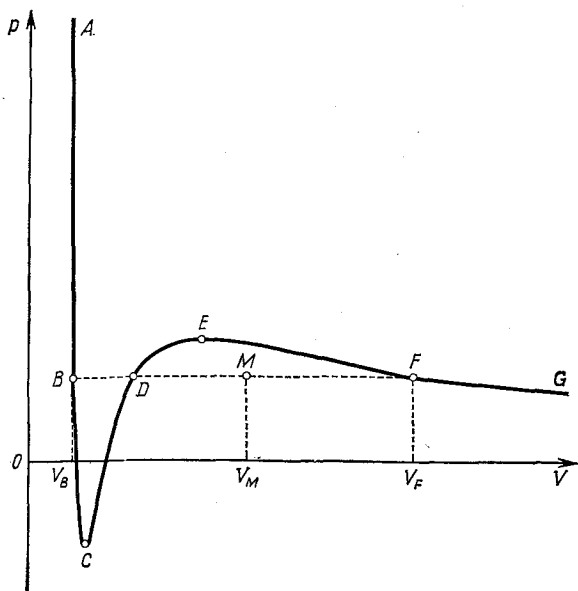


ПРИМЕРЫ

1. При температуре, лежащей ниже некоторой критической, изотермы ван дер Ваальса имеют в $p - V$ -плоскости минимум и максимум. В интервале между минимумом и максимумом давление падает при уменьшении объема, так что соответствующие состояния являются неустойчивыми и не могут реализоваться. В этой области система разделяется на две фазы: жидкую и газообразную. Каково равновесное давление сосуществования двух этих фаз для заданной изотермы ван дер Ваальса? Как распределяется вся масса системы между этими фазами? Выполнить соответствующее построение.

РЕШЕНИЕ

На фиг. 69 представлена изотерма $ABCDEF$ для 1 моль газа ван дер Ваальса. На участке AB вещество находится в жидком



Ф и г. 69.

состоянии, а на участке FG — в газообразном. В том случае, когда две фазы находятся в равновесии, должны быть равны их давления [условие (4.1)] и химические потенциалы (4.3). Так, для того чтобы состояния B и F находились в равновесии, они должны лежать на одной горизонтальной линии. Что касается

химических потенциалов (термодинамических потенциалов на 1 моль) состояний B , D и F , то их можно сравнить, рассмотрев изменение химического потенциала вдоль изотермы. Из уравнения

$$d\bar{G} = \bar{V} dp$$

находим

$$\bar{G}(D) - \bar{G}(F) = \int_{FED} \bar{V} dp = \text{плоч. } (FEDF)$$

и

$$\bar{G}(D) - \bar{G}(B) = \text{плоч. } (DCBD).$$

Таким образом, состояние D обладает более высоким значением термодинамического потенциала, чем B или F , и, следовательно, является неустойчивым. В соответствии с написанными выше уравнениями имеем

$$\bar{G}(B) - \bar{G}(F) = \text{плоч. } (FEDF) - \text{плоч. } (DCBD).$$

Если горизонтальная линия проходит таким образом, что обе площади равны, то $\bar{G}(B) = \bar{G}(F)$, т. е. мы получаем условие равновесия двух фаз. Если горизонтальная линия проходит выше или ниже, то $\bar{G}(B) < \bar{G}(F)$ или $\bar{G}(B) > \bar{G}(F)$ и становится устойчивой либо жидкая, либо газообразная фаза. Иначе говоря, когда горизонтальная линия BDF разделяет площадь на две равные части, то кривые AB (жидкая фаза) и GF (газообразная фаза) становятся устойчивыми изотермами. Для заданной температуры сосуществование двух фаз имеет место при давлении $p_F (= p_B)$ (давление насыщенного пара).

При сосуществовании двух фаз часть системы находится в жидком, а часть в газообразном состоянии. При этом состояние системы изображается какой-либо точкой на кривой BF . Таким образом, вдоль кривой $GFDBA$ происходит квазистатическое изотермическое сжатие. Отношение количества двух фаз в некоторой промежуточной точке M определяется следующим образом. Пусть из общего числа n молей вещества nx молей находятся в жидкой фазе. Полный объем nV_M представляет собой сумму nxV_B и $n(1-x)V_F$, или

$$xV_B + (1-x)V_F = V_M.$$

Таким образом,

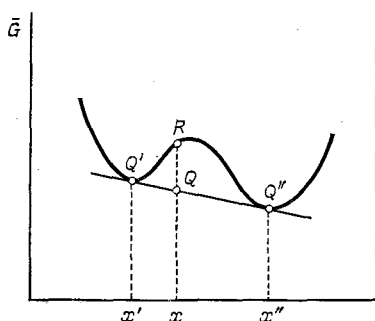
$$\frac{x}{1-x} = \frac{V_F - V_M}{V_M - V_B},$$

т. е. отношение $\overline{MF} : \overline{MB}$ дает отношение числа молей в жидкой и газообразной фазах.

З а м е ч а н и е. Определение равновесной кривой по условию равных площадей называется *правилом Максвелла*.

Строго говоря, состояния, соответствующие кривой CDE , не могут реализоваться как термодинамические состояния, поскольку условие равновесия не удовлетворяется. Поэтому квазистатические процессы, включающие эти состояния, фактически являются лишь гипотетическими. В приведенном выше решении мы применяли уравнение $d\bar{G} = \bar{V} dp$ к таким неравновесным состояниям. Поэтому доказательство нельзя считать вполне строгим. В случае газа ван дер Ваальса можно, однако, устранить этот дефект, используя другое доказательство (см. задачу 47).

2. Термодинамический потенциал на 1 моль в двухкомпонентной системе определяется соотношением $\bar{G}(x) = x_1\bar{G}_1 + x_2\bar{G}_2$. Здесь x_1



Ф и г. 70.

