

4.5. Условия равновесия фаз.

4.5.1. Условие равновесия 2-х фаз.

Ранее в Главах 1 и 3 рассматривали условия теплового и механического равновесия тел в замкнутой системе: механическое равновесие приводило к равенству давлений, тепловое – к равенству температур. Однако все это относилось к однородным телам, состоящим из одной фазы.

Существуют неоднородные равновесные состояния вещества: например, жидкость и газ, находящиеся в равновесии. Если к такой системе подвести некоторое количество тепла, то часть жидкости перейдет в газ – изменяются массы жидкости и газа – как это происходит на горизонтальном участке изотермы Ван дер Ваальса при постоянных T и p . Следовательно, постоянство температуры T и давления p не означает, что система **ГАЗ+ЖИДКОСТЬ** находится в равновесии. Полное равновесное состояние достигается тогда, когда остаются постоянными также и массы соприкасающихся фаз. Очевидно, что помимо постоянства T и p должно быть еще одно дополнительное – третье – условие равновесия.

Ранее выяснили (§3.6 Глава 3), что равновесному состоянию тел соответствует минимальное значение одной из термодинамических функций. В частности, для описания равновесия фаз при постоянных T и p следует воспользоваться термодинамическим потенциалом G (см формулы (3.6.25-26)):

$$G = G(T, p) = F + pV = E - TS + pV \quad (4.5.1)$$

$$dG = -SdT + Vdp$$

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

Пусть имеем двухфазную систему: одна фаза имеет массу m_1 , другая m_2 . При этом, поскольку сумма масс остается постоянной:

$$m = m_1 + m_2 = const, \quad (4.5.2)$$

то термодинамический потенциал G фактически является функцией только одной массы, например, m_1 :

$$G(m_1, m_2) = G(m_1) \quad (4.5.3)$$

Как и все термодинамические функции, термодинамический потенциал есть аддитивная величина, поэтому для всей системы он равен сумме термодинамических потенциалов двух этих фаз:

$$G = G_1(m_1) + G_2(m_2) \quad (4.5.4)$$

Введем *удельные термодинамические потенциалы* каждой из фаз:

$$\mu_1 = \frac{G_1}{m_1}, \quad \mu_2 = \frac{G_2}{m_2} \quad (4.5.5)$$

Тогда формулу (4.5.4) можно переписать следующим образом:

$$G(m_1) = m_1 \mu_1 + (m - m_1) \mu_2 \quad (4.5.6)$$

При фазовом превращении (при «движении» вдоль изотерм Ван дер Ваальса) давление и температура остаются постоянными:

$$T_1 = T_2 = T = const \quad \text{и} \quad p_1 = p_2 = p = const.$$

При этих условиях термодинамический потенциал в равновесном состоянии двух фаз принимает минимальное значение. Здесь требование минимума термодинамического потенциала означает требование минимума G относительно массы m_1 . Поэтому из (4.5.6) получаем:

$$\frac{dG}{dm_1} = \mu_1 - \mu_2 = 0 \quad (4.5.7)$$

Таким образом, получаем *третье условие равновесия 2-х фаз – равенство удельных термодинамических потенциалов* этих фаз:

$$\mu_1(p, T) = \mu_2(p, T) \quad (4.5.8)$$

С микроскопической точки зрения это равновесие не статическое, а статистическое, поскольку происходит непрерывное превращение фазы 1 в фазу 2 и обратно, но в целом при данных p и T массы каждой из фаз остаются постоянными: $m_1 = const$ и $m_2 = const$.

Условие равновесия (4.5.8) можно рассматривать как уравнение, связывающее давление p и температуру T , т.е. при данной температуре T можно определить давление p . Можно сказать, что фазовый переход имеет место при строго определенной зависимости

$$p = p(T).$$

Эта примерная зависимость изображена на рисунке 5.1 – кривая DCK . Все точки этой кривой, которая называется *кривой равновесия*, соответствуют равновесию 2-х фаз.

Проведем изотерму $T = const$, которая на рис. 5.1 представлена вертикальной пунктирной линией 1-2. При данной температуре T точки выше кривой DCK соответствуют одной устойчивой фазе (например,

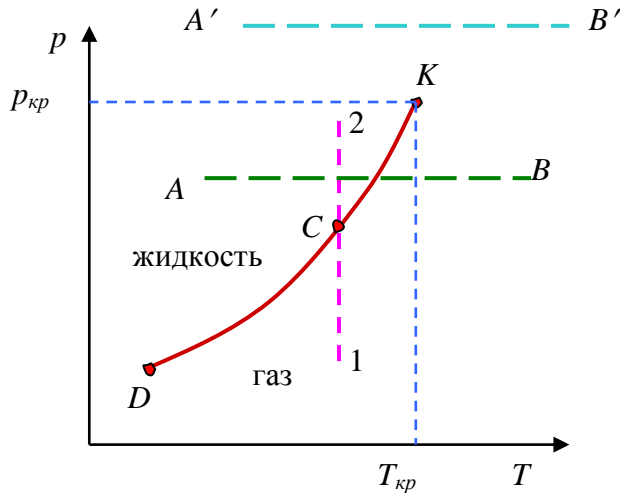


Рис. 5.1.

