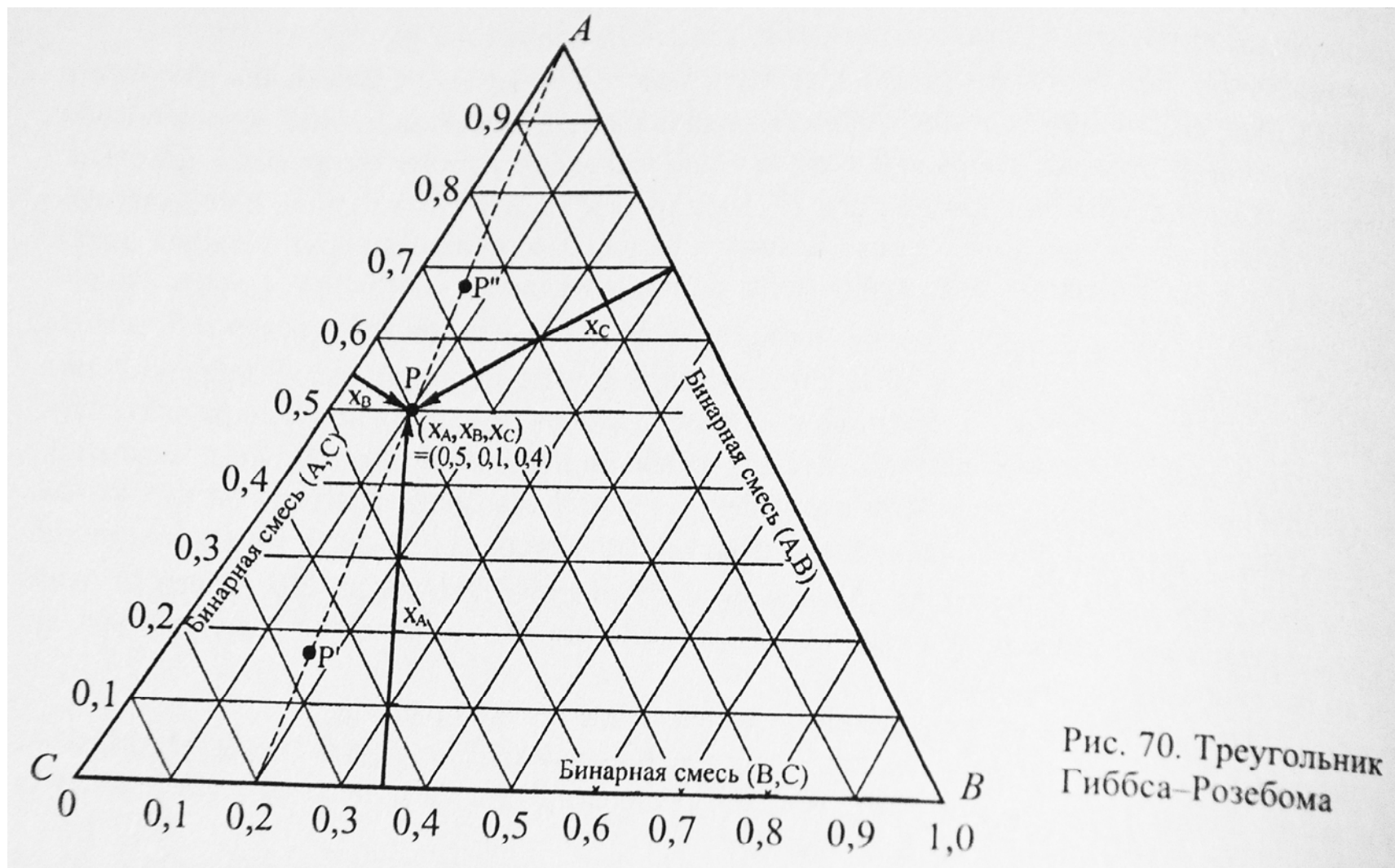
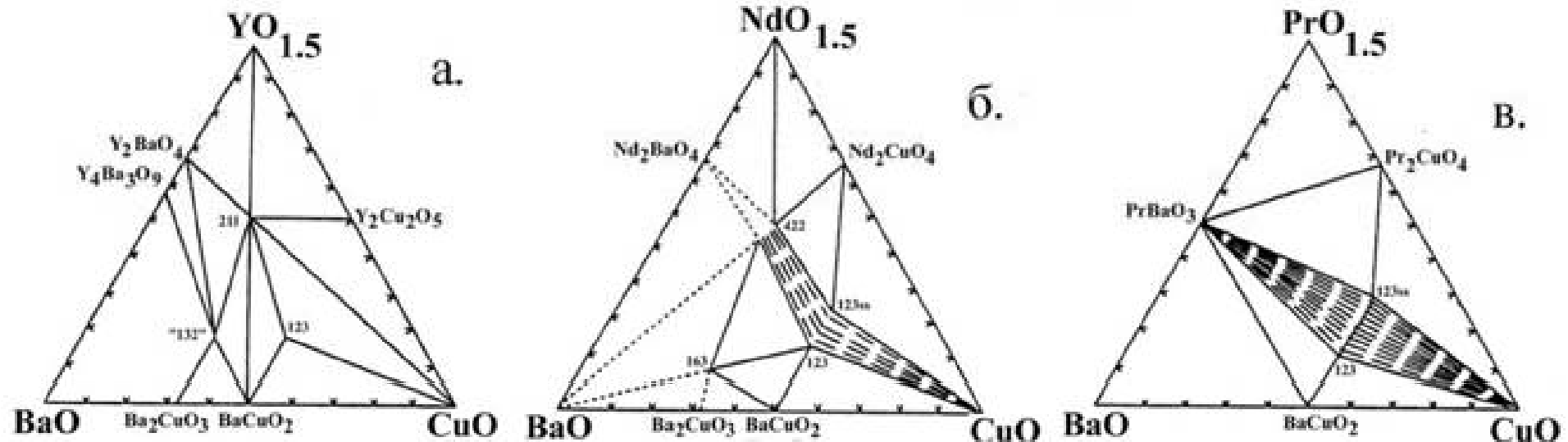


