

и  $\beta(T_c) > 0$ . В качестве приближения рассмотреть разложение лишь до членов порядка  $M^4$ .)

49. Объяснить с помощью термодинамического рассмотрения, почему в водяном паре капли воды конденсируются вокруг ионов и при быстром расширении камеры Вильсона в ней видны следы ионов. (Указание. Свободная энергия воды понижается при поляризации ее электрическим зарядом иона.)

50. Определить условия, при которых высокополимерный раствор, описанный в задаче 39, распадается на две фазы

### РЕШЕНИЯ

1. а) Условия теплового равновесия для двух фаз заключаются в том, что для этих фаз должны быть равны температуры, давления и термодинамические потенциалы  $G = F + pV$  (на 1 моль) [см. (4.1) — (4.3)]. Давление  $p = -(\partial F/\partial V)_T$  определяется взятым с обратным знаком наклоном кривой  $F(V)$  для заданного значения  $T$ . Таким образом, в равновесном состоянии имеем

$$p = -\frac{\partial F_a}{\partial V_a} = -\frac{\partial F_b}{\partial V_b} \quad (1)$$

Далее, так как  $G_a = G_b$ , т. е.  $F_a + pV_a = F_b + pV_b$ , находим

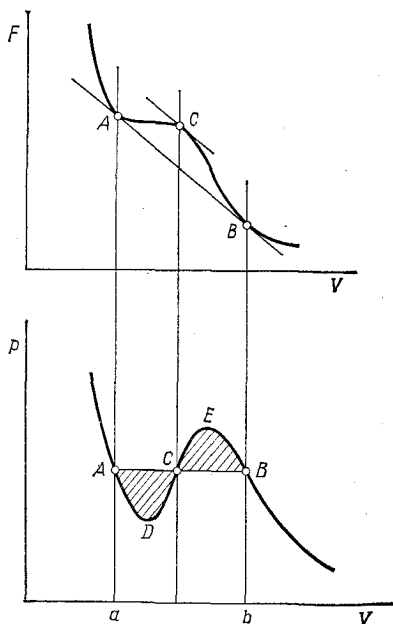
$$p = -\frac{F_a - F_b}{V_a - V_b} \quad (2)$$

Соотношения (1) и (2) показывают, что равновесие устанавливается между такими двумя состояниями, которые соответствуют точкам на кривых  $F_a$  и  $F_b$ , имеющим общую касательную (см. фиг. 79)

б) Пусть зависимости  $F - V$  соответствует непрерывная кривая, изображенная на фиг. 92

верху. Полученное выше условие (2) можно записать в виде

$$-\int_a^b \frac{\partial F}{\partial V} dV = p(V_b - V_a),$$



Ф и г. 92.

так что

$$\int_a^b p dV = p(V_b - V_a). \quad (3)$$

Соотношение (3) означает (см. нижнюю часть фиг. 92), что площадь  $ADCEBba$  равна площади  $ABba$ , т. е. что площадь  $ADCA$  равна площади  $CBEC$ . Это и есть правило Максвелла.

2. Используя формулу Клапейрона — Клаузиуса (4.4), получаем

$$\frac{dT_m}{dp} = \frac{T_m(v_l - v_s)}{q_m} = \frac{273(-0,091)}{80} \frac{1}{3,13 \cdot 10^3} = -0,99 \cdot 10^{-4} \text{ град/см рт. ст.},$$

где использовано то обстоятельство, что

$$1 \text{ кал/см}^3 = 4,18 \cdot 10^7 \frac{1}{13,6 \cdot 980} = 3,13 \cdot 10^3 \text{ см рт. ст.}$$

3. С помощью формулы Клапейрона — Клаузиуса (4.4) находим

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q}{T(v_g - v_l)}.$$

Удельный объем водяных паров  $v_g$  значительно больше удельного объема воды  $v_l$ . Поэтому мы можем положить  $v_g - v_l \approx v_g$  и найти  $v_g$ , воспользовавшись уравнением состояния идеального газа

$$v_g = \frac{RT}{pM_{H_2O}} = \frac{1,987 \cdot 373}{760 \cdot 18,02} = 5,41 \cdot 10^{-2} \text{ кал/мм рт. ст.} \cdot g = 1699 \text{ см}^3/g.$$

Имеем, таким образом,

$$q = 27,12 \cdot 373 \cdot 5,41 \cdot 10^{-2} = 547 \text{ кал/г.}$$

**З а м е ч а н и е.** Экспериментальное значение  $q$  составляет 539,032 кал/г. В приведенном выше расчете это соответствует значению  $v_g$ , равному 1672 см<sup>3</sup>/г.

4. Из формулы Клапейрона — Клаузиуса (4.4) имеем

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{s-g} = \frac{S_g - S_s}{V_g - V_s} \quad (\text{газ — твердое тело}),$$

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{l-g} = \frac{S_g - S_l}{V_g - V_l} \quad (\text{газ — жидкость}).$$

Мы знаем, кроме того, что  $V_g \gg V_l$ ,  $V_s$  и  $S_g > S_l > S_s$ . Находим, таким образом,

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{s-g} \approx \frac{S_g - S_s}{V_g} > \frac{S_g - S_l}{V_g} \approx \left(\frac{dp}{dT}\right)_{l-g}.$$

5. Тройная точка определяется пересечением трех кривых равновесия в  $p - T$ -плоскости, а именно кривых температурной

зависимости равновесных давлений  $p_{01}$ ,  $p_{12}$  и  $p_{02}$ ; здесь индексы 0, 1 и 2 означают соответственно лед, воду и пар. Наклон кривой равновесного давления определяется формулой Клапейрона — Клаузиуса (4.4). Кривая  $p_{01} - T$  равновесия фаз лед — вода проходит через точку, соответствующую 760 мм рт. ст. и  $0^\circ \text{C}$ ; ее наклон в этой точке равен

$$\frac{dp_{01}}{dT} = \frac{q_{01}}{T_0(v_0 - v_1)} = -\frac{80}{273(1,091 - 1)} \text{ кал/см}^3 \cdot \text{град.} \quad (1)$$

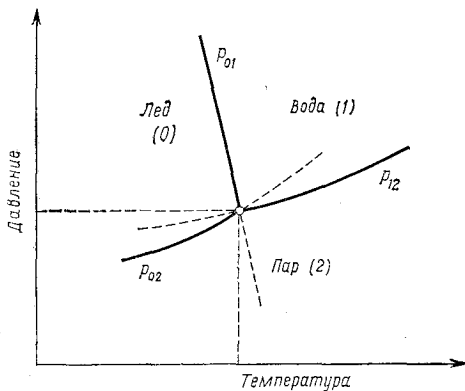
Кривая равновесия  $p_{12} - T$  между водой и паром проходит через точку 4,58 мм рт. ст.,  $0^\circ \text{C}$ ; ее наклон в этой точке гораздо меньше значения (1). [Хотя величина  $q_{12} = 600$  кал почти в 8 раз больше, чем  $q_{01}$  в (1), удельный объем  $v_2$  пара при давлении 4,58 мм рт. ст. и температуре  $0^\circ \text{C}$  в  $10^5$  раз больше, чем  $v_0$  или  $v_1$ .] Кривую  $p_{12}$  можно приближенно заменить прямой горизонтальной линией, а значение температуры, при котором эта кривая пересекается с кривой  $p_{01}$ , можно вычислить по величине  $\Delta T$ , соответствующей  $-\Delta p_{01} = (760 - 4,58) \text{ мм рт. ст.}$ . Из (1) получаем

$$\frac{dT}{dp_{01}} = -0,0075 \text{ град/атм.}$$

Приближенно можно считать  $\Delta T = 0,0075$  для  $-\Delta p_{01} = 1 \text{ атм.}$  Следовательно, температура тройной точки лежит около  $0,0075^\circ \text{C}$  (давление около 4,58 мм рт. ст.).

**З а м е ч а н и е.** Экспериментальные значения для давления и температуры в тройной точке равны 4,579 мм рт. ст. и  $0,0098^\circ \text{C}$ . В 1954 г. температуру тройной точки приняли равной  $0,01^\circ \text{C}$ , определив тем самым стоградусную шкалу температуры <sup>1)</sup>.

На фиг. 93 изображены кривые  $p_{01}$ ,  $p_{12}$  и  $p_{02}$ . Состояния, представленные пунктирными линиями, не являются равновесными устойчивыми состояниями; они лишь метастабильны. Так, равновесие между водой и паром при 4,58 мм рт. ст. и  $0^\circ \text{C}$  является метастабильным.



Ф и г. 93.

<sup>1)</sup> См. стр. 78. — Прим. ред.

6. В данном случае формулу Клапейрона — Клаузиуса (4.4) можно записать в виде

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(v_g - v_l)},$$

где  $L$  — скрытая теплота парообразования. Условие «а» означает, что  $v_g \gg v_l$ . Пренебрегая величиной  $v_l$  и используя приближение для идеального газа  $v_g = RT/p$ , получаем

$$\frac{dp}{p} = \frac{L}{RT^2} dT.$$

Интегрирование этого соотношения с учетом условия «б» и дает

$$p_s \sim e^{-L/RT}.$$

7. Используем соотношение (4.8). В настоящем случае условие (3.30а) устойчивого равновесия примет вид

$$\delta U \geq 0.$$

При этом наложены следующие ограничения: общий объем остается постоянным ( $\delta v' + \delta v'' = 0$ ), полная энтропия постоянна ( $\delta S = 0$ ), число частиц в каждой фазе постоянно ( $\delta N' = \delta N'' = 0$ ). Учитывая вариации первого порядка, получаем

$$\delta U = (-p' + p'') \delta V' + \gamma \delta \sigma = 0,$$

так что

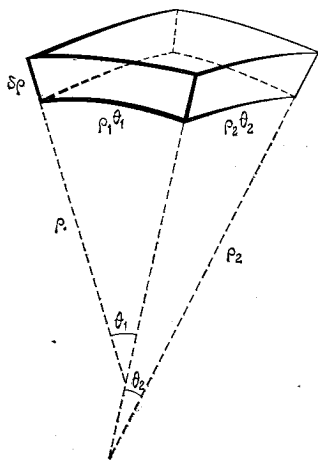
$$\Delta p = p' - p'' = \gamma \frac{d\sigma}{dV'}.$$

Рассмотрим бесконечно малый прямоугольник, построенный на геодезических, как показано на фиг. 94. Здесь  $\theta_1$  и  $\theta_2$  — бесконечно малые углы, которые опираются на стороны этого прямоугольника и имеют вершины в соответствующих центрах кривизны. Площадь такого прямоугольника равна  $\rho_1 \rho_2 \theta_1 \theta_2$ . Если поверхность раздела смещается на величину  $\delta \rho$  в направлении радиуса, то объем изменяется на бесконечно малую величину  $dV' = \rho_1 \rho_2 \theta_1 \theta_2 \delta \rho$ , а площадь прямоугольника возрастает на

$$d\sigma = (\rho_1 + \delta \rho)(\rho_2 + \delta \rho) \theta_1 \theta_2 - \rho_1 \rho_2 \theta_1 \theta_2 = (\rho_1 + \rho_2) \delta \rho \theta_1 \theta_2.$$

Имеем, таким образом,

$$\frac{d\sigma}{dV'} = \frac{1}{\rho_1} + \frac{1}{\rho_2},$$



Ф и г. 94.

так что разность давлений определяется формулой

$$\Delta p = \gamma \left( \frac{1}{\rho_1} + \frac{1}{\rho_2} \right) = \frac{2\gamma}{\rho},$$

где  $1/\rho$  — средняя кривизна поверхности. Соотношение (4.9) представляет собой частный случай этой формулы.

8. Как показано в примере 3, энтропия поверхности

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

Количество тепла  $Q$ , поглощаемое поверхностной пленкой при квазистатическом изотермическом процессе, когда площадь ее увеличивается от величины  $\sigma_1$  до  $\sigma_2$ , определяется выражением

$$Q = T [S_\sigma(T, \sigma_2) - S_\sigma(T, \sigma_1)].$$

Следовательно,

$$Q = -T \frac{d\gamma}{dT} (\sigma_2 - \sigma_1).$$

При квазистатическом адиабатическом процессе имеем

$$dS_\sigma = 0.$$

Таким образом,

$$\sigma \frac{d^2\gamma}{dT^2} dT + \frac{d\gamma}{dT} d\sigma = 0,$$

или

$$\frac{d\sigma}{\sigma} + \frac{d(d\gamma/dT)}{d\gamma/dT} = 0.$$

Окончательно имеем

$$\sigma \frac{d\gamma}{dT} = \text{const.}$$

Это и есть искомое условие в случае адиабатического процесса, а величина  $T_2$  находится из уравнения

$$\sigma_1 \frac{d\gamma(T_1)}{dT_1} = \sigma_2 \frac{d\gamma(T_2)}{dT_2}$$

по известным  $\sigma_1$ ,  $T_1$  и  $\sigma_2$ .

## ОТСТУПЛЕНИЕ 12

*Термодинамика и жизнь.* Термодинамика и наука о жизни являются старыми друзьями, что, впрочем, и не удивительно. Их дружба началась давно, еще на заре термодинамики, когда молодого немецкого доктора Майера осенила гениальная идея об эквивалентности работы и теплоты. Другой основоположник термодинамики Гельмгольц был, кроме того, великим физиологом (см. отступление 1).

Ученые пока еще не разгадали тайну жизни. Но разве вы не верите, что когда-нибудь биологические явления будут объяснены с помощью тех же самых физических законов, которым, как мы знаем, подчиняются все явления неодушевленной природы? Конечно, никто не может отрицать возможность некоторого революционизирующего открытия совершенно нового принципа, управляющего жизненными процессами. Однако очень маловероятно, что такой принцип, даже если он будет найден, окажется противоречащим законам физики и химии. Биологи и биофизики, во всяком случае, сходятся во мнении, что единственный плодотворный подход к раскрытию тайны жизни основан на применении рабочей гипотезы об общей справедливости физических законов в биологических процессах.

Пока не получено никаких данных, которые говорили бы о том, что в биологических процессах может нарушаться первый закон термодинамики — сохранение энергии. Мы не сможем работать, если не будем питаться. Биологические наблюдения играли важную роль при открытии первого закона. Насколько мы сейчас знаем, не существует такой формы энергии, которая была бы характерна исключительно для живых организмов: любой вид энергии, с которым мы сталкиваемся при рассмотрении биологических процессов, можно полностью объяснить, обращаясь к физике или химии. Каким бы сложным ни казался биологический процесс, всегда оказывается, что баланс энергии выполняется в нем строжайшим образом.

Более деликатным является вопрос о справедливости второго закона термодинамики. Энтропия есть мера беспорядка. Именно такую атомистическую интерпретацию второго закона дает статистическая механика. Возрастание энтропии, вообще говоря, выражает непреодолимую тенденцию природы к переходу в менее упорядоченное состояние — тенденцию, которой можно противостоять, лишь затратив некоторое усилие, т. е. некоторую работу.

«Представление о том, что Вселенная стремится к таким условиям, при которых энтропия и степень беспорядка имеют самую большую величину, глубоко повлияло на точку зрения многих биологов на природу биологических явлений. Бросается в глаза то обстоятельство, что живые организмы обнаруживают тенденцию к упорядочению их окружения, т. е. к созданию «порядка» там, где раньше был беспорядок. Жизнь как бы противостоит всеобщему стремлению к беспорядку. Каков смысл этого? Означает ли это, что живые организмы нарушают или могут нарушать второй закон термодинамики?» (Бриджмен [10]).

Максвелл однажды представил себе исключительно умное существо — демона, который управляет задвижкой в стенке, разделяющей два сосуда, наполненных молекулами газа, и впускает только быстрые молекулы (см. отступление 1 в «Статистической механике» [9]). Если этот демон действует соответствующим образом, то газ по одну сторону стенки будет нагреваться, а по другую — охлаждаться. Казалось бы, это противоречит второму закону термодинамики.

Чтобы решить, действительно ли деятельность демона Максвелла направлена наперекор природе, необходимо разобраться в том, как устроен этот демон. Когда в живом организме совершается некоторый переход от беспорядка к порядку, вполне возможно, что уменьшение энтропии компенсируется чем-то скрывающимся в безнадежно сложном механизме жизни.

В настоящее время все еще чрезвычайно сложно доказать или опровергнуть существование демона Максвелла в живом организме. По-видимому, точную экспериментальную проверку удастся осуще-

ставить лишь после того, как будет решена проблема искусственного создания жизни<sup>1)</sup>.

Читателям, интересующимся термодинамическими аспектами биологических процессов, мы можем порекомендовать небольшую книжку Лейнингера [11].

9. а) Молярную долю  $x_2$  растворенного вещества в жидкой фазе, которая появляется в точке  $A$ , можно определить, найдя точку пересечения  $A'$  горизонтальной линии, проходящей через точку  $A$ , и пунктирной линии (линии ликвидуса).

б) Аналогично молярная доля  $x_2$  в газовой фазе в точке  $C$  дается точкой  $C'$ .