жидкость), ниже кривой DCK – другой фазе (газ). В точке C происходит фазовый переход. В нашем примере перехода жидкость – газ (система Г+Ж), точка C – это *точка кипения*, а кривая DCK – *кривая испарения*, если мы движемся на графике сверху вниз, уменьшая давление.

Если мы идем по изотерме вверх, увеличивая давление, то точку C называют иногда *точкой конденсации*. При этом можно отметить три основных этапа. При переходе от точки 1 к точке C увеличиваем давление и сжимаем газ, далее в точке C при постоянном давлении продолжаем сжимать газ до тех пор, пока весь газ не перейдет в жидкое состояние, и затем движемся от точки C к точке 2 увеличивая давление на жидкое состояние.

Пересечем кривую испарения на рис. 5.1 прямой горизонтальной линией AB – изобарой. Точка A находится в области жидкого состояния, а точка B в области газового состояния, т.е. с ростом температуры прямая AB дает также переход от жидкого состояния к газу, но по изобаре. Опять здесь можно выделить три этапа. При переходе от точки A к кривой DCK температура жидкости увеличивается за счет переданного тепла. Затем, находясь в точке пересечения с кривой DCK , переданное тепло затрачивается на испарение жидкости, при этом температура не меняется, и система остается в этой точке до момента полного испарения. Далее при движении к точке B газовая фаза увеличивает свою температуру при дальнейшем сообщении тепла.

В критической точке изотермы Ван дер Ваальса, где исчезает различие между газом и жидкостью при $p_{кр}$ и $T_{кр}$, заканчивается кривая DCK – она не продолжается выше точки K . Поэтому, когда изобара находится выше критической точки K , как, например, прямая – изобара $A'B'$ на рисунке 5.1, то движение вдоль этой прямой не сопровождается переходом жидкость – газ. Более того, можно перейти из точки B в точку A без фазового перехода, если выбрать путь выше критической точки и обойти ее сверху. При этом вещество всегда будет однофазным и однородным, и его свойства будут меняться непрерывно.

4.5.2. Тройная точка.

Соотношение (4.5.8) $\mu_1(p, T) = \mu_2(p, T)$, определяющее условие равновесия 2-х фаз, относится к любым двум фазам и описывает кривые различных фазовых превращений: *испарение – конденсация*, *плавление – отвердевание* (кристаллизация), *сублимация – возгонка*. Это все – *фазовые переходы 1-го рода*. Они сопровождаются *теплотой фазового перехода*, или иначе скрытой теплотой. Это – теплота, сообщаемая или выделяемая при переходе (превращении) единицы массы вещества из одного агрегатного состояния в другое.

До сих пор мы рассматривали равновесие 2-х фаз. Из опыта мы знаем, что практически для каждого вещества имеется 3 агрегатные состояния: газ, жидкость и твердое тело. Однако существуют различные состояния в рамках одного агрегатного состояния, так, например, для некоторых твердых тел существуют разные кристаллические модификации. Это явление называется *полиморфизмом*. Возникает вопрос: могут ли находиться в равновесии более 2-х фаз одновременно? Например, 3 фазы в равновесии?

Для ответа на этот вопрос необходимо рассмотреть равенство удельных термодинамических потенциалов для трех фаз. Вводя следующие обозначения: 1 – газ (или пар), 2 – жидкость, 3 – твердое тело, в равновесии можно записать следующие уравнения:

$$\mu_1(p, T) = \mu_2(p, T) \quad (4.5.9)$$

$$\mu_2(p, T) = \mu_3(p, T) \quad (4.5.10)$$

$$\mu_1(p, T) = \mu_3(p, T) \quad (4.5.11)$$

Эти три уравнения не независимы. Каждое из них является следствием двух остальных. Уравнение (4.5.9) определяет кривую *испарения* (1) (см пример воды на рис. 5.2) – равновесие между жидкой и газовой фазами. Уравнение (4.5.10) определяет кривую *плавления* (2) – равновесие между жидкой и твердой фазами вещества. И, наконец, уравнение (4.5.11) дает кривую *возгонки* (3) – равновесие между газовой фазой и твердым состоянием. Кривая (1) пересекается с кривой (2) в одной точке (например, пусть в точке *A* на рис. 5.2), которую назовем *тройной точкой*. Тройной точкой ее называют, поскольку кривая возгонки (3) также должна проходить через эту точку согласно уравнениям (4.5.9) – (4.5.11).

