

Учитывая (35.4) и (35.5), переписываем это уравнение в виде

$$(v_1 - v_2) dp = -(s_2 - s_1) dT,$$

откуда

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1}. \quad (36.1)$$

Разность энтропий $s_2 - s_1$ может быть определена через теплоту перехода. Обозначим ее через λ . Тогда $s_2 - s_1 = \frac{\lambda}{T}$ и (36.1) переписывается в виде

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{T(v_2 - v_1)}, \quad (36.2)$$

где λ — теплота перехода; T — температура перехода; v_2 — удельный объем фазы, в которую совершается переход; v_1 — удельный объем фазы, из которой совершается переход.

Уравнение (36.2) носит название уравнения Клапейрона — Клаузиуса. Оно определяет зависимость давления от температуры при равновесном сосуществовании двух фаз.

Например, в случае перехода жидкости в пар уравнение (36.2) соответствует кривой, определяющей зависимость давления насыщенного пара от температуры.

§ 37. Диаграмма состояний однокомпонентной системы

Рассмотрим простейший случай неоднородной системы — однокомпонентную систему. Пусть в качестве фаз выступают различные агрегатные состояния вещества. Применим к нашей системе условия (34.4). Так как $c = 1$, число фаз, которые могут находиться в равновесии, определится в виде

$$p \leq 3.$$

Следовательно, однокомпонентная система может существовать равновесно только как однородная, двухфазная или трехфазная.

Рассмотрим последовательно все три возможных случая.

1. Однокомпонентная однофазная система ($c = 1$; $p = 1$). Это может быть вещество в твердом, жидком или газообразном состоянии.

Привлекая правило фаз (34.4), определим число независимых переменных для этого случая

$$n = 1 - 1 + 2 = 2.$$

Таким образом, произвольно могут быть заданы два параметра, определяющие внешние условия, в которых пребывает система.

Следовательно, в условиях равновесия однокомпонентной однофазной системы независимым образом могут изменяться p и T в пределах физически возможного существования данного агрегатного состояния.

2. Двухфазная однокомпонентная система ($c = 1$, $p = 2$). Число степеней свободы этой системы определяется из (34.3)

$$n = 1 - 2 + 2 = 1.$$

Следовательно, при равновесном сосуществовании двух фаз независимо может изменяться только один термодинамический параметр: давление p или температура T . При заданном p , однозначно определяется $T = T(p)$, и наоборот.

Примером такой системы может служить жидкость, находящаяся в равновесии со своим паром. Известно, что при заданной температуре давление насыщенных паров определяется вполне однозначным образом, и наоборот.

3. Однокомпонентная трехфазная система ($c = 1$; $p = 3$). Число степеней свободы такой системы, согласно (34.3), найдется в виде

$$n = 1 - 3 + 2 = 0.$$

Таким образом, число степеней свободы равно нулю. Это означает, что однокомпонентная трехфазная система может находиться в равновесии только при определенных внешних условиях (определенном давлении и определенной температуре).

Это состояние однокомпонентной системы принято называть *тройной точкой*. Особенно важным случаем тройной точки является равновесное сосуществование трех агрегатных состояний. Этот характерный вид тройной точки называется также *фундаментальной точкой*. Обычно, говоря о тройной точке, имеют в виду фундаментальную точку. Каждое вещество обладает только одной тройной (фундаментальной) точкой.

Например, тройная точка для воды характеризуется следующими значениями давления и температуры: $p = 0,006 \text{ ата}$, $t = 0,01^\circ \text{ С}$.

Дадим теперь графическую интерпретацию состояния равновесия однофазной, двухфазной и трехфазной однокомпонентной системы. Будем вести описание в системе pT (рис. 15). Нанесем на диаграмму тройную (фундаментальную) точку (точка O). Справа расположится область газообразной фазы (сравнительные малые давления даже при больших температурах). Слева расположится область твердых состояний вещества. Жидкие состояния займут промежуточную (между газообразными и твердыми состояниями) область. Остается провести кривые, разделяющие эти три области.

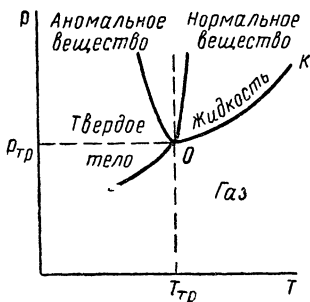


Рис. 15

Очевидно, точки кривой раздела областей должны одновременно принадлежать двум смежным фазам. Следовательно, эти точки характеризуют состояния равновесного сосуществования двух фаз.

