

данной температуре, устойчивой является одна из фаз: именно та, у которой меньше термодинамический потенциал. Если, например, одной из фаз является жидкость, а второй — ее пар, область на (p, T) -плоскости, лежащая выше кривой, отвечает жидкой фазе, область ниже кривой соответствует газовой фазе. Вдоль линии происходит равновесный фазовый переход жидкость — пар.

Соответственно при равновесии кристалл — расплав кристаллической фазе отвечает область выше кривой фазового равновесия ab , на кривой лежат точки плавления, ниже кривой устойчивой фазой является жидкость. При фазовом переходе происходит выделение или поглощение скрытого тепла. Скрытая теплота при переходе одной молекулы из одной фазы в другую равна (поскольку процесс является равновесным и обратимым)

$$l = \int T ds,$$

где s — энтропия, отнесенная к одной молекуле. Так как при фазовом переходе температура постоянна, ее можно вынести за знак интеграла и написать

$$l = T \Delta s = T(s_2 - s_1).$$

Таким образом, скрытая теплота фазового перехода равна разности энтропий, умноженной на температуру перехода. Скрытое тепло считается положительным, если при фазовом переходе тепло поглощается. Выделяющееся скрытое тепло считается отрицательным.

§ 62. Уравнение кривой фазового равновесия

Зависимость парциального потенциала от температуры и давления известна лишь для немногих простых систем. В большинстве случаев конкретный вид функции $\mu(p, T)$ неизвестен. Поэтому уравнение кривой равновесия (61,5) невозможно написать в явном виде. Оказывается, однако, что дифференциальное уравнение кривой равновесия имеет более простой вид и содержит лишь легко измеримые величины.

Для получения дифференциального уравнения кривой равновесия продифференцируем условие (61,4). Имеем

$$d\mu_1 = d\mu_2 \quad (62,1)$$

или

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial p} dp + \frac{\partial \mu_1}{\partial T} dT = \frac{\partial \mu_2}{\partial p} dp + \frac{\partial \mu_2}{\partial T} dT. \quad (62,2)$$

Из формулы (62,2) находим тангенс угла наклона кривой равновесия

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\frac{\partial \mu_2}{\partial T} - \frac{\partial \mu_1}{\partial T}}{\frac{\partial \mu_1}{\partial p} - \frac{\partial \mu_2}{\partial p}}. \quad (62,3)$$

Уравнение (62,3) и является искомым дифференциальным уравнением кривой равновесия. Для приведения его к окончательному виду необходимо выразить стоящие в нем величины через непосредственно измеряемые. Согласно (29,10) и (29,11) имеем

$$S = -\frac{\partial \Phi}{\partial T}, \quad V = \frac{\partial \Phi}{\partial p},$$

поэтому

$$\frac{\partial \mu}{\partial T} = -\frac{S}{N} = -s, \quad \frac{\partial \mu}{\partial p} = \frac{V}{N}, \quad (62,4)$$

где N — число частиц. Подставляя это в (62,3), находим

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_1 - S_2}{V_1 - V_2}. \quad (62,5)$$

Заменяя разность энтропий теплом перехода l , получим

$$\frac{dp}{dT} = \frac{IN}{(V_2 - V_1)T}. \quad (62,6)$$

Формулу (62,6) обычно относят к одному молю газообразной фазы.

Обозначая скрытую теплоту фазового перехода одного моля вещества IN через L и изменение молярного объема через ΔV , окончательно находим

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T \Delta V}. \quad (62,7)$$

Формула (62,6) носит название уравнения Клапейрона — Клаузиуса. Формула Клапейрона — Клаузиуса связывает изменение равновесного давления p при бесконечно малом изменении равновесной температуры T с непосредственно измеряемыми величинами. Ее обсуждение для конкретных случаев фазового равновесия будет проведено в последующих параграфах.

Нетрудно видеть, что если фазовый переход происходит при повышении температуры, то скрытое тепло всегда поглощается, т. е. $L > 0$. Действительно,

$$L = T(S_2 - S_1) = NT \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T} - \frac{\partial \mu_2}{\partial T} \right). \quad (62,8)$$

Характер температурного хода парциальных потенциалов при фазовом переходе, происходящем с повышением температуры, представлен на рис. 66. До точки I устойчивой фазой является первая фаза, парциальный потенциал μ_1 которой меньше потенциала второй фазы μ_2 . После точки I имеет место обратное положение. В самой точке I имеет место равновесие фаз, в ней парциальные потенциалы обеих фаз равны между собой; ее ордината представляет температуру фазового перехода (при данном давлении). Из рис. 66 видно, что в точке I тангенс угла наклона кривой μ_1 должен быть больше, чем тангенс угла наклона кривой μ_2 . В противном случае выше этой точки μ_1 не станет больше, чем μ_2 . Поэтому в точке I имеем

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial T} > \frac{\partial \mu_2}{\partial T}.$$

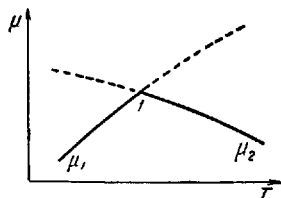


Рис. 66.