Таким образом, три фазы могут находиться в равновесии друг с другом лишь в одной тройной точке, а именно при вполне определенных значениях температуры и давления. Эти кривые (1) – (3) разбивают пространство в плоскости (p, T) на 3 области – газ, жидкость, твердое тело.

Плоскость (p, T) с 3-мя (и более) кривыми равновесия называется *диаграммой состояния*.

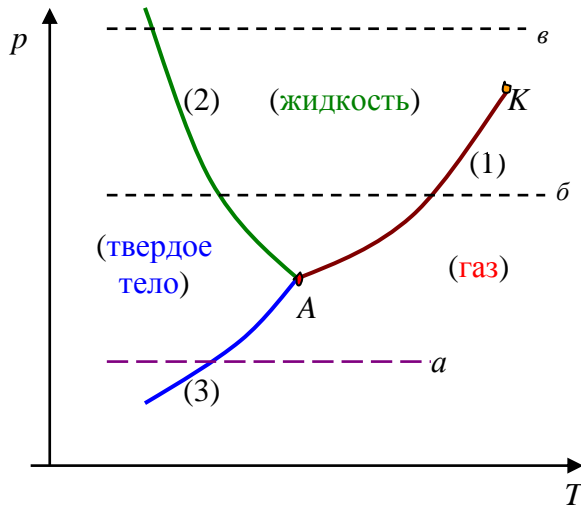


Рис. 5.2.

Примеры изобарических процессов, сопровождающихся фазовыми превращениями, показаны на рисунке 5.2 пунктирными линиями. Так, переход из твердого состояния в газообразное (пунктир *a*) – при пересечении кривой (3) имеем процесс возгонки. Обратный процесс перехода из газового состояния в твердое тело называется сублимацией. Примеры явления возгонки и сублимации: твердый йод на воздухе испаряется, “сухой” лед превращается в газ, и обратно, углекислый газ при дросселировании через узкое отверстие превращается в сухой лед.

Изобарический процесс выше тройной точки, но ниже критической, (пунктир *b*) с ростом температуры дает последовательное превращение фаз: твердое состояние – жидкое – газообразное.

Вообще для ряда соединений может существовать 3, 4 и более различных фаз (так, например, две-три фазы в твердом состоянии,

несколько фаз в жидком состоянии). Для всех этих фаз имеются свои дополнительные кривые равновесия между двумя фазами. Возникает вопрос о возможности одновременного существования 4-х фаз в равновесии. Однако подобного варианта практически никогда не бывает, так как для этого необходимо, чтобы 3 кривые пересекались в одной точке. Вероятность такого пересечения практически равна нулю, поэтому с такими возможностями можно не считаться.

Итак, *максимальное число фаз, находящихся в равновесии друг с другом, не может превышать 3-х ни при каких давлениях и температурах*. Иногда называют это правило *правилом фаз Гиббса*.

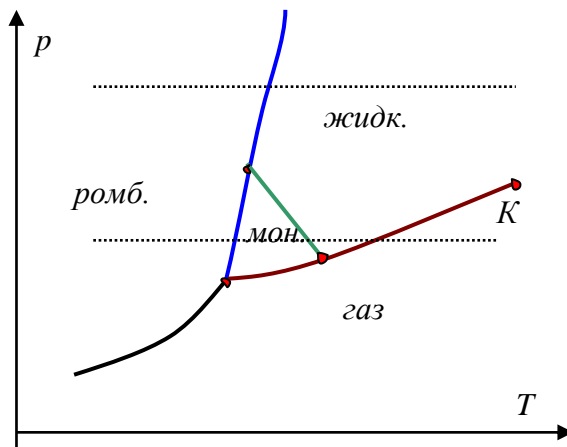


Рис. 5.3.

С другой стороны, при наличии 4-х фаз и более может существовать 2 и большее число тройных точек. На рисунке 5.3 показана примерная диаграмма состояния для серы, твердое состояние которой может находиться в 2-х фазах: *сера моноклинная* и *сера ромбическая*. В этом случае имеется три тройных точки, дающих равновесие 3-х различных фаз из имеющихся четырех.

Важно в этом параграфе отметить следующее. Непрерывный переход **ГАЗ↔ЖИДКОСТЬ** может быть осуществлен при обходе критической точки. Это следствие того, что газ и жидкость изотропны и имеют примерно одинаковую симметрию. Однако такой непрерывный переход невозможен для анизотропных сред, где происходит изменение симметрии состояний. Поэтому кривые равновесия состояний с разными симметриями не могут

обрываться (как критическая точка) в изолированной точке. Эти кривые должны заканчиваться в точке пересечения их с другой кривой равновесия, либо уходить на бесконечность.