в) В общем случае некоторой промежуточной температуры, соответствующей точке  $B$ , молярные доли  $x_2$  растворенного вещества в жидкой и газообразной фазах даются координатами точек  $B'$  и  $B''$  соответственно. Обозначим число молей в газовой фазе через  $N_g$ , а в жидкой — через  $N_l$  ( $N_g + N_l = N_1 + N_2$ ),

$$N_g x_2^g + N_l x_2^l = N_2,$$

где  $x_2^g$  и  $x_2^l$  представляют собой молярные доли второго вещества в газообразной и жидкой фазах и вместе с тем абсциссы точек  $B''$  и  $B'$ . Поделив написанное соотношение на полное число молей  $N$ , получим

$$x_g x_2^g + x_l x_2^l = x \equiv x_2 (x_g + x_l)$$

и, следовательно,

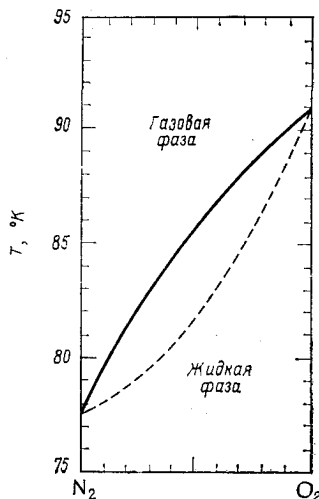
$$\frac{x_g}{x_l} = \frac{x_g}{1-x_g} = \frac{x_2^l - x_2}{x_2 - x_2^g} = \frac{B'B}{B''B}.$$

Это и дает искомый результат.

**З а м е ч а н и е.** В рассматриваемом случае возникающая жидкая фаза всегда однородна (в противоположность твердой фазе, выпадающей из жидкого раствора). На фиг. 95 в качестве примера приведена фазовая диаграмма для смеси  $N_2 - O_2$ .

10. По предположению  $J$  является экстенсивной функцией переменных  $n_1$  и  $n_2$ , т. е.

$$J(\lambda n_1, \lambda n_2) = \lambda J(n_1, n_2). \quad (1)$$



Ф и г. 95.

<sup>1)</sup> Обсуждение демона Максвелла с точки зрения теории информации приведено в книге: Л. Б р и л л ю э н, Наука и теория информации, М., 1960. — Прим. ред.

Дифференцируя обе стороны по  $\lambda$  и полагая  $\lambda = 1$ , имеем

$$J(n_1, n_2) = n_1 \frac{\partial J}{\partial n_1} + n_2 \frac{\partial J}{\partial n_2} = n_1 J_1 + n_2 J_2 \quad (2)$$

и

$$\frac{J}{n_1 + n_2} = (1 - x_2) J_1 + x_2 J_2 \quad \left( x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \right),$$

так что

$$\frac{d}{dx_2} \frac{J}{n_1 + n_2} = J_2 - J_1 + (1 - x_2) \frac{\partial J_1}{\partial x_2} + x_2 \frac{\partial J_2}{\partial x_2} = J_2 - J_1. \quad (3)$$

(Мы использовали здесь уравнение Гиббса — Дюгема, которое получается в данном случае следующим образом:

$$dJ \equiv dn_1 \frac{\partial J}{\partial n_1} + dn_2 \frac{\partial J}{\partial n_2} = J_1 dn_1 + J_2 dn_2.$$

Из соотношения (2) имеем:  $dJ = J_1 dn_1 + J_2 dn_2 + n_1 dJ_1 + n_2 dJ_2$ . Следовательно,  $n_1 dJ_1 + n_2 dJ_2 = (n_1 + n_2) [(1 - x_2) dJ_1 + x_2 dJ_2] = 0$ .) Уравнение для касательной  $QPR$  можно записать теперь в виде

$$y = (1 - x'_2) J_1 + x'_2 J_2 + (J_2 - J_1) (x_2 - x'_2) = J_1 + (J_2 - J_1) x_2.$$

Здесь  $x'_2$  — координата точки  $P$ .

$$\text{В точке } Q: x_2 = 0, \overline{OQ} = J_1.$$

$$\text{В точке } R: x_2 = 1, \overline{RO'} = J_2.$$

11. В случае постоянного давления и температуры уравнение Гиббса — Дюгема принимает вид

$$\sum n_j d\bar{G}_j = 0. \quad (1)$$

Из соотношения  $p_j = pn_j / \sum n_i$  имеем

$$d \ln p_j = \frac{\delta n_j}{n_j} - \frac{\sum \delta n_i}{\sum n_i}$$

и

$$\sum_j n_j d \ln p_j = \sum_j \delta n_j - \sum_j n_j \frac{\sum_i \delta n_i}{\sum_i n_i} = \sum_j \delta n_j - \sum_i \delta n_i = 0.$$

Искомый результат получается, если подставить в (1) определение функции  $\bar{G}_j$  (4.21) и использовать приведенные соотношения.

12. Воспользуемся уравнением Гиббса — Дюгема (3.12) для случая постоянного давления и температуры

$$x_1 d\bar{G}_1 + x_2 d\bar{G}_2 = 0 \quad (x_1 + x_2 = 1).$$



Если функция  $\bar{G}_1$  известна, имеем

$$d\bar{G}_1 = RT \frac{dx_1}{x_1} = -RT \frac{dx_2}{x_1}$$

и, следовательно,

$$d\bar{G}_2 = RT \frac{dx_2}{x_2}.$$

После интегрирования получаем

$$\bar{G}_2 = \bar{G}_2^*(T, p) + RT \ln x_2.$$

13. Обозначим химический потенциал (на 1 моль) растворителя через  $\bar{G}_1$ , а растворенного вещества — через  $\bar{G}_2$ . Уравнение Гиббса — Дюгема при постоянных  $p$  и  $T$  имеет вид

$$x_1 d\bar{G}_1 + x_2 d\bar{G}_2 = 0. \quad (1)$$

Используя определение (4.25) химических потенциалов  $\bar{G}_1$  и  $\bar{G}_2$ , получаем

$$x_1 d \ln p_1 + x_2 d \ln p_2 = x_1 \frac{dp_1}{p_1} + x_2 \frac{dp_2}{p_2} = 0. \quad (2)$$

(Это уравнение для давления пара называется *уравнением Дюгема — Маргулеса*.) В соответствии с законом Рауля

$$\frac{dp_1}{p_1} = \frac{dx_1}{x_1},$$

а так как  $x_1 + x_2 = 1$ , то  $dx_1 = -dx_2$ . Поэтому для  $x_2 \sim 0$  имеем

$$\frac{dp_2}{p_2} = \frac{dx_2}{x_2}. \quad (3)$$

Интегрируя, получаем

$$p_2 = k_2 x_2 \quad (\text{закон Генри}), \quad (4)$$

где  $k_2$  — постоянная. Подставляя этот результат в определение (4.25), находим

$$\bar{G}_2 = \bar{G}_2^0(T, p_2^0) + RT \ln \frac{k_2 x_2}{p_2^0} = \varphi_2^0(T) + RT \ln x_2; \quad (5)$$

здесь  $\varphi_2^0(T) = \bar{G}_2^0 + RT \ln (k_2/p_2^0)$  есть функция температуры.

З а м е ч а н и е. Если общее давление  $p$  поддерживается постоянным, то уравнения (1) и (2) выполняются точно. Если же считать полное давление  $p$  равным сумме парциальных давлений  $p_1$  и  $p_2$ , то условие постоянства давления не будет выполняться точно, так что (2) следует заменить на

$$x_1 d \ln p_1 + x_2 d \ln p_2 = \bar{V} \frac{dp}{RT}. \quad (6)$$

Здесь  $\bar{V}$  — молярный объем раствора. Обычно правая часть уравнения (6) значительно меньше каждого из членов, стоящих в левой части. Пусть, например, изменение  $\Delta p$  давления равно 1 атм,  $\bar{V} = 0,1 \cdot 10^3 \text{ см}^3$  и  $T = 300^\circ \text{ К}$ . Тогда  $\bar{V} \Delta p / RT \approx 100 \cdot 1 / 82 \cdot 300 \approx 0,004$ ; последняя величина составляет менее 1/100 от членов в левой части.

14. Полагая правую часть соотношения (6) в решении предыдущей задачи равной нулю, имеем

$$\frac{x_1}{p_1} \frac{\partial p_1}{\partial x_1} = \frac{x_2}{p_2} \frac{\partial p_2}{\partial x_2}. \quad (1)$$

При заданной концентрации (молярной доле)  $x_i$  ( $x_1 > x_2$ ) наклон касательной к кривой давления пара равен  $\alpha_i = \partial p_i / \partial x_i$ , а наклон  $\beta_i$  линии, соединяющей эту точку с началом координат,  $\beta_i = p_i / x_i$ . Следовательно, из (1) имеем

$$\text{а) } \frac{\alpha_1}{\beta_1} = \frac{\alpha_2}{\beta_2}$$

и

$$\text{б) } \alpha_2 = \beta_2 \text{ (если } \alpha_1 = \beta_1 \text{).}$$

З а м е ч а н и е. Соотношение (1) может быть использовано для проверки точности эксперимента.

15. В соответствии с (4.34) запишем термодинамический потенциал системы в виде

$$G = \sum n_i \bar{G}_i = n_1 \bar{G}_1^0(T, p) + n_2 \bar{G}_2^0(T, p) + RT (n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2).$$

а) Вычислим объем

$$V = \sum n_i \left( \frac{\partial \bar{G}_i}{\partial p} \right)_{T, n} = n_1 \bar{V}_1^0 + n_2 \bar{V}_2^0.$$

Объем не должен изменяться.

в) Энтропию  $S = -(\partial G / \partial T)_{p, n}$  запишем в виде

$$S = n_1 \bar{S}_1^0 + n_2 \bar{S}_2^0 - R (n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2).$$

Таким образом, доказано положение «в».

б) Энтальпию  $H = G + TS$  можно представить следующим образом:

$$H = n_1 \bar{H}_1^0 + n_2 \bar{H}_2^0 \quad (\bar{H}_i^0 = \bar{G}_i^0 + T \bar{S}_i^0).$$

Это значит, что теплота смешения отсутствует. Как и в случае внутренней энергии, энтальпия не должна изменяться, так как не совершается никакой работы. Действительно, имеем

$$U = H - pV = n_1 \bar{U}_1^0 + n_2 \bar{U}_2^0 \quad (U_i^0 = \bar{H}_i^0 - p \bar{V}_i^0).$$

16. Из (4.27), (4.34) и (4.36) получим сразу  $p_j = x_j p_j^0$ . Дадим, однако, еще и подробный вывод с использованием химических потенциалов (4.16) и (4.34). Условие равновесия  $\bar{G}_{j, \text{жидк}} = \bar{G}_{j, \text{газ}}$  можно записать в виде

$$\bar{G}_{j, \text{жидк}}^0(T, p) + RT \ln x_1 = \bar{G}_{j, \text{газ}}^0(T) + RT \ln p_j,$$

а давление пара  $p_j^0$  чистого вещества можно определить из соотношения

$$\bar{G}_{j, \text{жидк}}^0(T, p_j^0) = \bar{G}_{j, \text{газ}}^0(T) + RT \ln p_j^0.$$

Таким образом,

$$\frac{p_j}{p_j^0} = x_j \exp \frac{\bar{G}_{j, \text{жидк}}^0(T, p) - \bar{G}_{j, \text{жидк}}^0(T, p_j^0)}{RT}.$$

Оценим экспоненту в правой части, разлагая ее аргумент вблизи  $p_j^0$ :

$$\frac{\Delta \bar{G}_j}{RT} \approx \frac{\partial \bar{G}_{j, \text{жидк}}^0}{\partial p} \frac{p - p_j^0}{RT} = \bar{V}_{j, \text{жидк}}^0 \frac{p - p_j^0}{RT} = \frac{\bar{V}_{j, \text{жидк}}^0}{\bar{V}_{j, \text{газ}}^0} \frac{p - p_j^0}{p_j^0} \ll 1.$$

Следовательно, соотношение  $p_j = x_j p_j^0$  справедливо [в большинстве случаев].

17. Если в растворе, разделенном полупроницаемой мембраной, пропускающей только растворитель, установилось осмотическое равновесие, то условие равновесия имеет вид

$$\bar{G}_1(p', x_2) = \bar{G}_1(p'');$$

здесь  $p'$  — давление раствора,  $p''$  — давление чистого растворителя, а  $x_2$  — молярная доля растворенного вещества. Используя (4.34), получаем

$$\bar{G}_1^0(T, p') + RT \ln(1 - x_2) = \bar{G}_1^0(T, p'').$$

Полагая  $p' = p'' + \pi$  и считая  $\pi$  достаточно малым, имеем

$$\bar{G}_1^0(T, p') - \bar{G}_1^0(T, p'') \approx \pi \frac{\partial \bar{G}_1^0}{\partial p} = \pi \bar{V}_1,$$

так что

$$\pi = -\frac{RT}{\bar{V}_1} \ln(1 - x_2). \quad (1)$$

Здесь  $\bar{V}_1$  — молярный объем чистого растворителя.

Замечание. Если  $x_2 \ll 1$ , то соотношение (1) переходит в

$$\pi \bar{V}_1 = RT x_2,$$

т. е. становится аналогичным по форме уравнению состояния идеального газа.

18. В данном случае для давления  $p_1$  пара растворителя справедлив закон Рауля:

$$p_1(T) = p_1^0(T) x_1,$$

а для растворенного вещества — закон Генри:

$$p_2(T) = k(T) x_2.$$

Точка кипения  $T_b$  определяется условием

$$p = p_1 + p_2 = p_0, \text{ или } p_1^0(T_b) x_1 + k(T_b) x_2 = p_0. \quad (1)$$

Точка кипения чистого растворителя  $T_b^0$  дается соотношением

$$p_1^0(T_b^0) = p_0. \quad (2)$$

Полагая  $x_1 = 1 - x_2$ ,  $T_b = T_b^0 + \Delta T$  и считая  $x_2$  и  $\Delta T$  малыми, мы можем разложить по ним соотношение (1). С точностью до членов первого порядка малости получим

$$p_1^0(T_b^0) - p_1^0(T_b^0) x_2 + \frac{\partial p_1^0}{\partial T} \Delta T + k(T_b^0) x_2 = p_0.$$

Учитывая (2) и используя формулу Клапейрона — Клаузиуса

$$\frac{\partial p_1^0}{\partial T} = \frac{\bar{L}}{T_b^0 (\bar{V}_g - \bar{V}_l)} \approx \frac{\bar{L}}{T_b^0 \bar{V}_g} = \frac{p_1^0 \bar{L}}{R (T_b^0)^2},$$

находим

$$\frac{\Delta T}{T_b^0} = \frac{RT_b^0}{\bar{L}} \left( 1 - \frac{k}{p_1^0} \right) x_2. \quad (3)$$

[Попробуйте найти другой способ решения, используя соотношения (4.30а) и (4.30б) и следуя решению примера 6.]

**З а м е ч а н и е.** Если  $k = 0$  (растворенное вещество не летучее), то величина  $\Delta T/T_b^0 x_2$  определяется только свойствами растворителя. Как известно, это обстоятельство можно использовать для определения молекулярного веса растворенного вещества.

19. В случае идеальной разбавленной смеси химический потенциал растворителя записывается в виде (4.30а). Учитывая, что  $x_1 = 1 - x_2$ ,  $x_1' = 1 - x_2'$ ,  $x_2 \ll 1$ ,  $x_2' \ll 1$ ,  $\ln x_1 \approx -x_2$ ,  $\ln x_1' \approx -x_2'$ , имеем из условия равновесия  $\bar{G}_{1l}(T, x_2) = \bar{G}_{1s}(T, x_2')$

$$\bar{G}_{1l}^0(T) - RTx_2 = \bar{G}_{1s}^0(T) - RTx_2', \quad (1)$$

где  $\bar{G}_{1l}^0$  — химический потенциал чистого растворенного вещества в жидкой фазе, а  $\bar{G}_{1s}^0$  — в твердой. Используя предположение  $x_2' = kx_2$ , можно вычислить температуру  $T_f$ , при которой начинается выпадение твердой фазы (точка замерзания), из соотношения

$$\bar{G}_{1l}^0(T_f) - \bar{G}_{1s}^0(T_f) = RT_f(1 - k) x_2 \quad (2)$$

Точка замерзания  $T_f^0$  чистого растворителя определяется соотношением

$$\bar{G}_{1l}^0(T_f^0) - \bar{G}_{1s}^0(T_f^0) = 0. \quad (3)$$

Считая, что величина  $\Delta T_f = T_f - T_f^0$  достаточно мала, находим

$$G(T_f) = G(T_f^0) - (T_f - T_f^0) S(T_f^0).$$

Таким образом, из (2) и (3) с точностью до членов первого порядка по  $\Delta T_f$  и  $x_2$  получаем

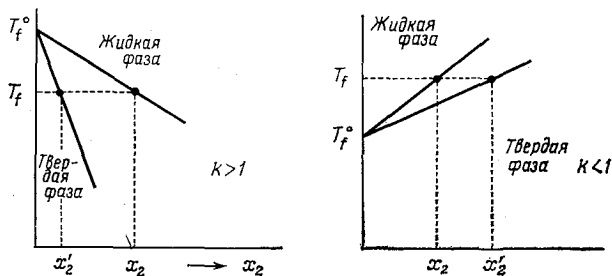
$$\Delta T_f [-\bar{S}_{1l}^0(T_f^0) + \bar{S}_{1s}^0(T_f^0)] = RT_f^0 (1 - k) x_2,$$

или

$$\frac{\Delta T_f}{T_f^0} = -\frac{RT_f^0}{\bar{L}_1} (1 - k) x_2. \quad (4)$$

Здесь  $\bar{L}_1 = T_f^0 (\bar{S}_{1l}^0 - \bar{S}_{1s}^0)$  — теплота плавления для растворителя.