и x_2 — относительные молярные концентрации компонентов в 1 и 2, а \bar{G}_1 и \bar{G}_2 — химические потенциалы на 1 моль. Показать, что если кривая зависимости $\bar{G}(x)$ ($x = x_1$ или x_2) от x имеет в двух точках Q' и Q'' общую касательную $Q'Q''$ (фиг. 70), то состояния, лежащие между Q' и Q'' , распадаются на две фазы.

РЕШЕНИЕ

Положим $x = x_1$. Из уравнения Гиббса — Дюгема $x_1 \partial \bar{G}_1 / \partial x_1 + x_2 \partial \bar{G}_2 / \partial x_1 = 0$ имеем

$$\frac{\partial \bar{G}}{\partial x_1} = \bar{G}_1 + \frac{dx_2}{dx_1} \bar{G}_2 + x_1 \frac{\partial \bar{G}_1}{\partial x_1} + x_2 \frac{\partial \bar{G}_2}{\partial x_1} = \bar{G}_1 - \bar{G}_2. \quad (1)$$

Условие существования общей касательной $Q'Q''$ запишем в виде

$$\bar{G}'_1 - \bar{G}'_2 = \bar{G}''_1 - \bar{G}''_2 = \frac{\bar{G}'' - \bar{G}'}{x''_1 - x'_1}. \quad (2)$$

Здесь мы ввели обозначения $\bar{G}_{1,2}(x'_1) = \bar{G}'_{1,2}$ и $\bar{G}'_{1,2}(x''_1) = \bar{G}''_{1,2}$. Учитывая, что $\bar{G} = x'_1 \bar{G}'_1 + x'_2 \bar{G}'_2$, получаем из (2)

$$\bar{G}'_1 - \bar{G}'_2 = \bar{G}''_1 - \bar{G}''_2 = \frac{x''_1 \bar{G}''_1 + x''_2 \bar{G}''_2 - x'_1 \bar{G}'_1 - x'_2 \bar{G}'_2}{x''_1 - x'_1},$$

откуда

$$\frac{x'_1 \bar{G}'_1 - x'_1 \bar{G}'_2}{x'_1} = \frac{-x'_1 \bar{G}'_1 + x'_1 \bar{G}''_2}{-x'_1} = \frac{x''_1 \bar{G}''_1 + x''_2 \bar{G}''_2 - x'_1 \bar{G}'_1 - x'_2 \bar{G}'_2}{x''_1 - x'_1} = \frac{\bar{G}''_2 - \bar{G}'_2}{0}$$

и

$$\frac{-x'_2 \bar{G}'_1 + x'_2 \bar{G}'_2}{-x'_2} = \frac{x''_2 \bar{G}''_1 - x''_2 \bar{G}''_2}{x''_2} = \frac{x''_1 \bar{G}''_1 + x''_2 \bar{G}''_2 - x'_1 \bar{G}'_1 - x'_2 \bar{G}'_2}{x''_1 - x'_1} = \frac{\bar{G}''_1 - \bar{G}'_1}{0}.$$

Таким образом,

$$\bar{G}'_1 = \bar{G}''_1 \quad \text{и} \quad \bar{G}'_2 = \bar{G}''_2, \quad (3)$$

что эквивалентно соотношению (2). Если справедливо соотношение (3), то, очевидно, справедливо и (2). Соотношение (3) представляет собой условие сосуществования двух фаз с разными молярными концентрациями (обозначенными одним и двумя штрихами). Таким образом, система, имевшая плотность x_1 , в интервале между Q' и Q'' распадается на две фазы, относительное количество которых равно

$$C' = \frac{x''_1 - x_1}{x''_1 - x'_1}, \quad C'' = \frac{x_1 - x'_1}{x''_1 - x'_1}, \quad (4)$$

причем термодинамический потенциал системы (точка Q на фиг. 70) меньше $\bar{G}(x)$ (точка R на фиг. 70). Иначе говоря,

$$C' \bar{G}' + C'' \bar{G}'' < \bar{G}(x). \quad (5)$$

3. Основываясь на определении (4.8), показать, что свободная энергия на единицу площади поверхности раздела равна поверхностному натяжению γ . Показать также, что внутренняя энергия на единицу площади поверхности раздела равна $\gamma - T dy/dT$.

РЕШЕНИЕ

Заметим прежде всего, что понятие поверхностного натяжения имеет ясный смысл лишь в том случае, когда между двумя фазами в состоянии теплового равновесия имеется четкая поверхность раздела. Чтобы определить эту поверхность, надо разделить весь объем на части, занимаемые первой и второй фазами. Тогда будем иметь $V = V' + V''$ и $N = n'V' + n''V''$ ¹⁾, где N — полное число

¹⁾ Точнее говоря, поверхность раздела выбирается перпендикулярной градиенту n' .

частиц в объеме V , а n' и n'' — плотности частиц в каждой фазе, измеренные достаточно далеко от поверхности раздела. При этом для сложной системы величина $F(T, V', V'', \sigma, N', N'') \equiv U - TS$ отличается от величины $F'(T, V', N') + F''(T, V'', N'')$, т. е. от суммы свободных энергий объемов V' и V'' , на которые мы разделили систему. Так как это различие связано с наличием поверхности, то свободная энергия поверхности F_σ определяется следующим образом:

$$F_\sigma = F - (F' + F''). \quad (1)$$

Из (4.8) можно получить следующие уравнения:

$$\begin{aligned} dF &= d(U - TS) = -S dT - p' dV - p'' dV'' + \\ &+ \gamma d\sigma + \mu' dN' + \mu'' dN'', \\ dF' &= -S' dT - p' dV' + \mu' dN' \end{aligned}$$

и аналогичное уравнение для dF'' . Из них находим

$$dF_\sigma = -S_\sigma dT + \gamma d\sigma. \quad (2)$$

Здесь $S_\sigma \equiv S - (S' + S'')$ — энтропия поверхности. Из соотношения (2) видно, что F_σ является функцией T и σ . Если при постоянной температуре линейные размеры системы возрастают в $\alpha^{1/2}$ раз, то площадь поверхности увеличится в α раз, так что $F_\sigma(T, \alpha\sigma) = \alpha F_\sigma(T, \sigma)$. Дифференцируя полученное соотношение по α и полагая $\alpha = 1$, находим

$$F_\sigma = \sigma \frac{\partial F_\sigma}{\partial \sigma} = \sigma \gamma.$$

Отсюда видно, что величина γ представляет собой поверхностную свободную энергию на единицу площади. Кроме того, так как γ является функцией только интенсивной переменной T , то для поверхностной энтропии имеем

$$S_\sigma = - \frac{\partial F_\sigma}{\partial T} = -\sigma \frac{d\gamma}{dT}.$$