Тогда из формулы (62,8) следует, что если фазовый переход происходит при повышении температуры, его скрытая теплота всегда положительна. Численное значение последней не может быть найдено теоретически, поскольку она выражается через энтропии фаз, а явный вид этих функций в большинстве случаев неизвестен.

Доказанная теорема позволяет установить знак температурного коэффициента равновесного давления dp/dT для различных фазовых переходов. Если фазовый переход происходит с повышением температуры (плавление, кипение, сублимация), так что L положительно, то согласно формуле Клапейрона — Клаузиуса знак dp/dT определяется знаком величины ΔV — изменения объема при фазовом переходе. При испарении и сублимации объем фазы резко возрастает, так что всегда $\Delta V > 0$. Поэтому для этих фазовых переходов dp/dT также положительно, т. е. равновесное давление растет с повышением температуры или, наоборот, равновесная температура растет с повышением давления. При понижении давления температура точки кипения и сублимации понижается. Такая связь между равновесным давлением и равновесной температурой находится в согласии с хорошо известными экспериментальными фактами (повышение температуры кипения в котлах высокого давления, понижение температуры кипения с высотой и т. п.).

При плавлении встречаются два случая: когда ΔV положительно, так что плотность жидкой фазы меньше плотности твердой фазы, и когда ΔV отрицательно, и более плотной является жидкая фаза. Для тел первого типа $\frac{dp}{dT} > 0$, так что температура плавления повышается с ростом давления.

Число тел более плотных в жидкой фазе сравнительно невелико. К ним относятся прежде всего вода, чугун, висмут, а также ряд сплавов. У этих тел $\frac{dp}{dT} < 0$, т. е. температура плавления падает с повышением давления. Эта особенность плавления льда и других веществ также широко известна.

Интересно отметить, что вблизи абсолютного нуля температурный коэффициент dp/dT стремится к нулю, так что равновесное давление в точке плавления перестает зависеть от температуры. Действительно, из третьего начала термодинамики следует, что при $T \rightarrow 0$ изменение энтропии при плавлении $\Delta S \rightarrow 0$. Следовательно, обращается в нуль скрытая теплота плавления, а с ней в силу (62,6) и dp/dT . Такой ход зависимости dp/dT от температуры действительно имеет место для жидкого гелия II, являющегося устойчивой фазой при $T \rightarrow 0$ при давлениях ниже 30 атм. При давлениях выше ~ 30 атм устойчивой фазой является твердый гелий. Кривая фазового равновесия (твердый гелий \rightleftharpoons жидкий гелий II) идет почти горизонтально; ее угловой коэффициент $\frac{dp}{dT} \rightarrow 0$ при $T \rightarrow 0$ (рис. 67).

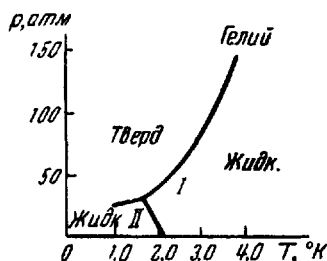


Рис. 67.

Как мы уже указывали, найти явный вид кривой равновесия в общем случае нельзя. Если из опытных данных известна зависимость скрытой теплоты перехода и изменения молярного объема от температуры и давления, то уравнение Клапейрона — Клаузиуса может быть проинтегрировано. При этом находится зависимость равновесного давления фазового перехода от температуры, т. е. форма кривой равновесия. Зависимость указанных величин от температуры и давления является обычно сложной, и интегрирование производится численно. Положение существенно упрощается, если одной из равновесных фаз является пар, т. е. в случае кипения или возгонки (сублимации).

В случае равновесия между конденсированной фазой и паром можно считать, что молярный объем пара значительно больше, чем молярные объемы конденсированной фазы — жидкости или кристалла. Поэтому изменение объема при фазовом переходе можно приравнять объему газовой фазы (отнесенному к соответствующему числу частиц):

$$\Delta V = V_{\text{пар}} - V_{\text{конд. фаза}} \approx V_{\text{пар}}$$

При этом уравнение Клапейрона — Клаузиуса принимает вид

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T V_{\text{па}}} \quad (62,9)$$

Если пар, находящийся в равновесии с конденсированной фазой, является достаточно разреженным, так что его можно считать идеальным газом, то

$$V_{\text{пар}} = \frac{NkT}{p}. \quad (62,10)$$

Заметим, что это предположение выполняется с достаточной степенью точности только при сравнительно низких температурах. Подставляя (62,10) в (62,9), имеем

$$\frac{dp}{p} = \frac{L}{NkT^2} dT. \quad (62,11)$$

Зависимость L от температуры может быть найдена с помощью приема, совершенно аналогичного тому, который применялся при выводе уравнения Клапейрона — Клаузиуса.

