

Применим полученные данные к зародышу новой фазы. Для определенности рассмотрим кипение воды. Пусть давление и температура таковы, что устойчива только газовая фаза. Вода должна закипеть и превратиться в пар. Но этого не происходит, если жидкость чистая, и точка на $P - T$ -диаграмме близка к кривой равновесия фаз. Кипение — это образование мельчайших пузырьков пара в толще воды. Если сумма внешнего и поверхностного давления больше давления насыщенных паров при заданной температуре, то пузырек будет сжиматься, пока не исчезнет. При некотором уменьшении давления или при увеличении температуры зародыши газовой фазы окажутся устойчивыми и вода закипит.

На практике «задержки» кипения обычно не бывает. Дело в том, что в воде, как правило, имеются достаточно крупные «центры» образования новой фазы в виде пылинок, пузырьков растворенного газа, заряженных частиц и т. д.

30.4. Зависимость давления насыщенных паров от температуры

Для кривой равновесия «жидкость — пар» можно получить приближенное решение уравнения Клапейрона — Клаузиуса. В области, достаточно далекой от критической точки, в широком интервале значений P и T $q \approx \text{const}$ и удельный объем газа значительно больше удельного объема жидкости. Поэтому $\tilde{V}_2 - \tilde{V}_1 \approx \tilde{V}_2$. Допустим еще в качестве грубой оценки, что для насыщенных паров выполняется уравнение Менделеева — Клапейрона, тогда

$$\tilde{V}_2 = \frac{RT}{P}$$

и согласно (29.2)

$$\frac{dP}{dT} = \frac{qP}{RT^2}$$

Разделим переменные

$$\frac{dP}{P} = \frac{q}{R} \frac{dT}{T^2}$$

и после интегрирования получим:

$$P = Ce^{-\frac{q}{RT}}$$

Константы C и q определяются из опыта. Эта же формула приблизительно верна для кривой сублимации (с другими C и q).

§ 31. РАВНОВЕСИЕ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ И МНОГОФАЗНЫХ СИСТЕМАХ

31.1. Условие равновесия относительно реакций

Гомогенная, т. е. физически однородная, система может состоять из частиц различных сортов. В ней могут происходить химические реакции, явления диссоциации и ассоциации, полимеризации и деструкции и т. д. Общая черта всех этих процессов, которые далее будем назы-

вать просто реакциями, состоит в изменении числа частиц каких-либо разновидностей.

Всякая реакция может идти как в прямом, так и в обратном направлении, в зависимости от давления, температуры и других условий. При равновесии с термодинамической точки зрения реакции прекращаются, так как число частиц каждого сорта остается постоянным.

Уравнение реакции записывается в виде

$$\sum_i \nu_i A_i = 0,$$

где A_i — химические символы или иные обозначения реагирующих веществ, ν_i — число частиц, приходящееся на единичный акт реакции. Эти коэффициенты положительны для частиц, вступающих в реакцию, и отрицательны для продуктов реакций. (Ясно, что выбор знака условен.)

Условие равновесия при постоянных температуре и давлении есть минимум термодинамического потенциала Гиббса. При равновесии

$$\sum_i \frac{\partial G}{\partial N_i} \delta N_i = \sum_i \mu_i \delta N_i = 0. \quad (31.1)$$

В данном случае δN_i — не любые приращения числа частиц: нетрудно видеть, что

$$\delta N_1 : \delta N_2 : \delta N_3 : \dots = \nu_1 : \nu_2 : \nu_3 : \dots$$

Поэтому равенство (31.1) можно поделить на общий множитель. В итоге получаем:

$$\sum_i \mu_i \nu_i = 0. \quad (31.2)$$

Химические потенциалы μ_i являются функциями не только давления и температуры, но и зависят от чисел N_i , определяющих число частиц каждого сорта в условиях равновесия. Смысл формулы (31.2) в том, что она указывает на взаимосвязь значений N_i .

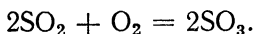
Хотя условие равновесия (31.2) получено для изотермо-изобарической системы, можно показать, что оно справедливо и в других случаях. Для изолированной системы вывод сделан в задаче 8.4.

31.2. Понятие компоненты

Пусть в системе протекает одновременно несколько реакций. Для каждой из них можно записать уравнение реакции и условие равновесия, выражаемое равенством типа (31.2). Если в системе имеется m сортов частиц, между которыми происходит n реакций, то имеется $m - n$ чисел N_i , которые можно изменять произвольно, не нарушая равновесия (при фиксированных P и T). Очевидно, равновесие возможно, если $m \geq n$.

