

BC). Если перемещать систему по кривой равновесия фаз, то равновесие не нарушается и в каждой фазе масса вещества сохраняется.

§ 30. ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ «ТВЕРДОЕ ТЕЛО — ЖИДКОСТЬ», «ЖИДКОСТЬ — ГАЗ», «ТВЕРДОЕ ТЕЛО — ГАЗ»

30.1. Тройная точка. Критическая точка

Условия равновесия нетрудно обобщить на случай одновременного сосуществования трех фаз одного и того же вещества. Должны выполняться равенства

$$T_1 = T_2 = T_3; P_1 = P_2 = P_3; \mu_1 = \mu_2 = \mu_3.$$

Им соответствуют уравнения

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

Решение системы из двух уравнений с двумя неизвестными определяет температуру и давление, в так называемой тройной точке, в которой могут сосуществовать в равновесии все три фазы.

На рисунке 39 схематически даны кривые равновесия «лед — вода», «вода — пар», «лед — пар» (жирные линии). Все три кривые сходятся в одной точке ($t = 0,0100^\circ\text{C}$, $P = 600 \text{ Па}$).

Особенностью систем, для которых все фазы имеют один и тот же химический состав, является совпадение жидкой и газообразной фаз с соответствующими агрегатными состояниями вещества. Твердое состояние может иметь несколько модификаций. Поэтому появляются тройные точки, где в равновесии находятся две твердые фазы и жидкость или газ или три твердые фазы. На рисунке 40 дана диаграмма кривых равновесия фаз для серы, у которой имеется по крайней мере две кристаллические модификации: ромбическая и моноклинная и соответственно три тройных точки.

Кривые равновесия «твердое тело — жидкость», «твердое тело — газ» ничем не ограничены и простираются так далеко, как только позволяет проследить эксперимент, в область

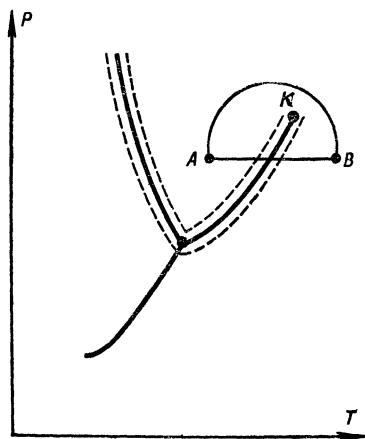


Рис. 39

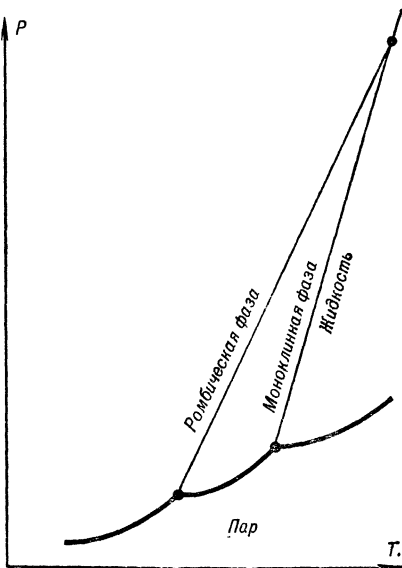


Рис. 40

высоких давлений и температур (равновесие с жидкостью) и в область низких давлений и температур (равновесие с газом). Кривая равновесия «жидкость — газ» заканчивается в конечной точке на диаграмме в переменных P и T . Эта точка называется критической (точка K на рис. 39).

Между твердыми кристаллическими телами, с одной стороны, и жидкостями и газами, с другой, имеется принципиальное отличие во внутреннем строении. В твердых телах существует дальний порядок в расположении частиц, в жидкостях и газах его нет. Поэтому переход твердой фазы в жидкую или газообразную ни при каких обстоятельствах невозможен без скачкообразного изменения свойств вещества. Между жидкостью и газом такого качественного барьера нет. И поэтому должна существовать область давлений и температур, где все свойства этих состояний вещества окажутся близкими, а в какой-то точке и совпадающими.

