

Пусть переход происходит при $T = T_0$ и $P = P_0$. Тогда по общим правилам раскрытия неопределенностей значение производной $\frac{dP}{dT}$ в точке (P_0, T_0) равно либо

$$\lim_{\substack{T \rightarrow T_0 \\ P \rightarrow P_0}} \frac{\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial P}\right)_T - \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial P}\right)_T} = \lim_{\substack{T \rightarrow T_0 \\ P \rightarrow P_0}} \frac{\frac{\partial^2 \mu_2}{\partial T^2} - \frac{\partial^2 \mu_1}{\partial T^2}}{\frac{\partial^2 \mu_1}{\partial T \partial P} - \frac{\partial^2 \mu_2}{\partial T \partial P}},$$

либо

$$\lim_{\substack{T \rightarrow T_0 \\ P \rightarrow P_0}} \frac{\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right)_T - \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial P}\right)_T} = \lim_{\substack{T \rightarrow T_0 \\ P \rightarrow P_0}} \frac{\frac{\partial^2 \mu_2}{\partial P \partial T} - \frac{\partial^2 \mu_1}{\partial P \partial T}}{\frac{\partial^2 \mu_1}{\partial P^2} - \frac{\partial^2 \mu_2}{\partial P^2}}.$$

Вторые производные от химического потенциала определены формулами (32.1) — (32.3). Таким образом, в точке перехода

$$\frac{dP}{dT} = \frac{1}{T \tilde{V}} \frac{\tilde{C}_{P_2} - \tilde{C}_{P_1}}{\tilde{\alpha}_{P_2} - \tilde{\alpha}_{P_1}} = \frac{1}{T \tilde{V}} \frac{\Delta(\tilde{C}_P)}{\Delta(\alpha_P)} \quad (32.4)$$

и

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta(\alpha_P)}{\Delta(\beta_T)}. \quad (32.5)$$

Допуская, что эти два уравнения совместны, получим связь между скачкообразными изменениями величин \tilde{C}_P , α_P и β_T :

$$\frac{\Delta(\tilde{C}_P)}{\Delta(\alpha_P)} = T \tilde{V} \frac{\Delta(\alpha_P)}{\Delta(\beta_T)}. \quad (32.6)$$

Выражения (32.4), (32.5) и (32.6) называются уравнениями Эренфеста. При изучении фазовых переходов второго рода данные соотношения играют ту же роль, что уравнение Клапейрона — Клаузиуса для переходов первого рода.

Более детальная термодинамическая теория фазовых превращений второго рода была создана Л. Д. Ландау. В ней предполагается, что изменение состояния вещества при переходе имеет непрерывный характер, если его описывать дополнительным параметром — некоторым фактором упорядоченности расположения атомов. Если разложить химический потенциал в ряд по степеням этого параметра вблизи точки перехода, то можно получить ряд общих выводов о поведении тел при данном типе фазовых превращений вещества.

Задачи к главе VIII

8.1. Доказать, что при фазовых превращениях первого рода удельная свободная энергия и удельная энтальпия испытывают разрыв непрерывности.

8.2. Три фазы одного и того же вещества в тройной точке находятся в равнове-

сии друг с другом. Их удельные объемы равны соответственно \tilde{V}_1 , \tilde{V}_2 и \tilde{V}_3 . Пусть $P_{12} = P_{12}(T)$, $P_{23} = P_{23}(T)$, $P_{31} = P_{31}(T)$ — уравнения кривых равновесия между фазами. С помощью уравнения Клапейрона — Клаузиуса показать, что в тройной точке имеет место соотношение

$$(\tilde{V}_1 - \tilde{V}_2) \frac{dP_{12}}{dT} + (\tilde{V}_2 - \tilde{V}_3) \frac{dP_{23}}{dT} + (\tilde{V}_3 - \tilde{V}_1) \frac{dP_{31}}{dT} = 0.$$

8.3. Используя уравнение Клапейрона — Клаузиуса, объяснить, почему касательная к линии равновесия твердого тела и пара вблизи тройной точки имеет больший наклон к температурной оси, чем касательная к линии равновесия жидкости и пара.

8.4. Вывести условие равновесия относительно реакций в изолированной системе.

Р е ш е н и е.

Объем и энергия изолированной системы постоянны. Общее условие равновесия в данном случае имеет вид: $\delta S = 0$. Обозначим через δN_k виртуальные изменения числа частиц в результате реакции. Из условия равновесия следует:

$$\sum_k \left(\frac{\partial S}{\partial N_k} \right)_{U, V} \delta N_k = 0.$$

Используя основное термодинамическое равенство (13.2), имеем:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N_k} \right)_{U, V} = - \frac{\mu_k}{T}. \quad (1)$$

Значения δN_k пропорциональны стехиометрическим коэффициентам ν_k . Поэтому из (1) получаем:

$$\sum_k \mu_k \nu_k = 0,$$

что совпадает с (31.2).

8.5. Доказать, что отрезки ab и bc на рисунке 41 пропорциональны массе вещества в одной из фаз.

8.6. На примере газа Ван-дер-Ваальса убедиться в обращении в бесконечность в критической точке изотермической сжимаемости β_T и коэффициента теплового расширения α_p .

8.7. Показать, что газ Ван-дер-Ваальса в критической точке удовлетворяет критерию устойчивости равновесия: $\left(\frac{\Delta P}{\Delta V} \right)_T < 0$.

8.8. При повышении давления лед плавится при более низкой температуре. Оценить сдвиг температуры плавления, если вблизи 0°C теплота перехода $3,4 \times 10^3 \frac{\text{Дж}}{\text{кг}}$, плотность льда $0,92 \cdot 10^3 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$.

8.9. Показать, что химический потенциал фотонного газа равен нулю.

Р е ш е н и е.

Рассмотрим систему, состоящую из твердого тела и полости в нем, заполненной электромагнитным излучением. Если объем тела и его температура постоянны, то условием равновесия в системе будет минимум свободной энергии. Оно записывается в виде: $\delta F = 0$. Свободная энергия всей системы равна сумме свободных энергий вещества твердого тела и излучения: $F = F_T + F_{\text{и}}$.

Пусть отклонение от равновесия состоит в изменении числа фотонов в полости (при постоянном объеме полости V и постоянной температуре излучения):

$$\delta F = \delta (F_T + F_{\text{и}}) = \left(\frac{\partial F_{\text{и}}}{\partial N} \right)_{V, T} \delta N = 0.$$

Отсюда $\left(\frac{\partial F_{\text{и}}}{\partial N} \right)_{V, T} = 0$. Но согласно (13.6) $\left(\frac{\partial F_{\text{и}}}{\partial N} \right)_{V, T} = \mu_{\text{и}}$.