

Здесь w_1^r — молекулярная тепловая функция газа первого вещества; производная же $\partial W^p / \partial N_1^p$ определяет изменение тепловой функции раствора при добавлении к нему одной молекулы этого вещества. Величина, стоящая в правой стороне равенства (95,5), представляет собой, следовательно, тепло, поглощающееся при переходе из раствора в пар одной частицы первого вещества.

Для чистого первого вещества соотношение (95,5) превращается в обычное уравнение Клапейрона — Клаузиуса

$$T^2 \frac{\partial \ln P_{10}}{\partial T} = w_1^r - w_1^ж,$$

где P_{10} — упругость пара первого чистого вещества, $w_1^ж$ — его молекулярная тепловая функция в жидком состоянии. Вычитая это равенство почленно из уравнения (95,5), получим окончательно следующее соотношение:

$$T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln \frac{P_1}{P_{10}} = -q_1, \quad (95,6)$$

где $q_1 = \frac{\partial W^p}{\partial N_1^p} - w_1^ж$ — молекулярная *теплота разбавления* — количество тепла, поглощающееся при переходе в раствор одной частицы из жидкого первого вещества. Такое же соотношение можно, разумеется, написать и для второго вещества.

§ 96. Термодинамические неравенства в растворах

В § 21 было показано, что тело может существовать лишь в таких состояниях, в которых выполняются определенные условия — так называемые термодинамические неравенства. Эти условия были, однако, выведены нами для тел, состоящих из одинаковых частиц. Произведем теперь аналогичное исследование для растворов, причем мы ограничимся случаем смеси всего двух веществ.

В § 21 мы пользовались в качестве условия равновесия не максимальной энтропией замкнутого тела в целом, а эквивалентным ему условием, требующим положительности минимальной работы, необходимой для того, чтобы вывести какую-либо малую часть тела из состояния равновесия в любое другое близкое состояние.

Аналогично поступим и теперь. Выделим из раствора некоторую малую часть; числа частиц растворителя и растворенного вещества в ней пусть будут N и n . В состоянии равновесия температура, давление и концентрация в этой части равны значениям тех же величин для остального раствора (играющего роль внешней среды). Определим минимальную работу, которую необходимо произвести для того, чтобы выделенная нами часть, содержащая определенное число N частиц растворителя, приобрела

температуру, давление и число частиц растворенного вещества, отличающиеся на малые (но конечные) величины δT , δP и δn от их равновесных значений.

Минимальная работа будет затрачена, если процесс происходит обратимо. Произведенная внешним источником работа равна при этом изменению энергии системы, т. е.

$$\delta R_{\min} = \delta E + \delta E_0$$

(величины без индекса относятся к данной малой части, а с индексом нуль — к остальной системе). Заменим δE_0 его выражением через изменения независимых переменных:

$$\delta R_{\min} = \delta E + T_0 \delta S_0 - P_0 \delta V_0 + \mu'_0 \delta n_0,$$

где μ'_0 — химический потенциал растворенного вещества в среде; число частиц растворителя при рассматриваемом процессе не изменяется, и поэтому аналогичного члена для растворителя писать не нужно¹⁾. Из обратимости процесса следует, что $\delta S_0 = -\delta S$, а из сохранения полного объема и количества растворенного вещества для всего раствора имеем: $\delta V = -\delta V_0$, $\delta n = -\delta n_0$. Подставляя это, находим окончательное выражение для искомой работы

$$\delta R_{\min} = \delta E - T_0 \delta S + P_0 \delta V - \mu'_0 \delta n. \quad (96,1)$$

Таким образом, в качестве условия равновесия мы можем потребовать для любой малой части раствора выполнения неравенства

$$\delta E - T_0 \delta S + P_0 \delta V - \mu'_0 \delta n > 0. \quad (96,2)$$

Ниже мы будем, как и в § 21, опускать индекс нуль у выражений, стоящих в качестве коэффициентов при отклонениях величин от их равновесных значений; всегда будут подразумеваться значения этих выражений в состоянии равновесия.

Разложим δE в ряд по степеням δV , δS и δn (рассматривая E как функцию от V , S и n). С точностью до членов второго порядка

$$\delta E = \frac{\partial E}{\partial S} \delta S + \frac{\partial E}{\partial V} \delta V + \frac{\partial E}{\partial n} \delta n + \frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \delta S^2 + \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \delta V^2 + \frac{\partial^2 E}{\partial n^2} \delta n^2 + \right. \\ \left. + 2 \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \delta S \delta V + 2 \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial n} \delta S \delta n + 2 \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial n} \delta V \delta n \right].$$

¹⁾ Дифференциал энергии для среды (при постоянном N):

$$dE_0 = T_0 dS_0 - P_0 dV_0 + \mu'_0 dn_0.$$

Поскольку величины T_0 , P_0 , μ'_0 можно считать постоянными, то интегрирование этого равенства даст такое же соотношение между конечными изменениями величин E_0 , S_0 , V_0 , n_0 .

Не смешивать μ'_0 с химическим потенциалом чистого растворимого вещества!

