

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

от 0 до 1). Состояние бинарной смеси можно изобразить точкой в трехмерной системе координат, на осях которой откладываются значения этих трех величин (аналогично тому, как состояние системы из одинаковых частиц мы изображали точкой на плоскости P, T).

Система из двух компонент может состоять, согласно правилу фаз, не больше чем из четырех соприкасающихся фаз. При этом число степеней свободы такой системы равно двум для двух фаз, одному для трех фаз и нулю — для четырех. Поэтому состояния, в которых находятся в равновесии друг с другом две фазы, изображаются точками, образующими поверхность в трехмерной системе координат; состояния с тремя фазами (тройные точки) — точками на линии (называемой *линией тройных точек* или *трехфазной линией*), а состояния с четырьмя фазами — изолированными точками.

Напомним (§ 81), что в случае систем с одной компонентой состояния, в которых находятся в равновесии две фазы, изображаются кривой на диаграмме P, T ; каждая точка этой кривой определяет давление и температуру обеих фаз (которые одинаковы в обеих фазах согласно условиям равновесия). Точки же, лежащие по сторонам кривой, представляют однородные состояния тела. Если же на осях координат откладывать температуру и объем, то равновесие фаз изображается кривой, точки внутри которой представляют собой состояния, в которых происходит расслоение на две фазы, изображающиеся точками пересечения прямой $T = \text{const}$ с кривой равновесия.

Аналогичное положение вещей имеет место для смесей. Если на осях координат откладывать значения P, T и химического потенциала одной из компонент (т. е. величин, имеющих одинаковое значение в соприкасающихся фазах), то равновесие двух фаз изобразится поверхностью, каждая точка которой определяет P, T, μ для обеих находящихся в равновесии фаз. В случае наличия трех фаз точки, изображающие их равновесие (тройные точки), будут лежать на кривых пересечения поверхностей равновесия каждых двух из них.

Однако пользование переменными P, T, μ неудобно, и мы будем употреблять в дальнейшем в качестве независимых переменных величины P, T, x . В этих переменных равновесие двух фаз изображается поверхностью, точки пересечения которой с прямой $P = \text{const}, T = \text{const}$ изображают состояния обеих соприкасающихся фаз при данных P и T (т. е. определяют их концентрации, которые, конечно, могут быть различны в обеих фазах). Точки, лежащие на этой прямой между двумя точками пересечения, являются состояниями, в которых однородное тело неустойчиво и где поэтому происходит расслоение на две фазы (изображающиеся точками пересечения).

Ниже мы будем обычно изображать двумерные диаграммы, откладывая на осях координат P и x или T и x ; в таких координатах можно чертить линии пересечения поверхности равновесия с плоскостями постоянной температуры или давления. Эти линии будем называть *кривыми равновесия*.

Рассмотрим точки кривой равновесия, в которых концентрации в обеих фазах становятся одинаковыми. При этом возможны два случая: 1) в такой точке также и все остальные свойства обеих фаз делаются одинаковыми, т. е. обе фазы становятся тождественными; 2) в такой точке продолжают существовать две различные фазы. В первом случае точка называется *критической*, а во втором будем называть ее *точкой равных концентраций*.

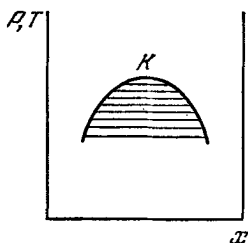


Рис. 20.

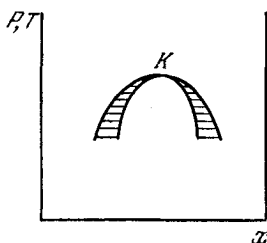


Рис. 21.

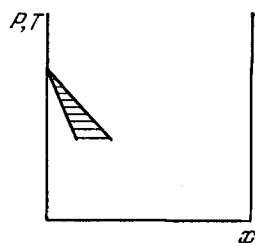


Рис. 22.

Вблизи критической точки кривая равновесия имеет вид, изображенный на рис. 20 или аналогичный, при котором критическая точка K является точкой минимума (на оси абсцисс откладывается x , а на оси ординат — P или T ; кривая является тогда пересечением поверхности равновесия с плоскостями соответственно постоянной температуры или постоянного давления). Точки, лежащие внутри этой кривой (в заштрихованной области), представляют собой область состояний, в которых происходит расслоение на две фазы; концентрации в этих фазах определяются точками пересечения кривой с соответствующей горизонтальной прямой. В точке K обе фазы сливаются. Между любыми двумя точками в незаштрихованной области можно совершить непрерывный переход по любому пути, обходящему критическую точку.

Как видно из рис. 20, вблизи критической точки существуют состояния, в которых находятся друг с другом в равновесии две фазы со сколь угодно близкими концентрациями x и $x + \delta x$. Для таких фаз условие равновесия имеет вид

$$\mu(P, T, x) = \mu(P, T, x + \delta x),$$

где μ — химический потенциал одного из веществ в смеси. Отсюда видно (ср. § 83), что в критической точке должно выполняться

условие

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial x}\right)_{P, T} = 0. \quad (97,1)$$

Это условие тождественно с условием (96,8); поэтому оба определения критической точки (здесь и в § 96) эквивалентны. Заметим, что в (97,1) под μ подразумевается химический потенциал любого из двух веществ в смеси. Однако оба условия, которые получаются, если взять в (97,1) один или другой химический потенциал, в действительности эквивалентны, в чем легко убедиться, если заметить, что каждый из химических потенциалов есть производная от Φ по соответствующему числу частиц, а Φ есть однородная функция первого порядка от обоих чисел частиц.

