

РАВНОВЕСИЕ ФАЗ**§ 81. Условия равновесия фаз**

Состояние (равновесное) однородного тела определяется заданием каких-либо двух термодинамических величин, например объема V и энергии E . Однако нет никаких оснований утверждать, что при всякой заданной паре значений V и E тепловому равновесию будет соответствовать именно однородное состояние тела. Может оказаться, что при данных объеме и энергии в тепловом равновесии тело не является однородным, а распадается на две соприкасающиеся однородные части, находящиеся в различных состояниях.

Такие состояния вещества, которые могут существовать одновременно в равновесии друг с другом, соприкасаясь между собой, называются различными *фазами* вещества.

Напишем условия равновесия двух фаз друг с другом. Прежде всего, как и для любых находящихся в равновесии тел, должны быть равны температуры T_1 и T_2 обеих фаз:

$$T_1 = T_2.$$

Далее должно выполняться условие равенства давлений в обеих фазах:

$$P_1 = P_2,$$

поскольку на поверхности их соприкосновения силы, с которыми обе фазы действуют друг на друга, должны быть равны и противоположны.

Наконец, должно выполняться условие равенства химических потенциалов обеих фаз:

$$\mu_1 = \mu_2,$$

которое выводится для двух фаз в точности тем же образом, как это было сделано в § 25 для любых двух соприкасающихся участков тела. Если потенциалы выражены как функции от давления и температуры, то, обозначая равные друг другу температуры и давления обеих фаз через T и P , мы получим уравнение

$$\mu_1(P, T) = \mu_2(P, T), \quad (81,1)$$

откуда давление и температура находящихся в равновесии фаз могут быть выражены как функции друг друга. Таким образом,

две фазы могут находиться в равновесии друг с другом не при любых давлении и температуре; задание одной из этих величин вполне определяет вторую.

Если откладывать на осях координат давление и температуру, то точки, в которых возможно равновесие фаз, будут лежать на некоторой кривой (кривой равновесия фаз). При этом точки, лежащие по сторонам этой кривой, будут представлять собой однородные состояния тела. При изменении состояния тела вдоль линии, пересекающей кривую равновесия, наступает расслоение фаз (в точке пересечения кривой), после чего тело переходит в другую фазу. Заметим, что при медленном изменении состояния тела оно иногда может остаться однородным даже тогда, когда при полном равновесии уже должно было бы наступить разделение фаз (таковы, например, переохлажденный пар и перегретая жидкость). Такие состояния, однако, метастабильны.

Если изображать равновесие фаз с помощью диаграммы, в которой на осях координат откладываются температура и объем (отнесенный к определенному количеству вещества), то состояния, в которых имеются одновременно две фазы, будут заполнять целую область плоскости, а не только одну кривую; это отличие от диаграммы P, T связано с тем, что объем V в противоположность давлению неодинаков у обеих фаз. В результате получается диаграмма изображенного на рис. 12 типа. Точки в областях I и II по обе стороны заштрихованной области соответствуют однородным первой и второй фазам. Заштрихованная же область изображает состояния,

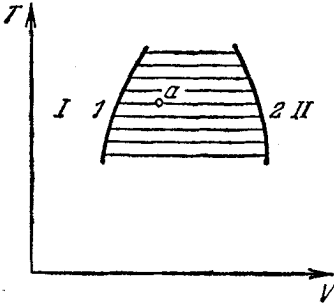


Рис. 12.

в которых обе фазы находятся в равновесии друг с другом: в какой-либо точке a находятся в равновесии фазы I и II с удельными объемами, определяемыми абсциссами точек 1 и 2 , лежащих на горизонтальной прямой, проходящей через точку a . Непосредственно из баланса количества вещества легко заключить, что количества фаз I и II при этом обратно пропорциональны длинам отрезков $a1$ и $a2$ (так называемое *правило рычага*).