Таким образом, внутренняя энергия определяется следующим образом:

$$U_\sigma = F_\sigma + TS_\sigma = \left(\gamma - T \frac{d\gamma}{dT} \right) \sigma, \quad \text{или} \quad \frac{U_\sigma}{\sigma} = \gamma - T \frac{d\gamma}{dT}.$$

4. Показать, что давление пара $p_s(T)$ в случае конденсированной фазы (жидкой или твердой) определяется формулой

$$\ln p_s = - \frac{L_0}{RT} + \frac{C_p^0}{R} \ln T + \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \frac{C'(T) - C_p''(T)}{R} dT + i.$$

Здесь L_0 — скрытая теплота парообразования при 0°K , а C_p'' — удельная молярная теплоемкость при постоянном давлении для конденсированной фазы [смысл величин C_p^0 , $C'(T)$ и i ясен из соотношений (4.15) и следующих за ними рассуждений].

РЕШЕНИЕ

Энтропию для 1 моль газа получим из (4.14) и (4.15):

$$\bar{S}(T, p) = -\frac{\partial \bar{G}(T, p)}{\partial T} = C_p^0 \ln T + \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C'(T) dT + \\ + \frac{1}{T} \int_0^T C'(T) dT + Ri + C_p^0 - R \ln p. \quad (1)$$

В соответствии с третьим законом термодинамики эта величина представляет собой возрастание энтропии при квазистатическом нагревании 1 моль вещества в конденсированной фазе при давлении p от 0 до $T^\circ \text{K}$ и дальнейшем квазистатическом преобразовании его в газ при $T^\circ \text{K}$ путем передачи ему скрытой теплоты L , т. е. равна

$$\int_0^T \frac{C_p''(T) dT}{T} + \frac{L}{T}. \quad (2)$$

Далее, как мы знаем, $L = \bar{H}' - \bar{H}''$ и $(\partial \bar{H}/\partial T)_p = C_p$, так что

$$L = L_0 + \int_0^T (C_p' - C_p'') dT = L_0 + C_p^0 T + \int_0^T (C' - C_p'') dT. \quad (3)$$

[Здесь $L_0 = \bar{H}'(0, p) - \bar{H}''(0, p)$ есть скрытая теплота перехода при 0°K .] Приравнивая величины (1) и (2) и используя (3), получаем

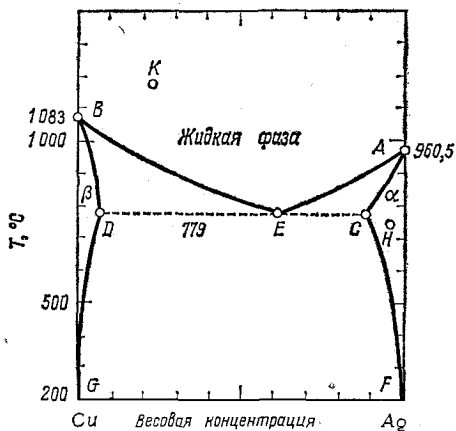
$$\int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C'(T) dT + \frac{1}{T} \int_0^T C'(T) dT + C_p^0 \ln T + \\ + C_p^0 + Ri - R \ln p = \int_0^T \frac{C_p''(T) dT}{T} + \frac{L_0}{T} + C_p^0 + \frac{1}{T} \int_0^T (C' - C_p'') dT.$$

Интегрируя полученное выражение по частям, находим

$$\int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_p''(T) dT = -\frac{1}{T} \int_0^T C_p''(T) dT + \int_0^T \frac{C_p'' dT}{T}. \quad (4)$$

Отсюда и приходим к искомой формуле. Для вывода соотношения (4) существенную роль играет использование того обстоятельства, что $\lim_{T \rightarrow 0} C_p''(T) = 0$ (третий закон).

З а м е ч а н и е. Если удельная молярная теплоемкость, связанная с вращением и колебанием молекул в газовой фазе, есть C_i' , то величины C_p^o и $C'(T)$ можно заменить соответственно на $5/2R$ и $C_i'(T)$. Это справедливо для легких газов типа водорода и гелия.



Ф и г. 71.

5. На фиг. 71 представлена фазовая диаграмма системы Cu — Ag. Жидкой фазе соответствует область выше кривой AEB , справа от ACF находится область α -фазы твердого раствора, а слева от BDG — область β -фазы твердого раствора. Тройная точка E называется эвтектической.

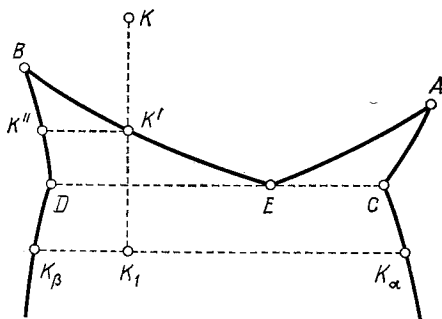
а) Как будет вести себя раствор при охлаждении, если первоначально он находился в жидком состоянии, соответствующем точке K на фиг. 71?

б) Что будет происходить при нагревании твердого раствора, если первоначально он находился в состоянии, отвечающем точке H (α -фаза)?

