

# A FÁZISSZABÁLY

## A FÁZISEGYENSÚLY TERMODINAMIKAI FELTÉTELRENDSZERE

Hol járunk most?

egyszerű TD-i rendszerek → összetett TD-i rendszerek

Összetett termodinamikai rendszerek: több fázis, több komponens, felület, elektromosan töltött részecskék, kémiai reakciók is számításba jöhet.

Korábban már felírtuk a következő mennyiségeket, melyek eligazodást nyújthatnak a rendszerek leírására szolgáló változók számáról.

K: független komponensek száma

F: fázisok száma

Sz: szabadsági fokok száma

Szabadsági fokok: azon intenzív paramétereknek a száma, melyeket szabadon változtathatunk meg úgy egy egyensúlyi rendszerben, hogy a rendszerben nem változik meg a fázisok száma.

Írjuk fel a fázisegyensúly termodinamikai feltételrendszerét!

Termikus egyensúly  $\alpha$  és  $\beta$  fázisok között:

$$T_{\alpha}=T_{\beta}.$$

Mechanikai egyensúly  $\alpha$  és  $\beta$  fázisok között:

$$p_{\alpha}=p_{\beta}.$$

Anyagátmeneti egyensúly  $\alpha$  és  $\beta$  fázisok között az  $i$ -ik komponensre:

$$\mu_{i\alpha}=\mu_{i\beta}.$$

Megjegyzés:  $\mu_{i\alpha}$  függvénye a hőmérsékletnek, nyomásnak, és az összes összetételi változónak

## Egyszerű aritmetika: az egyensúlyt jellemző egyenletek száma

Ha van  $F$  db fázisom és  $K$  db komponensem, akkor

$T_\alpha = T_\beta = T_\gamma = \dots$	: $F-1$ db egyenlőség a hőmérsékletre
$p_\alpha = p_\beta = p_\gamma = \dots$	: $F-1$ db egyenlőség a nyomásra
$\mu_{1\alpha} = \mu_{1\beta} = \mu_{1\gamma} = \dots$	: $F-1$ db egyenlőség az 1. komponens anyagátmeneti egyensúlyára
$\mu_{2\alpha} = \mu_{2\beta} = \mu_{2\gamma} = \dots$	: $F-1$ db egyenlőség az 2. komponens anyagátmeneti egyensúlyára
.	
.	
.	
$\mu_{K\alpha} = \mu_{K\beta} = \mu_{K\gamma} = \dots$	: $F-1$ db egyenlőség a $K$ . komponens anyagátmeneti egyensúlyára

Összesen:  $K(F-1) + 2(F-1) = (K+2)(F-1)$  egyenletünk van.

## Az rendszer összes változójának száma

Minden fázisra van  $K-1$  összetételi változó, valamint  $T$  és  $p$

↓

Összesen:  $F(K+1)$  db változó

## A változók kapcsolata: a Gibbs-féle fázisszabály

Rendszer összes változója  $\geq$  egyensúlyt kifejező független egyenletek száma.

Azaz:

$$F(K+1) \geq (K+2)(F-1)$$

Átrendezve:

$$K+2-F \geq 0$$

Például, egy egykomponensű rendszerben nem lehet háromnál több fázis jelen egy egyensúlyi rendszerben egyszerre.

Nevezzük a

$$K+2-F=S_z$$

mennyiséget a szabadsági fokok számának! Ez a szám azon intenzív változóknak a számát adja tehát, melyeket nem köt egyenlőség, azaz függetlenek. Ezen változók értékét szabadon változtathatjuk rendszerünkben, anélkül, hogy rendszerünkben megváltozna a fázisok száma.

Ezt az egyenletet nevezzük Gibbs-féle fázisszabálynak.

### Pontosítás a komponensek számáról

Reaktív rendszerek: legyen  $R$  a független reakciók száma, mely az  $N$  db komponens között játszódik le. Ekkor a független komponensek száma:  $K=N-R$ . Az ilyen módon értelmezett  $K$ -val a fázisszabály ugyanolyan alakban felírható, mint fenn!

Minden további sztöchiometriai megkötés eggyel csökkenti  $K$  számát. Így például ionokat tartalmazó oldatokra az elektroneutralitás elvének is érvényesülnie kell!

Így már tudjuk magyarázni a tiszta víz példáját is!  $K=1$ !