Аналогично условиям равновесия двух фаз, равновесие трех фаз одного и того же вещества определяется равенствами

$$P_1 = P_2 = P_3, \quad T_1 = T_2 = T_3, \quad \mu_1 = \mu_2 = \mu_3. \quad (81,2)$$

Если обозначить снова общие значения давления и температуры трех фаз посредством P и T , то мы получим условия

$$\mu_1(P, T) = \mu_2(P, T) = \mu_3(P, T). \quad (81,3)$$

Это—два уравнения с двумя неизвестными P и T ; они имеют в качестве решений определенные пары значений P и T . Состояния, в которых одновременно существуют три фазы (так называемые *тройные точки*), на диаграмме P, T изобразятся изолированными точками, являющимися точками пересечения кривых равновесия каждой двух из трех фаз (рис. 13; области I, II, III —области трех однородных фаз). Равновесие более чем трех фаз одного и того же вещества, очевидно, невозможно.

На диаграмме T, V окрестность тройной точки имеет вид, изображенный на рис. 14, где заштрихованные области—области попарного равновесия фаз; удельные объемы трех фаз, находящихся в равновесии в тройной точке (при температуре $T_{тр}$), определяются абсциссами точек $1, 2, 3$.

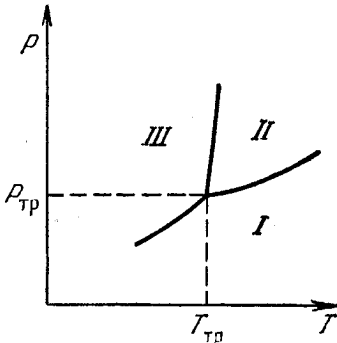


Рис. 13.

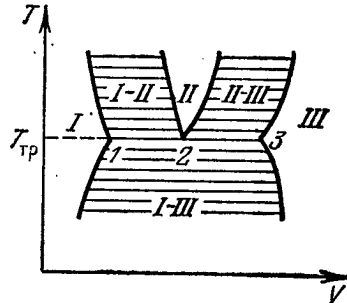


Рис. 14.

Переход из одной фазы в другую сопровождается выделением или поглощением некоторого количества тепла (*теплота перехода*). Согласно условиям равновесия такой переход происходит при постоянных давлении и температуре. Но при процессе, протекающем при постоянном давлении, количество поглощаемого телом тепла равно изменению его тепловой функции. Поэтому теплота перехода, отнесенная к одной молекуле, есть

$$q = w_2 - w_1, \tag{81,4}$$

где w_1 и w_2 —тепловые функции обеих фаз, отнесенные к одной молекуле. Величина q положительна, если при переходе из первой фазы во вторую тепло поглощается, и отрицательна, если при этом переходе тепло выделяется.

Поскольку μ (для тел, состоящих из одного вещества) есть термодинамический потенциал на одну молекулу, то можно написать: $\mu = \epsilon - Ts + Pv$ (ϵ, s, v —молекулярные энергия, энтропия и объем). Поэтому условие $\mu_1 = \mu_2$ дает

$$(\epsilon_2 - \epsilon_1) - T(s_2 - s_1) + P(v_2 - v_1) = (w_2 - w_1) - T(s_2 - s_1) = 0,$$

где T и P — температура и давление обеих фаз, откуда

$$q = T(s_2 - s_1). \quad (81,5)$$

Заметим, что эта формула вытекает и непосредственно из того, что $q = \int T ds$, а температура постоянна (эта формула применима здесь, так как переход совершается обратимо — обе фазы во время перехода остаются в равновесии друг с другом).

Пусть две кривые на рис. 15 изображают химические потенциалы двух фаз как функции температуры (при заданном давлении). Точка пересечения обеих кривых определяет температуру T_0 ,

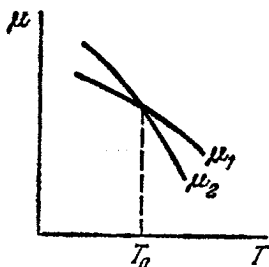


Рис. 15.