Рис. 70. Треугольник Гиббса-Розебома

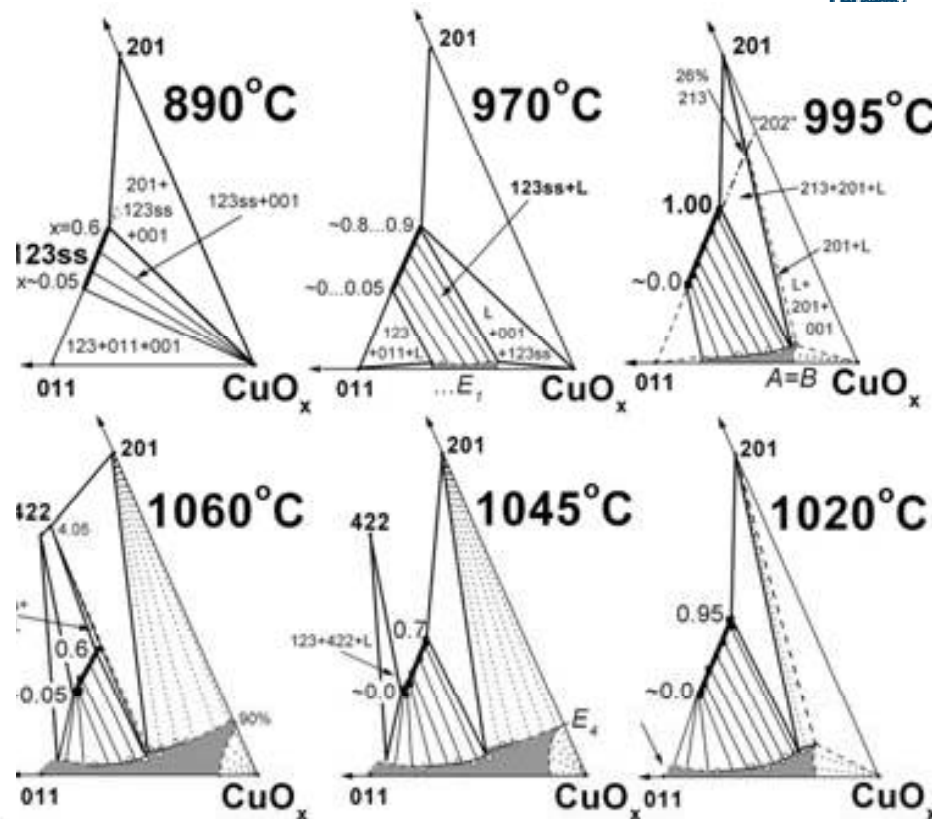
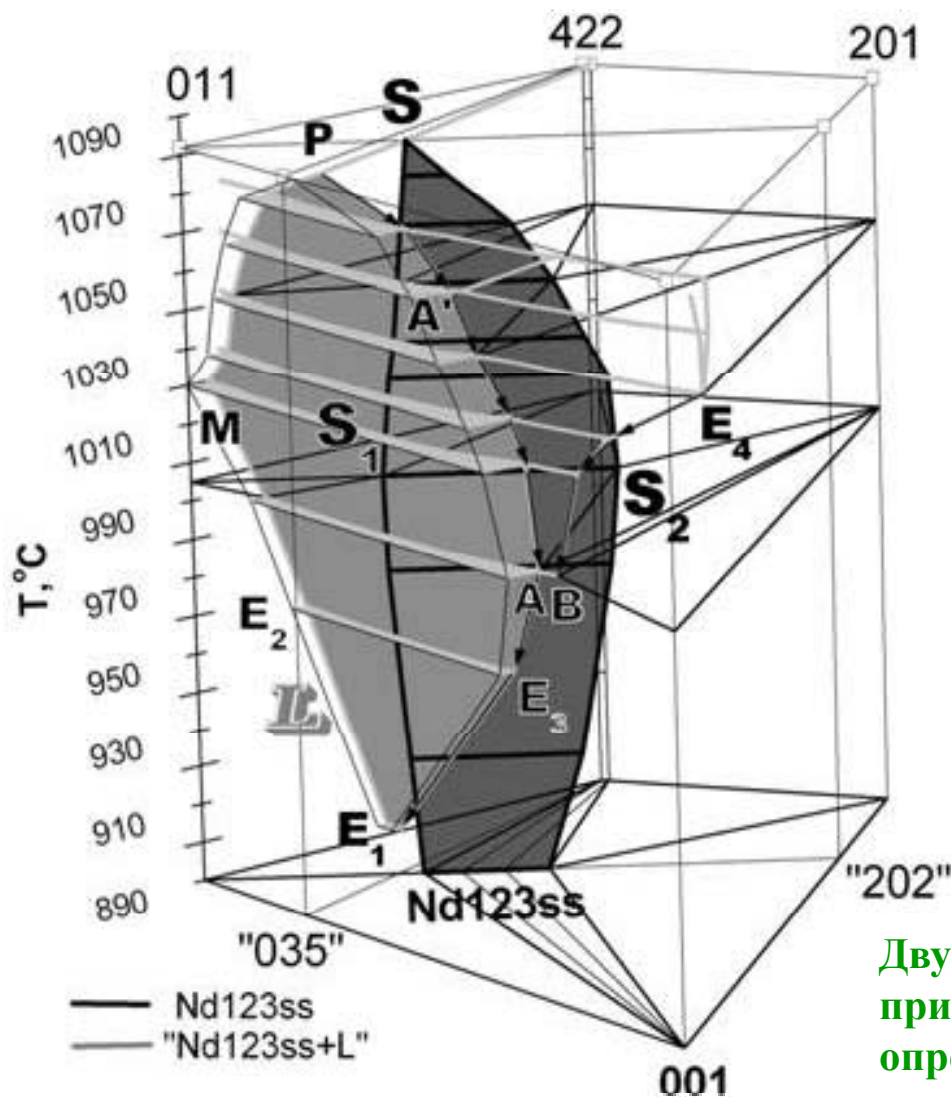
# Влияние РЗЭ (R-Ba-Cu-O)



- "Точечная фаза" R123 (R:Ba:Cu = 1:2:3, R = Y, Dy, Ho, Er, Yb, Lu)
- Образование твердых растворов замещения  $R_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_z$  (R=La, (Pr), Nd, Sm, Eu, Gd),
- Изменение типа фаз в трехфазных равновесиях ( $PrBaO_3$  вместо  $Y_2BaCuO_5$ ),
- Отсутствие фазы R123 для R(IV) (Ce, ...)



# Образование твердого раствора



Двухфазная область Nd123ss+L:  
 при заданных  $pO_2$  и температуре состав расплава  
 определяет состав (и, следовательно, свойства)  
 твердой фазы

# Вопросы



- Приведите примеры систем, в которых, кроме давления и температуры, параметрами, учитываемыми в правиле фаз Гиббса, являются и другие переменные («поля»)
- Какую роль играют парциальные давления газов в системе в применении к правилу фаз (как их учитывать? В качестве каких параметров?)
- Приведите примеры систем, в которых компонентами являются «несуществующие» в системе вещества