Критические точки, очевидно, образуют некоторую линию на поверхности равновесия.

Вблизи точки равных концентраций кривые равновесия должны иметь вид, изображенный на рис. 21 (или аналогичный, где точка равных концентраций K есть точка минимума). Обе кривые касаются в точке максимума (или минимума). Область между обеими кривыми представляет собой область разделения на фазы. В точке K концентрации обеих фаз, находящихся в равновесии друг с другом, делаются одинаковыми, однако фазы продолжают существовать как различные. Действительно, перейти от одной из совпадающих в K точек к другой можно только пересекая область разделения на две фазы. Как и критические точки, точки равных концентраций лежат на некоторой кривой на поверхности равновесия.

Рассмотрим теперь свойства кривых равновесия при малых концентрациях (т. е. когда одного из веществ в смеси значительно меньше другого; x близко к нулю или к единице).

В § 89 было показано, что при малых концентрациях (слабые растворы) разность между температурами равновесия фаз растворов и чистого вещества (при одном и том же давлении) пропорциональна разности концентраций обеих фаз. То же относится к разности давлений при одной и той же температуре. Кроме того, в § 90 было показано (опять-таки для малых концентраций), что отношение концентраций в обеих фазах зависит только от P и T , и потому в области вблизи $x=0$ это отношение можно считать величиной постоянной.

Из всего этого следует, что при малых концентрациях кривые равновесия имеют вид, изображенный на рис. 22, т. е. состоят из двух пересекающихся на оси ординат прямых (или аналогичный, где прямые направлены вверх). Область между обеими прямыми есть область разделения на фазы. Области над и под обеими прямыми являются областями одной и другой фаз.

В начале этого параграфа уже указывалось, что система с двумя компонентами может состоять из трех соприкасающихся фаз. Вблизи тройной точки кривые равновесия выглядят так, как изображено на рис. 23. Все три фазы имеют при равновесии одинаковые давление и температуру. Поэтому точки A , B , C , определяющие их концентрации, лежат на одной прямой, параллельной оси абсцисс. Точка A , определяющая концентрацию первой фазы в тройной точке, есть точки пересечения кривых 12 и 13 равновесия первой фазы со второй и первой с третьей. Аналогично точки B и C являются пересечениями кривых 12 и 23 равновесия первой фазы со второй и второй с третьей (точка B) и кривых 23 и 13 равновесия второй фазы с третьей и первой с третьей (точка C). Точки A , B , C являются, конечно, точками пересечения плоскости $P = \text{const}$ или $T = \text{const}$ с тремя линиями на поверхности равновесия; из этих линий мы будем называть линией тройных точек или трехфазной линией ту, которая соответствует точке B . Области I, II и III представляют собой состояния отдельных фаз: первой, второй и третьей. Область между

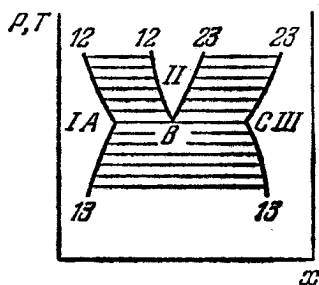


Рис. 23.

обеими кривыми 13 под прямой ABC есть область разделения на первую и третью фазы, а область между обеими кривыми 12 и обеими кривыми 23 (над ABC) соответственно на первую и вторую и вторую и третью фазы. Область II должна, очевидно, быть расположена целиком над ABC (или целиком под ABC). В точках A , B и C кривые 12, 13 и 23 пересекаются, вообще говоря, под некоторыми углами, а не переходят друг в друга непрерывным образом. Направления кривых 12, 13, 23, конечно, не обязательно должны быть такими, как изображено на рис. 23. Существенно только, что кривые 12 и 23 и кривые 13 должны лежать по разные стороны от прямой ABC .

Если спроецировать какую-нибудь из рассмотренных особых линий поверхности равновесия на плоскость P, T , то такая проекция разделит эту плоскость на две части. В случае критической линии на одну из этих частей спроецируются точки, соответствующие двум различным фазам, и точки, соответствующие разделению на эти две фазы. На другую же часть плоскости P, T спроецируются точки, изображающие однородные состояния, причем ни в одной из них не происходит разделения на две фазы. На рис. 24 пунктирная линия изображает проекцию критической линии на плоскость P, T . Буквы a и b обозначают две фазы. Символ $a-b$ означает, что на эту часть плоскости проецируются состояния двух фаз и состояния, где эти две фазы нахо-

дятся в равновесии друг с другом. Символ ab означает одну фазу, в которую сливаются фазы a и b выше критических точек.

