

ставляет собой сферу радиусом r , разность давлений будет

$$p' - p'' = \frac{2\gamma}{r}. \quad (4.9)$$

Это выражение получается из условия равновесия $dU = 0$ (3.30a) при $dS = dN' = dN'' = 0$, $dV'' = -dV'$ с учетом того обстоятельства, что $dV'/d\sigma = r/2$ в (4.8).

Условия равновесия для энергии переноса массы даются соотношением

$$\mu'(T, p') = \mu''(T, p''). \quad (4.10)$$

Например, радиус r сферической капли жидкости и давление ее паров связаны условием

$$\mu_l\left(T, p_r + \frac{2\gamma}{r}\right) = \mu_g(T, p_r) \quad (4.10')$$

(см. задачу 34).

§ 4. Равновесие в многокомпонентной многофазной системе

Предположим для простоты, что на поверхностях раздела различных фаз существует механическое равновесие, так что давление однородно. Различные компоненты будем обозначать индексами 1, 2, ..., c , а фазы — индексами 1, 2, ..., r . Условия равновесия имеют вид

$$p' = p'' = \dots = p^{(r)} = p, \quad (4.11a)$$

$$T' = T'' = \dots = T^{(r)} = T, \quad (4.11b)$$

$$\begin{aligned} \mu_1' &= \mu_1'' = \dots = \mu_1^{(r)}, \\ &\dots \dots \dots \end{aligned} \quad (4.12)$$

$$\mu_c' = \mu_c'' = \dots = \mu_c^{(r)},$$

или

$$\bar{G}_j' = \bar{G}_j'' = \dots = \bar{G}_j^{(r)}, \quad j = 1, 2, \dots, c. \quad (4.12')$$

Доказательство. Проведем обобщение доказательства, данного в § 6. Пусть каждая фаза обладает энтропией $S^{(k)}$, энергией $U^{(k)}$, объемом $V^{(k)}$, а число молей каждого компонента обозначим через $N_j^{(k)}$. Тогда условия равновесия запишутся в виде:

$$\begin{aligned} \delta S &= \delta S' + \delta S'' + \dots + \delta S^{(r)} = \\ &= \sum_{k=1}^r \left[\frac{\partial S^{(k)}}{\partial U^{(k)}} \delta U^{(k)} + \frac{\partial S^{(k)}}{\partial V^{(k)}} \delta V^{(k)} + \sum_j \frac{\partial S^{(k)}}{\partial N_j^{(k)}} \delta N_j^{(k)} \right] = 0, \quad (a) \end{aligned}$$

$$\delta U = \sum_{k=1}^r \delta U^{(k)} = 0, \quad (б)$$

$$\delta V = \sum_{k=1}^r \delta V^{(k)} = 0, \quad (в)$$

$$\delta N_j = \sum_{k=1}^r \delta N_j^{(k)} = 0, \quad j = 1, 2, \dots, c. \quad (г)$$

Соотношения (а) — (г) получены при условии, что U , V и N_j постоянны. Используя метод неопределенных множителей Лагранжа, умножим соотношение (б) на $-1/T$, (в) на p/T , а (г) на $-\mu_j/T$ и прибавим найденные выражения к (а). В итоге получим

$$\begin{aligned} \delta S - \frac{1}{T} \delta U + \frac{p}{T} \delta V - \sum_{j=1}^c \frac{\mu_j}{T} \delta N_j = \\ = \sum_{k=1}^r \left[\left(\frac{\partial S^{(k)}}{\partial U^{(k)}} - \frac{1}{T} \right) \delta U^{(k)} + \left(\frac{\partial S^{(k)}}{\partial V^{(k)}} + \frac{p}{T} \right) \delta V^{(k)} + \right. \\ \left. + \sum_j \left(\frac{\partial S^{(k)}}{\partial N_j^{(k)}} - \frac{\mu_j}{T} \right) \delta N_j^{(k)} \right] = 0. \end{aligned}$$

Так как вариации можно считать независимыми, коэффициенты при них, очевидно, равны нулю. Таким образом, мы получаем условия (4.11а), (4.11б) и (4.12).