Эти два агрегатные состояния обладают относительной различимостью только при давлениях и температурах, меньших критических. Сами термины «жидкость», «газ» имеют смысл лишь при наличии обеих фаз в системе. При перемещении точки, изображающей двухфазную систему «жидкость — газ», вдоль кривой равновесия фаз масса каждой фазы сохраняется. Однако по мере приближения к критической точке свойства обеих фаз сближаются. Сравниваются удельные объемы (плотности), уменьшается поверхностное натяжение, все меньше становится удельная теплота перехода. Наконец, в критической точке всякие различия пропадают, исчезает граница раздела, двухфазная система становится однофазной. В закритической области имеется лишь одно состояние вещества, которое, в сущности, незаконно называть жидкостью или газом.

Характерно, что жидкость можно перевести в пар двумя способами: через точку сосуществования двух фаз (отрезок AB на рис. 39) и, минуя двухфазные состояния, путем обхода критической точки сверху.

30.2. Уравнение Ван-дер-Ваальса и система «жидкость — газ»

Определенное сходство жидкого и газообразного состояний отражено в феноменологических уравнениях состояния вещества, которые описывают и газ, и жидкость одновременно. Наиболее известным из них является уравнение Ван-дер-Ваальса¹. (Ранее отмечалось, что для насыщенных паров и жидкостей это уравнение в количественном отношении неудовлетворительно, хотя и дает качественно правильные результаты.)

Типичный ход экспериментальных изотерм изображен на рисунке 41. Заметим, что при равновесных значениях P и T для двухфазных систем может быть любое сочетание масс обеих фаз. Вследствие этого объем двухфазной системы при заданных давлении и температуре

¹ См. теоретическое обоснование в § 18.2.

может быть любой в пределах от $m\tilde{V}_1$ до $m\tilde{V}_2$, где m — масса всей системы, а \tilde{V}_1 и \tilde{V}_2 — удельные объемы фаз. Поэтому на диаграмме $P - V$ двухфазным состояниям соответствует не кривая, а целая область, которая расположена на рисунке 41 ниже точки K и ограничена пунктиром. В этой области изотермы идут горизонтально, так как давление в системе, состоящей из двух фаз, зависит только от температуры. Отрезок ab на изотерме пропорционален массе вещества в газообразной фазе, отрезок bc пропорционален массе жидкой фазы. Справа от области равновесия двух фаз расположены точки, где устойчивы чисто газовые состояния, слева — жидкостные. Точка K — критическая. Область, расположенная выше этой точки (вверх и вправо от критической изотермы), соответствует только однофазным состояниям.

Сопоставим экспериментальные изотермы с теми, что дает уравнение Ван-дер-Ваальса

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2} \quad (30.1)$$

(записано в расчете на 1 моль). Общий ход кривой (30.1) отображен на рисунке 42. Участок левее точки A описывает жидкость, участок правее точки D — газ. Двухфазных состояний (прямая AD) уравнение передать не может. Точки A и D являются граничными между устойчивыми однофазными и устойчивыми двухфазными состояниями вещества. Соответствующие им значения объема могут быть найдены как меньший и больший из трех корней уравнения (30.1), записанного при фиксированных P и T . При $T = T_k$ и $P = P_k$, которые имеют значения

$$T_k = \frac{8a}{27Rb}; \quad P_k = \frac{a}{27b^2},$$

имеется только один корень:

$$V_k = 3b.$$

При $T > T_k$ имеется один действительный корень. Следовательно, при $T > T_k$ не может быть двухфазных состояний. Это позволяет отождествить точку (P_k, V_k) с критической. При $T > T_k$ существует только

