

§ 33. Условия фазового равновесия

Рассмотрим некоторые понятия, существенные для теории фазового равновесия. В первую очередь определим понятие фазы как термодинамически однородной части системы и отметим, что в зависимости от условий, в которых находится система, возможно как сосуществование фаз без изменения их масс (фазовое равновесие), так и переход вещества из одного фазового состояния в другое (фазовые превращения).

Очень часто между фазами можно легко обнаружить видимую границу раздела (поверхность жидкости, граничащей со своим паром, поверхность твердого тела, граничащего с жидкостью или паром и т. д.). В этом случае каждая из фаз занимает отчетливо очерченную макроскопическую область.

Однако могут существовать и такие неоднородные системы, которые содержат фазы, находящиеся в мелкодисперсном состоянии и, следовательно, не обособленные в пространстве. Тем не менее совокупность таких разрозненных термодинамически однородных элементов образует фазу.

Обычно в качестве примера фазы приводят агрегатное состояние вещества. Однако понятие фазы шире, чем понятие агрегатного состояния. Действительно, ряд веществ, особенно вещества кристаллической структуры, встречается в природе в твердом состоянии в различных модификациях, существенно отличающихся друг от друга и формой кристаллической решетки и физическими свойствами. Примером такого вещества может служить сера, встречающаяся в виде ромбической и моноклинической серы. Ромбическая и моноклиническая сера представляют собой две разные фазы, находящиеся в одном и том же агрегатном состоянии.

Начнем рассмотрение вопроса об условиях фазового равновесия на простейшем примере — однокомпонентной системы, состоящей из двух фаз.

Пусть масса данного вещества в первой фазе равна m_1 , и соответственно во второй фазе m_2 . Рассмотрим равновесие такой системы.

Привлекаем общие условия равновесия неоднородных систем в форме уравнения (30.9)

$$\sum_{i=1}^r \mu_i dm_i = 0,$$

где суммирование ведется по индексам фаз. В нашем случае двухфазной системы (30.9) примет вид

$$\mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2 = 0. \quad (33.1)$$

Примем, что контрольная поверхность системы непроницаема для вещества. В таком случае количества вещества, которыми обменялись между собой фазы, должны быть равны по величине и противоположны по знаку

$$dm_1 = -dm_2. \quad (33.2)$$

Если учесть (33.2), то из уравнения (33.1) следует

$$\mu_1 = \mu_2. \quad (33.3)$$

Нами получены условия фазового равновесия однокомпонентной двухфазной системы. Именно в условиях фазового равновесия химические потенциалы вещества в обеих фазах равны.

Обобщим полученные результаты на случай многокомпонентной многофазной системы.

Пусть система состоит из p фаз, в состав каждой из фаз входит по c компонентов.

Для каждого из компонентов, находящихся в p фазах, должно удовлетворяться условие равновесия (33.3).

Для любого i -го компонента оно может быть представлено в виде

$$\mu_1^{(i)} = \mu_2^{(i)} = \dots = \mu_p^{(i)}, \quad (33.4)$$

(где $i = 1, 2, \dots, c$).

Нижний индекс относится к фазе, верхний к компоненту. Таких соотношений по числу компонентов будет написано c , и, так как вся сложная система в целом пребывает в равновесии, соотношения (33.4) должны выдерживаться одновременно. Таким образом, получаем систему уравнений:

$$\left. \begin{aligned} \mu_1^{(1)} &= \mu_2^{(1)} = \dots = \mu_p^{(1)}, \\ \mu_1^{(2)} &= \mu_2^{(2)} = \dots = \mu_p^{(2)}, \\ \dots &\dots \dots \dots \dots \dots \dots \\ \mu_1^{(c)} &= \mu_2^{(c)} = \dots = \mu_p^{(c)}. \end{aligned} \right\} \quad (33.5)$$

В условиях равновесия многофазной многокомпо-

нентной системы должны быть равны между собой химические потенциалы каждого компонента во всех фазах.

§ 34. Правило фаз Гиббса

Правило фаз Гиббса позволяет определить число степеней свободы (число независимых параметров) многокомпонентной, многофазной системы в условиях равновесия.

Рассмотрим c -компонентную, p -фазную систему в условиях равновесия.

Для того чтобы определить число степеней свободы, т. е. число независимых переменных, необходимо из общего числа переменных, характеризующих систему, вычесть число зависимых переменных.

Переходим к подсчету полного числа переменных.

Каждая из однородных областей — фаз характеризуется химическим составом (составом по компонентам). Химический состав фазы может быть охарактеризован заданием концентраций веществ, входящих в состав фазы. Если число компонентов в данной фазе c , то для определения ее химического состава достаточно задать $c - 1$ концентраций x , а последняя определится из условия

$$\sum_{i=1}^c x_i = 1.$$

Химический состав всей системы определится $p(c - 1)$ концентрациями. Это число определит число переменных, характеризующих химический состав системы. К этому числу переменных нужно добавить два термодинамических параметра, определяющих внешние условия, в которых находится равновесная неоднородная система. Обычно в качестве таких параметров выступают давление и температура.

Итак, полное число переменных (которое мы обозначим через N_1), определяется следующим уравнением:

$$N_1 = p(c - 1) + 2. \quad (34.1)$$

Число уравнений, связывающих между собой переменные, определим, привлекая условия фазового равновесия (33.5).

Соотношение (33.5) позволяет построить систему