**З а м е ч а н и е.** При  $k < 1$  происходит понижение точки замерзания, а при  $k > 1$  (это означает, что растворенное вещество



Ф и г. 96. Изменение точки замерзания разбавленного раствора.

охотнее проникает в твердую фазу, чем в жидкую) — повышение точки замерзания. На фиг. 96 представлены фазовые диаграммы, иллюстрирующие два эти случая.

20. В данном случае химический потенциал каждого компонента определяется выражением (4.34). Условия равновесия между чистой твердой фазой 1 и соответствующей жидкой фазой и между чистой твердой фазой 2 и жидкой фазой 2 имеют вид

$$\bar{G}_{1l}^0 + RT \ln x_{1l} = \bar{G}_{1s}^0, \quad \bar{G}_{2l}^0 + RT \ln x_{2l} = \bar{G}_{2s}^0. \quad (1)$$

Здесь  $x_{1l}$  и  $x_{2l}$  — молярные доли в жидкой фазе, а  $\bar{G}_{il}^0$  и  $\bar{G}_{is}^0$  — химические потенциалы чистого  $i$ -го компонента в жидкой и твердой

фазах соответственно. Соотношения (1) можно переписать в виде

$$x_{1l} = e^{\lambda_1}, \quad x_{2l} = e^{\lambda_2}, \quad (2)$$

где

$$\lambda_i = \frac{\bar{G}_{is}^0 - \bar{G}_{il}^0}{RT} = - \int_{T_i}^T \frac{\bar{H}_{is}^0 - \bar{H}_{il}^0}{RT^2} dT = \int_{T_i}^T \frac{L_i}{RT^2} dT = \quad (3)$$

$$= \frac{L_i}{RT_i} \left(1 - \frac{T_i}{T}\right) = \alpha_i \left(1 - \frac{T_i}{T}\right). \quad (4)$$

Здесь мы использовали соотношение  $d(G/T)/dT = -H$ . Следует иметь в виду, что  $\lambda_i = 0$  при  $T = T_i$ . Величина  $L_i = \bar{H}_{il}^0 - \bar{H}_{is}^0$  представляет собой теплоту плавления твердой фазы при температуре  $T$  и предполагается постоянной, а  $\alpha_i = L_i/RT_i$  есть не что иное, как энтропия плавления  $\Delta S_i = L_i/T_i$ , измеренная в единицах  $R$ . Тогда имеем

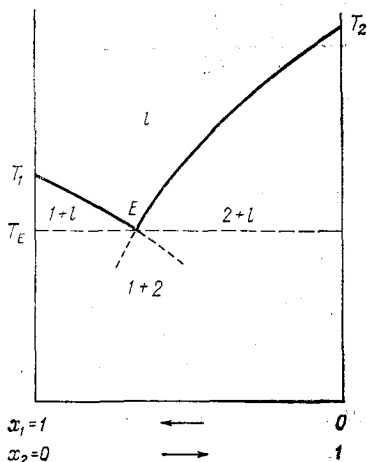
$$x_{1l} = \exp \left[ \alpha_1 \left(1 - \frac{T_1}{T}\right) \right], \quad (5a)$$

$$x_{2l} = \exp \left[ \alpha_2 \left(1 - \frac{T_2}{T}\right) \right]. \quad (5б)$$

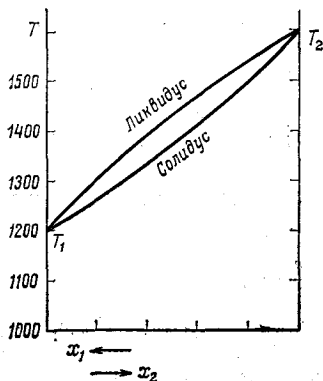
Эти уравнения дают кривую жидкой фазы (линию ликвидуса), а пересечение (5а) и (5б) — эвтектическую точку  $T_E$ :

$$\exp \left[ \alpha_1 \left(1 - \frac{T_1}{T_E}\right) \right] + \exp \left[ \alpha_2 \left(1 - \frac{T_2}{T_E}\right) \right] = 1. \quad (6)$$

Подставляя  $T_E$  в (5а) или (5б), получаем значение концентрации в эвтектической точке. Легко видеть, что (5а) определяет линию ликвидуса от  $x_{1l} = 1$  до точки  $E$ , а (5б) — от  $E$  до  $x_{2l} = 1$  (фиг. 97).



Ф и г. 97.



Ф и г. 98.

21. а) Используя (4.34), запишем условия равновесия в виде

$$\begin{aligned}\bar{G}_{1l}^0 + RT \ln x_{1l} &= \bar{G}_{1s}^0 + RT \ln x_{1s}, \\ \bar{G}_{2l}^0 + RT \ln x_{2l} &= \bar{G}_{2s}^0 + RT \ln x_{2s},\end{aligned}\quad (1)$$

где индексы  $l$  и  $s$  относятся соответственно к жидкой и твердой фазам. Вводя величины  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  (см. решение задачи 20), перепишем (1) в виде

$$\frac{x_{1l}}{x_{1s}} = e^{\lambda_1}, \quad \frac{x_{2l}}{x_{2s}} = e^{\lambda_2}.\quad (2)$$

Учитывая, что

$$x_{1l} + x_{2l} = 1, \quad x_{1s} + x_{2s} = 1,\quad (3)$$

имеем из (2)

$$x_{1l}e^{-\lambda_1} + x_{2l}e^{-\lambda_2} = 1, \quad \text{или} \quad x_{2l} = \frac{1 - e^{-\lambda_1}}{e^{-\lambda_2} - e^{-\lambda_1}},\quad (4)$$

$$x_{1s}e^{\lambda_1} + x_{2s}e^{\lambda_2} = 1, \quad \text{или} \quad x_{2s} = \frac{e^{\lambda_1} - 1}{e^{\lambda_1} - e^{\lambda_2}}.\quad (5)$$

б) Второе предположение означает, что  $\lambda_i$  определяется соотношением (4) в решении задачи 20. В соответствии с первым предположением

$$\lambda_i = \alpha \left( 1 - \frac{T_i}{T} \right),\quad (6)$$

а в соответствии с третьим предположением  $\lambda_i \ll 1$ . Из (4) и (5) получаем

$$x_{2l} = \frac{\lambda_1}{\lambda_1 - \lambda_2} \left[ 1 + \frac{1}{2} \lambda_2 + \frac{1}{12} \lambda_2 (\lambda_1 + \lambda_2) + \dots \right],\quad (7)$$

$$x_{2s} = \frac{\lambda_1}{\lambda_1 - \lambda_2} \left[ 1 - \frac{1}{2} \lambda_2 + \frac{1}{12} \lambda_2 (\lambda_1 + \lambda_2) + \dots \right].\quad (8)$$

Используя (6), находим окончательно

$$x_{2l} = \frac{T - T_1}{T_2 - T_1} - \frac{1}{2} \frac{(T_2 - T)(T - T_1)}{T(T_2 - T_1)} + \dots,\quad (9)$$

$$x_{2s} = \frac{T - T_1}{T_2 - T_1} + \frac{1}{2} \frac{(T_2 - T)(T - T_1)}{T(T_2 - T_1)} + \dots.\quad (10)$$

При  $T_1 < T_2$  эти уравнения дают

$$T_1 \leq T \leq T_2, \quad x_{2l} < x_{2s}.$$

На фиг. 98 представлена фазовая диаграмма, построенная по формулам (9) и (10) для  $T_1 = 1200^\circ \text{K}$ ,  $T_2 = 1600^\circ \text{K}$  и  $\alpha = 1$ . Эта фазовая диаграмма аналогична фазовой диаграмме сплава Cu—Ni, приведенной в задаче 21 (см. фиг. 83).

22. Обозначим свободную энергию смеси идеальных газов А, В, ... ( $n_A, n_B, \dots$  молей) в объеме  $V$  при температуре  $T$  через

$$F(V, T, n_A, n_B, \dots),$$

а изменения величин  $n_A, n_B, \dots$  в ходе реакции — через

$$\delta n_A = \nu_A \delta \lambda, \quad \delta n_B = \nu_B \delta \lambda, \dots$$

Тогда условия равновесия можно записать в виде

$$\left( \frac{\partial F}{\partial \lambda} \right)_{V, T} = 0,$$

или

$$\sum_{j=A, B, \dots} \left( \frac{\partial F}{\partial n_j} \right)_{V, T} \delta n_j = \left( \sum_{j=A, B, \dots} \nu_j \bar{G}_j \right) \delta \lambda = 0,$$

и, следовательно,

$$\sum \nu_j \bar{G}_j = 0. \quad (1)$$

Мы получили условие (4.63). Химический потенциал как функция концентрации  $n_j/V$  имеет вид

$$\bar{G}_j = \bar{G}_j^0(T) + RT \ln \frac{n_j RT}{V}.$$

Таким образом,

$$\prod_{j=A, B, \dots} \left( \frac{n_j}{V} \right)^{\nu_j} = (RT)^{-\sum \nu_j} \exp \left[ -\frac{\sum \nu_j \bar{G}_j^0(T)}{RT} \right] \equiv K_c(T). \quad (2)$$

Левая часть как раз и представляет собой искомое выражение, если положить  $\nu_A = -a$ ,  $\nu_L = l$  и т. д.

З а м е ч а н и е. Определим величину  $K_p(T)$ :

$$K_p = \prod p_j^{\nu_j} \equiv K_p(T). \quad (3)$$

Связь между  $K_p(T)$  и  $K_c(T)$  дается соотношением

$$K_p(T) = (RT)^{\sum \nu_j} K_c(T). \quad (4)$$

Соотношение (2) или (3) определяет *изотерму реакции*.

23. С помощью (4.65) получаем

$$\ln K_p = -\frac{\Delta \bar{G}}{RT} = -\frac{1}{RT} \sum \nu_j \bar{G}_j^0(T)$$

и, следовательно,

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = -\frac{d}{dT} \frac{\Delta \bar{G}}{RT} = \frac{\Delta \bar{H}}{RT^2}.$$



Здесь  $\Delta \bar{H} = \sum \nu_j \bar{H}_j^0$  — стандартная энтальпия реакции (4.646).  
Используя соотношение (2) в решении задачи 22, имеем

$$\ln K_c = -\frac{1}{RT} \sum \nu_j (\bar{G}_j^0 + RT \ln RT)$$

и, таким образом,

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{1}{RT^2} \sum \nu_j \bar{H}_j^0 - \frac{\sum \nu_j}{T} = \frac{1}{RT^2} \sum \nu_j (\bar{H}_j^0 - RT).$$

При температуре  $T$  и нормальном давлении  $p_j^0$  мы можем считать  $p_j^0 \bar{V}_j^0 = RT$  (для 1 моль). Тогда

$$\bar{H}_j^0 - RT = \bar{U}_j^0$$

и, следовательно,

$$\Delta \bar{U} \equiv \sum \nu_j \bar{U}_j^0,$$

где  $\Delta \bar{U}$  — стандартная внутренняя энергия реакции.

24. В соответствии с (1.14)

$$[A] + [A_2] = \frac{p}{RT} = \frac{1,013 \cdot 10^6}{8,31 \cdot 10^7 \cdot (273 + 18)} = 4,19 \cdot 10^{-5} \text{ моль/см}^3.$$

Исключая  $[A_2]$  из этого соотношения и из соотношения для величины  $K$ , приведенного в условии задачи, получаем  $[A]^2 = (4,19 \cdot 10^{-5} - [A]) \cdot 1,70 \cdot 10^{-4}$ , или

$$[A] = 3,5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/см}^3.$$

Для степени диссоциации имеем теперь

$$\frac{[A]}{[A] + 2[A_2]} = \frac{3,5}{2 \cdot 4,2 - 3,5} = 0,71.$$

Чтобы ответить на второй вопрос, воспользуемся полученным в предыдущей задаче уравнением изохоры реакции  $d \ln K/dT = \Delta \bar{U}/RT^2$ ; тогда

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{5,0 \cdot 10^4 \cdot 4,2 \cdot 10^7}{8,3 \cdot 10^7 (273 + 18)^2} = 0,30.$$

Таким образом,

$$\ln \frac{K(19^\circ \text{C})}{K(18^\circ \text{C})} = 0,30, \text{ так что } K(19^\circ \text{C}) = 1,35K(18^\circ \text{C}).$$

Далее, проводя вычисления, аналогичные выполненным выше, получаем  $[A]^2 = (4,18 \cdot 10^{-5} - [A]) \cdot 1,35 \cdot 1,70 \cdot 10^{-4}$ , так что

$$[A] = 3,6 \cdot 10^{-5} \text{ моль/см}^3 \text{ и } \frac{[A]}{[A] + 2[A_2]} = 0,75.$$

25. Для решения задачи необходимо определить условие равновесия для реакции  $A_2$  (газ)  $\rightleftharpoons 2A$  (в Т). Таковым условием является, очевидно, условие  $\bar{G}_{A_2(\text{газ})} = 2\bar{G}_{A(\text{Т})}$ , которое в соответствии с (4.14') и (4.34) можно переписать в виде

$$\ln p_{A_2} = 2 \ln x_A + f(T),$$

где  $f(T)$  — некоторая функция температуры. Получаем, таким образом,

$$x_A \sim p_{A_2}^{1/2}.$$

26. Условие равновесия для химической реакции  $\text{CaCO}_3$  (тв.)  $\rightleftharpoons \text{CaO}$  (тв.) +  $\text{CO}_2$  (газ) имеет вид

$$\bar{G}_{\text{CaCO}_3(\text{тв.})} = \bar{G}_{\text{CaO}(\text{тв.})} + \bar{G}_{\text{CO}_2(\text{газ})}.$$

Если пренебречь зависимостью от давления химических потенциалов  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{CaO}$ , то условие равновесия можно переписать следующим образом:

$$RT \ln p_{\text{CO}_2} = \bar{G}_{\text{CaCO}_3}^0 - \bar{G}_{\text{CaO}}^0 - \bar{G}_{\text{CO}_2(\text{газ})}^0 = -\Delta\bar{G},$$

так что

$$\frac{d \ln p_{\text{CO}_2}}{dT} = -\frac{d}{dT} \left( \frac{\Delta\bar{G}}{RT} \right) = \frac{\Delta\bar{H}_T}{RT^2}.$$

Здесь мы использовали уравнение (4.14'); через  $\Delta\bar{H}_T$  обозначена стандартная энтальпия перехода, которую можно вычислить с помощью приведенной в задаче формулы

$$\Delta\bar{H}_T = 51,957 - 10,707T \text{ кал.}$$

27. Так как в рассматриваемой реакции участвуют только чистые вещества, то термодинамические потенциалы реакции совпадают со стандартными термодинамическими потенциалами реакции и, следовательно,

$$\begin{aligned} \Delta G &= \bar{G}_{\text{AgCl}(\text{тв.})}^0 + \bar{G}_{\text{Hg}}^0(\text{жидк.}) - \bar{G}_{\text{Ag}}^0(\text{тв.}) - \frac{1}{2} \bar{G}_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{тв.})}^0 = \\ &= \Delta\bar{G} = -\mathfrak{F}E. \end{aligned}$$

Используя наблюдаемые значения  $E$  и  $(\partial E/\partial T)_p$ , находим  $\Delta\bar{G} = -23068 \cdot 0,0455 = -1050 \text{ кал и}$

$$\Delta\bar{S} = \mathfrak{F} \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = 23068 \cdot 0,000338 = 7,80 \text{ кал/град,}$$

так что

$$\Delta\bar{H} = \Delta\bar{G} + T\Delta\bar{S} = -1050 + 298,16 \cdot 7,80 = 1276 \text{ кал.}$$

28. По данным, приведенным в задаче, определим энтропию газообразной ртути:

$$\begin{aligned}\bar{S}_{\text{газ}}(630^\circ, 1 \text{ атм}) &= \left(59,9 + \frac{2330}{234,2} + 26,2 + \frac{59 \cdot 300}{630}\right) \cdot 10^7 = \\ &= 190,1 \cdot 10^7 \text{ эрг/моль} \cdot \text{град.}\end{aligned}$$

С другой стороны, используя (4.14') и (4.15), имеем для энтропии на 1 моль

$$\bar{S}(T, p) = R \left( \frac{5}{2} \ln T - \ln p + \frac{5}{2} + i \right)$$

(мы положили здесь  $C_p^0 = \frac{5}{2}R$ ). Согласно третьему закону термодинамики, вычисленное по этой формуле значение энтропии при  $T = 630^\circ \text{ K}$  и  $p = 1 \text{ атм}$  должно совпадать с полученным выше значением. Имеем, таким образом,  $190,1 \cdot 10^7 / 8,32 \cdot 10^7 = 16,1 - 0 + 2,5 + i$ , или

$$i = 4,2 \text{ (атм)}.$$

Для расчетов с помощью логарифмических таблиц удобна величина  $j = i / \ln 10$ , носящая название условной химической постоянной:

$$j = 1,83 \text{ (атм)}.$$

З а м е ч а н и е. Тетрод и Сакур получили с помощью молекулярного рассмотрения теоретическое выражение:

$$i = \ln [(2\pi m)^{3/2} k^{5/2} \omega h^{-3}],$$

где  $h$  — постоянная Планка,  $m$  — масса атома,  $k$  — постоянная Больцмана,  $\omega$  — статистический вес основного состояния атома. Полученное нами в задаче значение хорошо согласуется с вычисленным по этой формуле, если положить в ней  $\omega = 1$ . Отметим, что давление выражается в атмосферах.

