

Вследствие того, что $dS \geq 0$, при сложении равенств (28.18) получим

$$\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) dU_1 + \left(\frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2}\right) dV_1 - \left(\frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2}\right) dN_1 \geq 0$$

или

$$\frac{\mu_2 - \mu_1}{T_1} dN_1 \geq 0.$$

Если $\mu_2 > \mu_1$, то $dN_1 > 0$. Таким образом, частицы перемещаются в область с меньшим химическим потенциалом.

§ 29. РАВНОВЕСИЕ В СИСТЕМЕ, СОСТОЯЩЕЙ ИЗ ДВУХ ФАЗ ОДНОГО И ТОГО ЖЕ ВЕЩЕСТВА

29.1. Понятие фазы

Система может состоять из нескольких тел, отличающихся друг от друга по своим физическим характеристикам и химическому составу. Может ли система любой степени сложности находиться в равновесии и каковы условия, при которых оно возможно? Ответ на этот вопрос имеет большое теоретическое и практическое значение. Важным случаем поставленной задачи являются фазовые равновесия.

Определим, что такое фаза. Если физические свойства вещества, составляющего систему, одинаковы во всех ее точках, то система называется гомогенной. Системы, состоящие из нескольких гомогенных, называются гетерогенными. Фазой называется физически однородное тело, являющееся частью гетерогенной системы и отделенное от других частей четко выделенной поверхностью раздела. На границах фаз скачком изменяются некоторые характеристики вещества, термодинамические параметры и функции.

Твердые тела, различающиеся по физическим свойствам, обычно представляют собой отдельные фазы. Жидкие фазы должны быть различными по химическому составу в количественном или качественном отношении. Так, насыщенный раствор этилового эфира в воде и насыщенный раствор воды в эфире являются двумя разными фазами потому, что они не смешиваются и образуют границу раздела. При небольших давлениях газы смешиваются в любых пропорциях, образуя однородную смесь. Вследствие этого обычно имеет место одна газовая фаза. Но и здесь могут быть специальные случаи, когда необходимо различать несколько фаз, например электронный газ внутри и вне металла.

Твердое, жидкое и газообразное агрегатные состояния одного и того же вещества образуют, как правило, отдельные фазы. Не следует, однако, путать понятие фазы с понятием агрегатного состояния. Агрегатных состояний всего три (если не считать плазму), фаз — неограниченное число, потому что одно и то же по химическому составу вещество может иметь в твердом состоянии несколько фаз. К примеру, лед имеет не менее шести кристаллических модификаций — различных фаз.

29.2. Уравнение Клапейрона — Клаузиуса

Рассмотрим систему, состоящую из двух фаз одного и того же вещества. По отношению к простой (P, V, T) -системе такой объект обладает дополнительной степенью свободы: возможны равновесные состояния с различным количеством вещества в каждой из фаз.

Две фазы представляют собой две независимые подсистемы одной общей системы. Поэтому условия равновесия в изолированной двухфазной системе выражаются равенствами (28.19) или уравнением (28.20). Равновесие устанавливается только тогда, когда давление и температура примут значения, являющиеся корнями уравнения (28.20).

При заданных функциях $\mu_1(T, P)$ и $\mu_2(T, P)$ с помощью уравнения (28.20) можно найти зависимость давления от температуры для равновесных двухфазных состояний. Выведем из этого соотношения дифференциальное уравнение, определяющее функцию $P(T)$.

Продифференцируем равенство (28.20) по T , считая давление функцией от температуры:

$$\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial\mu_1}{\partial P}\right)_T \frac{dP}{dT} = \left(\frac{\partial\mu_2}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial\mu_2}{\partial P}\right)_T \frac{dP}{dT}.$$

Из этого следует:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\left(\frac{\partial\mu_2}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial\mu_1}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial P}\right)_T - \left(\frac{\partial\mu_2}{\partial P}\right)_T}. \quad (29.1)$$

Как было показано ранее, химический потенциал есть удельный термодинамический потенциал Гиббса в расчете на одну частицу, т. е.

$$\mu = \frac{G}{N}.$$

Поэтому

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P; \quad \left(\frac{\partial\mu}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T.$$

Производные от термодинамического потенциала равны энтропии и объему (см. (12.10)):

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V.$$

Отсюда видно, что $\left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_P$ есть удельная энтропия, а $\left(\frac{\partial\mu}{\partial P}\right)_T$ — удельный объем.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\tilde{S}_2 - \tilde{S}_1}{\tilde{V}_2 - \tilde{V}_1}.$$

(Знак « \sim » обозначает, что берутся удельные величины.) Умножая

числитель и знаменатель на число Авогадро, приходим к удельным характеристикам в расчете на моль (обозначения оставим прежние).

Разность $\tilde{S}_2 - \tilde{S}_1$ представляет собой изменение энтропии при переходе одного моля вещества из фазы I в фазу II при температуре и давлении равновесного двухфазного состояния. При постоянной температуре $\Delta\tilde{S} = \frac{q}{T}$, где q — тепловой эффект процесса (из расчета на 1 моль вещества), который называется скрытой теплотой перехода вещества из одной фазы в другую. Окончательно уравнение для кривой равновесия фаз записывают в виде

$$\frac{dP}{dT} = \frac{q}{T(\tilde{V}_2 - \tilde{V}_1)}. \quad (29.2)$$

Оно называется уравнением Клапейрона — Клаузиуса.