Но

$$\frac{\partial E}{\partial V} = -P, \quad \frac{\partial E}{\partial S} = T, \quad \frac{\partial E}{\partial n} = \mu'.$$

Поэтому при подстановке в (96,2) члены первого порядка сократятся, и мы получим

$$2\delta R_{\min} = \frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \delta S^2 + \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \delta V^2 + \frac{\partial^2 E}{\partial n^2} \delta n^2 + 2 \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \delta S \delta V + \\ + 2 \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial n} \delta S \delta n + 2 \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial n} \delta V \delta n > 0. \quad (96,3)$$

Из теории квадратичных форм известно, что для того, чтобы форма с тремя переменными (в данном случае — δS , δV , δn) была всегда положительна, ее коэффициенты должны удовлетворять трем условиям, которые для формы (96,3) имеют вид

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial S} & \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial n} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} & \frac{\partial^2 E}{\partial S^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial n} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial n \partial V} & \frac{\partial^2 E}{\partial n \partial S} & \frac{\partial^2 E}{\partial n^2} \end{vmatrix} > 0, \quad \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial S} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} & \frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \end{vmatrix} > 0, \quad \frac{\partial^2 E}{\partial S^2} > 0. \quad (96,4)$$

Подставляя сюда значения производных от E по V , S , n , можно написать эти условия в виде

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial P}{\partial V} & \frac{\partial P}{\partial S} & \frac{\partial P}{\partial n} \\ \frac{\partial T}{\partial V} & \frac{\partial T}{\partial S} & \frac{\partial T}{\partial n} \\ \frac{\partial \mu'}{\partial V} & \frac{\partial \mu'}{\partial S} & \frac{\partial \mu'}{\partial n} \end{vmatrix} < 0, \quad \begin{vmatrix} \frac{\partial P}{\partial V} & \frac{\partial P}{\partial S} \\ \frac{\partial T}{\partial V} & \frac{\partial T}{\partial S} \end{vmatrix} < 0, \quad \frac{\partial T}{\partial S} > 0.$$

Эти определители представляют собой якобианы

$$\frac{\partial(P, T, \mu')}{\partial(V, S, n)} < 0, \quad \left(\frac{\partial(P, T)}{\partial(V, S)} \right)_n < 0, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_{V, n} > 0. \quad (96,5)$$

Второе и третье из этих условий дают уже известные нам неравенства $(\partial P / \partial V)_{T, n} < 0$ и $C_v > 0$. Что касается первого, то его можно преобразовать следующим образом:

$$\frac{\partial(P, T, \mu')}{\partial(V, S, n)} = \frac{\partial(P, T, \mu')}{\partial(P, T, n)} = \frac{\left(\frac{\partial \mu'}{\partial n} \right)_{P, T}}{\left(\frac{\partial(V, S)}{\partial(P, T)} \right)_n} < 0.$$

Поскольку согласно второму из условий (96,5) знаменатель здесь отрицателен, должно быть

$$\left(\frac{\partial \mu'}{\partial n} \right)_{P, T} > 0. \quad (96,6)$$

Вводя вместо n концентрацию $c = n/N$, находим (поскольку N постоянно)

$$\left(\frac{\partial \mu'}{\partial c}\right)_{P, T} > 0. \quad (96,7)$$

Таким образом, кроме неравенств $(\partial P/\partial V)_{T, c} < 0$, $C_v > 0$, в растворах должно выполняться также и неравенство (96,7).

Заметим, что для слабых растворов $\partial \mu'/\partial c = T/c$, так что неравенство (96,7) всегда удовлетворяется.

Особого рассмотрения требует случай, когда

$$\left(\frac{\partial \mu'}{\partial c}\right)_{P, T} = 0. \quad (96,8)$$

Это равенство соответствует обращению в нуль первого из определителей (96,4) (опредетителя третьего ранга). В этом случае квадратичная форма (96,3) может (в зависимости от значений δS , δV , δn) обратиться в нуль, и для выяснения условий соблюдения неравенства (96,2) необходимо было бы исследовать члены более высокого порядка в его разложении.

Мы увидим, однако, в следующем параграфе, что такое состояние представляет собой критическую точку равновесия двух жидких фаз (двух растворов разных концентраций), аналогичную критической точке жидкости и пара. Как и последняя, критическая точка растворов является в действительности особой точкой термодинамических функций вещества, регулярное разложение которых становится здесь невозможным. Мы ограничимся лишь указанием, что регулярное разложение привело бы (как это сделано ниже в § 152 для критической точки жидкости и пара) к условиям

$$\left(\frac{\partial^2 \mu'}{\partial c^2}\right)_{P, T} = 0, \quad \left(\frac{\partial^3 \mu'}{\partial c^3}\right)_{P, T} > 0, \quad (96,9)$$

которые должны были бы удовлетворяться одновременно с равенством (96,8).

§ 97. Кривые равновесия

Состояние тела из одинаковых частиц определяется значениями двух каких-либо величин, например P и T .

Для определения же состояния системы с двумя компонентами (*бинарной смеси*) необходимо задание трех величин, например P , T и концентрации. Концентрацию смеси в этом и следующих параграфах мы определим как отношение количества одного из веществ смеси к полному количеству обоих веществ; мы будем обозначать ее буквой x (очевидно, x может принимать значения