Дифференцируя L по T , имеем

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

или

$$\frac{dL}{dT} = \Delta C_p - T \frac{\partial (\Delta V)}{\partial T} \frac{dp}{dT} + \Delta S,$$

или, с учетом (62,9) и (62,10),

$$\frac{dL}{dT} = \Delta C_p - \frac{T \Delta S}{V_{\text{пар}}} \frac{\partial V_{\text{пар}}}{\partial T} + \Delta S = \Delta C_p.$$

Таким образом, скрытая теплота перехода при некоторой температуре T равна

$$L = L_0 + \int_0^T (\Delta C_p) dT, \quad (62,12)$$

где L_0 — скрытая теплота при $T = 0$. Последняя величина представляет ту работу, которую нужно произвести при абсолютном нуле для того, чтобы разорвать связи, существующие между молекулами в конденсированной фазе, и превратить их в не взаимодействующие молекулы. При этом скрытая теплота перехода из конденсированной фазы в газ приобретает особенно ясный смысл: она равна работе, затрачиваемой на преодоление связей, плюс та энергия, которую нужно сообщить системе для того, чтобы компенсировать различие в энергиях теплового движения в конденсированной фазе и газе.

Подставляя формулу (62,12) в (62,11), имеем

$$\frac{dp}{p} = \frac{L_0 dT}{NkT^2} + \frac{dT}{NkT^2} \int_0^T (\Delta C_p) dT.$$

Интегрируя, получаем

$$\ln p = -\frac{L_0}{NkT} + \int_0^T \frac{dT'}{NkT'^2} \int_0^{T'} (\Delta C_p) dT'' + i$$

или

$$p = \exp \left\{ -\frac{L_0}{NkT} + \int_0^T \frac{dT'}{NkT'^2} \int_0^{T'} (\Delta C_p) dT'' + i \right\}, \quad (62,13)$$

где i — некоторая постоянная, именуемая обычно постоянной упругости пара.

Формула (62,13) показывает, что давление равновесного насыщенного пара быстро уменьшается с понижением температуры.

В случае испарения основная часть скрытой теплоты перехода обычно отвечает первому члену в (62,12). Поэтому формулу (62,13) часто приближенно записывают в виде

$$p \sim e^{-\frac{L_0}{NkT} + i}. \quad (62,14)$$

В формулу (62,13) входит неизвестная постоянная упругости пара i , скрытая теплота перехода при абсолютном нуле L_0 и разность теплоемкостей обеих равновесных фаз.

С помощью статистических методов можно получить значение всех этих величин, кроме L_0 , расчетным путем, если только конденсированной фазой является кристалл. Малость давления насыщенного пара позволяет считать пар идеальным газом и пользоваться парциальным потенциалом, определенным формулой (60,5).

Приравнявая парциальные потенциалы газа (для простоты формул — одноатомного) и кристалла, мы получим уравнение кривой возгонки. При этом мы выберем начало отсчета энергий так, чтобы энергия неподвижной молекулы, находящейся в газе, была равна нулю. Энергия молекулы в кристалле, отсчитываемая от этого уровня, отрицательна (поскольку молекула является связанной в кристаллической решетке) и будет обозначена через $\epsilon_0 = -\frac{L}{N}$.

Очевидно, ϵ_0 равна работе, которую нужно затратить при абсолютном нуле для того, чтобы оторвать молекулу от ее соседей в кристаллической решетке и перевести ее в газовую фазу, в которой она также будет покоиться. Таким образом, $(-\epsilon_0)$ представляет теплоту возгонки при абсолютном нуле, отнесенную к одной молекуле и взятую с обратным знаком. Приравнявая $\mu_{\text{газ}}$ и $\mu_{\text{крист}}$, находим условия равновесия в системе

(кристалл \rightleftharpoons газ) при низкой температуре:

$$\ln p = \frac{5}{2} \ln kT + j - \frac{\varepsilon_0}{kT} - \frac{\pi^4}{5} \left(\frac{T}{\theta_c} \right)^3, \quad (62,15)$$

или

$$p = (kT)^{5/2} e^{-\frac{L_0}{NkT} - \frac{\pi^4}{5} \left(\frac{T}{\theta_c} \right)^3} e^j. \quad (62,16)$$

Основным членом в (62,16) является член, содержащий скрытую теплоту перехода при абсолютном нуле.

