

§ 111. Фазы и фазовые превращения

1. *Фазой называется макроскопическая физически однородная часть вещества, отделенная от остальных частей системы границами раздела, так что она может быть извлечена из системы механическим путем.*

Допустим, например, что в закрытом сосуде заключена некоторая масса воды, над которой находится смесь воздуха с водяными парами. Эта система является *двухфазной*. Она состоит из двух фаз: *жидкой* (вода) и *газообразной* (смесь воздуха с водяными парами). Если бы воздуха не было, то в системе также было бы две фазы: *жидкая* (вода) и *газообразная* (водяные пары). Бросим в воду кусочки льда. Система превратится в *трехфазную* и будет состоять из *твердой фазы* (лед), *жидкой* (вода) и *газообразной* (смесь воздуха с водяными парами). Добавим к воде некоторое количество спирта. Число фаз не изменится, так как вода смешивается со спиртом, образуя физически однородную жидкость. Однако, если к воде добавить ртуть, то последняя не смешивается с водою, и получится система с *двумя жидкими фазами*: ртутью и водою. Газообразная фаза по-прежнему будет одна; она состоит из смеси воздуха, паров воды и паров ртути. Бросив в воду кусочки поваренной соли, получим систему с *двумя твердыми фазами*: льдом и твердой поваренной солью. При подсчете числа фаз не имеет значения, является ли та или иная фаза единым телом или состоит из нескольких частей, отделенных одна от другой. Так, капельки тумана в воздухе образуют вместе с ним двухфазную систему, состоящую из жидкой фазы (вода) и газообразной фазы (смесь воздуха с водяными парами). *В системе может быть несколько твердых или жидких фаз. Но она не может содержать более одной газообразной фазы, так как все газы смешиваются между собой.*

2. Важнейшим вопросом в учении о фазах является выяснение условий, при которых система, состоящая из двух или нескольких фаз, находится в *равновесии*. Последнее включает в себя *механическое* и *тепловое равновесия*. Для теплового равновесия необходимо, чтобы все фазы системы имели одну и ту же температуру. Необходимым условием механического равновесия является равенство давлений по разные стороны границы раздела соприкасающихся фаз. Впрочем, последнее условие строго справедливо только

в случае плоских границ раздела. В случае кривых границ оно нарушается действием сил поверхностного натяжения. Так, на поверхности раздела жидкости и ее пара при равновесии существует разность давлений $P_2 - P_1 = \sigma K$, где $K = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}$ — средняя кривизна этой поверхности (см. § 109). Сначала мы будем пренебрегать кривизной поверхностей раздела фаз, предполагая, что они либо плоские, либо их кривизна мала. Влияние кривизны будет учтено особо.

Равенство давлений и температур еще не означает, что система находится в равновесии, так как соприкасающиеся фазы могут превращаться друг в друга. Такие превращения называются *фазовыми превращениями*. При фазовых превращениях одни фазы растут, другие уменьшаются и даже могут совсем исчезнуть. Состояние равновесия характеризуется тем, что массы всех фаз системы остаются неизменными. Следовательно, должно быть выполнено еще одно необходимое условие равновесия — *равновесие по отношению к взаимным превращениям фаз*. Это — основное условие в учении о равновесии фаз и фазовых превращениях.

3. Примерами фазовых превращений могут служить изменения *агрегатного состояния вещества*. Под агрегатными состояниями понимают твердое, жидкое и газообразное состояния вещества. Твердое и жидкое состояния называются *конденсированными*. *Испарением* или *парообразованием* в широком смысле слова называют переход вещества из конденсированного состояния в газообразное. Обратный переход называется *конденсацией*. В узком смысле испарение есть переход вещества из жидкого состояния в газообразное. Переход из твердого состояния непосредственно в газообразное называется *сублимацией* или *возгонкой*. Переход из твердого состояния в жидкое называется *плавлением*, а обратный переход из жидкого состояния в твердое — *затвердеванием* или *кристаллизацией*.

Хорошо известным примером сублимации является превращение льда в пар — мокрое белье высыхает на морозе. Приведем другой пример. Поместим кристаллики йода в стеклянную колбу и нагреем их на спиртовой или газовой горелке. Плавления не наблюдается. Однако в колбе появятся фиолетовые пары йода, получившиеся в результате его сублимации. При охлаждении пары йода, соприкасаясь с холодными стенками колбы, кристаллизуются и оседают на них в виде маленьких кристалликов.

Твердое состояние вещества может реализоваться в различных *кристаллических модификациях*. Это явление называется *полиморфизмом*. Например, твердый углерод может существовать в виде графита или алмаза, которые отличаются друг от друга кристаллической структурой. Существует несколько разновидностей льда, т. е. твердой воды. Твердое железо может существовать в четырех различных модификациях (α -, β -, γ - и δ -железо). Некоторые жидкости

могут также существовать в виде различных модификаций (жидкие кристаллы, жидкие гелии I и гелии II). При изменении температуры и давления одни модификации могут превращаться в другие. Такие превращения относятся также к числу фазовых превращений. Превращение вещества из одной кристаллической модификации в другую называется *полиморфным превращением*.

