

## 7.6. Равновесие между фазами

Любое вещество может существовать в различных и определенных состояниях, называемых *фазами*, которые соответствуют различным силам сцепления между молекулами одного типа. Нам хорошо известно, что вещество может быть в виде твердого тела, жидкости или газа \*). (Газообразное состояние иногда называют *паром*.)

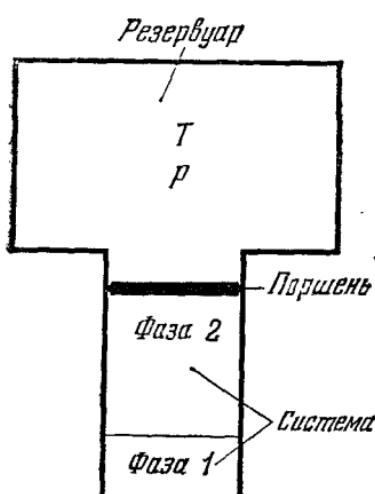


Рис. 7.9. Система состоит из двух фаз и находится в контакте с резервуаром, что обеспечивает постоянную температуру  $T$  и давление  $p$ .

Например, вода существует в форме льда, жидкости или водяного пара. Различным фазам отвечают различные области температуры и давления. Кроме того, одна фаза может переходить в другую при определенных значениях температуры и давления. Например, при *плавлении* твердое тело становится жидкостью, жидкость, испаряясь, образует пар, а твердое тело может переходить в газообразное состояние, и этот переход называется *сублимацией*. В этом параграфе мы сделаем попытку достичь понимания таких фазовых переходов с помощью нашей общей теории.

Будем рассматривать систему, состоящую из двух пространственно разделенных фаз некоторого вещества, состоящего из молекул одно-

го типа. Такие фазы могут, например, быть твердым телом или жидкостью или жидкостью и газом. В общем случае мы будем обозначать их цифрами 1 и 2. Мы будем изучать эти фазы при некоторой определенной температуре  $T$  и давлении  $p$ , которые достигаются контактом с некоторым тепловым резервуаром, имеющим эти параметры. Обозначим через  $N_1$  и  $N_2$  число молекул нашего вещества, находящихся в фазах 1 и 2 соответственно. Так как вещество не может исчезнуть, то полное число молекул  $N$  должно оставаться постоянным, независимо от того, каким образом молекулы распределены между обеими фазами. Таким образом,

$$N_1 + N_2 = N = \text{const.} \quad (82)$$

Нас интересует следующий вопрос: будет ли наше вещество при данных давлении и температуре в условиях равновесия существовать в виде фазы 1, или в виде фазы 2, или в форме обеих фаз одновременно?

Так как давление и температура нашей системы заданы и остаются неизменными, все эти вопросы сводятся к исследованию гибб-

\* ) Могут даже существовать различные формы твердого состояния, отвечающие различной кристаллической структуре.

совской свободной энергии  $G$  системы. Эта свободная энергия является функцией  $N_1$  и  $N_2$ . Из общей формулировки (78) условий равновесия следует, что параметры  $N_1$  и  $N_2$  должны быть такими, чтобы функция  $G$ , определяемая формулой (76), имела минимальное значение, т. е.\*)

$$G = \bar{E} - TS + pV = \text{minimum}. \quad (83)$$

Полная средняя энергия  $\bar{E}$  в этой формуле равна сумме средних энергий обеих фаз; то же можно сказать и об энтропии \*\*). Полный объем системы равен сумме объемов, занимаемых обеими фазами. Отсюда следует, что

$$G = G_1 + G_2, \quad (84)$$

где  $G_1$  и  $G_2$  — свободные энергии фазы 1 и фазы 2 соответственно. При заданных температуре и давлении такие величины, как средняя энергия, энтропия и объем каждой фазы пропорциональны количеству вещества в фазе. (Эти величины являются экстенсивными величинами; см. п. 5.6.) Поэтому мы можем написать  $G_1 = N_1 g_1$  и  $G_2 = N_2 g_2$ , где  $g_1$  и  $g_2$  зависят от  $T$  и  $p$ , но не от чисел  $N_1$  и  $N_2$ . Величина

$g_i(T, p)$  — свободная энергия, приходящаяся на одну молекулу  $i$ -й фазы при данной температуре и давлении, (85)

характеризует внутренние свойства  $i$ -й фазы. Теперь мы можем записать формулу (84) в таком виде:

$$G = N_1 g_1 + N_2 g_2. \quad (86)$$

Если обе фазы находятся в равновесии,  $N_1$  и  $N_2$  должны иметь такие значения, чтобы функция  $G$  была согласно (83) минимальной. Если функция  $G$  имеет минимум, она не должна изменяться при бесконечно малых изменениях  $N_1$  и  $N_2$ :

$$dG = g_1 dN_1 + g_2 dN_2 = 0,$$

или

$$(g_1 - g_2) dN_1 = 0,$$

так как из условия сохранения материи (82) следует, что  $dN_1 = -dN_2$ . Таким образом, мы получим необходимое условие

\* ) Штрихи у переменных  $T$  и  $p$ , стоящие в формуле (76), здесь опущены, так как мы обозначили температуру и давление резервуара через  $T$  и  $p$  соответственно. Температура и давление обеих систем также предполагаются равными  $T$  и  $p$ , так как мы пренебрегаем небольшими флуктуациями температуры и давления в системах.