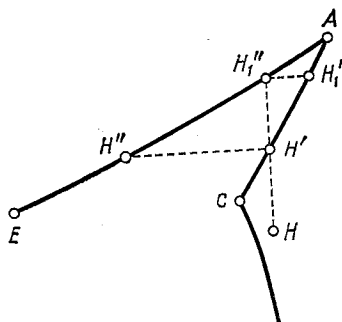
РЕШЕНИЕ

а) Изменение температуры жидкой фазы происходит практически по вертикали до тех пор, пока система не придет в состояние K' на кривой BE (фиг. 72). При температуре, соответствующей точке K' , начинает образовываться β -фаза твердого раствора, причем концентрация ее определяется точкой K'' . Так как концентрация серебра в образующемся твердом растворе меньше исходной, то в остающейся жидкости его концентрация возрастает. Таким образом, при дальнейшем понижении температуры происходит выпадение β -фазы твердого раствора с возрастающей концентрацией Ag. При этом изменение состояния жидкого раствора описывается кривой $K'E$, а β -фазы твердого раствора — кривой $K''D$. После того как жидкая фаза придет в состояние, которому соответствует точка E , начинается выпадение α -фазы

твердого раствора, причем концентрация в жидкой фазе остается постоянной; затвердевание α -фазы (C) и β -фазы (D) будет продолжаться до тех пор, пока весь раствор не затвердеет. [Если продолжать понижать температуру до значения, соответствующего, например, точке K_1 , то по истечении достаточно длительного времени твердые растворы, соответствующие точкам K_α и K_β , будут



Ф и г. 72.



Ф и г. 73.

существовать в виде устойчивых твердых состояний. При этом отношение числа атомов $N(K_\alpha)/N(K_\beta)$ равно $\overline{K_\beta K_1} : \overline{K_1 K_\alpha}$. Для установления равновесия требуется, однако, очень большой промежуток времени, так как речь идет о реакции между твердыми фазами.]

б) Аналогично при нагревании от точки H (фиг. 73) α -фаза остается неизменной до точки H' , когда начнет появляться жидкая фаза с концентрацией Ag , соответствующей точке H'' . Концентрация Ag будет меньше, чем в твердой фазе. По истечении достаточно большого периода времени концентрация Ag в α -фазе станет возрастать, а соответствующая точка на фиг. 73 перемещаться вправо. Соответственно концентрация Ag в жидкой фазе также будет увеличиваться, так что точки H' и H'' будут двигаться вправо. Наконец точка H' попадет в H_1' , а H'' в H_1'' и все вещество перейдет в жидкое состояние. В точке H_1'' концентрация Ag должна быть той же, какой она была в точке H , ибо все вещество стало жидким. Это условие и определяет положение точки H_1' . Дальнейшее нагревание будет только повышать температуру расплава. Если, однако, все время удалять расплавившуюся часть раствора, то твердая фаза будет существовать и за точкой H_1' , причем в точке A в ней останется лишь одно твердое серебро, которое затем перейдет в жидкое состояние.

6. Показать, что для произвольного раствора справедливы следующие соотношения:

$$p_1 = p_1^0 a_1,$$

$$\pi \bar{V}_1^0 = \frac{\Delta T}{T_1^0} \bar{L}_1 = -RT_1^0 \ln a_1.$$

Здесь a_1 обозначает активность растворителя, p_1 — давление пара, π — осмотическое давление, ΔT — понижение точки плавления (или повышение точки кипения), а p_1^0 , \bar{V}_1^0 , T_1^0 и \bar{L}_1 — соответственно давление насыщенных паров, молярный объем, точку плавления (или кипения) и молярную скрытую теплоту плавления (парообразования) для чистого растворителя. При рассмотрении повышения точки кипения или понижения точки плавления считать, что испаряющийся газ или выпадающая твердая фаза состоит из чистого растворителя.

РЕШЕНИЕ

а) В соответствии с (4.42) химический потенциал растворителя в растворе равен

$$\bar{G}_1 = \bar{G}_1^0(T, p) + RT \ln a_1. \quad (1)$$

Здесь \bar{G}_1^0 — химический потенциал чистого растворителя. Химический потенциал газовой фазы (в предположении, что она представляет идеальный газ) есть

$$\bar{G}_{1, \text{газ}} = \bar{G}_{1, \text{газ}}^0(T, p) = \bar{G}_{1, \text{газ}}^0 + RT \ln p_1,$$

где p_1 — давление пара растворителя. Условия равновесия $\bar{G}_1 = \bar{G}_{1, \text{газ}}$ перепишем в виде

$$\bar{G}_1^0(T, p) + RT \ln a_1 = \bar{G}_{1, \text{газ}}^0(T) + RT \ln p_1. \quad (2)$$

Далее, давление насыщенного пара p_1^0 чистого растворителя определяется из соотношения

$$\bar{G}_1^0(T, p_1^0) = \bar{G}_{1, \text{газ}}^0(T, p_1^0) = \bar{G}_{1, \text{газ}}^0 + RT \ln p_1^0. \quad (3)$$

Вычитая (3) из (2) и используя (4.14), получаем

$$p_1 = p_1^0 a_1 \exp \frac{\bar{G}_1^0(T, p) - \bar{G}_1^0(T, p_1^0)}{RT}.$$

Так как $\bar{G}_1^0(T, p) - \bar{G}_1^0(T, p_1^0) \approx (p - p_1^0) \bar{V}_{1, \text{жидк}}^0 \ll RT = p_1^0 \bar{V}_{1, \text{газ}}^0$, экспоненту в правой части равенства можно заменить единицей. Тогда имеем

$$p_1 = p_1^0 a_1. \quad (4)$$

б) Если чистый растворитель (давление p_0) и раствор (давление p) разделены полупроницаемой мембраной (фиг. 74), то условия равновесия при температуре T в соответствии с (1) можно записать в виде

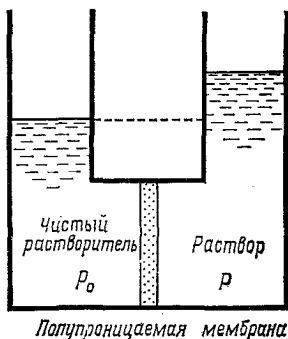
$$\bar{G}_1^0(T, p_0) = \bar{G}_1^0(T, p) + RT \ln a_1.$$

Так как изменение объема, вызванное осмотическим давлением, очень мало, можно использовать следующее приближение:

$$\bar{G}_1^0(T, p) - \bar{G}_1^0(T, p_0) = \bar{V}_1^0(p - p_0).$$

Учитывая определение осмотического давления $\pi \equiv p - p_0$, получаем

$$\pi \bar{V}_1^0 = -RT \ln a_1. \quad (5)$$



Фиг. 74.