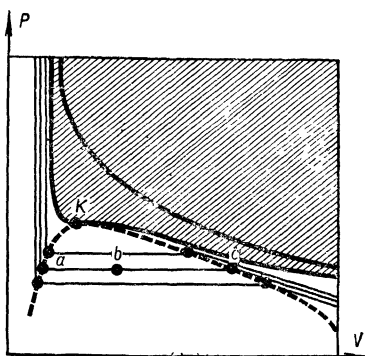


Рис. 41

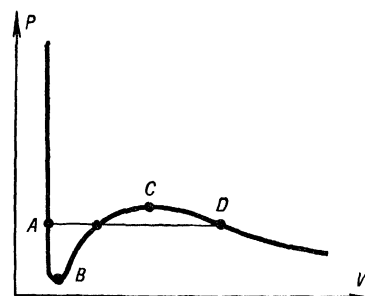


Рис. 42

одно состояние, которое нельзя отнести ни к газу, ни к жидкости (заштриховано на рис. 41). На диаграмме видно, что оно непрерывным образом переходит как в жидкое, так и в газообразное состояния в соответствующих областях значений переменных P, V .

Как легко показать, критическая изотерма Ван-дер-Ваальса ($T = T_c$) имеет перегиб в критической точке, где

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0; \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0; \left(\frac{\partial^3 P}{\partial V^3}\right)_T < 0. \quad (30.2)$$

Эти же соотношения следуют из общих правил устойчивости равновесия простой однофазной (P, V, T)-системы [см. (28.17)].

В критической точке для любого вещества производная $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$ должна обращаться в нуль, так как эта точка есть предел горизонтальных отрезков, изображающих двухфазные состояния на диаграмме в переменных $P - V$.

Вещество в критической точке обладает рядом особенностей. Так, изотермический коэффициент сжимаемости бесконечен:

$$\beta_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \infty.$$

Это приводит к возникновению разных неоднородностей в веществе (см. § 26.2). Обращаются в бесконечность и коэффициент объемного расширения, и теплоемкость C_P , и некоторые другие характеристики. (В частности, это выполняется для газа Ван-дер-Ваальса.)

30.3. Метастабильные состояния вещества. Образование новой фазы

Опыт показывает, что к кривым равновесия «жидкость — пар», «твердое тело — жидкость» примыкают области существования полустойчивых метастабильных состояний (они изображены условно пунктиром на рис. 39). Это означает, например, что в области, где строго устойчива жидкая фаза, может при некоторых условиях существовать газообразная фаза в виде пересыщенного пара. Таковы же состояния перегретой жидкости (в области газовой фазы) и переохлажденной жидкости (в области твердой фазы). Наблюдаемым состояниям могут соответствовать точки, довольно далеко расположенные от кривых равновесия двух фаз. Метастабильные состояния изображаются на рисунке 42 отрезками AB и CD изотермы Ван-дер-Ваальса (участок BC отвечает неустойчивым состояниям вещества, которые не наблюдаются в природе).

Подобные явления возникают при фазовых переходах в хорошо очищенном веществе. Дело в том, что новая фаза образуется в старой в мелкодисперсном виде (пузырьки пара в жидкости при кипении, капли в насыщенном паре, мелкие кристаллики в растворе). Начало новой фазе дают флуктуации плотности вещества. Однако, чтобы фазовый переход реализовался, зародыши новой фазы должны быть устойчивы, должны иметь способность к росту в заданных условиях.

А это зависит еще и от размеров образования. В малом зародыше значительная доля частиц находится в тонком поверхностном слое, являющемся границей раздела старой и новой фаз. Поэтому при анализе его устойчивости нельзя пренебречь поверхностными явлениями, как это делалось до сих пор.

При изменении площади поверхности Σ совершается работа $\delta A = -\sigma d\Sigma$, где σ — коэффициент поверхностного натяжения. Он зависит от сорта частиц, образующих границу раздела, и от температуры. При постоянной температуре работа равна убыли свободной энергии. Отсюда $dF = \sigma d\Sigma$ [см. (12.17)]. Поэтому свободную энергию целесообразно использовать для нахождения условий равновесия двухфазной системы с учетом свойств поверхности раздела фаз.