Приведем примеры полиморфных превращений. Возьмем пробирку с дву-йодистой ртутью (HgJ_2). При комнатной температуре это порошок красного цвета. При нагревании до 126°C он превращается в кристаллики желтого цвета. При охлаждении происходит обратное превращение. При температуре 253°C желтая модификация плавится, превращаясь в красновато-бурую жидкость.

Другим примером может служить превращение α -железа в γ -железо. Берется длинная горизонтально натянутая железная проволока, один конец которой закрепляется неподвижно, а другой конец перекидывается через неподвижный блок. К свободному концу подвешивается груз, чтобы проволока была в натянутом состоянии. К блоку прикреплена стрелка, по вращению которой можно судить об удлинении или укорочении проволоки. Проволока нагревается электрическим током до красного каления. При некоторой температуре происходит превращение α -железа в γ -железо. Однако это превращение заметить трудно. Легче наблюдать обратное превращение. Раскаленная проволока остывает и укорачивается. Но в некоторый момент внезапно снова происходит ее удлинение. В этот момент γ -железо опять превращается в α -железо. При этом на мгновение проволока начинает светиться ярче, что объясняется выделением теплоты перехода.

4. Рассмотрим еще простейший пример фазовых превращений — испарение и конденсацию. На этом примере лучше всего уяснить смысл равновесия между фазами. Допустим, что в закрытом сосуде заключена некоторая масса жидкости, над которой находится ее пар. Объем сосуда остается неизменным, а температура поддерживается постоянной. Молекулы вещества совершают движение и все время пересекают границу раздела между жидкостью и паром. Происходит непрерывный обмен молекулами между этими двумя фазами. Если из жидкости в пар переходит больше молекул, чем из пара в жидкость, то количество жидкости уменьшается, т. е. идет процесс испарения. Тогда говорят, что пар над жидкостью *ненасыщенный* или *перегретый*. Если, наоборот, число молекул, переходящих из пара в жидкость, превышает число молекул, переходящих в обратном направлении, то пар конденсируется в жидкость. В этом случае пар называется *пересыщенным*. Наконец, когда число молекул, переходящих из жидкости в пар, равно числу молекул, переходящих за то же время из пара в жидкость, наступает состояние *динамического* или *статистического равновесия*, в котором количество вещества в каждой фазе в среднем остается неизменным. Это и есть состояние фазового равновесия. Вообще, *фазовое равновесие между любыми фазами 1 и 2 не есть статическое состояние, в котором полностью прекратились фазовые превращения, а характеризуется равенством средних скоростей двух взаимно противоположных процессов: превращения фазы 1 в фазу 2 и обратного*

превращения фазы 2 в фазу 1. При равновесии эти противоположные процессы взаимно компенсируют друг друга, как того требует принцип детального равновесия. Благодаря этому количество вещества в каждой фазе в среднем остается неизменным.

§ 112. Условие равновесия фаз химически однородного вещества

1. В этой главе мы ограничимся рассмотрением фазовых превращений только *химически однородных веществ*. Фазовые превращения в растворах и смесях будут рассмотрены в следующей главе. Условие равновесия фаз можно получить из теорем термодинамики. Как уже говорилось выше, при равновесии системы температуры и давления всех фаз ее одинаковы. Если их поддерживать постоянными, то термодинамический потенциал системы может только убывать (см. § 50). При равновесии он принимает минимальное значение. Этим положением мы и воспользуемся для вывода условия равновесия фаз.

Рассмотрим систему, состоящую из двух фаз 1 и 2, которые могут превращаться друг в друга. Пусть m_1 — масса первой, а m_2 — масса второй фазы. Обозначим посредством φ_1 и φ_2 *удельные термодинамические потенциалы* вещества в этих фазах. Термодинамический потенциал всей системы представится в виде $\Phi = m_1\varphi_1 + m_2\varphi_2$. Пусть давление и температура системы поддерживаются постоянными. Тогда при фазовых превращениях величины φ_1 и φ_2 не будут изменяться, так как они являются однозначными функциями только температуры и давления. Не будет, разумеется, изменяться и полная масса вещества $m = m_1 + m_2$. Могут изменяться только массы m_1 и m_2 . И эти изменения должны происходить в таком направлении, чтобы термодинамический потенциал Φ принял наименьшее значение, возможное в рассматриваемых условиях. Если $\varphi_1 > \varphi_2$, то всякое превращение фазы 1 в фазу 2 сопровождается уменьшением Φ . Это превращение и будет происходить, пока вся фаза 1 не перейдет в более устойчивую фазу 2. Тогда система сделается однофазной, а ее термодинамический потенциал достигнет минимального значения $m\varphi_2$. Наоборот, если $\varphi_1 < \varphi_2$, то фаза 2 в конце концов превратится в фазу 1. Только при условии

$$\varphi_1(P, T) = \varphi_2(P, T) \quad (112.1)$$

фазы будут находиться в равновесии друг с другом. Таким образом, *условием равновесия фаз является равенство их удельных термодинамических потенциалов*.

Внутренняя энергия U и энтропия S тела определены с точностью до произвольных аддитивных постоянных. Поэтому термодинамический потенциал $\Phi = U - TS + PV$ и его удельное значение $\varphi(P, T)$ определены с точностью до произвольной линей-