Назовем компонентой такую часть равновесной системы, содержание которой не зависит от присутствия других веществ в системе. В смеси нереагирующих частиц компонент столько, сколько сортов

частиц. Если между веществами, входящими в систему, происходят реакции, то число компонент меньше числа сортов частиц. В равновесной системе число компонент равно числу сортов частиц минус число реакций, протекающих между ними. Так в смеси газов SO_2 и O_2 две компоненты, хотя сортов частиц три: молекулы SO_2 , O_2 и SO_3 , которые образуются в результате реакции



Число молекул SO_2 или O_2 можно взять какое угодно. Число молекул SO_3 однозначно определяется содержанием SO_2 , O_2 , давлением и температурой.

Вместо чисел N_i удобнее пользоваться концентрациями c_i . Пусть N — общее число частиц в системе. По определению $c_i = \frac{N_i}{N}$. Так как $\sum_i N_i = N$, то $\sum_i c_i = 1$. Суммирование ведется по всем сортам частиц в системе. В равновесных состояниях число независимых концентраций c_i на единицу меньше числа компонент. Равновесие не нарушится, если содержание всех веществ увеличить в одно и то же число раз. Действительно, давление, температура и концентрации при этом не изменяются. (Это означало бы, что к данной равновесной системе добавлено еще несколько таких же систем.)

31.3*. Закон действующих масс

Рассмотрим смесь идеальных газов, заключенную в объем V . В виду отсутствия взаимодействия между частицами и малости их собственного объема молекулы каждого сорта ведут себя так, как будто они одни заполняют весь объем. Пусть P_i — давление, которое создаст на стенки i -я компонента. В условиях равновесия

$$P_i V = k N_i T$$

и

$$P V = k N T,$$

где

$$N = \sum_i N_i; \quad P = \sum_i P_i$$

(закон Дальтона).

Все молекулы i -го сорта представляют собой отдельную подсистему, для которой пригодны все ранее полученные выражения термодинамических функций идеальных газов. Для нахождения химического потенциала произвольной компоненты воспользуемся данными задачи 5.8.

$$\mu_i = kT \ln P_i + f_i(T), \quad (31.3)$$

где функция $f_i(T)$ определяется соотношением (2) задачи 5.8 для двухатомного газа и формулой

$$f_i(T) = -kT \ln kT \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2}$$

для одноатомного газа.

Если между веществами газовой смеси возможна реакция, то возникает сомнение: допустимо ли использовать формулы, справедливые только для идеального газа? Однако в состоянии равновесия реакция не идет. Поэтому смесь реагирующих газов можно рассматривать термодинамически как совокупность невзаимодействующих частиц.

Условие равновесия относительно реакции имеет вид (31.2). Подставляя сюда μ_i из (31.3), получаем:

$$\prod_i c_i^{\nu_i} = K(T, P), \quad (31.4)$$

где

$$K(T, P) = P^{-\sum_i \nu_i} e^{-\frac{1}{kT} \sum_i \nu_i f_i(T)}. \quad (31.5)$$

Формула (31.4) выражает закон действующих масс. Величина $K(T, P)$ называется константой химического равновесия. Этот закон справедлив не только для газов, но и для реакций между растворенными веществами при небольших концентрациях. Он имеет много полезных приложений.

31.4. Многофазная и многокомпонентная система

Перейдем теперь к системе, состоящей из n фаз и a сортов частиц, между которыми могут происходить b реакций. Число компонент, равное $a - b$, обозначим через r . Систему считаем изолированной, поверхностные явления учитывать не будем.

Фазы представляют собой отдельные гомогенные подсистемы. Объемы фаз будут постоянными, если достигнуто механическое равновесие. Его условием является равенство давлений во всех фазах:

$$P_1 = P_2 = \dots = P_n. \quad (31.6)$$

Подсистемы не должны обмениваться теплотой. Для достижения термического равновесия необходимо равенство температур во всех фазах:

$$T_1 = T_2 = \dots = T_n. \quad (31.7)$$

Частицы не будут переходить из фазы в фазу, если выполняется равенство химических потенциалов для каждого сорта частиц во всех фазах:

$$\mu_1^\alpha = \mu_2^\alpha = \dots = \mu_n^\alpha. \quad (31.8)$$

Верхний индекс обозначает сорт частиц, нижний — номер фазы. Таких строчек равенств следует написать столько, сколько различных видов веществ имеется в системе (т. е. a).

В состоянии равновесия реакции во всех фазах прекращаются. Условие равновесия относительно реакций

$$\sum_{\alpha} \mu^{\alpha} \nu_{\alpha}^{\beta} = 0; \beta = 1, 2, \dots, b, \quad (31.9)$$

где μ^{α} — равновесное значение химического потенциала, одинаковое во всех фазах. Равенств типа (31.9) следует записать столько, сколько различных реакций происходит в системе.