29. В соответствии с (4.14') и (4.15) химический потенциал электронного газа вне металла записывается в виде

$$\bar{G}_e(T, p) = U_{e0} - \frac{5}{2} RT \ln T - RTi + RT \ln p.$$

Химический потенциал  $\bar{G}_i$  внутри металла по предположению постоянен. Из условия равновесия  $\bar{G}_e = \bar{G}_i$  получим

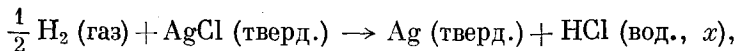
$$p = e^i T^{5/2} e^{-W/RT};$$

здесь  $W = U_{e0} - \bar{G}_i$  — постоянная величина. Так как  $\ln(p/T^{5/2}) = i - W/RT$ , значение  $i$  можно определить, строя в плоскости  $(1/T, \ln(p/T^{5/2}))$  прямую, проходящую через экспериментально найденные значения, и находя точку ее пересечения с осью

ординат:

$$i = \lim_{T \rightarrow \infty} \ln \frac{p}{T^{5/2}}.$$

30. Результирующая реакция, протекающая в данном элементе, имеет вид



так что термодинамический потенциал реакции определяется выражением

$$\Delta \bar{G} = \bar{G}_{\text{Ag(тв.)}} + \bar{G}_{\text{HCl(вод.)}} - \frac{1}{2} \bar{G}_{\text{H}_2(\text{газ})} - \bar{G}_{\text{AgCl(тв.)}}.$$

Здесь для Ag (тв.) и AgCl (тв.) можно использовать химические потенциалы при нормальном давлении  $\bar{G}_{\text{Ag(тв.)}}^0$  и  $\bar{G}_{\text{AgCl(тв.)}}^0$ . Находя  $\bar{G}_{\text{H}_2(\text{газ})}$  с помощью (4.14'), а  $\bar{G}_{\text{HCl(вод.)}}$  с помощью (4.52), получаем

$$\begin{aligned} \Delta \bar{G} &= \bar{G}_{\text{Ag(тв.)}}^0 + \Phi_{\text{HCl}}^0 + 2RT \ln(x\bar{\gamma}) - \\ &\quad - \frac{1}{2} (\bar{G}_{\text{H}_2(\text{газ})}^0 + RT \ln p_{\text{H}_2}) - \bar{G}_{\text{AgCl(тв.)}}^0 = \\ &= \Delta \bar{G}^0 + 2RT \ln(x\bar{\gamma}) - RT \ln p_{\text{H}_2}^{1/2}. \end{aligned}$$

Учитывая (4.71) и вводя

$$E^0 = -\frac{\Delta \bar{G}^0}{\mathfrak{F}} = \left[ \bar{G}_{\text{AgCl(тв.)}}^0 + \frac{1}{2} \bar{G}_{\text{H}_2(\text{газ})}^0 - \bar{G}_{\text{Ag(тв.)}}^0 - \Phi_{\text{HCl}}^0 \right] \frac{1}{\mathfrak{F}},$$

найдем искомое выражение для э. д. с.

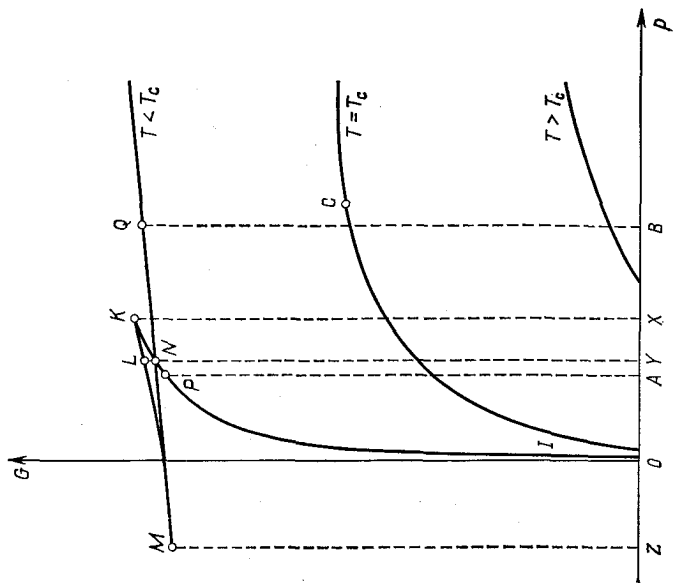
31. Для термодинамического потенциала справедливо уравнение  $dG = -S dT + V dp$ , где  $p$ ,  $V$  и  $T$  обозначают давление, объем и температуру системы. Зависимость  $G$  от давления определяется из соотношения

$$\left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V, \text{ или } G(p, T) = \int_0^p V(p, T) dp + \phi(T); \quad (1)$$

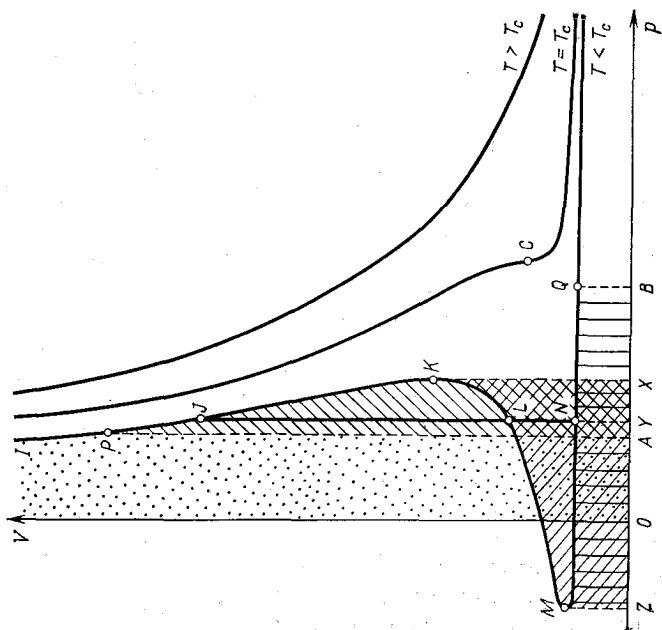
функция  $\phi(T)$  зависит только от температуры. Объем  $V$  находим из уравнения состояния ван дер Ваальса:

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2 a}{V^2}. \quad (2)$$

Для температур ниже критической  $T_c = 8a/27bR$  это уравнение трудно решить алгебраически относительно  $V$ . Чтобы получить некоторое представление относительно зависимости  $G$  от давления, следует использовать тот факт, что выражение в правой части (1)



Ф и г. 100,

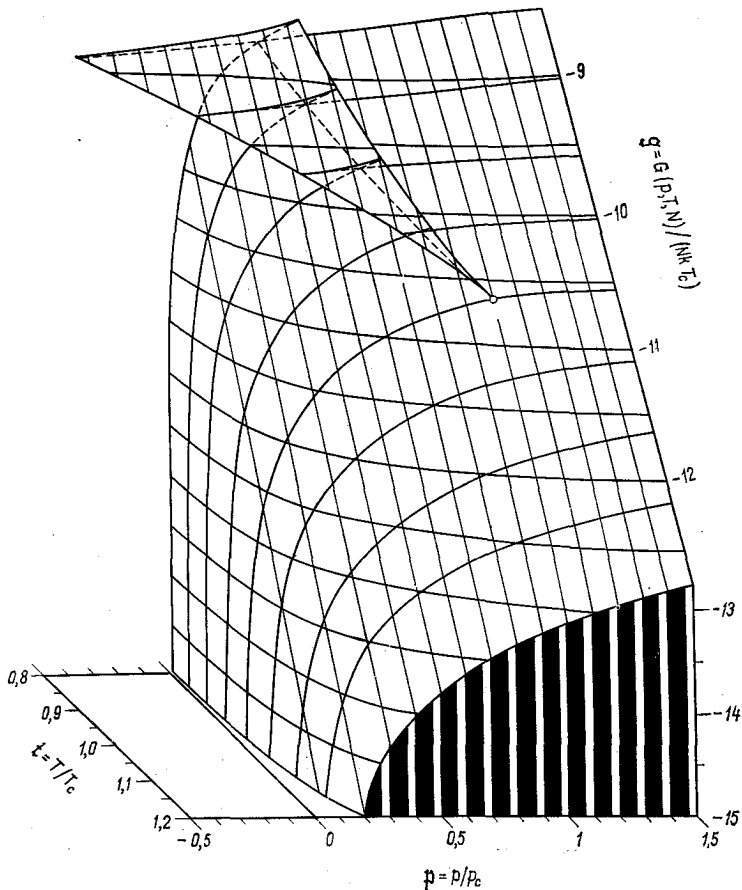


Ф и г. 99,

с точностью до последнего члена  $\varphi(T)$  представляет собой площадь, заключенную между изотермой и осью  $p$  в плоскости  $p - V$ , как показано на фиг. 99 и 100.

На фиг. 99 представлены изотермы, описываемые уравнением (2). Как видно из соотношения (1), значение термодинамического потенциала в точке  $P$  равно площади, лежащей под изотермой  $IP$ , т. е. площади  $IPAOI$  (начиная с точки  $I$  изотерма асимптотически приближается к оси  $V$ ) плюс добавочная функция  $\varphi(T)$ . На фиг. 100 это значение представлено отрезком  $PA$ . Когда точка  $P$  движется вдоль изотермы и достигает точки  $K$ , значение функции  $G$  возрастает и становится равным площади  $IKXOI$  плюс  $\varphi(T)$  на фиг. 99, или отрезку  $KX$  на фиг. 100. Затем изотерма делает поворот, после которого точка  $P$  движется уже в отрицательном направлении оси  $p$ . Это значит, что  $dp < 0$  и соответствующей площади в соотношении (1) следует приписать отрицательный знак. В точке  $L$  значение термодинамического потенциала уменьшается по сравнению со значением в точке  $K$  на величину площади  $KXYLK$ , а в точке  $M$  — на величину площади  $KXZMLK$  (фиг. 99). Так как далее от точки  $M$  изотерма опять поворачивает в положительном направлении оси  $p$ , то термодинамический потенциал снова возрастает и в точке  $Q$  определяется площадью  $QBZMNQ$  плюс значение в точке  $M$ , что соответствует отрезку  $QB$  на фиг. 100. Таким образом, используя уравнение ван дер Ваальса, мы получаем кривую зависимости  $G$  от  $p$ , содержащую отрезок  $KLM$ , соответствующий неустойчивым состояниям. В равновесном состоянии, однако, изотерма изображается не кривой  $JKLMN$ , а прямой линией  $JLN$ , параллельной оси  $V$  и проходящей таким образом, чтобы в соответствии с правилом Максвелла площади  $JKLJ$  и  $LNML$  были равны. Газ, которому соответствует точка  $J$ , находится в равновесии с жидкостью, которой соответствует точка  $N$ . Так как правило Максвелла выводится из условия равенства термодинамических потенциалов в точках  $J$  и  $N$ , на фиг. 100 эти точки совпадают. Если применить соотношение (1) к новой изотерме  $IPJLNQ$ , то получим кривую  $IPNQ$  на фиг. 100. При движении точки  $P$  от  $J$  к  $N$  скорость возрастания площади претерпевает скачок, так что кривая  $G$  имеет излом в точке  $J$ . Легко видеть, что части  $JK$  и  $MN$  кривой  $G$ , полученной на основе уравнения ван дер Ваальса, относятся соответственно к метастабильным газу и жидкости. При  $T > T_c$  термодинамический потенциал  $G$  становится плавной монотонно возрастающей функцией  $p$ . Что касается точки  $T = T_c$ , то кривая для  $G$  плавно подходит к ней со стороны высоких температур, но имеет излом при подходе со стороны низких температур.

При квазистатическом сжатии газа при  $T < T_c$  плотность быстро возрастает с уменьшением объема, так как количество



Ф и г. 101. Свободная энергия как функция  $p$  и  $T$ .

Все величины выражены в приведенных единицах. (При вычислении химической постоянной использована атомная масса аргона.)

вещества остается постоянным, а жидкая фаза начинает образовываться уже в точке  $J$ . Когда часть газа превращается в жидкость, система становится двухфазной однокомпонентной. Полученная выше функция  $G$  представляет собой термодинамический потенциал всей системы, состоящей из газообразной и жидкой фаз, и остается постоянной до окончания процесса ожидения. Именно по этой причине точка, описывающая состояние системы, не движется на  $p - G$ -диаграмме, но движется из  $J$  в  $N$  на  $p - V$ -диаграмме. Когда все вещество системы переходит в жидкость,

состоянию системы отвечает точка  $N$ . При дальнейшем повышении давления происходит сжатие жидкой фазы. Возрастание термодинамического потенциала при этом происходит за счет того, что при сжатии система получает работу и тепло от окружения. Термодинамический потенциал как функция  $T$  и  $p$  представлен на фиг. 101.

32. Теплота перехода определяется разностью энтальпий на 1 моль:  $L = \bar{H}_1 - \bar{H}_2$ . Вспоминая, что  $\bar{G}_1 = \bar{G}_2$ , имеем  $L = T \times (\bar{S}_1 - \bar{S}_2)$ . В выражении

$$\frac{dL}{dT} = \left( \frac{\partial L}{\partial T} \right)_p + \left( \frac{\partial L}{\partial p} \right)_T \frac{dp}{dT},$$

производная  $dp/dT$  определяется уравнением Клапейрона — Клаузиуса:  $dp/dT = L/T (\bar{V}_1 - \bar{V}_2)$ . Остальные производные получим следующим образом:

$$\left( \frac{\partial L}{\partial T} \right)_p = \frac{\partial (\bar{H}_1 - \bar{H}_2)}{\partial T} = C_{p1} - C_{p2},$$

$$\left( \frac{\partial L}{\partial p} \right)_T = \frac{\partial (\bar{H}_1 - \bar{H}_2)}{\partial p} = \bar{V}_1 - \bar{V}_2 + T \frac{\partial (\bar{S}_1 - \bar{S}_2)}{\partial p}.$$

Используя соотношение Максвелла  $\partial \bar{S} / \partial p = -\partial \bar{V} / \partial T$ , находим

$$\frac{\partial (\bar{S}_1 - \bar{S}_2)}{\partial p} = -\bar{V}_1 \beta_1 + \bar{V}_2 \beta_2$$

и, следовательно,

$$\frac{dL}{dT} = C_{p1} - C_{p2} + \frac{L}{T} - \frac{L(\bar{V}_1 \beta_1 - \bar{V}_2 \beta_2)}{\bar{V}_1 - \bar{V}_2}.$$

В частном случае, когда фаза 2 представляет собой идеальный газ, имеем  $\beta_2 = 1/T$  и  $\bar{V}_1 \ll \bar{V}_2$ , так что

$$\frac{L(\bar{V}_1 \beta_1 - \bar{V}_2 \beta_2)}{\bar{V}_1 - \bar{V}_2} \approx \frac{L}{T}.$$

Отсюда  $dL/dT \approx C_{p1} - C_{p2}$ .

33. Будем вычислять  $c = T ds/dT$  вдоль кривой равновесия (кривой давления насыщенного пара)  $p = p(T)$ , т. е.  $c = T (\partial s / \partial T)_p + T (\partial s / \partial p)_T dp/dT$ . Подставляя сюда соотношение Максвелла  $\partial s / \partial p = -\partial v / \partial T = -v \beta$  ( $\beta$  — коэффициент теплового расширения) и уравнение Клапейрона — Клаузиуса  $dp/dT = r/T (v^g - v^l)$ , получаем  $c = c_p^g - v^g \beta r / (v^g - v^l)$ . Поскольку  $v^g \gg v^l$  и для идеального газа справедливо приближение  $\beta = T^{-1}$ , то  $c = c_p^g - r/T$ , или  $c = c_p^l + dr/dT - r/T = c_p^l + T d(r/T)/dT$ . Здесь мы учли приближенное уравнение из решения задачи 32.