Параметры q и \tilde{V} , стоящие в правой части уравнения, есть функции давления и температуры, точный вид которых обычно неизвестен. Поэтому проинтегрировать уравнение Клапейрона — Клаузиуса, как правило, не удастся. Теоретически оно имеет важное значение, так как позволяет исследовать некоторые общие особенности фазовых переходов. Практическая ценность этого соотношения заключается, в частности, в том, что по легко измеримым величинам P , T и \tilde{V} вычисляется скрытая теплота перехода.

Если $q > 0$, то для большинства веществ $\tilde{V}_2 > \tilde{V}_1$. Поэтому давление в двухфазной системе растет с температурой. Но бывают и исключения: удельный объем льда больше удельного объема воды. Поэтому для процесса плавления льда имеется обратная зависимость. Лед под давлением плавится при температуре ниже 0°C . Эта аномалия найдена и у некоторых других веществ.

Кривая равновесия фаз $P(T)$ (рис. 38, жирная линия) разграничивает две области, в которых устойчивы только однофазные состояния. Переход от низкотемпературной фазы к высокотемпературной требует теплоты ($q > 0$). Пусть в точке A твердая фаза устойчива. Система «твердое тело — жидкость» в точке A не будет находиться в равновесии. В ней будет идти (при $P = P_A$ и $T = T_A$) фазовый переход до тех пор, пока жидкая фаза не исчезнет. Если при постоянном давлении $P = P_A$ твердое тело нагревать (пунктир AB на рис. 38), то при

$T = T_B$ произойдет скачкообразное возникновение жидкой фазы (тело начнет плавиться). Дальнейший нагрев не изменяет температуру системы. Его результатом будет лишь постепенное увеличение массы жидкости в системе. (При прекращении нагрева состояние системы больше не изменится.) Повышение температуры произойдет только после полного исчезновения твердой фазы (пунктир

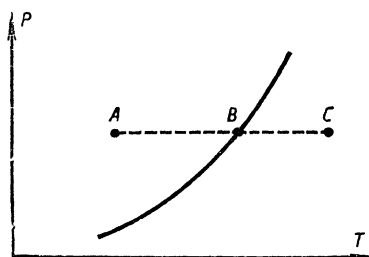


Рис. 38

BC). Если перемещать систему по кривой равновесия фаз, то равновесие не нарушается и в каждой фазе масса вещества сохраняется.

§ 30. ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ «ТВЕРДОЕ ТЕЛО — ЖИДКОСТЬ», «ЖИДКОСТЬ — ГАЗ», «ТВЕРДОЕ ТЕЛО — ГАЗ»

30.1. Тройная точка. Критическая точка

Условия равновесия нетрудно обобщить на случай одновременного сосуществования трех фаз одного и того же вещества. Должны выполняться равенства

$$T_1 = T_2 = T_3; P_1 = P_2 = P_3; \mu_1 = \mu_2 = \mu_3.$$

Им соответствуют уравнения

$$\mu_1(T, P) = \mu_2(T, P) = \mu_3(T, P).$$

Решение системы из двух уравнений с двумя неизвестными определяет температуру и давление, в так называемой тройной точке, в которой могут сосуществовать в равновесии все три фазы.

На рисунке 39 схематически даны кривые равновесия «лед — вода», «вода — пар», «лед — пар» (жирные линии). Все три кривые сходятся в одной точке ($t = 0,0100^\circ\text{C}$, $P = 600 \text{ Па}$).

Особенностью систем, для которых все фазы имеют один и тот же химический состав, является совпадение жидкой и газообразной фаз с соответствующими агрегатными состояниями вещества. Твердое состояние может иметь несколько модификаций. Поэтому появляются тройные точки, где в равновесии находятся две твердые фазы и жидкость или газ или три твердые фазы. На рисунке 40 дана диаграмма кривых равновесия фаз для серы, у которой имеется по крайней мере две кристаллические модификации: ромбическая и моноклинная и соответственно три тройных точки.

Кривые равновесия «твердое тело — жидкость», «твердое тело — газ» ничем не ограничены и простираются так далеко, как только позволяет проследить эксперимент, в область

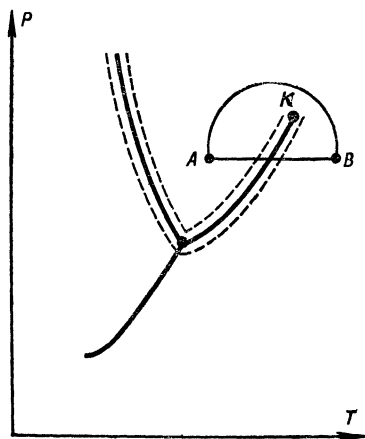


Рис. 39

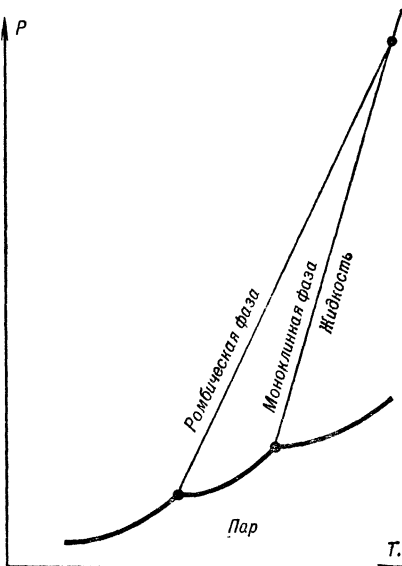


Рис. 40