

§ 61. Условия равновесия фаз

Одним из наиболее важных случаев статистического равновесия в системе с переменным числом частиц является случай фазового равновесия. Представим себе некоторую макроскопическую однородную квазизамкнутую систему, отделенную от остальных тел поверхностью раздела и находящуюся в состоянии равновесия. Такую систему мы будем называть фазой вещества.

Понятие фазы является обобщением и уточнением понятия агрегатного состояния вещества. В качестве примера фазы можно указать пар, находящийся в равновесии со своим конденсатом; в этом случае через границу раздела пар — жидкость или пар — твердое тело происходит обмен энергией и частицами между паром и его окружением — термостатом. Другими примерами могут служить: кристалл, находящийся в равновесии со своим расплавом; одна кристаллическая модификация, находящаяся в равновесии с другой; электронный газ в вакууме, находящийся в равновесии с электронным газом в металле. В дальнейшем мы приведем примеры других, более сложных фазовых равновесий.

Во всех случаях фазового равновесия характерным является существование поверхности раздела между разными фазами. В состоянии статистического равновесия число частиц, переходящих из одной фазы в другую, и переносимая ими энергия в точности равны соответствующим величинам, переходящим в обратном направлении. Если бы не существовало границы раздела, резко разделяющей фазы, не имело бы смысла говорить об особой квазизамкнутой подсистеме как о фазе. Поясним это на примере. Представим себе, что две фазы, представляющие однородные изотропные состояния вещества, находятся в равновесии, соприкасаясь по некоторой поверхности раздела. Тогда менее плотную фазу мы назовем паровой, или газовой, более плотную — жидкой. Если же перед нами имеется одна однородная система, то, как это подробно будет пояснено в § 64, понятие жидкости или газа к ней неприменимо: изменяя физические условия, в которых находится система, можно непрерывным образом переводить ее из состояния с большой плотностью в состояние с малой плотностью. Состояние с большой плотностью нельзя называть жидкостью, а состояние с меньшей плотностью — газом. Оба они представляют случаи однородного состояния вещества. Таким образом, наличие границы раздела между фазами является необходимым условием для того, чтобы можно было говорить о существовании фаз и фазовых равновесиях.

Напишем условие статистического равновесия между фазами, ограничившись вначале случаем двух фаз одного вещества.

Каждую из фаз можно рассматривать как квазизамкнутую подсистему, а их совокупность — как замкнутую систему, находящуюся в состоянии статистического равновесия. Поэтому условия равновесия между двумя фазами можно написать в виде (59,14) и (59,15):

$$T_1 = T_2, \quad (61,1)$$

$$\mu_1(p_1, T) = \mu_2(p_2, T). \quad (61,2)$$

Кроме этих условий, необходимо потребовать, чтобы силы, действующие на границу раздела со стороны обеих равновесных фаз, были равны между собой. В противном случае граница раздела между фазами пришла бы в движение и равновесие в системе было бы нарушено.

Условие механического равновесия удобно отнести к единице поверхности раздела, заменив силы давлениями. Таким образом, к условиям равенства температур и парциальных потенциалов следует добавить условие равенства давлений в обеих фазах.

Это простое рассуждение можно строго обосновать, рассмотрев условие механического равновесия, которым служит требование минимума свободной энергии замкнутой системы при $T = \text{const}$ и $\mu = \text{const}$. Условие механического равновесия в системе, состоящей из двух фаз, при $T = \text{const}$ можно написать в виде

$$dF = dF_1 + dF_2 = -p_1 dV_1 - p_2 dV_2 = 0.$$

Поскольку объем всей системы остается неизменным,

$$dV_1 = -dV_2$$

и

$$p_1 = p_2. \quad (61,3)$$

Таким образом, давления в обеих фазах должны быть равны между собой. С учетом условий (61,1) и (61,3) формулу (61,2) можно записать в виде

$$\mu_1(p, T) = \mu_2(p, T). \quad (61,4)$$

Поскольку в состоянии равновесия T и p имеют равные значения в обеих фазах, из уравнения (61,4) можно выразить одну из этих величин через другую. Пусть в результате этого у нас получится уравнение

$$p = p(T) \quad (61,5)$$

для зависимости равновесного давления от равновесной температуры. Уравнение (61,5) представляет на плоскости (p, T) некоторую кривую, называемую кривой фазового равновесия. Все точки этой кривой отвечают соприкосновению равновесных фаз. При давлениях больших и меньших, чем равновесное при

данной температуре, устойчивой является одна из фаз: именно та, у которой меньше термодинамический потенциал. Если, например, одной из фаз является жидкость, а второй — ее пар, область на (p, T) -плоскости, лежащая выше кривой, отвечает жидкой фазе, область ниже кривой соответствует газовой фазе. Вдоль линии происходит равновесный фазовый переход жидкость — пар.

Соответственно при равновесии кристалл — расплав кристаллической фазе отвечает область выше кривой фазового равновесия ab , на кривой лежат точки плавления, ниже кривой устойчивой фазой является жидкость. При фазовом переходе происходит выделение или поглощение скрытого тепла. Скрытая теплота при переходе одной молекулы из одной фазы в другую равна (поскольку процесс является равновесным и обратимым)

$$l = \int T ds,$$

где s — энтропия, отнесенная к одной молекуле. Так как при фазовом переходе температура постоянна, ее можно вынести за знак интеграла и написать

$$l = T \Delta s = T(s_2 - s_1).$$

Таким образом, скрытая теплота фазового перехода равна разности энтропий, умноженной на температуру перехода. Скрытое тепло считается положительным, если при фазовом переходе тепло поглощается. Выделяющееся скрытое тепло считается отрицательным.

§ 62. Уравнение кривой фазового равновесия

Зависимость парциального потенциала от температуры и давления известна лишь для немногих простых систем. В большинстве случаев конкретный вид функции $\mu(p, T)$ неизвестен. Поэтому уравнение кривой равновесия (61,5) невозможно написать в явном виде. Оказывается, однако, что дифференциальное уравнение кривой равновесия имеет более простой вид и содержит лишь легко измеримые величины.

Для получения дифференциального уравнения кривой равновесия продифференцируем условие (61,4). Имеем

$$d\mu_1 = d\mu_2 \quad (62,1)$$

или

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial p} dp + \frac{\partial \mu_1}{\partial T} dT = \frac{\partial \mu_2}{\partial p} dp + \frac{\partial \mu_2}{\partial T} dT. \quad (62,2)$$