**Понятие о компонентах и фазах. Гетерогенные равновесия.**

Компоненты - индивидуальные вещества, которые, будучи взяты в наименьшем числе, достаточны для построения всей системы, причем предполагается, что система находится в равновесном состоянии. Компоненты можно определить как независимые составные части системы.

Пример: система вода – соль. Обе составные части являются компонентами, т. к. их количества в системе можно менять независимо одно от другого и обе они нужны для построения системы.

Число компонентов в системе может быть равно или меньше числа составных частей.

Если в системе химические реакции идти не могут, то число компонентов равно числу составных частей (под составными частями системы подразумеваются те образующие ее вещества, которые способны к существованию в изолированном виде). Такая система называется физической, или системой I класса.

Если же в системе могут идти химические превращения, то число компонентов равно числу составных частей, уменьшенному на число независимых химических реакций, которые могут идти в ней. Такая система называется химической, или системой II класса.

Таким образом - система вода – соль – физическая, если у соли нет кристаллогидрата. Примером химической системы может служить система KNO3 – NaCl – H2O. В результате обменной реакции

KNO3 + NaCl = KCl + NaNO3

образуются две другие соли. Число составных частей будет равно 5. Однако число компонентов равно 4.

По числу компонентов системы делятся на однокомпонентные, двухкомпонентные (бинарные), трехкомпонентные (тройные) и т. д.

Фаза – совокупность однородных систем, находящихся между собой в термодинамическом равновесии. Равновесная гетерогенная система состоит из нескольких (минимум двух) фаз. Если в системе имеется несколько однородных частей, тождественных по составу и термодинамическим свойствам, то все они образуют одну фазу.

Пример:

если Н2О находится в равновесии с паром, то в этой системе имеются две фазы: вода и пар;

если система состоит из насыщенного раствора соли, кристаллов соли и пара, то в системе существует 3 фазы.

**Равновесие в гетерогенной системе**

Система находится в механическом и тепловом равновесии, если Р и Т во всех фазах одинаковы. Однако в системе при этих условиях возможен переход вещества из одной фазы в другую. Признаком того, что система также находится в равновесии, т. е. не происходит перехода какого-либо компонента из одной фазы в другую, является равенство удельных химических потенциалов данного компонента в рассматриваемых фазах.

Одним из важнейших законов гетерогенного равновесия является правило фаз. Оно оперирует с основными понятиями о компоненте, фазе и числе степеней свободы. Два первых понятия определены выше.

Под термодинамическими степенями свободы, или просто под степенями свободы, подразумеваются независимые параметры системы, находящиеся в термодинамическом равновесии, которые могут принимать произвольные значения в определенном интервале, причем число фаз не изменяется. Другими словами, степенями свободы являются те параметры системы, которые играют роль независимых переменных. Все остальные параметры будут их функциями.

Число степеней свободы (вариантность системы) – это число, указывающее, скольким параметрам, характеризующим состояние равновесной системы, можно давать произвольные значения без того, чтобы число фаз в системе изменилось.

Правило фаз: В изолированной равновесной системе число фаз плюс число степеней свободы равно числу компонентов плюс 2

φ + V = k + 2

т. к. условием равновесия является равенство химических потенциалов, а значение их не зависит от количества фазы, то и равновесие в системе не зависит от количества фазы.

Пример: В систему, состоящую из 100 г льда и 1 кг воды, можно добавить (или отнять) еще льда или воды, взятого, конечно, в том же состоянии (Т, Р), в котором находился лед.

Если какой-то параметр, характеризующий систему остается постоянным, то число переменных уменьшится на единицу и правило фаз запишется в виде:

φ + V = k + 1

Число степени свободы уменьшится в этом случае на единицу. В таком виде правило фаз применяется при изучении диаграммы состояния систем, образованных практически нелетучими веществами. Влияние давления на эти системы невелико и его принимают за постоянную величину.

Пример: диаграмма плавкости нелетучих металлов при атмосферном давлении.

**Классификация систем**

Нонвариантные системы: число фаз больше числа компонентов на 2, следовательно число степеней свободы равно 0 (изменение хотя бы одного параметра приводит к исчезновению по крайней мере одной фазы).

Моновариантные системы: число фаз больше числа компонентов на 1, следовательно число степеней свободы равно 1 (только один параметр может быть выбран произвольно без изменения в системе числа фаз).

Дивариантные системы: число фаз равно числу компонентов, следовательно число степеней свободы равно 2 (два параметра могут быть выбраны произвольно без изменения числа фаз системы).

Тривариантная: число фаз меньше числа компонентов на единицу. Число степеней свободы равно 3.

При изображении диаграммы состояния нонвариантному равновесию соответствует точка (все координаты – определенные и постоянные величины); моновариантному – отвечает линия (одна координата может быть выбрана произвольно); бивариантному – участок площади или поверхности (две координаты могут быть произвольно выбраны) и .т. д.

Если состояние системы определяется не только температурой и давлением, но и концентрацией, то правило фаз запишется в виде:

φ + V = k + 3.

В этом случае число степеней свободы всегда будет больше на единицу.

Пример: дополнительным параметром может быть величина поверхности частиц, так, например, отдельные частички, из которых состоит одна фаза, настолько мелкие, что нельзя пренебречь значением поверхностной энергии.

Диаграммы состояния (однокомпонентные системы)

Для описания свойств систем широко используют диаграммы состояния. На осях координат откладывают значения температуры и давления, характеризующие условия существования, для выражения состава системы используют одну или две координаты. Линиями (поверхностями) на таких диаграммах разделяют области существования отдельных фаз.

Уравнение Клаузиуса – Клайнерона

Ко всем моновариантным равновесиям можно применить известную из термодинамики формулу Клаузиуса-Клайнерона:

(14)

q – скрытая теплота перехода одной фазы в другую, находящуюся с ней в равновесии;

Т – абсолютная температура, при которой находятся эти фазы;

Р – давление;

?V – изменение объема при переходе от одной фазы к другой.

q – всегда положительная (поглощенная теплота).

Вторая форма этого уравнения:

(15)

имеет более ограниченное применение, чем первое, т. к. она относится к моновариантным равновесиям лишь таких систем, в которых одна фаза – газообразная.

**Список литературы**

Петрова Е.М.. Понятие о компонентах и фазах. Гетерогенные равновесия.