в) Так как мы рассматриваем испарившийся газ как чистый растворитель, температуру кипения следует считать равной той температуре, при которой давление пара чистого растворителя равно внутреннему давлению p_0 . Если точка кипения чистого растворителя есть T_1^0 , а точка кипения раствора T_1 , то уравнения (3) и (2) переищутся следующим образом:

$$\bar{G}_1^0(T_1^0, p_0) = \bar{G}_{1, \text{газ}}^0(T_1^0, p_0) \quad (\text{чистый растворитель}), \quad (6)$$

$$\bar{G}_1^0(T_1, p_0) + RT_1 \ln a_1 = \bar{G}_{1, \text{газ}}^0(T_1, p_0) \quad (\text{раствор}). \quad (7)$$

Вычитая (7) из (6) и учитывая, что $\partial G/\partial T = -S$, получаем разложение по $T_1 - T_1^0$ с точностью до членов первого порядка малости

$$\begin{aligned} -RT_1 \ln a_1 &= \bar{G}_1^0(T, p_0) - \bar{G}_1^0(T_1^0, p_0) - \\ &- [\bar{G}_{1, \text{газ}}^0(T_1, p_0) - \bar{G}_{1, \text{газ}}^0(T_1^0, p_0)] = \\ &= (T_1 - T_1^0) [-\bar{S}_1^0(T_1^0, p_0) + \bar{S}_{1, \text{газ}}^0(T_1^0, p_0)] = (T_1 - T_1^0) \frac{\bar{L}_1}{T_1^0} \end{aligned}$$

и, следовательно,

$$-\ln a_1 = \frac{\bar{L}_1}{R} \left(\frac{1}{T_1^0} - \frac{1}{T_1} \right). \quad (8)$$

Если $T_1 - T_1^0 = \Delta T \ll T_1^0$, то

$$-\ln a_1 = \bar{L}_1 \frac{\Delta T}{R(T_1^0)^2}, \quad (9)$$

где

$$\bar{L}_1 = T_1^0 [\bar{S}_{1, \text{газ}}^0(T_1^0, p_0) - \bar{S}_1^0(T_1^0, p_0)]$$

— теплота парообразования растворителя при давлении p_0 и температуре T_1^0 .

Задача о понижении температуры плавления аналогична рассмотренной. Если мы обозначим через T_1^0 точку замерзания чистого растворителя при давлении p_0 , а через T_1 температуру, при которой чистое твердое растворенное вещество начинает выпадать из раствора, то для решения задачи нам достаточно лишь заменить правые части соотношений (6) и (7) на $\bar{G}_{1, \text{твер}}^0(T_1^0, p_0)$ и $\bar{G}_{1, \text{твер}}^0(T_1, p_0)$. Тогда из (8) или (9) получим

$$\bar{L}_1 = T_1^0(\bar{S}_{1, \text{твер}}^0 - \bar{S}_1^0) = -\text{Теплота плавления} < 0. \quad (10)$$

Таким образом, точка плавления понижается в противоположность повышению точки кипения.

З а м е ч а н и е. Заметим, что знак изменения температуры кипения и точки плавления может измениться на обратный в случае, когда a_1 больше единицы.

7*. Рассмотрим регулярный двухкомпонентный раствор, для которого теплота смешения [см. (4.37)] $\Delta\bar{H} = Ax_1x_2$. Исследовать соотношение между давлением пара и составом. Рассмотреть, в частности, случай, когда обе фазы разделяются. Нарисовать фазовую диаграмму.

РЕШЕНИЕ

Обозначим числа молей компонентов через n_1 и n_2 . Энтальпия смешения ΔH запишется в виде

$$\Delta H = A \frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}. \quad (1)$$

Так как раствор регулярный, термодинамический потенциал и энтропия смешения имеют вид

$$\begin{aligned} G(n_1, n_2) &= n_1 \bar{G}_1^0 + n_2 \bar{G}_2^0 + \Delta H - T \Delta S, \\ \Delta S &= -R(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2). \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь $x_1 = n_1/(n_1 + n_2)$, $x_2 = n_2/(n_1 + n_2)$. Получим парциальные термодинамические потенциалы компонентов с помощью соотношений $\bar{G}_1 = \partial G / \partial n_1$ и $\bar{G}_2 = \partial G / \partial n_2$:

$$\bar{G}_i = \bar{G}_i^0 + A(1 - x_i)^2 + RT \ln x_i, \quad i = 1, 2 \quad (3)$$

[см. (4.38)]. Давление пара определим из условия $\bar{G}_i = \bar{G}_{i, \text{газ}}$. Считая пар идеальным газом и используя (4.16), находим

$$\bar{G}_i^0(T, p) + A(1 - x_i)^2 + RT \ln x_i = \bar{G}_{i, \text{газ}}^0(T) + RT \ln p_i. \quad (4)$$

Здесь p_1 и p_2 — соответственно парциальные давления компонентов 1 и 2, а $p = p_1 + p_2$ — полное давление. Что касается раствора, то он также находится под давлением p , а его термодинамический потенциал можно считать практически не зависящим от давления, так как рассматриваемые жидкости почти несжимаемы.

Поэтому, пренебрегая зависимостью

$\bar{G}_i^0(T, p)$ от p в (4), получаем

$$p_i = p_{i0} x_i e^{A(1-x_i)^2/RT}, \quad (5)$$

где $p_{i0}(T) = \exp \{ [\bar{G}_i^0(T) - \bar{G}_{i, \text{газ}}^0] / RT \}$ — давление насыщенных паров чистой i -ой жидкости при температуре T . При $A=0$ зависимость p_i от x_i линейна (закон Рауля), однако в общем случае, когда $A \neq 0$, она нелинейна.