\*\*) Это объясняется равенством (70), которое утверждает, что число состояний, доступных составной системе, равно произведению чисел доступных состояний для каждой фазы.

равновесия двух фаз:

для равновесного существования фаз необходимо, чтобы  
 $g_1 = g_2$ .

(87)

Если это условие выполнено, переход молекулы вещества из одной фазы в другую не меняет значения величины (86), которая, таким образом, имеет экстремум \*).

Исследуем теперь понятие свободной энергии (86) более подробно. Вспоминая, что свободная энергия  $g_i(T, p)$ , приходящаяся на одну молекулу в данной фазе  $i$ , является определенной функцией, характеризующей свойства фазы при данной температуре и давлении, мы можем сделать следующие утверждения.

Если  $T$  и  $p$  таковы, что  $g_1 < g_2$ , то минимальное значение  $G$  в (86) будет достигнуто в том случае, если все  $N$  молекул вещества перейдут в фазу 1, так что  $G = Ng_1$ . Это значит, что в состоянии стабильного равновесия может существовать только фаза 1.

Если  $T$  и  $p$  таковы, что  $g_1 > g_2$ , то минимальное значение  $G$  соответствует  $G = Ng_2$ ; в состоянии стабильного равновесия может находиться лишь фаза 2.

Если же  $T$  и  $p$  таковы, что  $g_1 = g_2$ , то условие (87) выполнено и любое число  $N_1$  молекул фазы будет находиться в равновесии с оставшимся числом  $N_2 = N - N_1$  молекул второй фазы. Таким образом, при изменении  $N_1$  величина  $G$  остается неизменной.

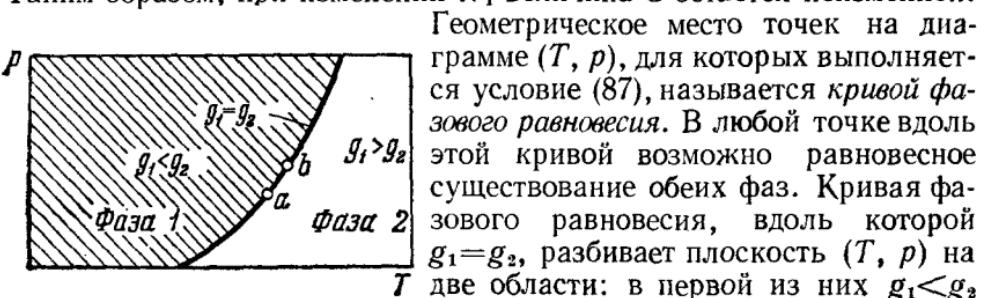


Рис. 7.10. Кривая зависимости давления  $p$  от температуры  $T$ , разделяющая область, где каждая из двух фаз в отдельности может находиться в равновесии. Вдоль кривой возможно совместное равновесное состояние обеих фаз.

точку  $a$ , которая лежит на кривой фазового равновесия и соответствует температуре  $T$  и давлению  $p$ . Условия равновесия (87) означают, что

$$g_1(T, p) = g_2(T, p). \quad (88)$$

\*.) Условие (87) является лишь необходимым условием существования минимума. Изучение дополнительных условий, гарантирующих, что величина  $G$  имеет минимум, а не максимум, не представляет для нас существенного интереса.

Рассмотрим соседнюю точку  $b$  на кривой, отвечающую температуре  $T+dT$  и давлению  $p+dp$ . Из условия равновесия (87) следует, что

$$g_1(T+dT, p+dp) = g_2(T+dT, p+dp). \quad (89)$$

Вычитая (88) из (89), мы получаем

$$dg_1 = dg_2. \quad (90)$$

Здесь  $dg_i$  — изменение приходящейся на одну молекулу  $i$ -й фазы свободной энергии при изменении температуры и давления от значений  $(T, p)$ , отвечающих точке  $a$ , до значений  $(T+dT, p+dp)$ , отвечающих точке  $b$ .