Выражения (31.6) — (31.9) описывают условия равновесия в сложной, многофазной и многокомпонентной системе. Им эквивалентна система уравнений

$$\begin{aligned} \mu_1^1 &= \mu_2^1 = \dots = \mu_n^1; \\ \mu_1^2 &= \mu_2^2 = \dots = \mu_n^2; \\ &\dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \\ \mu_1^r &= \mu_2^r = \dots = \mu_n^r, \end{aligned} \quad (31.10)$$

в которой химические потенциалы рассматриваются как функции температуры T , давления P и концентраций c_k^i (верхний индекс — сорт частиц, нижний — фаза). В принципе, решая уравнения, можно найти равновесные значения этих переменных. Посмотрим, всегда ли система (31.10) имеет решение.

Число строк равенств (31.10) равно r , а не a , потому что соотношения (31.9) позволяют выразить одни химические потенциалы через другие. Каждая строка представляет собой совокупность $n - 1$ независимых уравнений. (Например, первая строчка: $\mu_1^1 = \mu_2^1$; $\mu_1^1 = \mu_3^1$; ...; $\mu_1^1 = \mu_n^1$.) Поэтому в системе всего $r(n - 1)$ независимых уравнений.

Число же независимых переменных равно $n(r - 1) + 2$. Это давление, температура и $n(r - 1)$ концентраций. Действительно, при записи уравнений (31.10) учтены условия (31.6) — (31.8). Из na концентраций c_k^i необходимо взять nb , чтобы обеспечить автоматическое выполнение соотношений (31.9) во всех фазах. Из оставшихся концентраций независимыми переменными оказываются только $n(r - 1)$, так как в каждой фазе сумма концентраций должна быть равна единице.

Система будет иметь решение, если число независимых уравнений не больше числа независимых переменных, т. е. при

$$r(n - 1) \leq n(r - 1) + 2.$$

После приведения подобных членов приходим к неравенству

$$n \leq r + 2, \quad (31.11)$$

которое выражает правило фаз Гиббса: равновесие возможно, если число фаз не более чем на две превышает число компонент.

Этот же результат легко получается другим путем. Пусть T , P и μ^{α} ($\alpha = 1, 2, \dots, r$) — одинаковые в условиях равновесия для всех фаз значения давления, температуры и химических потенциалов ком-

понент. Изменения этих переменных в равновесном процессе связаны уравнением (13.19), которое должно выполняться для каждой фазы в отдельности:

$$S_k dT - V_k dP + \sum_{\alpha} N_k^{\alpha} d\mu^{\alpha} = 0.$$

Тем самым на приращения T , P и μ^{α} накладывается n связей. Поэтому, не нарушая равновесия, можно независимо друг от друга изменять значения только $r + 2 - n$ величин. Равновесие имеет место, если $r + 2 - n \geq 0$.

При $n = r + 2$ равновесие осуществляется при единственном наборе значений всех переменных. Если $n < r + 2$, то $r + 2 - n$ независимых переменных могут принимать произвольные значения. Про такую систему говорят, что она обладает f степенями свободы, и $f = r + 2 - n$. Так, система из двух фаз и одной компоненты: вода и пар — имеет одну степень свободы. В качестве произвольного параметра выберем температуру. В широком интервале значений от тройной до критической точки она может быть выбрана какой угодно без нарушения равновесия. Другие характеристики изменяются вслед за температурой так, чтобы удовлетворялись критерии равновесия.

Система из трех фаз и одной компоненты не имеет свободных параметров. Равновесие трех фаз (воды, льда и пара) наступает только при определенных значениях всех термодинамических величин в тройной точке. Система из четырех фаз одного и того же химического состава вообще не может находиться в равновесии.

§ 32. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ВТОРОГО РОДА

32.1. Классификация фазовых переходов

Фазовые переходы, которые изучались до сих пор, относятся к фазовым переходам первого рода. Отличительные признаки этих процессов следующие: наличие скрытой теплоты перехода; скачкообразное изменение удельного объема вещества при переходе из одной фазы в другую; существование метастабильных состояний вблизи точек равновесия фаз.

Равновесию двух фаз отвечает точка на $P - T$ -диаграмме. Совокупность таких точек образует кривую равновесия фаз, которая служит графическим решением уравнения Клапейрона — Клаузиуса. Равновесный переход происходит при постоянной температуре и давлении, при этом двухфазная система поглощает или отдает теплоту. Поэтому теплоемкость в точке перехода равна бесконечности. К фазовым переходам первого рода относятся превращения вещества из одного агрегатного состояния в другое и некоторые переходы между кристаллическими модификациями твердых тел.

Опыт показывает, что существует еще один тип фазовых превращений, к которому относятся, например, переход магнетика из ферромагнитного состояния в парамагнитное, переход металлов из обычного состояния в сверхпроводящее, превращение жидкого гелия I