Сопоставим формулу (62,16) с общей формулой (62,13). Для этого мы должны вычислить двойной интеграл в (62,13). Используя для $C_{p \text{ крист}}$ его значение по формуле (53,2) имеем

$$\Delta C_p = -C_{p \text{ крист}} + C_{p \text{ газ}} = \frac{5}{2} Nk - \frac{12\pi^4 Nk}{5} \left(\frac{T}{\theta_c} \right)^3$$

и

$$\begin{aligned} \int_0^T \frac{dT'}{NkT'^2} \int_0^{T'} \Delta C_p dT'' &= \int_0^T \frac{dT'}{NkT'^2} \int_0^{T'} \left[\frac{5}{2} Nk - \frac{12\pi^4}{5} Nk \left(\frac{T''}{\theta_c} \right)^3 \right] dT'' = \\ &= \int_0^T \frac{dT}{T'^2} \left(\frac{5}{2} T' - \frac{3\pi^4}{5} \frac{T'^4}{\theta_c^3} \right) = \frac{5}{2} \ln T - \frac{\pi^4}{5} \left(\frac{T}{\theta_c} \right)^3. \end{aligned} \quad (62,17)$$

Подставляя (62,17) в общее выражение для давления (62,13), получаем выражение, совпадающее с (62,16), если только положить постоянную i , входящую в (62,13), равной химической постоянной j . Таким образом, с помощью статистических соображений можно вычислить постоянную давления насыщенного пара.

Формула (62,16) находится в хорошем количественном согласии с экспериментом.

Совершенно таким же образом можно получить кривую равновесия при высоких температурах.

Приравнивая парциальные потенциалы (60,5) и (60,8), находим

$$\ln p = \frac{5}{2} \ln kT + j + \frac{\varepsilon_0}{kT} - 3kT \ln \frac{T}{\theta_c} - 1. \quad (62,18)$$

Тот же результат может быть получен и из общей формулы (62,14).

Следует заметить, что, как видно из (62,16), давление насыщенного пара очень быстро повышается с ростом температуры. Если характеристическая температура θ_c кристалла сравнительно велика, так что условие $T \gg \theta_c$ выполнено при высокой температуре, то соответствующая плотность насыщенного пара будет слишком большой для того, чтобы пар можно было считать идеальным газом.

В этом случае в формуле (62,16) нужно пользоваться парциальным потенциалом для ван-дер-ваальсова газа. На практике чаще пользуются эмпирическими формулами для кривой упругости пара.

На приведенном примере полезно провести сравнение практических возможностей термодинамического и статистического методов.

Термодинамическим методом нами была получена формула (62,14), обладающая большой общностью и устанавливающая равновесное давление пара над любой конденсированной фазой. Однако в эту общую формулу вошли величины, числовое значение которых могло быть определено только из опыта.

Статистическим методом выражение для давления пара было получено при сильных ограничивающих допущениях, но в этих рамках были получены количественные значения и выяснен молекулярный смысл всех величин.

§ 63. Теория фазовых переходов*)

До сих пор мы ограничивались термодинамическими рассуждениями, принимая как опытный факт существование фаз и возможность фазовых переходов.

Теперь мы должны обсудить явления фазовых переходов со статистической точки зрения. Фазовый переход всегда связан с разрывом непрерывности некоторых термодинамических величин. В рассмотренном выше примере фазового перехода, посвященного наименованию фазового перехода 1-го рода, термодинамические потенциалы фаз остаются непрерывными, а их энтропия $S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$ и удельный объем $v = \frac{V}{N} = -\frac{1}{N}\left(\frac{\partial F}{\partial p}\right)_T$ испытывают конечный скачок.

Наряду с фазовыми переходами 1-го рода существуют так называемые переходы 2-го рода, при которых терпят разрыв вторые производные термодинамических потенциалов — теплоемкость $c_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$ и коэффициент теплового расширения $\alpha = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$, скачкообразно изменяясь на величины Δc_p и $\Delta \alpha$.

С многочисленными примерами фазовых переходов второго рода мы будем сталкиваться в дальнейшем (см. § 20 гл. IV и § 21 ч. IV). Необходимо подчеркнуть, что самый факт существования фазовых переходов, с точки зрения статистической физики, представляется довольно неожиданным. Казалось бы,

*) В изложении этого параграфа мы следуем книге К. Хаупта «Статистическая механика», ИЛ, 1962. За деталями теории отсылаем читателя к этой книге и оригинальным работам Янга и Ли, Phys. Rev. 87, 410 (1952).