Используя (83), мы можем написать следующее определение величины свободной энергии на одну молекулу  $i$ -й фазы:

$$g_i = \frac{G_i}{N_i} = \frac{\bar{E}_i - TS_i + \rho V_i}{N_i},$$

или

$$g_i = \bar{\epsilon}_i - Ts_i + pv_i,$$

где  $\bar{\epsilon}_i = \bar{E}_i/N_i$  — средняя энергия,  $s_i = S_i/N_i$  — энтропия и  $v_i = V_i/N_i$  — объем, приходящиеся на одну молекулу  $i$ -й фазы. Таким образом,

$$dg_i = d\bar{\epsilon}_i - T ds_i - s_i dT + p dv_i + v_i dp.$$

Основное термодинамическое соотношение (34) дает нам возможность связать изменение энтропии  $ds_i$  с количеством тепла, поглощенным фазой при этом изменении:

$$T ds_i = d\bar{\epsilon}_i + p dv_i,$$

и мы найдем, подставляя это выражение в предыдущее равенство:

$$dg_i = -s_i dT + v_i dp. \quad (91)$$

Применив этот результат к каждой фазе, мы получаем

$$\begin{aligned} -s_1 dT + v_1 dp &= -s_2 dT + v_2 dp, \\ (s_2 - s_1) dT &= (v_2 - v_1) dp, \end{aligned}$$

или

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta s}{\Delta v}, \quad (92)$$

где  $\Delta s = s_2 - s_1$  и  $\Delta v = v_2 - v_1$ .

Соотношение (92) называется *уравнением Клаузиуса — Клапейрона*. Рассмотрим некоторую точку на кривой фазового равновесия. Этой точке соответствует температура  $T$  и давление  $p$ . Уравнение (92) связывает наклон кривой в этой точке с изменением  $\Delta s$  энтропии и  $\Delta v$  объема (на одну молекулу), происходящих при изменении фазового равновесия вблизи данных значений  $T$  и  $p$ . Заметим, что если мы имеем дело не с одной молекулой, а с произвольным

количество вещества, состоящим из  $N$  молекул, то соответствующие изменения энтропии и объема равны  $\Delta S = N \Delta s$  и  $\Delta V = N \Delta v$ . Поэтому (92) можно записать в виде

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V}. \quad (93)$$

Так как при фазовом переходе изменяется энтропия, то должно происходить и поглощение тепла. *Скрытой теплотой перехода*  $L_{12}$  называется количество тепла, поглощенного данным количеством вещества фазы 1 при его переходе в фазу 2, когда обе фазы существуют в равновесном состоянии. Так как переход происходит при постоянной температуре  $T$ , соответствующее изменение энтропии связано с величиной  $L_{12}$  выражением (32), и мы получаем

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \frac{L_{12}}{T}, \quad (94)$$

где  $L_{12}$  — значение скрытой теплоты при данной температуре. Мы приходим, таким образом, к другой форме уравнения Клаузиуса — Клапейрона:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L_{12}}{T \Delta V}. \quad (95)$$

Если  $V$  означает объем одного моля, то  $L_{12}$  равно скрытой теплоте для одного моля, если  $V$  — объем одного грамма, то  $L_{12}$  — скрытая теплота для одного грамма.

Рассмотрим некоторые важные применения этих результатов.

*Фазовые переходы для простых веществ.* Мы уже упоминали, что простые вещества могут существовать в виде трех фаз: твердой, жидкой и газообразной.

(Твердых фаз может быть несколько, соответственно различной структуре кристалла.) Кривые фазового равновесия между всеми тремя фазами на плоскости (температура — давление) имеют характер, показанный на рис. 7.11, и делят диаграмму на три смежные области: область твердого, жидкого и газообразного состояния, пересекаясь в общей точке, называемой *тройной точкой*. Произвольные количества всех трех фаз могут существовать, находясь в равновесии друг с другом, лишь при единственных значениях температуры и давления тройной точки. (Это свойство тройной точки делает тройную точку воды удобным и легко воспроизводимым эталоном температуры.) Кривая равновесия жидкость — газ оканчивается в точке  $c$ , называемой *критической точкой*.

В этой

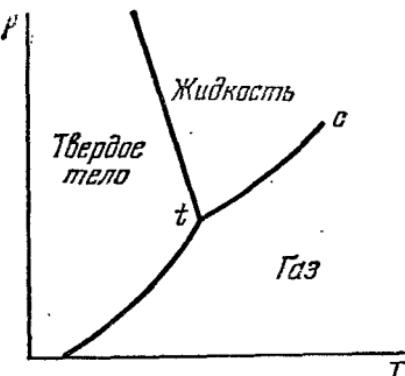


Рис. 7. 11. Фазовая диаграмма вещества, подобного воде. Через  $t$  обозначена тройная точка,  $c$  — критическая точка.

точке разность объемов  $\Delta V$  данного количества жидкости и газа становится равной нулю. За точкой  $c$  нет фазовых переходов, здесь существует лишь одна «жидкая» фаза (давление здесь столь велико, что плотный газ и жидкость неразличимы).