ОТСТУПЛЕНИЕ 10

Равновесие гетерогенных систем

«Энергия Вселенной постоянна.

Энтропия Вселенной стремится к максимуму».

Этими простыми положениями Клаузиус (1822—1888) резюмировал содержание своей работы «О различных удобных для приложений формах основных уравнений механической теории тепла». Эта работа увидела свет в 1865 г., пятнадцать лет спустя после открытия второго закона (сообщение о чем появилось в Poggendorf Annalen [1]). В этой чрезвычайно важной работе Клаузиус дает те основные формулировки первого и второго законов термодинамики, с которыми мы теперь уже знакомы.

Спустя десять лет, в 1875 г., Гиббс (1839—1903) положил эти формулировки в основу своей знаменитой статьи «О равновесии гетерогенных веществ» [2]. Здесь Гиббс, исходя из первого и второго законов термодинамики, дает наиболее общую формулировку условий равновесия для гетерогенных систем и впервые вводит понятие химического потенциала.

Правило фаз — одно из наиболее красивых следствий условий равновесия в формулировке Гиббса. Статья оставалась почти совсем неизвестной европейским ученым в течение 15 лет, до 1891 г., когда

Оствальд перевел ее на немецкий язык (а позднее, в 1899 г., Ле-Шателье — на французский). Одна из причин этого заключалась в том, что статья Гиббса была опубликована в очень мало распространенном журнале Transactions of the Connecticut Academy [3]. Другая причина была связана с трудностью статьи для понимания.

Оствальд писал: «Стремясь к наибольшей общности и строгости исследования, автор выбрал столь абстрактную и трудно усваиваемую форму изложения, что она требует от читателя незаурядной внимательности и самоотдачи».

Когда работа Гиббса спустя много лет после ее выхода в свет стала известной в Европе, она совершенно не утратила своей новизны. «Содержание работы и сегодня имеет непосредственную ценность, и интерес к ней ни в коей мере не является чисто историческим. Действительно, из того почти неисчерпаемого богатства результатов, которые в ней содержатся или из нее вытекают, пока что может быть использована лишь очень небольшая часть. Заключенные в главах этой работы нетронутые сокровища во всем своем разнообразии и ценности еще ждут исследователей — теоретиков и особенно экспериментаторов. Научившись находить значения энтропии не только для газов, но и для огромного класса разбавленных растворов, мы имеем теперь возможность выразить общие функции, входящие в гиббсовские уравнения, через экспериментально определяемые величины. Частично это уже сделано, но еще больше предстоит сделать».

§ 5. Правило фаз Гиббса

Т е о р е м а. Число степеней свободы f равновесного состояния системы, состоящей из c различных компонентов в разных фазах r , дается выражением

$$f = c - r + 2. \quad (4.13)$$

Под числом степеней свободы подразумевается число внутренних переменных, которые могут произвольно изменяться при заданных условиях равновесия.

Д о к а з а т е л ь с т в о. Внутренние условия равновесия для одной фазы, состоящей из c компонентов, определяются относительными концентрациями компонентов. Это означает, что мы имеем $c - 1$ внутреннюю переменную, описывающую состав фазы. Кроме этих переменных, имеются еще переменные p и T , одинаковые для всех фаз. Так что в случае r фаз мы должны иметь всего $(c - 1)r + 2$ переменных. Химические потенциалы $\mu_j^{(k)}$ ($k = 1, \dots, r; j = 1, \dots, c$), как интенсивные величины, определяются только этими внутренними переменными. Так как условия равновесия (4.12) состоят из $(r - 1)c$ уравнений, число свободных параметров, которые могут меняться в равновесном состоянии, будет равно

$$f = (c - 1)r + 2 - (r - 1)c = c - r + 2.$$