Подставляя приведенные в задаче величины, получаем для воды при  $100^\circ\text{C}$  отрицательную теплоемкость  $c = -1,07 \text{ кал/г}\cdot\text{град}$ . Это значит, что при отводе некоторого количества тепла температура водяных паров возрастает так, чтобы не нарушилось тепловое равновесие их с водой.

Если не использовать приближение идеального газа, то останется добавочный член  $-rv^l\beta^l(v^g - v^l)$  и мы получим  $c_s^g = c_s^l + Td(r/T)/dT$ . Здесь  $c_s$  обозначает теплоемкость вдоль кривой равновесия. Для воды, однако, разница составляет лишь  $5 \cdot 10^{-5} \text{ кал/г}\cdot\text{град}$ , так что ею можно пренебречь.

34. а) Обозначим давление внутри капли жидкости через  $p'$ . Тогда условия механического равновесия (4.9) запишутся в виде

$$p' - p = \frac{2\gamma}{r}. \quad (1)$$

Условия равновесия при обмене веществом между каплей и ее паром определяются соотношением (4.10')

$$\mu_l\left(T, p_r + \frac{2\gamma}{r}\right) = \mu_g(T, p_r); \quad (2)$$

здесь  $p_r$  обозначает давление пара, находящегося в равновесии с каплей радиусом  $r$ , т. е. давление насыщенного пара жидкой капли. В этих обозначениях обычное давление насыщенного пара  $p_s$  запишется как  $p_s = p_\infty$ . Оно определяется условием

$$\mu_l(T, p_\infty) = \mu_g(T, p_\infty). \quad (3)$$

Из (2), (3) и (4.14) получаем

$$\mu_l\left(p_r + \frac{2\gamma}{r}\right) - \mu_l(p_\infty) = kT \ln \frac{p_r}{p_\infty}. \quad (4)$$

Учитывая тот факт, что жидкость трудно сжимаема, т. е. химический потенциал мало меняется при изменении давления, мы можем разложить левую часть соотношения (4)

$$\mu_l\left(p_r + \frac{2\gamma}{r}\right) = \mu_l\left(p_\infty + p_r - p_\infty + \frac{2\gamma}{r}\right)$$

по переменной

$$p_r - p_\infty + \frac{2\gamma}{r},$$

тогда получаем

$$\left(p_r - p_\infty + \frac{2\gamma}{r}\right) v_l = kT \ln \frac{p_r}{p_\infty}, \quad (5)$$

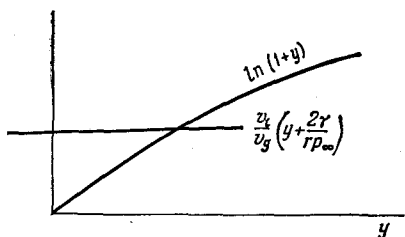
или

$$\ln \frac{p_r}{p_\infty} = \frac{v_l p_\infty}{kT} \left(\frac{p_r}{p_\infty} - 1 + \frac{2\gamma}{r p_\infty}\right), \quad (6)$$

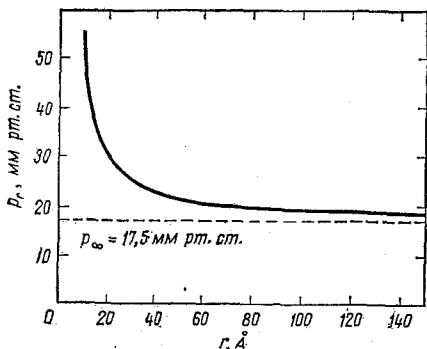
где мы использовали, что  $v_l = \partial \mu_l / \partial p$ . Обозначим удельный объем пара при давлении  $p_\infty$  и температуре  $T$  через  $v_g$ . Тогда  $v_l p_\infty / kT = v_l / v_g \ll 1$ . Положив  $p_r / p_\infty = 1 + y$ , перепишем (6) в виде

$$\ln(1 + y) = \frac{v_l}{v_g} \left( y + \frac{2\gamma}{r p_\infty} \right). \quad (6')$$

Так как  $v_l / v_g$  — обычно малая величина порядка  $10^{-3}$ — $10^{-4}$ , то при определении точки пересечения функций, стоящих в обеих частях



Ф и г. 102.



Ф и г. 103.

написанного равенства (6'), можно пренебречь величиной  $y$  в скобках в правой части (правая часть представляет почти горизонтальную прямую линию, как показано на фиг. 102). Это эквивалентно использованию вместо (6) приближенного соотношения

$$\ln \frac{p_r}{p_\infty} = \frac{2v_l \gamma}{r k T}. \quad (7)$$

Из (7) получаем

$$p_r = p_\infty e^{2v_l \gamma / r k T}. \quad (8)$$

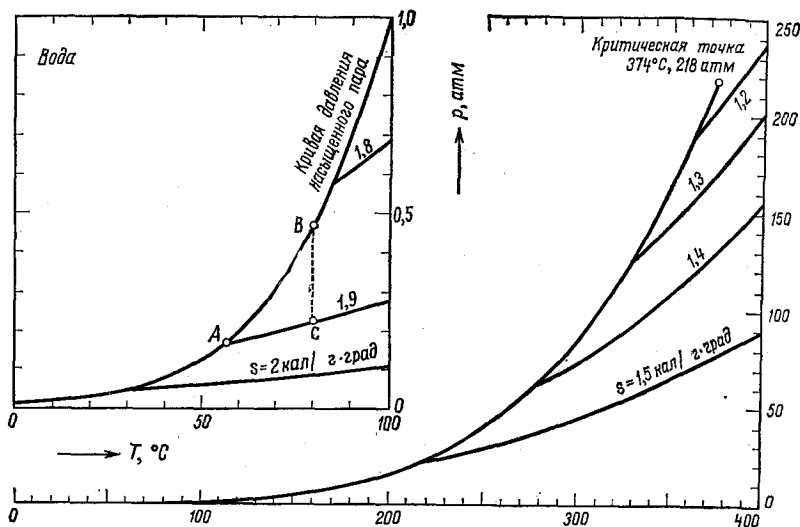
В качестве примера на фиг. 103 приведена зависимость давления пара от радиуса капли воды при  $20^\circ \text{C}$ .

б) Критический радиус  $r_c$  для заданного давления  $p > p_\infty$  определяется условием  $p = p_r = p_\infty \exp(2v_l \gamma / r k T)$ . Так как над каплей, радиус которой меньше  $r_c$ , давление пара больше  $p$ , то такая капля, если она возникла, будет испаряться. Это значит, что  $r_c$  есть наименьший радиус, при котором может существовать устойчивая капля.

З а м е ч а н и е. По указанным причинам капле жидкости трудно образоваться в паре, в котором нет ядер конденсации, и пар становится пересыщенным. Если же в паре имеются мельчайшие частицы, например частицы пыли, то вокруг них обра-

зуются капли жидкости при условии, что давление пара выше величины  $p_r$ , соответствующей радиусу частиц  $r$ .

35. На фиг. 104  $AB$  представляет собой кривую давления насыщенного пара. Отрицательная теплоемкость насыщенного пара означает, что энтропия его в точке  $A$  больше, чем в точке  $B$ . С другой стороны, при понижении давления вдоль изотермы от точки  $B$  энтропия, как легко видеть, возрастает  $[(\partial s/\partial p)_T = -(\partial v/\partial T)_p < 0]$  и значение ее в точке  $C$  на изотерме совпадает со значением в точке  $A$ . Таким образом, изэнтропическая линия



Ф и г. 104.

$AC$  имеет меньший наклон, чем кривая давления пересыщенного пара  $AB$ . К этому же результату можно прийти, сравнивая уравнение Клапейрона — Клаузиуса  $dp/dT = L/T(v_g - v_l)$  с уравнением  $(\partial p/\partial T)_s = c_p/T(\partial v/\partial T)_p$ . Вспоминая решение задачи 33, нетрудно видеть, что последний метод эквивалентен определению знака теплоемкости пересыщенного пара. Мы видим теперь, что при внезапном расширении камеры Вильсона, при котором происходит адиабатическое расширение насыщенного пара, состояние пара изменяется вдоль  $CA$  и уходит влево от  $AB$  в область пересыщенного пара.

З а м е ч а н и е. Как указывалось в предыдущей задаче, каплям жидкости трудно образоваться даже в пересыщенном паре, если в нем нет ядер конденсации. Когда через камеру проходит какое-либо излучение, вдоль его пути образуются ионы. Если сразу же после этого происходит адиабатическое расширение

камеры, то в ней возникает пересыщенный пар. При этом возникшие под действием излучения ионы служат ядрами конденсации, на которых образуются капли тумана. Таким образом наблюдают следы частиц в камере Вильсона. (См. задачу 49, где объясняется, почему ионы являются ядрами конденсации.)

36. а) Следуя решениям задачи 24 в гл. 1 и задачи 29 в гл. 3, запишем свободную энергию единицы объема с учетом энергии магнитного поля в виде

$$\frac{F}{V} = \frac{F_0(T)}{V} + \frac{1}{4\pi} \int H dB.$$

Здесь  $F_0(T)$  — значение свободной энергии при  $H=0$  и  $B=0$ . В нашем случае удобно вместо  $F$  рассматривать функцию

$$G(H, T) = F - V \frac{BH}{4\pi} \quad (1)$$

и взять  $H$  в качестве одной из независимых переменных. Эффект Мейсснера означает, что

$$B(H) = 0 \quad \text{при } |H| < H_c$$

и

$$B(H) = H \quad \text{при } |H| > H_c.$$

Иными словами,

$$G_s = F_0(T) - \frac{V}{4\pi} \int_0^H B dH = F_0(T) \quad \text{при } |H| < H_c, \quad (2)$$

$$G_n = F_0(T) - \frac{V}{4\pi} \int_0^H B dH = F_0(T) - \frac{V}{8\pi} (H^2 - H_c^2) \quad \text{при } |H| \geq H_c, \quad (3)$$

так что

$$S_s - S_n = -\frac{\partial G_s}{\partial T} + \frac{\partial G_n}{\partial T} = \frac{V}{8\pi} \frac{dH_c^2}{dT}, \quad \text{или}$$

$$Q = T(S_n - S_s) = -\frac{V}{8\pi} \frac{dH_c^2}{dT}. \quad (4)$$

б) Для теплоемкости всей системы, занимающей объем  $V$ , напишем

$$\begin{aligned} C_n - C_s &= T \frac{\partial (S_n - S_s)}{\partial T} = -\frac{TV}{8\pi} \frac{d^2 H_c^2}{dT^2} = \\ &= -\frac{TV}{8\pi} \left[ 2 \left( \frac{dH_c}{dT} \right)^2 + 2H_c \frac{d^2 H_c}{dT^2} \right]. \quad (5) \end{aligned}$$

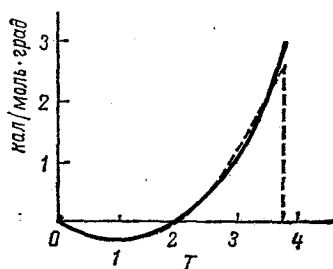
Полагая  $T = T_0$  и  $H_c = 0$  и переходя к величинам, отнесенным к 1 моль, получаем

$$\bar{C}_n - \bar{C}_s = -\frac{T\bar{V}}{4\pi} \left( \frac{dH_c}{dT} \right)^2 \quad (T = T_0). \quad (6)$$

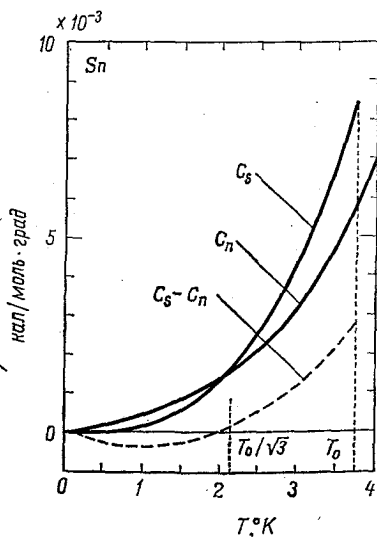
в) Положив  $H_c = H_0 [1 - (T/T_0)^2]$ , найдем из (5)

$$\bar{C}_n - \bar{C}_s = \frac{\bar{V}TH_0^2}{2\pi T_0^2} \left[ 1 - 3 \left( \frac{T}{T_0} \right)^2 \right]. \quad (7)$$

Кривая  $C_s - C_n$  изображена на фиг. 105 пунктирной линией (сплошная линия представляет экспериментальные значения).



Ф и г. 105.



Ф и г. 106.

**З а м е ч а н и е.** Типичный ход кривых  $C_n$  и  $C_s$  приведен на фиг. 106.

37. Обозначим какую-нибудь из концентраций  $x_1$  или  $x_2$  через  $x$ , а газообразную и жидкую фазы будем отмечать соответственно индексами  $g$  и  $l$ . Кривые газовой фазы  $x_g(T)$  и жидкой  $x_l(T)$  определяются условиями

$$\begin{aligned} \bar{G}_{1g}(T, x_g) &= \bar{G}_{1l}(T, x_l), \\ \bar{G}_{2g}(T, x_g) &= \bar{G}_{2l}(T, x_l). \end{aligned} \quad (1)$$

Их поведение вблизи азеотропической точки  $(T^0, x_g^0 = x_l^0)$  можно определить, полагая в уравнениях (1)  $T = T^0 + \delta T$ ,  $x_g = x_g^0 + \delta x_g$ ,  $x_l = x_l^0 + \delta x_l$  и находя соотношение между  $\delta T$ ,  $\delta x_g$  и  $\delta x_l$ . Разлагая

в ряд по  $\delta T$ ,  $\delta x_g$ ,  $\delta x_l$ , получаем из уравнений (1) с точностью до членов первого порядка малости

$$-\bar{S}_{1g}\delta T + \frac{\partial \bar{G}_{1g}}{\partial x_g} \delta x_g = -\bar{S}_{1l}\delta T + \frac{\partial \bar{G}_{1l}}{\partial x_l} \delta x_l, \quad (2a)$$

$$-\bar{S}_{2g}\delta T + \frac{\partial \bar{G}_{2g}}{\partial x_g} \delta x_g = -\bar{S}_{2l}\delta T + \frac{\partial \bar{G}_{2l}}{\partial x_l} \delta x_l. \quad (2б)$$

Здесь мы учли, что  $\partial \bar{G}/\partial T = -\bar{S}$ , и обозначили через  $\bar{S}_{1g}$ , . . . ,  $d\bar{G}_{1g}/dx_g$ , . . . значения этих величин в азеотропической точке.

Используя уравнения Гиббса — Дюгема —  $\bar{S}_l dT + x_{1l} d\bar{G}_{1l} + x_{2l} d\bar{G}_{2l} = 0$  и  $-\bar{S}_g dT + x_{1g} d\bar{G}_{1g} + x_{2g} d\bar{G}_{2g} = 0$ , мы можем определить  $\delta T$  следующим образом. Умножая (2a) на  $x_{1l}^0$ , а (2б) на  $x_{2l}^0$  и складывая их вместе, мы можем исключить  $\delta x_{2l}$ . При этом получаем  $-(x_{1l}^0 \bar{S}_{1l} + x_{2l}^0 \bar{S}_{2l}) \delta T = -\bar{S}_{1l} \delta T$  в правой части и  $-\bar{S}_{1g} \delta T$  в левой, где мы учли, что  $x_{1l}^0 = x_{1g}^0$  и  $x_{2l}^0 = x_{2g}^0$ . Так как  $\bar{S}_{1g} - \bar{S}_{1l} \neq 0$ , то  $\delta T = 0$ . Это значит, что  $\delta T$  — величина по крайней мере второго порядка малости вдоль кривой газообразной фазы и кривой жидкой фазы.

