

# Равновесие фаз и химическое равновесие

В настоящей главе не вводится никаких новых принципов. Здесь мы будем иметь дело лишь с наиболее важными применениями термодинамики в физике и в физической химии, а именно с ее применениями к изучению равновесия между различными фазами однокомпонентной системы и равновесия между фазами системы, состоящей из двух или более компонентов. Мы обсудим также использование термодинамики при решении общих проблем химического равновесия, связанных с диссоциацией и рекомбинацией частиц, из которых состоят отдельные компоненты. В разделе «Основные положения» рассматриваются некоторые теоремы и представления, полезные при исследовании указанных задач.

## ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

### § 1. Фаза

Однородное в физическом и химическом отношении вещество мы рассматриваем как одну фазу. Различные агрегатные состояния (газообразное, жидкое), а также различные кристаллические состояния представляют собой разные фазы.

### § 2. Равновесие между различными фазами чистого вещества

Пусть между двумя фазами 1 и 2 (характеризующие их величины будем помечать соответственно одним или двумя штрихами), находящимися в контакте друг с другом, существует равновесие. В этом случае давление по обе стороны поверхности раздела может быть или одинаковым, или разным в зависимости от природы этой поверхности.

1) *Плоская поверхность, передающая давление.* Из соотношений (3.26а) — (3.26в) имеем

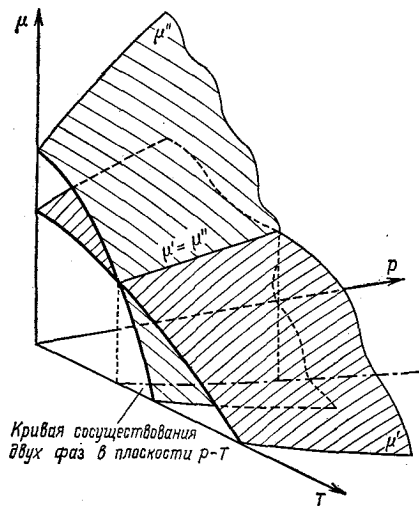
$$p' = p'' = p, \quad (4.1)$$

$$T' = T'' = T \quad (4.2)$$

и

$$\mu'(p, T) = \mu''(p, T), \text{ или } \bar{G}' = \bar{G}''. \quad (4.3)$$

Соотношение (4.3) представляет собой условие фазового равновесия. В пространстве переменных  $\mu$ ,  $p$ ,  $T$  линия пересечения поверхностей  $\mu = \mu'$  и  $\mu = \mu''$  представляет собой *линию сосуществования двух фаз*. При переходе через эту линию происходит *фазовое превращение*. Всегда реализуется фаза с меньшим значением химического потенциала, поскольку она *более устойчива*. Порядок фазового перехода определяется порядком контакта между поверхностями  $\mu = \mu'$  и  $\mu = \mu''$ . На фиг. 66 представлен фазовый переход первого рода.



Фиг. 66.

б) *Фазовый переход второго рода*. Условия перехода второго рода имеют вид:  $\Delta\mu = 0$ ,  $\partial\Delta\mu/\partial T = 0$ ,  $\partial\Delta\mu/\partial p = 0$ , в то время как производные второго порядка, вообще говоря, не равны нулю. Таким образом, вдоль линии сосуществования фаз

$$\begin{aligned} \Delta \frac{\partial \bar{V}}{\partial p} dp + \Delta \frac{\partial \bar{V}}{\partial T} dT &= 0 \quad \left( \frac{\partial \Delta \bar{G}}{\partial p} = 0 \right), \\ \Delta \frac{\partial \bar{V}}{\partial T} dp - \frac{\Delta C_p}{T} dT &= 0 \quad \left( \frac{\partial \Delta \bar{G}}{\partial T} = 0 \right). \end{aligned} \quad (4.5)$$

Для того чтобы величина  $dp/dT$  была конечной, необходимо выполнение условия

$$\begin{vmatrix} \Delta \frac{\partial \bar{V}}{\partial p} & \Delta \frac{\partial \bar{V}}{\partial T} \\ \Delta \frac{\partial \bar{V}}{\partial T} & -\Delta \frac{C_p}{T} \end{vmatrix} = 0, \quad \text{или} \quad \Delta \frac{\partial \bar{V}}{\partial p} \Delta C_p + T \left( \Delta \frac{\partial \bar{V}}{\partial T} \right)^2 = 0. \quad (4.6)$$

а) *Фазовый переход первого рода*. Условия перехода первого рода имеют вид:  $\Delta\mu = \mu' - \mu'' = 0$ ,  $\partial\Delta\mu/\partial T \neq 0$  и  $\partial\Delta\mu/\partial p \neq 0$ . Из условия (4.3) имеем

$$\Delta \frac{\partial \bar{G}}{\partial p} dp + \Delta \frac{\partial \bar{G}}{\partial T} dT = 0,$$

или

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta \bar{S}}{\Delta \bar{V}} = \frac{q}{T \Delta \bar{V}} \quad (4.4)$$

(уравнение Клапейрона — Клаузиуса). Здесь

$$q = T \Delta \bar{S} = T (\bar{S}' - \bar{S}'')$$

— теплота перехода (на 1 моль), а  $\Delta \bar{V}$  — изменение объема при переходе (на 1 моль).

При таком превращении скрытая теплота перехода отсутствует, однако в точке фазового перехода теплоемкость может терпеть разрыв или иметь сингулярности.

Фазовые переходы второго рода, возможно, менее знакомы читателю. Однако нетрудно привести ряд примеров таких переходов в сплавах и в магнетиках. Особый интерес представляет фазовый переход в газе в критической точке  $T = T_c$  при постоянной плотности, равной критической.

в) *Фазовые переходы более высокого порядка.* Если все частные производные  $\mu$  вплоть до  $n - 1$ -го порядка непрерывны, а терпит разрыв лишь  $n$ -я производная, то говорят, что имеет место фазовый переход  $n$ -го порядка.

2) Если поверхность раздела не является плоской, так что существует, вообще говоря, некоторый эффект, обусловленный *поверхностным натяжением*, а также если стенка между двумя фазами проницаема для вещества, но не передает давления, то в разных фазах давление будет различным, т. е.

$$p' \neq p''.$$

С другой стороны, должны выполняться условия (4.2) и (4.3). Это значит, что

$$\bar{G}'(p', T) = \bar{G}''(p'', T).$$

Таким образом, связь между  $p'$  и  $p''$  определяется условием

$$\bar{V}' dp' = \bar{V}'' dp'' \quad (\text{уравнение Гиббса — Пойнтинга}). \quad (4.7)$$

### § 3. Поверхностное натяжение

*Определение поверхностного натяжения.* Работа, необходимая для того, чтобы изменить площадь поверхности между двумя фазами, — это работа против сил поверхностного натяжения. Если учесть это, то уравнение (2.14) для изменения энергии при квазистатическом процессе принимает вид

$$dU = TdS - p'dV' - p''dV'' + \gamma d\sigma + \mu'dN' + \mu''dN''. \quad (4.8)$$

Здесь  $p'$  и  $p''$  — внутреннее давление фаз 1 и 2,  $\mu'(T, p')$ ,  $\mu''(T, p'')$  — химические потенциалы фаз, а  $\sigma$  — площадь поверхности раздела. *Поверхностное натяжение*  $\gamma$  определяется уравнением

$$\gamma = \left( \frac{\partial U}{\partial \sigma} \right)_{S, V', V'', N', N''}. \quad (4.8')$$

*Разность давлений, вызванная поверхностным натяжением.* В случае когда поверхность раздела между двумя фазами пред-