

4.5. Условия равновесия фаз.

4.5.1. Условие равновесия 2-х фаз.

Ранее рассматривали условия теплового и механического равновесия тел в замкнутой системе: механическое давало равенство давлений, тепловое - равенство температур. Однако все это относилось к однородным телам.

Существуют неоднородные равновесные состояния вещества: 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 T и p не означает, что система **ГАЗ+ЖИДКОСТЬ** находится в равновесии. При полном равновесии должны оставаться постоянными также и массы соприкасающихся фаз. Т.е. должно быть еще одно - 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

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

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 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 (пусть по изотермам Ван дер Ваальса) давление и температура остаются постоянными: $T_1 = T_2 = T = const$ и $p_1 = p_2 = p = const$. Т.е. термодинамический потенциал в равновесии принимает минимальное значение. Здесь требование минимума термодинамического потенциала означает требование минимума G относительно массы m_1 . Поэтому из (4.5.6) получаем:

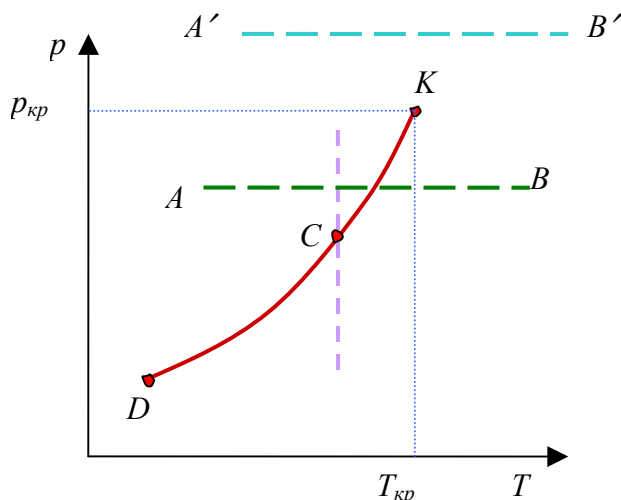
$$\frac{dG}{dm_1} = \mu_1 - \mu_2 = 0 \quad (4.5.7)$$

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, поскольку происходит непрерывное превращение фазы 1 в фазу 2 и обратно, но в целом массы этих 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. фазовый переход имеет место при строго определенной зависимости $p = p(T)$. Эта примерная зависимость изображена на рисунке - кривая DCK . Все точки этой кривой - кривая равновесия - соответствуют равновесию 2-х фаз. При данной температуре T (вертикальный пунктир - изотерма) точки выше кривой DCK



соответствуют одной устойчивой фазе (например, 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.

Пересечем кривую испарения прямой горизонтальной линией AB – изобарой. Точка A находится в области жидкого состояния, а точка B в области газового состояния, т.е. прямая AB дает также переход от жидкого состояния к газу, но по изобаре. 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 , т.е. прямая $A'B'$ на рисунке, то движение вдоль прямой не сопровождается переходом жидкость – газ. Более того, можно перейти из точки B в точку A без фазового перехода, если обойти критическую точку сверху. При этом вещество всегда будет однофазным и однородным, 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 фазовых превращений: испарение – конденсация, плавление – отвердевание (кристаллизация), сублимация – возгонка. Это все *фазовые переходы 1-го рода*. Они сопровождаются теплотой фазового перехода (скрытая теплота).

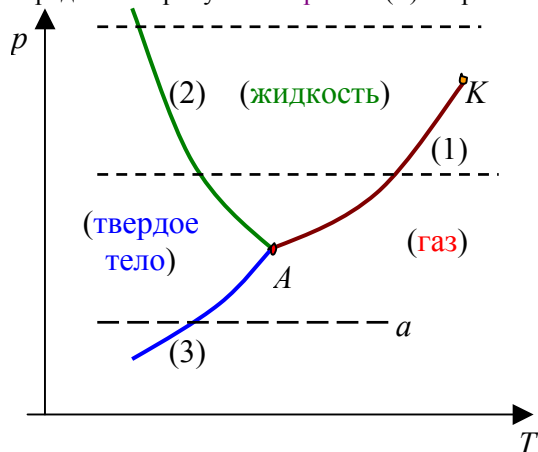
Существуют различные кристаллические модификации – явление *полиморфизма*. Возникает вопрос – могут ли быть в равновесии более 2-х фаз одновременно? Например, 3 фазы. Тогда необходимо рассмотреть равенство удельных термодинамических потенциалов для трех фаз, например 1- газ (или пар), 2 – жидкость, 3 – твердое тело:

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

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

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

Эти три уравнения не независимы. Каждое из них является следствием двух остальных. Уравнение (4.5.9) определяет кривую *испарения* (1) – 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), 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).

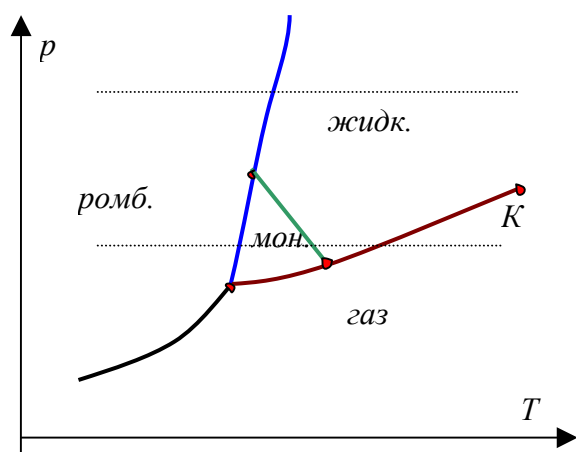
Таким образом, три фазы могут находиться в равновесии друг с другом лишь в одной тройной точке, а именно при вполне определенных значениях температуры и давления. Эти кривые (1) - (3) разбивают пространство на 3 области – газ, жидкость, твердое тело.

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

Примеры изобарических процессов, сопровождающихся фазовыми превращениями, показаны на рисунке пунктирными линиями. Так, переход из твердого состояния в газообразное (пунктир a) – при пересечении кривой (3) имеем сублимацию. Примеры: йод на воздухе испаряется, “сухой” лед превращается в газ, и обратно, углекислый газ при дросселировании превращается в сухой лед.

Вообще для ряда соединений может существовать 3, 4 и более различных фаз (так 2 - 3 фазы в твердом состоянии, несколько в жидком состоянии). Для всех этих фаз имеется большее число кривых равновесия между двумя фазами. Возникает вопрос о возможности одновременного существования 4-х фаз в равновесии. Однако подобного варианта практически не бывает, т.к. для этого необходимо, чтобы 3 кривых 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.



точке. Она должна заканчиваться в точке пересечения ее с другой кривой равновесия, либо уходить на бесконечность.

С другой стороны при наличии 4-х фаз и более может существовать 2 и большее число тройных точек. На рисунке показана примерная диаграмма состояния для серы, твердое состояние которой может находиться в 2-х фазах: **сера моноклинная** и **сера ромбическая**.

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