Переход вещества из твердого состояния ( $s$ ) в жидкое ( $l$ ) почти всегда сопровождается увеличением его энтропии \*) (или степени беспорядка). Поэтому скрытая теплота  $L_{sl}$  положительна и переход происходит с поглощением теплоты. Во многих случаях после плавления объем вещества увеличивается, так что  $\Delta V > 0$ . В этом случае из уравнения Клаузиуса — Клапейрона (93) следует, что наклон кривой равновесия твердое тело — жидкость положителен. Другие вещества, подобно воде, после плавления сжимаются, и  $\Delta V < 0$ . У таких веществ наклон кривой отрицателен (подобный случай показан на рис. 7.11).

*Приближенное вычисление давления пара.* Уравнением Клаузиуса — Клапейрона можно воспользоваться для вывода приблизительного выражения, дающего давление пара, находящегося в равновесии с жидкостью (или твердым телом) при температуре  $T$ . Это давление называется *давлением пара над жидкостью* (или твердым телом) при данной температуре. Уравнение (95), написанное для одного моля вещества, имеет вид

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T\Delta V}, \quad (96)$$

где  $L = L_{12}$  — скрытая теплота испарения одного моля, а  $V$  — молярный объем. Пусть индекс 1 относится к жидкости, индекс 2 — к пару. Тогда

$$\Delta V = V_2 - V_1 \approx V_2,$$

так как плотность пара гораздо меньше плотности жидкости (или твердого вещества), и  $V_2 \gg V_1$ . Допустим также, что пар можно считать идеальным газом, так что уравнение состояния одного моля пара имеет вид

$$pV_2 = RT.$$

Тогда

$$\Delta V \approx V_2 = \frac{RT}{p}.$$

В этих приближениях (96) принимает вид

$$\frac{1}{p} \frac{dp}{dT} \approx \frac{1}{RT^2}. \quad (97)$$

Обычно можно приближенно считать, что  $L$  не зависит от температуры. Тогда (97) легко проинтегрировать. Мы получаем

$$\ln p \approx -\frac{L}{RT} + \text{const},$$

\*) Исключением является твердый  $\text{He}^3$  при очень низкой температуре. Квантовомеханические эффекты в этом случае приводят к тому, что ядерные спины в жидкости ориентируются антипараллельно, тогда как в твердом теле их ориентация случаина.

$$p \approx p_0 e^{-L/RT}, \quad (98)$$

где  $p_0$  — некоторая постоянная. Мы видим, таким образом, что температурная зависимость давления пара определяется величиной скрытой теплоты. Эта скрытая теплота приблизительно равна энергии, необходимой для разделения моля жидкости (или твердого тела) на отдельные молекулы, удаленные друг от друга. Поэтому величина  $L$  должна быть значительно больше тепловой энергии жидкости (или твердого тела), имеющей порядок  $RT$  на моль. Так как  $L \gg RT$ , то давление пара, определяемое формулой (98), является очень быстро растущей функцией температуры  $T$ .

Заметим, что давление пара можно было бы вычислить, исходя из наших основных условий равновесия. Действительно, зная микроскопическое устройство каждой фазы, мы можем вычислить для нее число доступных состояний, что дает возможность определить энтропию и среднюю энергию, а следовательно, вычислить свободную энергию, приходящуюся на одну молекулу, в зависимости от температуры и давления. Написав основное условие равновесия

$$g_1(T, p) = g_2(T, p),$$

мы получим уравнение, которое можно решить относительно  $T$ . Таким образом, можно найти выражение, связывающее давление пара с температурой, которое не будет содержать неизвестных постоянных (таких, как  $p_0$ ). Микроскопические вычисления такого типа могут быть сделаны в простых случаях.

## 7.7. Переход беспорядка в порядок

Любая изолированная система стремится достичь ситуации, отвечающей наибольшему беспорядку, т. е. ситуации с максимальным значением энтропии. Этот ключевой принцип включен в наши основные статистические постулаты и проходит через все рассуждения в этой книге. Можно привести большое число иллюстрирующих его примеров. Мы ограничимся двумя.

1. Рассмотрим систему, состоящую из наполненного водой сосуда, колеса с лопастями и груза, соединенного с осью колеса веревкой (см. рис. 5.6). Допустим, что эта изолированная система предоставлена самой себе. Груз может перемещаться вверх или вниз, вращая колесо и обмениваясь энергией с водой. Если груз опускается, то потенциальная энергия груза в гравитационном поле, связанная с его единственной степенью свободы (т. е. с высотой груза над полом), переходит в эквивалентное количество внутренней энергии, которая оказывается распределенной между огромным числом молекул воды. Если груз будет сам по себе подниматься, то энергия, случайно распределенная между молекулами воды, будет