38. Примем поперечное сечение стержня равным единице и обозначим через  $C_m(x)$  концентрацию примесей в жидкой части стержня, когда длина затвердевшей части, отсчитываемая от левого конца, равна  $x$ . Пусть процесс затвердевания продолжается и длина затвердевшей части увеличивается на  $dx$ . При этом количество примесей, перешедшее из жидкой фазы в твердую, равно  $kC_m(x) dx$ . Эта величина равна изменению  $d[C_m(x)(L-x)]$  количества примесей в жидкой фазе  $C_m(x)(L-x)$ , так что

$$\begin{aligned} d[C_m(x)(L-x)] &= -kC_m(x) dx, \\ \frac{dC_m}{dx}(L-x) &= -(k-1)C_m. \end{aligned} \quad (1)$$

Интегрируя это уравнение, получаем

$$C_m(x) = A \cdot (L-x)^{k-1} \quad (A — постоянная). \quad (2)$$

Так как концентрация примесей в исходной жидкой фазе была равна  $C_m^0$ , то  $AL^{k-1} = C_m^0$  и, следовательно,

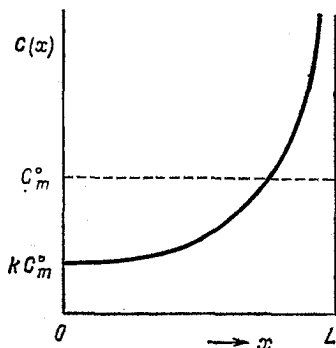
$$C_m(x) = C_m^0 \left(1 - \frac{x}{L}\right)^{k-1}. \quad (3)$$

Концентрация примесей в твердой фазе, выпадающей в точке  $x$ , определяется следующим образом:

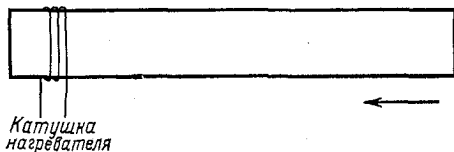
$$C(x) = kC_m(x) = kC_m^0 \left(1 - \frac{x}{L}\right)^{k-1}. \quad (4)$$

Эта функция изображена на фиг. 107 для случая  $k < 1$ . [Из полученной формулы следует, что  $C(x) \rightarrow \infty$  при  $x \rightarrow L$ ; это не вполне точно. Ошибка обусловлена использованием предположения о постоянстве величины  $k$ , что справедливо лишь для малых  $C$ .] Мы видим, что примеси собираются в правом конце стержня, а его левый конец очищается от них.

**З а м е ч а н и е.** *Зонная очистка.* При очистке полупроводниковых материалов, например кремния и германия, стержень из этого материала пропускают через катушку индукционного нагревателя (фиг. 108). При этом часть стержня, находящаяся вблизи катушки, плавится и перекристаллизуется, а примеси собираются в правом его конце (расплавленная часть сохраняет форму благодаря силам поверхностного натяжения). Причины этого ясны из приведенных выше расчетов. Метод получения очень



Ф и г. 107.



и г. 108.

чистых веществ, основанный на повторении такой зонной плавки, называется зонной очисткой. Наоборот, добавляя примесь к чистому веществу, можно с помощью зонной плавки получить вещество однородной концентрации (зонное выравнивание концентрации).

39. а) Соотношения между  $\varphi_i$  и молярными долями  $x_i = N_i / \sum N_i$  имеют вид

$$x_1 = \frac{r\varphi_1}{r\varphi_1 + \varphi_2}, \quad x_2 = \frac{\varphi_2}{r\varphi_1 + \varphi_2}. \quad (1)$$

Разрешая их относительно  $\varphi_i$ , получаем

$$\varphi_1 = \frac{x_1}{x_1 + rx_2}, \quad \varphi_2 = \frac{rx_2}{x_1 + rx_2}. \quad (2)$$

Используя приведенное выражение для  $\bar{G}_i$ , находим далее, что при постоянных  $p$  и  $T$

$$\begin{aligned} \sum x_i d\bar{G}_i &= (r\varphi_1 + \varphi_2)^{-1} \left( r\varphi_1 \left[ RT \left\{ \frac{1}{\varphi_1} - \left( 1 - \frac{1}{r} \right) \right\} - \right. \right. \\ &- 2w(1 - \varphi_1) \left. \right] d\varphi_1 + \varphi_2 \left[ RT \left\{ \frac{1}{\varphi_2} + (r-1) \right\} - 2rw(1 - \varphi_2) \right] d\varphi_2 \right) = \\ &= (r\varphi_1 + \varphi_2)^{-1} \left( [RT \{ \varphi_1 + r\varphi_2 \} - 2rw\varphi_1\varphi_2] d\varphi_1 + \right. \\ &\quad \left. + [RT \{ \varphi_1 + r\varphi_2 \} - 2rw\varphi_1\varphi_2] d\varphi_2 \right) = 0 \end{aligned}$$

(так как  $d\varphi_1 + d\varphi_2 = 0$ ).

б) Так как  $\bar{S}_i = -\partial\bar{G}_i/\partial T$ , имеем

$$\begin{aligned} \bar{S}_1 &= \bar{S}_1^0 - R \left[ \ln \varphi_1 + \left( 1 - \frac{1}{r} \right) \varphi_2 \right], \\ \bar{S}_2 &= \bar{S}_2^0 - R [\ln \varphi_2 - (r-1) \varphi_1] \end{aligned}$$

и, следовательно,

$$\begin{aligned} \bar{S} &= \sum x_i \bar{S}_i = \sum x_i \bar{S}_i^0 - \\ &- R \left\{ x_1 \left[ \ln \varphi_1 + \left( 1 - \frac{1}{r} \right) \varphi_2 \right] + x_2 [\ln \varphi_2 - (r-1) \varphi_1] \right\} = \\ &= \sum x_i \bar{S}_i^0 - R (x_1 \ln \varphi_1 + x_2 \ln \varphi_2). \quad (3) \end{aligned}$$

Здесь в противоположность случаю идеального раствора в выражении для энтропии смешения вместо  $x_i$  в качестве независимых переменных под знаками логарифмов стоят объемные доли  $\varphi_i$ . Произведя преобразование

$$\begin{aligned} -R (x_1 \ln \varphi_1 + x_2 \ln \varphi_2) &= \\ &= -R (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) + R \{ \ln [1 + (r-1) x_2] - x_2 \ln r \}, \end{aligned}$$

видим, что в данном случае энтропия, вообще говоря, больше, чем в случае идеального раствора, если  $r > 1$ .

в) Используя соотношение  $\bar{H}_i = \bar{G}_i + T\bar{S}_i$ , получаем выражения для удельной молярной энтальпии:

$$\bar{H}_1 = \bar{H}_1^0 + w\varphi_2^2, \quad \bar{H}_2 = \bar{H}_2^0 + rw\varphi_1^2;$$

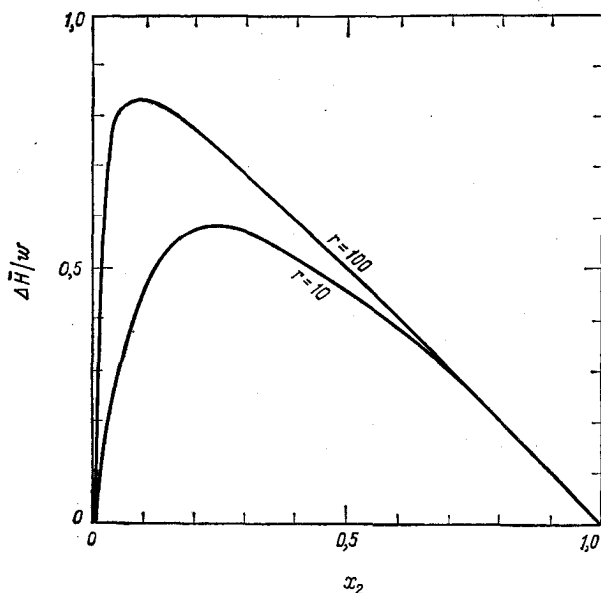
следовательно, теплота смешения определится следующим образом:

$$\Delta\bar{H} = \sum x_i \bar{H}_i - \sum x_i \bar{H}_i^0 = w (x_1\varphi_2^2 + rx_2\varphi_1^2) = \frac{rx_1x_2}{x_1 + rx_2} w. \quad (4)$$

Она обращается в нуль при  $x_2 = 0$  и  $x_2 = 1$  и достигает максимального значения  $rw/(V\sqrt{r} + 1)^2$  при  $x_2 = 1/(1 + \sqrt{r})$ . На фиг. 109 в качестве примеров приведены кривые для  $r = 10$  и  $r = 100$ .



г) Вычислим теперь давление пара и осмотическое давление. Для этого воспользуемся результатами примера 6. При заданном



Ф и г. 109.

химическом потенциале активность растворителя описывается выражением

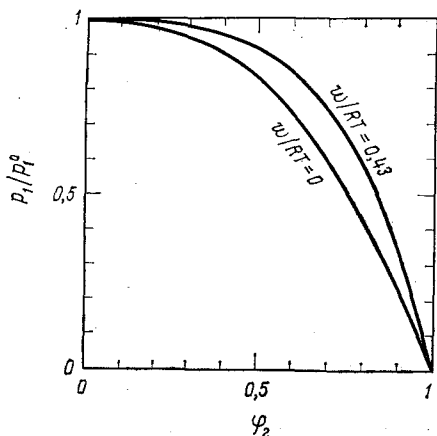
$$a_1 = (1 - \varphi_2) \exp \left[ \left( 1 - \frac{1}{r} \right) \varphi_2 + \frac{w}{RT} \varphi_2^2 \right]. \quad (5)$$

Таким образом, мы имеем

$$\frac{p_1}{p_1^0} = a_1 = (1 - \varphi_2) \exp \left[ \left( 1 - \frac{1}{r} \right) \varphi_2 + \frac{w}{RT} \varphi_2^2 \right], \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \frac{\Delta \pi \bar{V}_1^0}{RT} &= -\ln a_1 = -\ln (1 - \varphi_2) - \left( 1 - \frac{1}{r} \right) \varphi_2 - \frac{w}{RT} \varphi_2^2 = \\ &= \frac{1}{r} \varphi_2 + \left( \frac{1}{2} - \frac{w}{RT} \right) \varphi_2^2 + \dots = \\ &= \frac{x_2}{1 + (r-1)x_2} + \left( \frac{1}{2} - \frac{w}{RT} \right) \left[ \frac{rx_2}{1 + (r-1)x_2} \right]^2 + \dots \approx \\ &\approx x_2 + \left( \frac{1}{2} - \frac{w}{RT} \right) r^2 x_2^2 + \dots \quad (r \gg 1). \quad (7) \end{aligned}$$

При очень низких концентрациях, как и в случае идеальных разбавленных растворов, выполняется закон Вант-Гоффа. Однако при высокой степени полимеризации  $r$  отклонения от этого закона возникают уже при относительно малых молярных концентрациях. В качестве примеров на фиг. 110 приведены кривые зависимости давления пара  $p_1/p_1^0$  от  $\varphi_2$  при  $r \rightarrow \infty$ .



Ф и г. 110.

40. Хотя между резервуарами I и II и происходит обмен ионами  $M^+$  и  $X^-$ , однако в силу условия электрической нейтральности

$$x'_{M^+} = x'_{X^-}, \quad (1a)$$

$$x''_{M^+} = x''_{X^-} + x_2^0. \quad (1b)$$

Кроме того, из законов сохранения для  $M^+$  и  $X^-$  вытекает

$$\begin{aligned} x'_{M^+} + x''_{M^+} &= x_1^0 + x_2^0, \\ x'_{X^-} + x''_{X^-} &= x_1^0. \end{aligned} \quad (2)$$

С другой стороны, имеем условие равновесия

$$\bar{G}_{M^+X^-}(I) = \bar{G}_{M^+X^-}(II), \quad (3)$$

откуда в предположении идеального разбавленного раствора имеем

$$RT \ln(x'_{M^+}x'_{X^-}) = RT \ln(x''_{M^+}x''_{X^-}) \quad \text{или} \quad x'_{M^+}x'_{X^-} = x''_{M^+}x''_{X^-}. \quad (4)$$

Мы использовали здесь соотношения (4.33); объемные доли  $\varphi_{M^+}^0$  и  $\varphi_{X^-}^0$  имеют одинаковые значения в резервуарах I и II. Из (1a), (1b) и (2) получим теперь  $(x'_{X^-})^2 = (x_1^0 - x''_{X^-})^2 = (x''_{X^-} + x_2^0)x''_{X^-}$  и, следовательно,

$$x''_{X^-} = \frac{x_1^{02}}{2x_1^0 + x_2^0}.$$

Аналогично

$$x_{X^-} = \frac{x_1^0(x_1^0 + x_2^0)}{2x_1^0 + x_2^0}, \quad \text{или} \quad \frac{x'_{X^-}}{x''_{X^-}} = 1 + \frac{x_2^0}{x_1^0}.$$

Это значит, что вещество  $M^+X^-$  распределяется между резервуарами I и II в отношении  $(x_1^0 + x_2^0) : x_1^0$ .

41. Обозначим через  $\Phi_I$  и  $\Phi_{II}$  электростатические потенциалы фаз I и II. Тогда электрохимические потенциалы будут

$$\begin{aligned} \eta_{M^+} &= \mu'_{M^+} + e\Phi_I, & \eta_{X^-} &= \mu'_{X^-} - e\Phi_I, \\ \eta''_{M^+} &= \mu''_{M^+} + e\Phi_{II}, & \eta''_{X^-} &= \mu''_{X^-} - e\Phi_{II}. \end{aligned}$$

Из условий равновесия  $\eta'_{M^+} = \eta''_{M^+}$  и  $\eta'_{X^-} = \eta''_{X^-}$  имеем

$$\frac{x'_{M^+}}{x''_{M^+}} = \exp \left[ \frac{-e(\Phi_I - \Phi_{II})}{kT} \right], \quad \frac{x'_{X^-}}{x''_{X^-}} = \exp \left[ \frac{e(\Phi_I - \Phi_{II})}{kT} \right], \quad (1)$$

где мы использовали для  $\mu'_{M^+}, \dots$  соотношение (4.33). Подставляя в (1) результаты, полученные при решении предыдущей задачи, находим

$$\Phi_I - \Phi_{II} = \frac{kT}{e} \ln \frac{x'_{X^-}}{x''_{X^-}} = \frac{kT}{e} \ln \left( 1 + \frac{x_2^0}{x_1^0} \right).$$

**З а м е ч а н и е.** Из соотношений (1) можно получить соотношение (4) решения предыдущей задачи.

42. Здесь мы опять имеем дело с равновесием мембраны Доннана. Обозначим концентрацию ионов по одну и другую стороны мембраны I и II через  $x'_{M^+}, x'_{X^-}, x''_{M^+}, x''_{X^-}$  и  $x''_{R^-}$ . При добавлении  $M^+X^-$  осмотическое давление становится равным

$$\pi = \frac{RT}{\bar{V}} (x''_{M^+} + x''_{X^-} + x''_{R^-} - x'_{M^+} - x'_{X^-})$$

( $\bar{V}$  — молярный объем воды). Используя решение задачи 40 (при  $x_2^0 = x''_{R^-}$ ), запишем

$$\frac{\pi \bar{V}}{RT} = 2(x''_{X^-} + x''_{R^-}) - 2x'_{X^-} = 2x''_{R^-} \left( \frac{x''_{R^-} + x_1^0}{x''_{R^-} + 2x_1^0} \right).$$

Таким образом, осмотическое давление, имевшее начальное значение  $(RT/\bar{V}) 2x''_{R^-}$ , при добавлении  $M^+X^-$  постепенно уменьшается, стремясь в пределе больших количеств  $M^+X^-$  к половине своего начального значения. Этого и следовало ожидать. В фазе II ионы  $R^-$  все время сохраняют свою концентрацию  $x''_{R^-}$ . До добавления раствора  $M^+X^-$  ионы  $M^+$  не проходят через полупроницаемую мембрану из-за электрического притяжения ионов  $R^-$  и остаются в фазе II, так что осмотическое давление имеет значение, соответствующее раствору с концентрацией ионов  $R^-$ , равной  $2x''_{R^-}$ . При добавлении  $M^+X^-$  разность концентраций ионов  $M^+$  и  $X^-$  в фазах I и II постепенно уменьшается (влияние наличия ионов  $R^-$  соответственно ослабляется), и наконец они становятся равными: различие между двумя фазами теперь заключается лишь в наличии ионов  $R^-$ .

**З а м е ч а н и е.** В биологических явлениях большую роль играет тот факт, что небольшие добавки электролитов чрезвычайно сильно влияют на осмотическое давление коллоидных растворов, например белка или крахмала. (Очень многие из таких коллоидов представляют собой так называемые амфотерные электролиты, в которых те или иные ионы могут быть либо положительными, либо отрицательными в зависимости от значения рН.)