а) $A < 0$. Энтальпия при смешении уменьшается. Компоненты смешиваются легко, так что давление p_i должно быть ниже значения, определяемого законом Рауля (фиг. 75).

б) $A > 0$. Энтальпия при смешении возрастает. Смешение происходит с трудом, так что давление p_i должно быть больше, чем следует из закона Рауля (растворенное вещество легко испаряется). Если отношение

A/RT велико, то начальный наклон кривой $p_i(x_i)$ в точке $x_i = 0$ будет большим. С другой стороны, при $x_i \rightarrow 1$ значение p_i приближается к линии $p_i = p_{i0} x_i$ в соответствии с соотношением (5). Это значит, что давление p_i должно иметь максимум и минимум, как показано на фиг. 75.

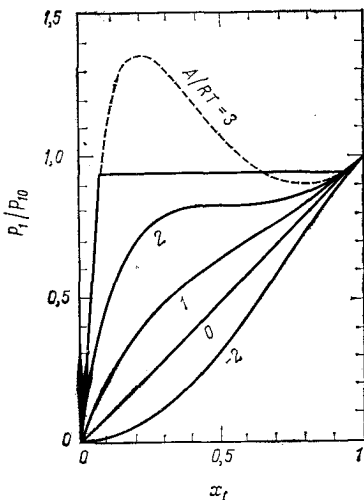
Из (4) имеем

$$RT \frac{\partial \ln p_i}{\partial x_i} = \frac{\partial \bar{G}_i}{\partial x_i};$$

тогда из условия $\partial p_i / \partial x_i < 0$ вытекает, что $\partial \bar{G}_i / \partial x_i < 0$; это неравенство соответствует термодинамически неустойчивым состояниям. (Такая ситуация напоминает неустойчивые состояния газа ван дер Ваальса.) Эти неустойчивые состояния могут появляться, если кривая $p_i(x_i)$ имеет максимумы и минимумы. Из соотношения (5) имеем

$$\frac{\partial \ln p_i}{\partial x_i} = \frac{1}{x_i} - \frac{2A}{RT} (1-x_i) = \frac{2A}{RT x_i} \left[\left(x_i - \frac{1}{2} \right)^2 - \frac{1}{4} \left(1 - \frac{2RT}{A} \right) \right], \quad (6)$$

так что при $A/RT > 2$ ($0 < 2RT/A < 1$) экстремумы p_i лежат в области $0 \leq x_i \leq 1$. С другой стороны, при $A < 0$ или $0 < A/RT < 2$



Ф и г. 75.

мы всегда имеем $\partial p_i / \partial x_i > 0$. Следовательно, условие разделения фаз записывается в виде

$$\frac{A}{2RT} > 1. \quad (7)$$

Этот же результат можно получить, исследуя выражение

$$\bar{G}(x_1, x_2) = x_1 \bar{G}_1^0 + x_2 \bar{G}_2^0 + Ax_1 x_2 + RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2), \quad (8)$$

подобно тому как это было сделано в примере 2. Используя уравнение (2) в решении примера 1 и соотношение (4) настоящего примера, находим

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{G}}{\partial x_1} &= \bar{G}_1 - \bar{G}_2 = (\bar{G}_1^0 - \bar{G}_2^0) + \\ &+ A[(1-x_1)^2 - x_1^2] + RT \ln \frac{x_1}{1-x_1}. \end{aligned} \quad (9)$$

Отсюда следует

$$\frac{\partial^2 \bar{G}}{\partial x_1^2} = -2A + \frac{RT}{x_1(1-x_1)} \geq 4RT - 2A, \quad (10)$$

так как $[x_1(1-x_1)]^{-1} \geq 4$; равенство имеет место при $x_1 = 1/2$. Таким образом, если неравенство (7) выполняется, то при $x_1 = 1/2$ имеем $\partial^2 \bar{G} / \partial x_1^2 < 0$. Это значит, что у кривой

зависимости \bar{G} от x_1 имеется общая касательная в двух точках, соответствующих двум значениям переменной x , и, следовательно, система разделяется на две фазы. Чтобы найти молярную долю двух фаз x_1' и x_1'' в зависимости от температуры, надо лишь найти точки касания с помощью уравнения (9). Так как последнее симметрично по отношению к точке $x_1 = 1/2$ (фиг. 76), то точки касания x_1' и x_1'' определяются уравнением

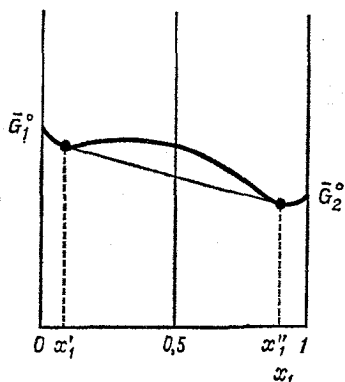
$$A(1-2x_1) + RT \ln \frac{x_1}{1-x_1} = 0,$$

которое можно записать в виде

$$\frac{1}{2} \ln \frac{1+y}{1-y} = \frac{Ay}{2RT} \quad (0 \leq y \leq 1), \quad (11)$$

или

$$y = \text{th} \frac{Ay}{2RT}. \quad (12)$$

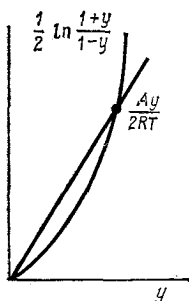


Фиг. 76.

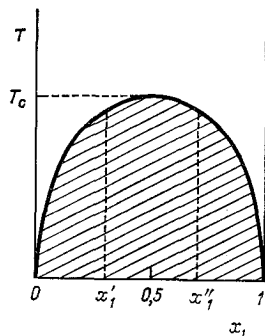
Здесь мы положили

$$x_1' = \frac{1}{2}(1-y), \quad x_1'' = \frac{1}{2}(1+y). \quad (13)$$

На фиг. 77 показано графическое решение уравнения (12). Неравенство (7) представляет собой условие того, что уравнение имеет нетривиальные решения. [Наклон кривой, задаваемой левой частью уравнения (11), при $y = 0$ составляет 45° . Поэтому при $A/2RT > 1$ кривые пересекаются еще в одной точке, кроме точки $y = 0$, тогда как при $A/2RT < 1$ они пересекаются только в точке



Ф и г. 77.