при которой (при данном давлении) обе фазы могут находиться в равновесии друг с другом. При всех остальных температурах может существовать либо одна, либо другая фаза. Легко видеть, что при температурах ниже T_0 существует, т. е. является устойчивой, первая фаза, а при температурах выше T_0 — вторая. Это следует из того, что устойчиво то состояние, в котором μ меньше (так как термодинамический потенциал стремится при заданных P и T к минимуму). С другой стороны,

в точке пересечения обеих кривых значение производной $d\mu_1/dT$ больше, чем значение $d\mu_2/dT$, т. е. энтропия первой фазы $s_1 = -d\mu_1/dT$ меньше, чем энтропия второй $s_2 = -d\mu_2/dT$. Поэтому теплота перехода $q = T(s_2 - s_1)$ положительна. Таким образом, мы приходим к выводу, что если при повышении температуры тело переходит из одной фазы в другую, то при этом тепло поглощается. Этот результат можно было бы получить и из принципа Ле-Шателье.

Задачи

1. Определить температурную зависимость давления насыщенного пара над твердым телом (пар рассматривать как идеальный газ; как газ, так и твердое тело обладают постоянными теплоемкостями).

Решение. Химический потенциал пара определяется формулой (43,3), а твердого тела — формулой (65,6) (ввиду относительной малости давления насыщенного пара можно для твердого тела пренебречь величиной PV и считать Φ равным F). Приравняв оба выражения, найдем

$$P = \text{const} \cdot T^{(c_{p2} - c_1)} e^{(e_{01} - e_{02})/T},$$

где индекс 1 относится к твердому телу, 2 — к пару.

В том же приближении тепловую функцию твердого тела можно считать равной его энергии; теплота перехода (теплота возгонки) $q = \omega_2 - \omega_1$ равна

$$q = (c_{p2} - c_1) T + (e_{02} - e_{01}).$$

В частности, теплота перехода при $T=0$ есть $q_0 = \varepsilon_{02} - \varepsilon_{01}$, так что можно написать: $P = \text{const} \cdot T^{(c_{p2} - c_{p1})} e^{-q_0/T}$.

2. Определить скорость испарения конденсированного тела в пустоту.

Решение. Скорость испарения в пустоту определяется числом частиц, покидающих в единицу времени единицу площади поверхности тела. Рассмотрим тело, находящееся в равновесии со своим насыщенным паром. Тогда число частиц, покидающих поверхность тела, равно числу частиц, падающих в течение того же времени на эту поверхность и «прилипающих» к ней, т. е. равно

$$\frac{P_0}{\sqrt{2\pi mT}} (1-R),$$

где $P_0 = P_0(T)$ — давление насыщенного пара, а R — некоторый средний коэффициент отражения частиц газа, сталкивающихся с поверхностью тела (см. (39,2)). Если P_0 не слишком велико, то число частиц, покидающих поверхность тела, не зависит от того, имеется ли в окружающем пространстве пар или нет, так что написанное выражение определяет искомую скорость испарения в пустоту.

§ 82, Формула Клапейрона — Клаузиуса

Продифференцируем обе стороны условия равновесия

$$\mu_1(P, T) = \mu_2(P, T)$$

по температуре. При этом, разумеется, надо помнить, что давление P — не независимая переменная, а функция температуры, определяемая этим самым уравнением. Поэтому пишем:

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial T} + \frac{\partial \mu_1}{\partial P} \frac{dP}{dT} = \frac{\partial \mu_2}{\partial T} + \frac{\partial \mu_2}{\partial P} \frac{dP}{dT},$$

и, поскольку $(\partial \mu / \partial T)_P = -s$, $(\partial \mu / \partial P)_T = v$ (см. (24,12)), получаем

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s_1 - s_2}{v_1 - v_2}, \quad (82,1)$$

где s_1 , v_1 и s_2 , v_2 — молекулярные энтропии и объемы обеих фаз.

В этой формуле разность $s_1 - s_2$ удобно выразить через теплоту перехода из одной фазы в другую. Подставляя $q = T(s_2 - s_1)$, находим формулу Клапейрона — Клаузиуса.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{q}{T(v_2 - v_1)}. \quad (82,2)$$

Она определяет изменение давления находящихся в равновесии фаз при изменении температуры, или, другими словами, изменение давления с температурой вдоль кривой равновесия фаз. Та же формула, написанная в виде

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T(v_2 - v_1)}{q},$$

определяет изменение температуры перехода между двумя фазами (например, точки замерзания или кипения) при изменении давле-