43. Выведем прежде всего необходимые соотношения. Для малых значений  $x_2$  имеем (см. пример 8)

$$\ln a_1 = -\nu x_2 g = -\frac{\nu m_2 \bar{M}_1}{1000} g, \quad g = 1 + \frac{1}{x_2} \int_0^{x_2} x_2 \frac{\partial \ln \bar{\gamma}}{\partial x_2} dx_2. \quad (1)$$

Используя решение примера 6, запишем

$$\Delta T = -\frac{RT_1^{02}}{L_1} \ln a_1 = \nu \frac{RT_1^{02}}{L_1} \frac{\bar{M}_1 m_2}{1000} g \equiv -\nu \lambda m_2 g.$$

Подставляя сюда  $\nu = 2$  (так как  $\text{HCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$ ),  $T_1^0 = 273,16^\circ$ ,  $L_1 = -1436$  кал/моль,  $R = 1,9870$  кал/моль·град и  $\bar{M}_1 = 18,016$  г/моль, находим

$$\lambda \equiv -\frac{RT_1^{02}}{1000L_1} \bar{M}_1 = 1,860 \text{ град} \cdot \text{кг/моль}, \quad (2)$$

$$\theta = -\Delta T = 3,72 m_2 g \text{ град } (m_2 \text{ в моль/кг}).$$

Используя [уравнение (4.56) в качестве теоретического уравнения Дебая — Хюккеля и считая  $D = 88,23$ ,  $e = 4,802 \cdot 10^{-10}$  эл. стат. ед.,  $N_0 = 6,025 \cdot 10^{23}$  и  $k = 1,38 \cdot 10^{-16}$  эрг/град, находим  $A = 1,12$ . Так как можно положить  $C_2 = \rho_1 m_2 \approx m_2$ , имеем

$$\ln \bar{\gamma} = -\alpha \sqrt{m_2}, \quad \alpha = 1,12. \quad (3)$$

Заменяя в (1)  $x_2$  на  $m_2$ , получаем

$$g = 1 + \frac{1}{m_2} \int_0^{m_2} m_2 \frac{\partial \ln \bar{\gamma}}{\partial m_2} dm_2 = 1 - \frac{\alpha}{2m_2} \int_0^{m_2} m_2^{1/2} dm_2 = 1 - \frac{1}{3} \alpha \sqrt{m_2} = 1 - 0,375 \sqrt{m_2}. \quad (4)$$

По данным, приведенным в условии задачи, можно вычислить  $1 - g$ , используя выражения (2) и (4). Результаты сведены в таблицу.

| $m_2, 10^{-3}$ моль/кг | $1 - g$     |                           |
|------------------------|-------------|---------------------------|
|                        | эксперимент | уравнение Дебая — Хюккеля |
| 0,627                  | 0,021       | 0,009                     |
| 1,179                  | 0,011       | 0,012                     |
| 1,245                  | 0,017       | 0,013                     |
| 1,474                  | 0,011       | 0,014                     |
| 2,228                  | 0,017       | 0,017                     |
| 3,526                  | 0,020       | 0,022                     |
| 4,520                  | 0,022       | 0,025                     |
| 6,879                  | 0,025       | 0,031                     |
| 10,633                 | 0,027       | 0,039                     |

44. Концентрацию доноров и электронов обозначим соответственно через  $N_d$  и  $n_e$ . Тогда концентрации  $D$  и  $D^+$  будут равны  $N_d - n_e$  и  $n_e$ . Используя для электронов проводимости приближение идеального газа ( $p_e = n_e kT$ ), получаем из (4.14') и (4.15а) химический потенциал для электрона

$$\mu_e = \mu_e^0 - \frac{3}{2} kT \ln T - kT i_e + kT \ln n_e.$$

Предполагая твердый раствор идеальным, найдем для  $D$  и  $D^+$  из (4.34):

$$\mu_D = \mu_D^0(T, p) + kT \ln \frac{N_d - n_e}{N_d},$$

$$\mu_{D^+} = \mu_{D^+}^0(T, p) + kT \ln \frac{n_e}{N_d}.$$

В соответствии с (4.63) при равновесии  $\mu_D = \mu_{D^+} + \mu_e$  и, следовательно,

$$\frac{n_e^2}{N_d - n_e} \sim T^{3/2} \exp \left[ -\frac{1}{kT} (\mu_e^0 + \mu_{D^+}^0 - \mu_D^0) \right].$$

В правой части величина  $\mu_e^0 + \mu_{D^+}^0 - \mu_D^0$  равна энергии ионизации кристалла  $E_d$ . Таким образом, при  $n_e \ll N_d$  ответ можно записать в виде

$$n_e \sim N_d^{1/2} T^{3/4} e^{-E_d/2kT}.$$

45. Результирующая реакция, записанная в условии задачи, происходит в два этапа:  $\text{Ag (жидк.)} \rightarrow \text{Ag}^+ (\text{AgCl} - \text{KCl}) + e$  и  $\text{Ag}^+ (\text{AgCl} - \text{KCl}) + e \rightarrow \text{Ag} (\text{Ag}_x \text{Au}_{1-x})$ . В соответствии с (4.42) э. д. с. определяется выражением

$$\begin{aligned} \mathfrak{F}E &= \bar{G}_{\text{Ag}(\text{Ag}_x \text{Au}_{1-x})} - \bar{G}_{\text{Ag}(\text{жидк.})} = \\ &= \bar{G}_{\text{Ag}(\text{жидк.})} + RT \ln(x\gamma) - \bar{G}_{\text{Ag}(\text{жидк.})} = RT \ln(x\gamma), \end{aligned}$$

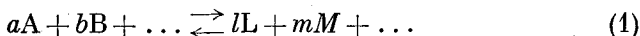
где  $\gamma$  обозначает активность. Если считать раствор идеальным, то  $\gamma = 1$  и искомая величина при  $x = 0,5$  и  $T = 1360^\circ \text{K}$  будет

$$-\frac{1,987 \cdot 1360}{23\,060} \ln \frac{1}{2} = 0,082 \text{ в.}$$

Действительные значения  $\gamma$  можно определить по приведенным в условиях значениям  $x$  и  $E$ , пользуясь нижеследующей таблицей.

| $x$   | $E$   | $\mathfrak{F}_{E/2, 303RT}$ | $\lg x$ | $\lg \gamma$ | $\gamma$ |
|-------|-------|-----------------------------|---------|--------------|----------|
| 0,846 | 0,021 | 0,078                       | -0,072  | -0,006       | 0,986    |
| 0,716 | 0,045 | 0,167                       | -0,145  | -0,022       | 0,950    |
| 0,602 | 0,074 | 0,274                       | -0,220  | -0,054       | 0,884    |
| 0,471 | 0,114 | 0,422                       | -0,327  | -0,095       | 0,804    |
| 0,263 | 0,198 | 0,734                       | -0,580  | -0,154       | 0,701    |

46. Следуя (4.59'), запишем химическую реакцию



в виде

$$\sum v_k X_k = 0 \quad (v_a = -a, X_a = A, \dots). \quad (2)$$

Коэффициент реакции  $\lambda$  вводится с помощью соотношения (4.60), причем в начальном состоянии  $\lambda = 0$ . Термодинамический потенциал всей системы является функцией переменной  $\lambda$ :

$$G(n_A, n_B, \dots, n_L, \dots) = \sum_k n_k \bar{G}_k \equiv G(\lambda).$$

Химическое равновесие определяется соотношением  $(\partial G / \partial \lambda)_{p, T} = 0$ , т. е. в соответствии с (4.63):

$$\left( \frac{\partial \bar{G}}{\partial \lambda} \right)_{p, T} = \Delta G = \sum v_k \bar{G}_k = 0. \quad (3)$$

Чтобы равновесие было устойчивым, функция  $G(\lambda)$  при значении  $\lambda$ , определяемом уравнением (3), должна иметь минимум, т. е.

$$\left( \frac{\partial^2 G}{\partial \lambda^2} \right)_{p, T} = \left( \frac{\partial \Delta \bar{G}}{\partial \lambda} \right)_{p, T} = \frac{\partial}{\partial \lambda} \sum v_k \bar{G}_k > 0. \quad (4)$$

а) Изменение  $\lambda$  в зависимости от  $T$  при постоянном давлении определяется величиной  $(\partial \lambda / \partial T)_{p, \Delta \bar{G}}$ . При этом величина  $\Delta \bar{G}$  должна оставаться равной нулю. Заметим, что

$$\left( \frac{\partial \lambda}{\partial T} \right)_{p, \Delta \bar{G}} = \frac{\partial(\lambda, \Delta \bar{G})}{\partial(T, \Delta \bar{G})} = \frac{\partial(\lambda, \Delta \bar{G})}{\partial(\lambda, T)} \frac{\partial(\lambda, T)}{\partial(T, \Delta \bar{G})} = \frac{(\partial \Delta \bar{G} / \partial T)_{p, \lambda}}{(\partial \Delta \bar{G} / \partial \lambda)_{p, T}} \quad (5)$$

и

$$\left( \frac{\partial}{\partial T} \Delta \bar{G} \right) = \frac{\partial}{\partial T} \sum v_k \bar{G}_k = - \sum v_k \bar{S}_k = - \Delta \bar{S} = - \frac{\Delta \bar{H}}{T} \quad (6)$$

(так как  $\Delta \bar{G} = \Delta \bar{H} - T \Delta \bar{S} = 0$ ). Здесь  $\Delta \bar{H} = \sum v_k \bar{H}_k$  есть изменение энтальпии в ходе реакции, равное в соответствии с (3)  $\partial H / \partial \lambda$ .

Теперь соотношение (5) запишется в виде

$$\left(\frac{\partial \lambda}{\partial T}\right)_{p, \Delta \bar{G}} = \frac{1}{T} \frac{(\partial H / \partial \lambda)_{p, T}}{(\partial \Delta \bar{G} / \partial \lambda)_{p, T}}. \quad (7)$$

Так как знаменатель в правой части положителен в силу условия (4), то величины  $(\partial \lambda / \partial T)_{p, \Delta \bar{G}}$  и  $(\partial H / \partial \lambda)_{p, T}$  имеют одинаковый знак. Если  $\Delta \bar{H} > 0$ , то реакция будет эндотермической и будет идти в прямом направлении ( $\lambda$  возрастает) при повышении температуры. При  $\Delta \bar{H} < 0$  имеем экзотермическую реакцию, и при повышении температуры равновесие сдвигается в обратном направлении.

б) Если давление  $p$  меняется при постоянной температуре  $T$ , то имеем аналогичным образом

$$\left(\frac{\partial \lambda}{\partial p}\right)_{T, \Delta \bar{G}} = -\frac{(\partial \Delta \bar{G} / \partial p)_{T, \lambda}}{(\partial \Delta \bar{G} / \partial \lambda)_{p, T}} = -\frac{\Delta \bar{V}}{(\partial \Delta \bar{G} / \partial \lambda)_{p, T}}. \quad (8)$$

Здесь

$$\Delta \bar{V} = \sum \nu_k \bar{V}_k = \sum \nu_k \left(\frac{\partial \bar{G}_k}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial \lambda}\right)_{p, T}$$

есть изменение объема в ходе реакции. Так как знаменатель в правой части соотношения (8) положителен, то величины  $(\partial \lambda / \partial p)_{T, \Delta \bar{G}}$  и  $\Delta \bar{V}$  имеют разные знаки. При  $\Delta \bar{V} > 0$ , т. е. при возрастании объема в ходе реакции, химическое равновесие при реакции (1) смещается влево, если же  $\Delta \bar{V} < 0$ , то вправо. Таким образом, реакция идет в таком направлении, чтобы общий объем уменьшался.

47. Необходимыми условиями равновесия между газообразной фазой, которой соответствует точка  $E$ , и жидкой фазой, которой соответствует точка  $A$  (фиг. 111), является равенство давлений  $p$ , температур  $T$  и химических потенциалов  $\mu$  обеих фаз. Первые два условия уже удовлетворены автоматически самим способом выбора точек  $A$  и  $E$ . Правило Максвелла можно получить из третьего условия

$$\mu_A(p, T) = \mu_E(p, T). \quad (1)$$

Для массы  $M$ , заключенной в объеме  $V$ , термодинамический потенциал, соответствующий состоянию  $A$ , равен

$$G_A(p, T) = M\mu_A(p, T) = U_A - TS_A + pV_A.$$

Для состояния  $E$  имеем  $M\mu_E(p, T) = U_E - TS_E + pV_E$ , так что соотношение (1) можно представить в виде

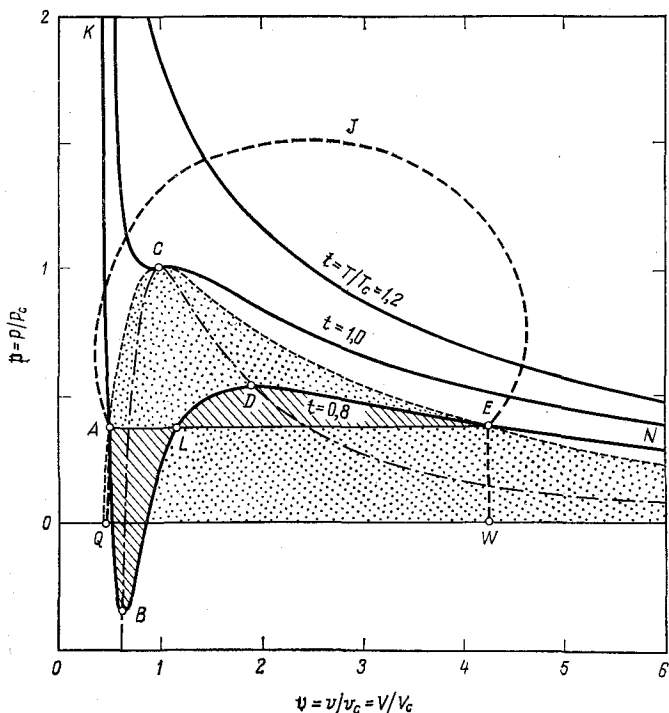
$$(U_E - U_A) - T(S_E - S_A) + p(V_E - V_A) = 0. \quad (2)$$

Таким образом, задача сводится к нахождению разности внутренних энергий  $U_E - U_A$  и энтропий  $S_E - S_A$ .

Уравнение ван дер Ваальса для  $n$  молей газа в объеме  $V$  имеет вид

$$p = \frac{nRT}{V-nb} - \frac{n^2a}{V^2}. \quad (3)$$

Здесь  $a$  и  $b$  — константы, характеризующие вещество, а  $R$  — газовая постоянная. Следует заметить, что в случае равновесия



Ф и г. 111.

уравнение (3) применимо лишь к частям  $KA$  и  $EN$  изотермы, т. е. область  $ACE$  исключена. Если же уравнение (3) применимо, то теплоемкость при постоянном объеме  $c_V$  становится функцией только  $T$  (см. гл. 2, решение задачи 34). Чтобы вычислить разность энтропий  $S_E - S_A$ , достаточно рассмотреть произвольный квазистатический процесс  $AJE$ , с помощью которого можно осуществить переход из точки  $A$  в точку  $E$ , не выходя из области применимости уравнения (3), например процесс, изображенный



пунктиром на фиг. 111. При фиксированном значении  $M$  величина  $S$  является функцией  $V$  и  $T$  и

$$\begin{aligned} S_E - S_A &= \int_A^E dS = \int_A^E \left[ \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV + \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT \right] = \\ &= \int_A^E \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV + \int_A^E \frac{Mc_V(T)}{T} dT. \end{aligned} \quad (4)$$

При последнем преобразовании мы использовали соотношение Максвелла  $(\partial S/\partial V)_T = (\partial p/\partial T)_V$ . Так как точки  $A$  и  $E$  относятся к состояниям с одинаковой температурой, то последний интеграл в (4) должен обращаться в нуль. Учитывая уравнение (3), получаем

$$S_E - S_A = \int_{V_A}^{V_E} \frac{nR}{V-nb} dV = nR \ln \frac{V_E-nb}{V_A-nb}. \quad (5)$$

Аналогичным образом, используя (3.216), найдем разность внутренних энергий

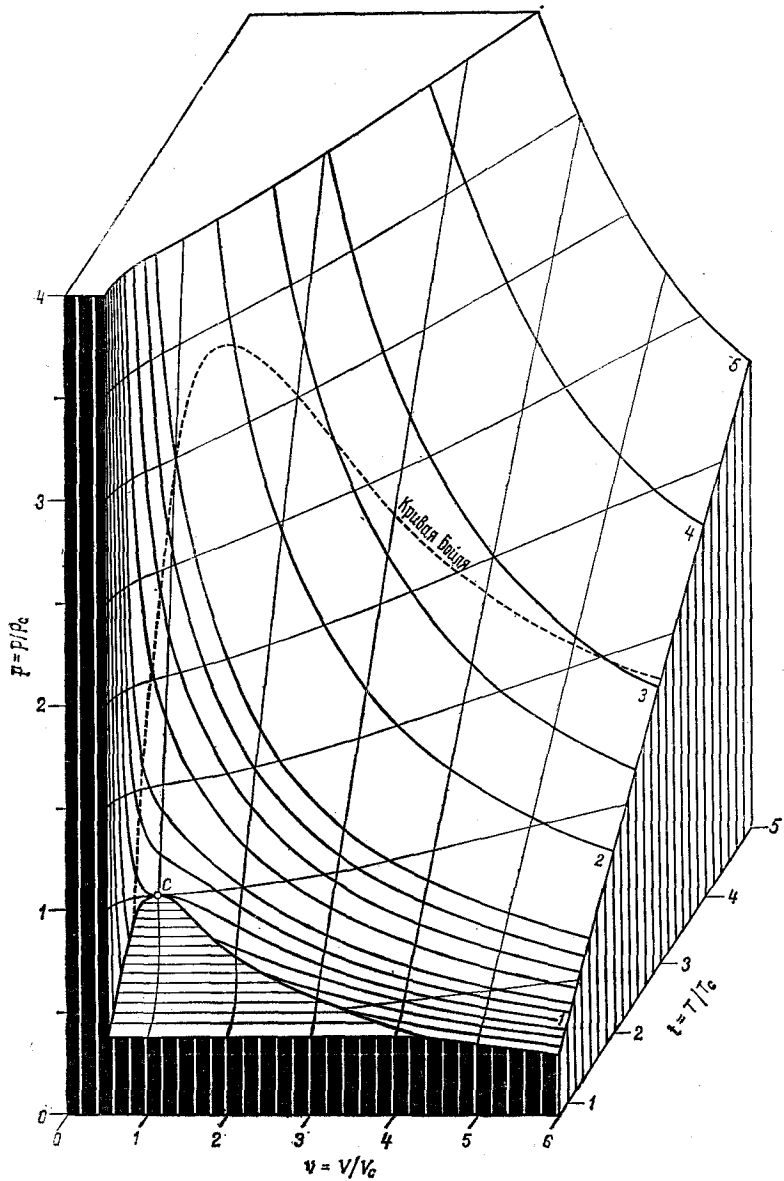
$$\begin{aligned} U_E - U_A &= \int_A^E dU = \int_A^E \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT \right] = \\ &= \int_A^E \left[ T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] dV + \int_A^E Mc_V(T) dT = \\ &= \int_{V_A}^{V_E} \frac{n^2 a}{V^2} dV + 0 = n^2 a \left( \frac{1}{V_A} - \frac{1}{V_E} \right). \end{aligned} \quad (6)$$

Из (5) и (6) имеем далее

$$(U_E - U_A) - T(S_E - S_A) = - \left( nRT \ln \frac{V_E-nb}{V_A-nb} + \frac{n^2 a}{V_E} - \frac{n^2 a}{V_A} \right). \quad (7)$$

Но эта разность как раз равна интегралу от  $p dV$  вдоль изотермы  $ABLDE$ , если считать, что уравнение (3) справедливо для всех состояний, включая метастабильные и нестабильные,

$$\begin{aligned} \int_{ABLDE} p dV &= \int_{V_A}^{V_E} \left( \frac{nRT}{V-nb} - \frac{n^2 a}{V^2} \right) dV = \\ &= \left[ nRT \ln(V-nb) + \frac{n^2 a}{V} \right]_{V=V_A}^{V=V_E}. \end{aligned} \quad (8)$$



Ф и Ф. 112.