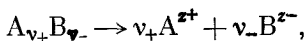
Ф и г. 78.

$y = 0$.] Зависимость x_1' и x_1'' от T , представленную на фиг. 78, можно получить, подставив решение $y(T)$ уравнения (12) в (13). Это и есть фазовая диаграмма раствора. Заштрихованная часть соответствует двухфазной области, где система не может представлять собой одну фазу. При более высоких температурах

$$T > T_c = \frac{A}{2R}, \quad (14)$$

когда условие (7) уже не выполняется, однофазное решение имеет место для всех концентраций. Температура T_c , определяемая соотношением (14), называется *критической температурой* раствора.

8*. В случае разбавленного раствора сильного электролита, диссоциирующего по уравнению



осмотическое давление выражается формулой

$$\pi = \frac{\nu C_2 RT}{1000} g.$$

Показать, что осмотический коэффициент g ¹⁾ определяется формулой

$$g = 1 + \frac{1}{m_2} \int_0^{m_2} m_2 \left(\frac{\partial \ln \bar{\gamma}}{\partial m_2} \right)_{T, p} dm_2, \quad (1)$$

где обозначения ясны из (4.40) и (4.51). [Указание. Учте соотношение (4.52).]

РЕШЕНИЕ

Будем следовать решению примера 6, а затем вычислим активность растворителя a_1 . Подставляя химический потенциал растворенного вещества \bar{G} [см. (4.52)] в уравнение Гиббса — Дюгема (3.12)

$$n_1 d\bar{G}_1 + n_2 d\bar{G}_2 = 0 \quad (T, p \text{ постоянны}),$$

получаем уравнение для определения a_1 :

$$d \ln a_1 + v \frac{x_2}{1-x_2} (d \ln x_2 + d \ln \bar{\gamma}) = 0. \quad (2)$$

Так как $a_1 = 1$ при $x_2 = 0$, то уравнение можно проинтегрировать; при этом получаем

$$\begin{aligned} \ln a_1 &= -v \int_0^{x_2} \left(\frac{1}{1-x_2} + \frac{x_2}{1-x_2} \frac{\partial \ln \bar{\gamma}}{\partial x_2} \right) dx_2 = \\ &= -v \left[-\ln(1-x_2) + \int_0^{x_2} \frac{x_2}{1-x_2} \frac{\partial \ln \bar{\gamma}}{\partial x_2} dx_2 \right]. \end{aligned} \quad (2')$$

Подставив этот результат в выражение $\pi \bar{V} = -RT \ln a_1$, получим (для $x_2 \ll 1$)

$$\begin{aligned} \pi &= \frac{vRT}{\bar{V}_1^0} \left[-\ln(1-x_2) + \int_0^{x_2} \frac{x_2}{1-x_2} \frac{\partial \ln \bar{\gamma}}{\partial x_2} dx_2 \right] \approx \\ &\approx \frac{vx_2 RT}{\bar{V}_1^0} \left(1 + \frac{1}{x_2} \int_0^{x_2} x_2 \frac{\partial \ln \bar{\gamma}}{\partial x_2} dx_2 \right). \end{aligned} \quad (3)$$

¹⁾ Осмотический коэффициент g определяется обычно следующим образом. Пусть x_1 есть молярная доля растворенного вещества в растворе, а химический потенциал его имеет вид

$$\bar{G}_1 = \bar{G}_1^0 + gRT \ln x_1.$$

Тогда осмотический коэффициент g связан с активностью γ_1 [см. (4.43)] соотношением

$$\ln \gamma_1 = (g-1) \ln x_1.$$

Используя (4.40) и (4.41), находим

$$\frac{x_2}{\bar{V}_1^0} = \frac{m_2 \bar{M}_1}{1000 \bar{V}_1^0} = \frac{m_2 \rho}{1000} = \frac{C_2}{1000},$$

так что (3) можно переписать в виде

$$\pi \approx \frac{\nu C_2 RT}{1000} \left(1 + \frac{1}{m_2} \int_0^{m_2} m_2 \frac{\partial \ln \bar{\gamma}}{\partial m_2} dm_2 \right).$$

Замечание. Осмотический коэффициент g характеризует отклонение осмотического давления от значения, определяемого формулой Вант Гоффа

$$\pi = \frac{\nu C_2 RT}{1000}.$$

Решая уравнение (1) относительно $\bar{\gamma}$ при условии, что $\bar{\gamma} \rightarrow 1$ при $m_2 \rightarrow 0$, получаем

$$-\ln \bar{\gamma} = \int_0^{m_2} \frac{d[(1-g)m_2]}{m_2}.$$

Это выражение может быть использовано для нахождения коэффициента активности, когда осмотический коэффициент $g(m_2)$ известен.

9. В атмосфере некоторых звезд интенсивно протекает процесс тепловой диссоциации металлических паров:



С помощью закона действующих масс найти зависимость степени диссоциации α от температуры и давления. Энергия диссоциации на 1 моль газа равна W .

РЕШЕНИЕ

Если степень диссоциации равна α , то молярное отношение A , A^+ и e есть $(1-\alpha) : \alpha : \alpha$, так что парциальные давления компонентов определяются следующим образом:

$$P_A = \frac{1-\alpha}{1+\alpha} P, \quad P_{A^+} = \frac{\alpha}{1+\alpha} P, \quad P_e = \frac{\alpha}{1+\alpha} P.$$

Тогда закон действующих масс (4.65) дает

$$\frac{P_{A^+} P_e}{P_A} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} P = e^{-\Delta \bar{G}^0 / RT}. \quad (1)$$

Если пренебречь внутренними степенями свободы компонентов, то стандартный термодинамический потенциал реакции определяет-

ся с помощью (4.15):

$$\begin{aligned}\Delta \bar{G}^0 &= \bar{G}_{A^+}^0 + \bar{G}_e^0 - \bar{G}_A^0 = \\ &= U_{0A^+} + U_{0e} - U_{0A} - \frac{5}{2} RT \ln T - RT (i_{A^+} + i_e - i_A).\end{aligned}$$

Подставляя это в выражение (1), находим

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} P \sim T^{5/2} e^{-W/RT},$$

где

$$W = U_{0A^+} + U_{0e} - U_{0A}$$

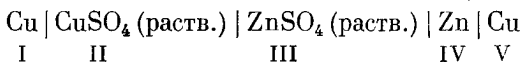
— энергия диссоциации.