Аналогично проекция трехфазной линии тоже делит плоскость P, T на две части. Рис. 25 показывает, какие точки проецируются на эти части. Символ $a-b-c$ означает, что сюда проецируются точки, изображающие состояния фаз a, b, c и состояния, в которых происходит расслоение на фазы a и b или b и c .

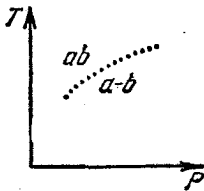


Рис. 24.

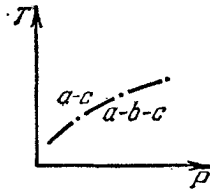


Рис. 25.

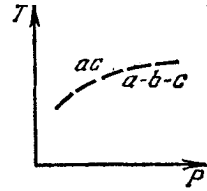


Рис. 26.

Рис. 26 изображает такую же проекцию для линии точек равных концентраций, а рис. 27 — линии равновесия фаз чистого вещества (т. е. точек $x=0$ или $x=1$); последняя, очевидно, сама лежит на плоскости P, T . Буква b на рис. 27 означает, что на эту часть плоскости проецируются точки, соответствующие состояниям только фазы b . Мы условимся в последовательности букв в символах $a-b, a-b-c$ буквой b обозначать фазу с большей концентрацией, чем a , и буквой c — фазу с большей концентрацией, чем b ¹⁾.

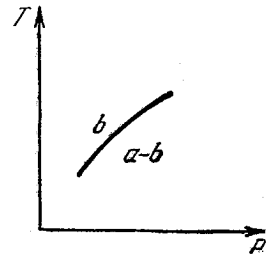


Рис. 27.

Отметим, что четыре типа особых точек кривых равновесия (тройная точка, точка равных концентраций, критическая и точка чистого вещества) представляют собой четыре возможных типа максимумов (или минимумов) этих кривых.

Если какая-нибудь из фаз имеет всегда (т. е. независимо от значений P и T) один и тот же определенный состав, то кривые равновесия вблизи рассмотренных нами точек несколько упрощаются. Такие фазы представляют собой химическое соединение обеих компонент или же являются фазами чистого вещества, т. е. фазами, имеющими всегда концентрацию $x=0$ (или $x=1$).

Рассмотрим вид кривых равновесия при наличии фаз постоянного состава вблизи точек, в которых линии, соответствующие

¹⁾ Подчеркнем во избежание недоразумений, что обозначение $a-b-c$ в случае линии равных концентраций (в отличие от случая трехфазной линии) имеет в известном смысле условный характер: буквы a и c обозначают здесь состояния, по существу не являющиеся двумя различными фазами, так как они никогда не существуют одновременно, соприкасаясь друг с другом.

этим фазам, оканчиваются. Очевидно, что такие точки должны быть точками максимума или минимума кривых равновесия, а потому относятся к рассмотренным в этом параграфе типам точек.

Если фаза постоянного состава является фазой чистого вещества с концентрацией $x=0$, то соответствующая ей линия совпадает с осью P или T и может окончиться в точке типа, изображенного на рис. 28. На этом рисунке изображен вид кривой равновесия вблизи такой точки; одна из прямых рис. 22 сливается с осью ординат.

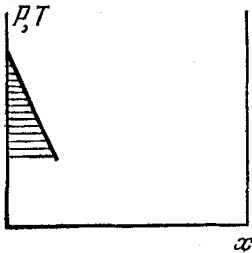


Рис. 28.

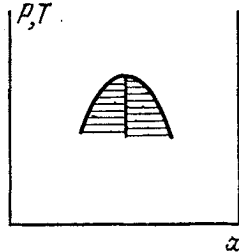


Рис. 29.

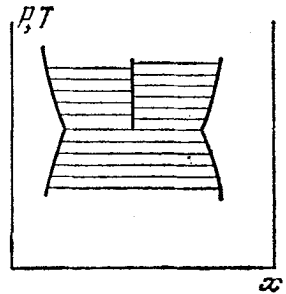


Рис. 30.

Если одна из фаз представляет собой химическое соединение определенного состава, то вблизи точки равных концентраций кривая равновесия приобретает вид, изображенный на рис. 29, т. е. внутренняя область на рис. 21 превращается в вертикальную прямую. Заштрихованная область по обе стороны ее является областью разделения на фазы, одна из которых — химическое соединение, состав которого определяется этой прямой. В точке максимума кривая не имеет (как и на рис. 21) излома.

Аналогично, вблизи тройной точки кривые равновесия приобретают вид, показанный на рис. 30. Фаза, являющаяся химическим соединением, изображается вертикальной линией, к которой сводится в этом случае область II на рис. 23.

§ 98. Примеры диаграмм состояния

В этом параграфе мы перечислим основные типы кривых равновесия; в отличие от предыдущего параграфа мы будем рассматривать теперь их вид не только вблизи особых точек, но и целиком. Эти кривые (называемые также *диаграммами состояния*) могут иметь весьма разнообразную форму, в большинстве же случаев, однако, она подходит под один из приведенных ниже типов, или же является комбинацией нескольких из них. Заштрихованные области на всех этих диаграммах всегда являются областями разделения на фазы, а незаштрихованные — областями