



Лекция № 1_ОФРГЖ

Уравнение Клапейрона-Клаузиуса. Фазовая диаграмма. Условия фазового равновесия

- ▶ Однокомпонентная система
- ▶ Компонент: независимый, зависимый
- ▶ Термодинамическая система: закрытая, открытая
- ▶ Фаза
- ▶ Термодинамическое равновесие: стабильное, метастабильное, неустойчивое
- ▶ Условия термодинамического равновесия между фазами

$p_1 = p_2 = p$ условие механического равновесия

$T_1 = T_2 = T$ условие термического равновесия

$\mu_1 = \mu_2 = \mu$ условие химического равновесия

$$\mu \equiv g = u + pv - Ts$$

химический потенциал или
удельный потенциал Гиббса g

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{S, V, N_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial N_i} \right)_{S, p, N_j} = \left(\frac{\partial F}{\partial N_i} \right)_{T, V, N_j} = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{p, T, N_j} \quad (1)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T < 0 \quad \text{условие механической устойчивости}$$

$$C_v > 0 \quad \text{условие термической устойчивости}$$

$$\mu_1(T, p) = \mu_2(T, p) \quad (2)$$

Выводы из соотношения (2):

- ▶ 1) при равновесии однокомпонентной двухфазной системы давление p и температура T связаны между собой, то есть перестают быть независимыми параметрами; график функции $p = f(T)$ – кривая фазового равновесия двухфазной системы.
- ▶ 2) условие равновесия (2) не зависит от масс отдельных фаз, оно справедливо при любом соотношении масс, включая предельные случаи, когда масса одной фазы полностью перешла в другую.
- ▶ Равновесный фазовый переход



$$\mu(T, p) \quad p = f(T)$$

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

$$\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial\mu_1}{\partial p}\right)_T dp = \left(\frac{\partial\mu_2}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial\mu_2}{\partial p}\right)_T dp$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\left(\frac{\partial\mu_2}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial\mu_1}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial\mu_2}{\partial p}\right)_T}$$

(3)


$$\mu = u + p\nu - Ts$$

$$d\mu = du + p d\nu + \nu dp - T ds - s dT$$

$$T ds = du + p d\nu \qquad du = Tds - p d\nu$$

$$d\mu = T ds - p d\nu - T ds - s dT + p d\nu + \nu dp = -s dT + \nu dp$$

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -s \qquad \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = \nu$$

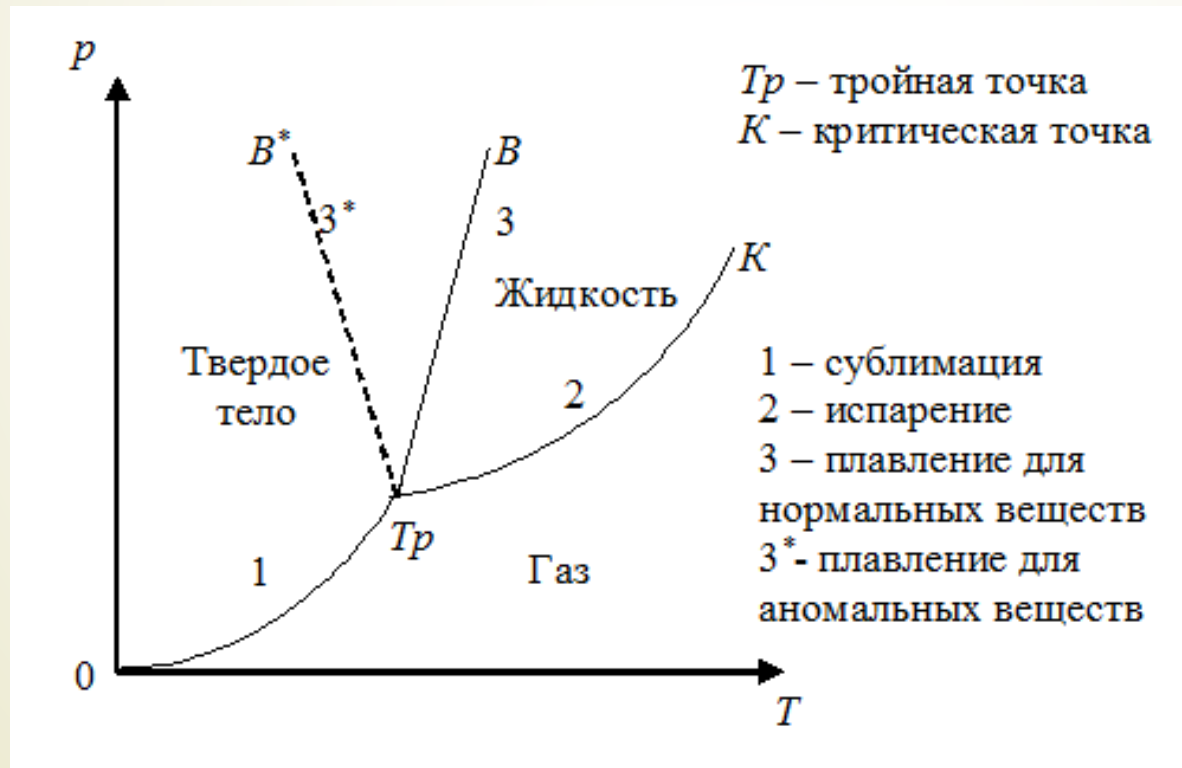
$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{\nu_2 - \nu_1}$$

(4)

$$q_{12} = T(s_2 - s_1)$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q_{12}}{T(\nu_2 - \nu_1)}$$

(5)



$$\nu_2 > \nu_1$$

$$\frac{dp}{dT} > 0$$

$$\nu_2 < \nu_1$$

$$\frac{dp}{dT} < 0$$