Таким образом, учитывая (2), получаем

$$\int_{ABLDE} p dV = p (V_E - V_A). \quad (9)$$

Так как  $p$  есть давление в точках  $A$  и  $E$ , то правая часть (9) соответствует площади прямоугольника  $AEWQA$  на фиг. 111. Левая часть соответствует площади фигуры  $ABLDEWQA$  между изотермой  $ABLDE$  и осью  $V$ . Таким образом, соотношение (9) означает, что площадь  $DELD$  равна площади  $ALBA$ . Это и есть правило Максвелла. Чтобы перейти к удельному объему  $v = V/M$ , поделим обе части уравнения (9) на полную массу  $M$ . Удельные объемы в точках  $A$  и  $E$ , т. е.  $v_l$  и  $v_g$ , становятся функциями только переменной  $T$  (или только  $p$ ). [Давление  $p$  для заданной температуры  $T$  можно определить, решая уравнение (1). Обратное положение также справедливо; например, при  $p = 1$  атм для воды получим  $T = 100^\circ \text{C}$ .]

**З а м е ч а н и е.** Для удобства на фиг. 112 изображена поверхность, описываемая уравнением состояния ван дер Ваальса, где показаны также горизонтальные линии типа  $AE$  на фиг. 111, определяемые с помощью правила Максвелла и соответствующие состояниям, в которых сосуществуют газообразная и жидкая фазы.

48. Рассмотрим свободную энергию единицы объема  $F(M, T)$ , причем будем считать, что изменением объема можно пренебречь. Так как мы рассматриваем ферромагнетик вблизи точки Кюри, величину  $M$  можно считать малой. Будем предполагать, что  $F(M, T)$  как функцию  $M$  можно разложить в ряд

$$F(M, T) = F(0, T) + \alpha(T) \frac{M^2}{2!} + \beta(T) \frac{M^4}{4!} + \dots \quad (1)$$

(Здесь нечетные степени  $M$  отсутствуют, так как оба направления намагниченности эквивалентны.) Намагниченность  $M(H)$  определяется из условия равновесия при наличии магнитного поля

$$F(M, T) - HM = \min. \quad (2)$$

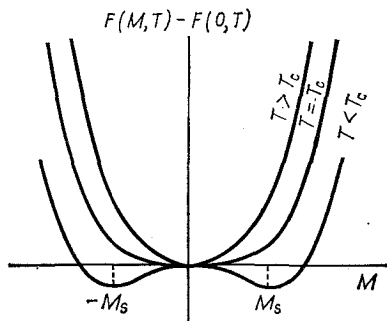
Прежде всего, при  $T > T_c$  для  $H \neq 0$  намагниченность  $M = \chi_T H$  пропорциональна  $H$  (для не слишком больших значений  $|H|$ ). Поэтому, сохраняя в разложении (1) только члены до второго порядка по  $M$ , получаем из условия (2)

$$\frac{\partial}{\partial M} \left( \frac{1}{2} \alpha M^2 - HM \right) = 0, \quad \text{или} \quad M = \frac{H}{\alpha}, \quad (3)$$

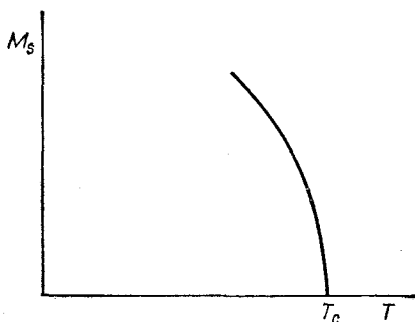
так что

$$\alpha = \frac{1}{\chi_T}, \quad \text{или} \quad \alpha = \frac{T - T_c}{A}. \quad (4)$$

При  $T < T_c$  коэффициент  $\alpha$  в разложении (1) становится отрицательным, и кривая зависимости  $F(M, T)$  от  $M$  имеет максимум при  $M = 0$ . Если  $\beta > 0$ , то  $F(M, T)$  имеет при  $M \neq 0$  два минимума за счет членов  $M^4$  (фиг. 113). При  $H = 0$  эти минимумы обу-



Фиг. 113.



Фиг. 114.

словливают спонтанную намагниченность  $M_s$ . Для исследования поведения вблизи точки Кюри мы можем положить  $\beta(T) \approx \beta(T_c)$ , при этом получаем

$$\alpha M_s + \frac{1}{6} \beta M_s^3 = 0$$

и, следовательно,

$$M_s = \sqrt{-\frac{6\alpha}{\beta}} \approx \left[ \frac{6(T_c - T)}{A\beta(T_c)} \right]^{1/2}. \quad (5)$$

Это выражение и описывает поведение спонтанной намагниченности ниже  $T_c$  (фиг. 114).

Таким образом, при  $H = 0$  имеем

$$M = 0, \quad F(T) = F(0, T) \quad \text{при} \quad T > T_c, \quad (6a)$$

$$M = M_s, \quad F(T) = F(0, T) - \frac{3\alpha^2}{\beta} + \dots \quad \text{при} \quad T < T_c. \quad (6b)$$

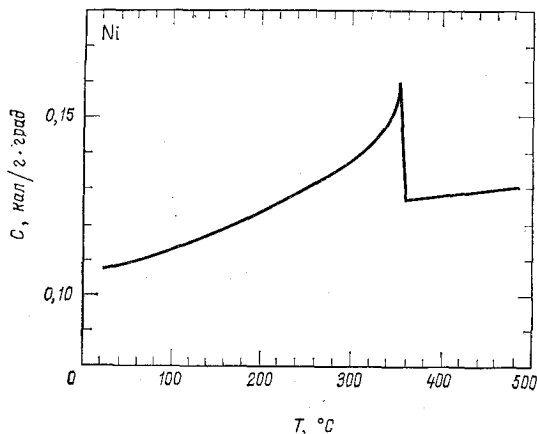
Из этих соотношений можно вычислить  $S = -\partial F / \partial T$  и  $C = T \partial S / \partial T = -T \partial^2 F / \partial T^2$ . Второй член в (6b) определяет разрыв теплоемкости. Имеем

$$\Delta C = C_{T_c-0} - C_{T_c+0} = \frac{6T_c}{A^2\beta(T_c)}. \quad (7)$$

На фиг. 115 качественно представлен ход кривой теплоемкости.

49. Представим себе каплю воды радиусом  $r$ , в центре которой находится частица (ион) радиусом  $a$  с электрическим зарядом  $e$ . На расстоянии  $\rho$  от центра капли имеется электрическое поле

$E = e/\epsilon r^2$ , где  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость воды. Как было показано в гл. 3, задача 29, вследствие поляризации, обусловленной электрическим полем, свободная энергия на единицу



Ф и г. 115.

объема уменьшается на величину  $-(\epsilon - 1) E^2/8\pi$ . Полное изменение свободной энергии капли получаем, интегрируя это выражение по объему капли:

$$\begin{aligned} \Delta F &= - \int_a^r \frac{\epsilon - 1}{8\pi} \frac{e^2}{\epsilon^2 \rho^4} 4\pi \rho^2 d\rho = - \frac{1}{2} e^2 \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right) \left(\frac{1}{a} - \frac{1}{r}\right) \frac{1}{\epsilon} = \\ &= e^2 \frac{1 - 1/\epsilon}{2r\epsilon} + \text{const.} \end{aligned} \quad (1)$$

Если достаточно большой объем водяных паров вместе с каплей рассматривать как заданную систему, а оставшуюся часть водяных паров — как термостат (фиг. 116), то мы придем к условиям равновесия (3.28):

$$\delta U - T\delta S + p\delta(V' + V'') - \mu\delta(N' + N'') > 0.$$

Одним штрихом отмечены величины, относящиеся к жидкой фазе. Подставляя для  $\delta U$  выражение (4.8), в котором учтена поверхностная энергия, получаем

$$\begin{aligned} (p - p')\delta V' + \gamma\delta\sigma + [\mu'(T, p') - \mu''(T, p)]\delta N' + \\ + \delta \left[ \frac{e^2}{2r\epsilon} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right) \right] \geq 0. \end{aligned}$$

Если пренебречь зависимостью  $\epsilon$  от плотности и положить  $d\sigma = (2/r)dV'$ , а  $dr = (1/4\pi r^2)dV'$ , то полученное неравенство можно

переписать следующим образом:

$$\left[ -p' + p + \frac{2\gamma}{r} - \frac{e^2}{8\pi\epsilon r^4} \left( 1 - \frac{1}{\epsilon} \right) \right] \delta V' + [\mu'(T, p') - \mu''(T, p)] \delta N' \geq 0.$$

При равновесии

$$p' = p + \frac{2\gamma}{r} - \frac{e^2}{8\pi\epsilon r^4} \left( 1 - \frac{1}{\epsilon} \right) \quad (\text{уравнение Дж. Дж. Томсона}) \quad (2)$$

и условие

$$\mu'(T, p') = \mu''(T, p)$$

выполняется. Из этих двух уравнений и определяется критический радиус  $r$ .

Следует заметить, что в случае плоской границы для насыщенного пара выполняется условие  $\mu'(p_s) = \mu''(p_s)$ , в то время как в настоящем случае неравенство  $\mu'(p') < \mu''(p)$  может иметь место не только для пересыщенного пара [ $\mu'(p) < \mu''(p)$ ], но и для ненасыщенного пара [ $\mu'(p) > \mu''(p)$ ], так как при достаточно малых  $r$  уравнению (2) удовлетворяют  $p' < p$  ( $\partial\mu/\partial p = v > 0$ ). Иными словами, жидкая фаза более устойчива (см. § 2, п. 1) и капля воды может расти. Таким образом, электрические заряды играют важную роль при конденсации водяных паров и образовании облаков и тумана в атмосфере. Относительно камеры Вильсона см. замечание к решению задачи 35.

50. Общие условия разделения фаз приведены в примере 2. Действуя аналогично примеру 7 и используя результат задачи 39, запишем

$$\begin{aligned} \frac{\Delta G}{RT} &\equiv f(\varphi) = x_1 \bar{G}_1 + x_2 \bar{G}_2 - (x_1 \bar{G}_1^0 + x_2 \bar{G}_2^0) = \\ &= \frac{1}{r - (r-1)\varphi} \left[ r(1-\varphi) \ln(1-\varphi) + \varphi \ln \varphi + \frac{r\omega}{RT} \varphi(1-\varphi) \right]. \quad (1) \end{aligned}$$

Здесь мы заменили  $\varphi_2$  на  $\varphi$ . Будем дальше также заменять  $x_2$  на  $x$ . Разделение на две фазы происходит в том случае, когда кривая зависимости  $\Delta G/RT$  от  $x$  имеет два минимума. Сумма первых двух членов в квадратных скобках в соотношении (1) дает кривую, имеющую вертикальные касательные при  $\varphi \sim 0$  и  $\varphi \sim 1$  и обращенную выпуклостью вниз при  $0 < \varphi < 1$ , в то время как третий член дает выпуклость вверх при  $\omega > 0$ . Таким образом, если значение  $\omega/RT$  достаточно велико, на кривой имеются два минимума и максимум между ними. Исследуем это условие.

Прежде всего имеем

$$\frac{d\varphi}{dx} = \frac{d}{dx} \frac{rx}{1+(r-1)x} = \frac{\varphi^2}{rx^2}, \quad \text{или} \quad \frac{d}{dx} \frac{\Delta G}{RT} = \frac{f'(\varphi)\varphi^2}{rx^2}. \quad (2)$$

Для  $f(\varphi) = g(\varphi)/[r - (r-1)\varphi]$ , где

$$g(\varphi) = r(1-\varphi) \ln(1-\varphi) + \varphi \ln \varphi + \frac{rw}{RT} \varphi(1-\varphi), \quad (3)$$

находим

$$f'(\varphi) = \frac{g'(\varphi)}{r-(r-1)\varphi} + \frac{(r-1)g(\varphi)}{[r-(r-1)\varphi]^2}, \quad (4)$$

$$\begin{aligned} f''(\varphi) &= \frac{g''}{r-(r-1)\varphi} + \frac{2(r-1)g'}{[r-(r-1)\varphi]^2} + \frac{2(r-1)^2g}{[r-(r-1)\varphi]^3} = \\ &= \frac{g''}{r-(r-1)\varphi} + 2(r-1)f'. \end{aligned} \quad (5)$$

Чтобы три корня уравнения  $f'(\varphi) = 0$  совпадали, должны выполняться условия  $f''(\varphi) = 0$  и  $f'''(\varphi) = 0$ , что эквивалентно условиям  $g''(\varphi) = 0$  и  $g'''(\varphi) = 0$ . Действительно, при  $f' = 0$  из (5) имеем, что  $g'' = 0$ , а получив из (5) значение  $f''(\varphi)$  и положив его равным нулю, найдем  $g'''(\varphi) = 0$ . В соответствии с (3) эти условия могут быть записаны в виде

$$\begin{aligned} \frac{r}{1-\varphi} + \frac{1}{\varphi} - 2 \frac{rw}{RT} &= 0, \\ \frac{r}{(1-\varphi)^2} - \frac{1}{\varphi^2} &= 0. \end{aligned} \quad (6)$$

Обозначим корень этих уравнений через  $\varphi_c$ . Так как  $0 < \varphi < 1$  и  $0 < 1 - \varphi < 1$ , из второго уравнения имеем  $1 - \varphi_c = -\sqrt{r}\varphi_c$  и, следовательно,  $\varphi_c = 1/(1 + \sqrt{r})$ . Подставляя это в первое уравнение, находим

$$\frac{w}{RT_c} = \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{1}{\sqrt{r}} \right)^2. \quad (7)$$

Как указывалось выше, разделение на две фазы имеет место при  $w > 0$  и  $T < T_c$  ( $w/RT > w/RT_c$ ). Концентрации в разделенных фазах  $\varphi'$  и  $\varphi''$  определяются условием  $f'(\varphi) = 0$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Poggendorf Annalen (Annalen der Physik und Chemie), Bd. CXXV, S. 351—400 (1850).
2. Gibbs J. W., The Scientific Papers, vol. 1, New York, 1906. (Имеется перевод: Дж. Гиббс, Термодинамические работы, М., 1950.)
3. Gibbs J. W., Trans. Connecticut Academy, vol. III, p. 108—248 (1875).

4. Onsager L., Phys. Rev., 65, 117 (1944).
5. Tisza L., M.I.T. Laboratory of Electronics Technical Report, № 127, 1949.
6. Tisza L., Phase Transitions in Solids, New York, 1951.
7. Yang C. N., Lee T. D., Phys. Rev., 87, 404, 410 (1952).
8. Rice O. K., Journ. Chem. Phys., 22, 1535 (1954).
9. Kubo R., Statistical Mechanics, Amsterdam, 1965. (Имеется перевод: Р. Кубо, Статистическая механика, изд-во «Мир», 1967.)
10. Bridgeman P. W., The Nature of Thermodynamics, London, 1943.
11. Lehninger A. L., Bioenergetics, New York, 1965.
12. Ehrenfest P., Leiden Comm., S. 75 (1933).