З а м е ч а н и е. Энергия ионизации в результате процесса $A \rightarrow A^+ + e$ обычно значительно меньше, чем для процесса $A^+ \rightarrow A^{++} + e$. Поэтому часто можно пренебречь процессами ионизации более высокого порядка.

10. С помощью условия равновесия (4.73) для фаз в элементе Даниэля получить формулу (4.71) для э. д. с. (разности потенциалов) между двумя выводными контактами ¹⁾ (сделанными из меди). Считать, что на границе растворов CuSO_4 и ZnSO_4 разность потенциалов не возникает.

РЕШЕНИЕ

Пронумеруем различные фазы и выводные контакты элемента:



и обозначим соответственно потенциалы фаз через Φ_{I} , Φ_{II} и т. д. Условия равновесия двух соседних фаз запишутся в виде I — II (по отношению к Cu^{++}):

$$\mu_{\text{Cu}^{++}}^{\text{I}} + 2e\Phi_{\text{I}} = \mu_{\text{Cu}^{++}}^{\text{II}} + 2e\Phi_{\text{II}}; \quad (1)$$

II — III (по отношению к SO_4^{--}):

$$\mu_{\text{SO}_4^{--}}^{\text{II}} - 2e\Phi_{\text{II}} = \mu_{\text{SO}_4^{--}}^{\text{III}} - 2e\Phi_{\text{III}}; \quad (2)$$

III — IV (по отношению к Zn^{++}):

$$\mu_{\text{Zn}^{++}}^{\text{III}} + 2e\Phi_{\text{III}} = \mu_{\text{Zn}^{++}}^{\text{IV}} + 2e\Phi_{\text{IV}}; \quad (3)$$

¹⁾ Если выводные контакты сделаны из разных металлов, то между ними существует контактная разность потенциалов. Э. д. с. элемента определяется как разность потенциалов между двумя разомкнутыми выводными контактами, сделанными из одинакового материала, чтобы избежать влияния контактной разности потенциалов.

IV — V (по отношению к электронам):

$$\overset{\text{IV}}{\mu_e} - e\Phi_{\text{IV}} = \overset{\text{V}}{\mu_e} - e\Phi_{\text{V}}. \quad (4)$$

Далее, так как $\text{Cu} = \text{Cu}^{++} + 2e$ на медном и $\text{Zn} = \text{Zn}^{++} + 2e$ на цинковом электродах, можно положить

$$\overset{\text{I}}{\mu_{\text{Cu}}} = \overset{\text{I}}{\mu_{\text{Cu}^{++}}} + 2\overset{\text{I}}{\mu_e}, \quad \overset{\text{IV}}{\mu_{\text{Zn}}} = \overset{\text{IV}}{\mu_{\text{Zn}^{++}}} + 2\overset{\text{IV}}{\mu_e}. \quad (5)$$

По предположению $\Phi_{\text{II}} = \Phi_{\text{III}}$, так что уравнение (2) переходит в $\overset{\text{II}}{\mu_{\text{SO}_4^{--}}} = \overset{\text{III}}{\mu_{\text{SO}_4^{--}}}$ и им можно пренебречь. Сложив соотношения (1) и (3) и вычтя из полученной суммы удвоенное соотношение (4), найдем

$$\overset{\text{I}}{\mu_{\text{Cu}^{++}}} + \overset{\text{III}}{\mu_{\text{Zn}^{++}}} - 2\overset{\text{IV}}{\mu_e} + 2e\Phi_{\text{I}} = \overset{\text{II}}{\mu_{\text{Cu}^{++}}} + \overset{\text{IV}}{\mu_{\text{Zn}^{++}}} - 2\overset{\text{V}}{\mu_e} - 2e\Phi_{\text{V}}.$$

С помощью (5) последнее соотношение перепишем в виде

$$2e(\Phi_{\text{I}} - \Phi_{\text{V}}) = \overset{\text{II}}{\mu_{\text{Cu}^{++}}} - \overset{\text{I}}{\mu_{\text{Cu}}} + \overset{\text{IV}}{\mu_{\text{Zn}}} - \overset{\text{III}}{\mu_{\text{Zn}^{++}}},$$

что эквивалентно соотношению

$$2\mathfrak{F}E = -\Delta\bar{G}(\text{Cu}^{++} + \text{Zn} \rightarrow \text{Cu} + \text{Zn}^{++}).$$

ЗАДАЧИ

[A]

1. а) Пусть для a - и b -фаз однородного вещества известны свободные энергии F_a и F_b как функции T и V . Показать, что точку перехода между этими фазами можно определить, проведя общую касательную к кривым $F_a(V)$ и $F_b(V)$ при заданной температуре T (фиг. 79).

б) Основываясь на решении п. «а», получить правило Максвелла (см. замечание к примеру 1).

2. Теплота плавления льда при 0°C и давлении 1 атм составляет 80 кал/г. Отношение удельных объемов льда и воды равно 1,091 : 1,000. Оценить изменение точки плавления при изменении давления.

3. Известен коэффициент изменения температуры кипения воды с давлением (при 100°C и давлении 1 атм):

$$\frac{dT}{dp} = \frac{1}{27,12} \text{град/мм рт. ст.}$$

Оценить теплоту парообразования воды при 100°C .

4. Вблизи тройной точки кривая равновесия (кривая $p - T$) между твердой и газообразной фазами имеет обычно больший