В § 36 мы получили дифференциальное уравнение кривой равновесия в форме уравнения Клапейрона—Клаузиуса. В координатной системе pT производная $\frac{dp}{dT}$ определяет тангенс угла наклона касательной к кривой в данной точке относительно оси абсцисс.

Используем уравнение (36.2) для построения кривых равновесия на диаграмме.

Построим кривую равновесия жидкость — пар. Кривая, несомненно, должна начинаться в тройной точке, так как в этом состоянии сосуществуют равновесно все три фазы. Далее, на основании уравнения Клапейрона — Клаузиуса определим знак $\frac{dp}{dT}$. При переходе жид-

кости в пар производная $\frac{dp}{dT} > 0$ всегда, так как $\lambda > 0$ (теплота испарения положительна, тепло подводится к системе); $T > 0$ всегда (абсолютная температура суще-

ственно положительная величина); $(v_2 - v_1) > 0$, так как удельный объем пара v_2 всегда больше удельного объема жидкости v_1 .

Поэтому $\left(\frac{dp}{dT} > 0\right)$ кривая будет направлена вверх слева направо. С увеличением температуры $\frac{dp}{dT}$ будет увеличиваться, так как разность $(v_2 - v_1)$ резко уменьшается при сравнительно небольшом росте λ и самой температуры. Поэтому $\left(\frac{d^2p}{dT^2} > 0\right)$ кривая равновесия жидкость — пар обращена выпуклостью в сторону оси абсцисс и в области высоких температур будет иметь большую кривизну.

Кривая равновесия заканчивается в точке K , отвечающей критическому состоянию. Выше этой точки исчезает различие между фазами, области жидких и газообразных состояний не имеют границы.

Построим, далее, кривую равновесия твердое тело — жидкость.

При переходе твердого тела в жидкое состояние $\frac{dp}{dT} > 0$ для нормальных веществ и $\frac{dp}{dT} < 0$ для аномальных веществ (лед, чугун, висмут).

Действительно для нормальных веществ:

$$\lambda > 0; \quad T > 0; \quad (v_2 - v_1) > 0,$$

для аномальных

$$\lambda > 0; \quad T > 0; \quad (v_2 - v_1) < 0.$$

Соответственно кривая равновесия отклоняется вправо в первом случае и влево — во втором.

Численное значение производной $\frac{dp}{dT}$ при переходе из твердого состояния в жидкое будет значительно больше, чем при переходе жидкости в пар, так как разность $(v_2 - v_1)$ при плавлении во много раз меньше, чем при испарении, при примерно равных прочих величинах, входящих в состав производной. Поэтому кривые равновесия твердое тело — жидкость, начинаясь в точке O , идут вверх диаграммы очень круто.

Кривая равновесия твердое тело — пар начинается также от точки O , по направлению вниз.

Производная $\frac{dp}{dT}$ для перехода твердое тело — пар всегда положительна ($\lambda > 0$; $T > 0$; $v_2 - v_1 > 0$). Кривая в этом случае идет круче, чем кривая испарения, так как λ сублимации = λ плавления + λ испарения (при примерно одинаковых значениях величин, стоящих в знаменателе выражения для производной $\frac{dp}{dT}$).

§ 38. Уравнения Эренфеста

Впервые соотношения, характеризующие фазовые переходы II рода с количественной стороны, были получены в 1933 г. П. С. Эренфестом. Ему удалось вывести уравнения, связывающие между собой скачки различных физических величин, испытывающих разрыв:

$$c_p, \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p, \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T.$$

Вывод этих уравнений основан на условии непрерывности первых производных от изобарно-изотермического потенциала по p и T .

Условие отсутствия скачков первых производных записывается в виде

$$\Delta \left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)_p = 0; \quad \Delta \left(\frac{\partial \varphi}{\partial p}\right)_T = 0, \quad (38.1)$$

где

$$\Delta \left(\frac{\partial \varphi}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial \varphi_2}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial \varphi_1}{\partial p}\right)_T = v_2 - v_1 = 0;$$

$$\Delta \left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial \varphi_2}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial \varphi_1}{\partial T}\right)_p = s_1 - s_2 = 0.$$

φ_1 и φ_2 — по-прежнему изобарно-изотермические удельные потенциалы первой и второй фаз.

Если рассматривать равновесные изменения переменных p и T , т. е. принять, что изменение состояния системы происходит вдоль кривой фазового равновесия, то уравнение (38.1) будет справедливо не только для самих скачков, но и для их дифференциалов. Поэтому продифференцируем уравнения (38.1), учитывая, что $\varphi = \varphi(p, T)$. Имеем

$$d \left[\Delta \left(\frac{\partial \varphi}{\partial p}\right)_T \right] = 0; \quad d \left[\Delta \left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)_p \right] = 0,$$