Пусть температура, полный объем и полное число частиц в этой системе постоянны. Согласно (12.18) и (13.5) изменение свободной энергии при перераспределении объемов и числа частиц в фазах равно

$$dF = -P_1 dV_1 - P_2 dV_2 + \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 + \sigma d\Sigma.$$

Поскольку

$$V_1 + V_2 = V = \text{const}; \quad N_1 + N_2 = N = \text{const},$$

то

$$dV_1 = -dV_2; \quad dN_1 = -dN_2.$$

Кроме того,

$$d\Sigma = \frac{d\Sigma}{dV_1} dV_1.$$

Таким образом,

$$dF = \left(P_2 - P_1 + \sigma \frac{d\Sigma}{dV_1} \right) dV_1 + (\mu_1 - \mu_2) dN_1.$$

При равновесии $dF = 0$, и поэтому $\mu_1 = \mu_2$ и

$$P_2 = P_1 - \sigma \frac{d\Sigma}{dV_1}. \quad (30.3)$$

Производная $\frac{d\Sigma}{dV_1}$ зависит от кривизны поверхности. Для сферы

$$\frac{d\Sigma}{dV} = \frac{d(4\pi r^2)}{d\left(\frac{4}{3}\pi r^3\right)} = \frac{2}{r}.$$

Отсюда очевидно, что давление в каждой фазе при кривой поверхности раздела будет неодинаковым. Второе слагаемое в правой части формулы (30.3) называется поверхностным давлением. Оно направлено от выпуклой стороны поверхности к вогнутой. Поверхностное давление равно нулю, если граница раздела плоская, и пренебрежимо мало для больших тел, так как кривизна поверхности для них невелика. В маленьких же капельках или пузырьках поверхностное давление будет значительным и тем больше, чем меньше радиус образования.

Применим полученные данные к зародышу новой фазы. Для определенности рассмотрим кипение воды. Пусть давление и температура таковы, что устойчива только газовая фаза. Вода должна закипеть и превратиться в пар. Но этого не происходит, если жидкость чистая, и точка на $P - T$ -диаграмме близка к кривой равновесия фаз. Кипение — это образование мельчайших пузырьков пара в толще воды. Если сумма внешнего и поверхностного давления больше давления насыщенных паров при заданной температуре, то пузырек будет сжиматься, пока не исчезнет. При некотором уменьшении давления или при увеличении температуры зародыши газовой фазы окажутся устойчивыми и вода закипит.

На практике «задержки» кипения обычно не бывает. Дело в том, что в воде, как правило, имеются достаточно крупные «центры» образования новой фазы в виде пылинок, пузырьков растворенного газа, заряженных частиц и т. д.

30.4. Зависимость давления насыщенных паров от температуры

Для кривой равновесия «жидкость — пар» можно получить приближенное решение уравнения Клапейрона — Клаузиуса. В области, достаточно далекой от критической точки, в широком интервале значений P и T $q \approx \text{const}$ и удельный объем газа значительно больше удельного объема жидкости. Поэтому $\tilde{V}_2 - \tilde{V}_1 \approx \tilde{V}_2$. Допустим еще в качестве грубой оценки, что для насыщенных паров выполняется уравнение Менделеева — Клапейрона, тогда

$$\tilde{V}_2 = \frac{RT}{P}$$

и согласно (29.2)

$$\frac{dP}{dT} = \frac{qP}{RT^2}$$

Разделим переменные

$$\frac{dP}{P} = \frac{q}{R} \frac{dT}{T^2}$$

и после интегрирования получим:

$$P = Ce^{-\frac{q}{RT}}$$

Константы C и q определяются из опыта. Эта же формула приблизительно верна для кривой сублимации (с другими C и q).

§ 31. РАВНОВЕСИЕ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ И МНОГОФАЗНЫХ СИСТЕМАХ

31.1. Условие равновесия относительно реакций

Гомогенная, т. е. физически однородная, система может состоять из частиц различных сортов. В ней могут происходить химические реакции, явления диссоциации и ассоциации, полимеризации и деструкции и т. д. Общая черта всех этих процессов, которые далее будем назы-