

и поэтому

$$L_{\text{исп}} = (v_{\text{пар}} - v_{\text{ж}}) T \frac{dp}{dT}.$$

Это уравнение тождественно (4.22).

На примере уравнений (7.74) и (7.76) поучительно было бы сопоставить метод потенциалов с методом круговых процессов. Как известно, оба метода позволяют вывести любую формулу термодинамики. Читатель, который дал бы себе труд сравнить текст настоящего раздела с обоснованием тех же уравнений методом круговых процессов, как это сделано хотя бы в моем «Курсе физики» (т. I, § 107, стр. 428—432; изд. 1959—1963 гг.), вероятно, согласится, что метод круговых процессов более нагляден и прост, но зато метод потенциалов легче позволяет избежать неточностей в деталях, и поэтому он оказывается как бы более надежным.

Одной из форм уравнения Гиббса — Гельмгольца несколько условно считают соотношение для химического потенциала, получающееся из (7.75) дифференцированием по массе одного из компонентов  $m_i$  при неизменности масс других компонентов и при постоянстве  $p$  и  $T$ ; при таком дифференцировании левая часть (7.75) будет представлять собой по определению химический потенциал  $\mu_i$ ; производная от энтальпии будет представлять собой парциальную энтальпию  $i$ -го компонента  $\bar{H}_i$ ; что касается второго члена правой части уравнения, то, если изменить в нем последовательность дифференцирования, он будет содержать производную от химического потенциала

$$\mu_i = \bar{H}_i + T \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_p \quad (7.77)$$

Кроме перечисленных выше начертаний уравнений Гиббса — Гельмгольца, иногда этому уравнению (например, для его интегрирования) придают иной вид. А именно по (7.73)

$$\frac{U}{T} = \frac{F}{T} - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_v.$$

Но правая часть этого соотношения есть не что иное, как  $-T[\partial/\partial T (F/T)]$ . Следовательно,

$$\frac{U}{T^2} = - \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{F}{T} \right)_v \quad (7.78)$$

и аналогично (7.76) можно представить в виде

$$\frac{H}{T^2} = - \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{Z}{T} \right)_p. \quad (7.79)$$

## 7.21. Фазовые равновесия и уравнение Гиббса — Дюгема

Пусть имеется многокомпонентная система, состоящая из нескольких фаз и помещенная в термостат при  $p = \text{const}$ . Допустим, что мы изменили температуру и давление на систему. Спрашивается, как окажутся связаны друг с другом изменения термодинамических величин, вызванные смещением равновесия. Для частного случая однокомпонентной системы ответ на этот вопрос уже был дан в предыдущем разделе при обосновании уравнения Клапейрона — Клаузиуса. В более общем виде ответ на этот вопрос дает уравнение Гиббса — Дюгема. Чтобы вывести это уравнение, исходим из выражения (7.50) для дифференциала полного термодинамического потенциала. Ограничимся анализом неактивированных систем, когда  $\delta A_{\text{физ}} = 0$ , и заменим элемент химической работы, взятый со знаком минус, суммой  $\sum \mu_i dm_i$ . Тогда в качестве исходного уравнения имеем

$$dZ = -SdT + vdp + \sum_{i=1}^n \mu_i dm_i. \quad (7.80)$$





С другой стороны, вследствие однородности функции

$$L = \lambda_1 m_1 + \lambda_2 m_2 + \dots$$

Следовательно,

$$m_1 d\lambda_1 + m_2 d\lambda_2 + \dots = 0, \quad (7.86)$$

что повторяет уравнение Гиббса — Дюгема (7.81) при  $dT = 0$  и  $dp = 0$ .

В связи с уравнением Гиббса — Дюгема здесь, пожалуй, уместно напомнить, что понятие термодинамической фазы Гиббс специально ввел с той целью, чтобы «иметь термин, определяющий только химический состав и термодинамическое состояние тела, размеры и форма которого не имеют для нас значения». Для такого обобщенного представления о теле существенно наличие поверхностей соприкосновения (поверхностей раздела) фаз, но не существенна суммарная масса фазы и не существенно также, монолитна ли фаза или же она в умеренной степени раздроблена (вода с любым числом плавающих в ней кусков льда, сходных между собой по свойствам и состоянию, — это две фазы).

Состав фазы, содержащей  $n$  независимых компонентов, определяется  $(n - 1)$  отношением масс этих компонентов к массе фазы. Когда известны указанные отношения для каких-либо  $(n - 1)$  «первых» компонентов, то этим определяется относительное содержание в фазе и «последнего»,  $n$ -го компонента, так как сумма указанных отношений равна единице:

$$\sum_{i=1}^n \frac{m'_i}{m'} = 1, \quad \sum_{i=1}^n \frac{m''_i}{m''} = 1, \dots \quad (7.87)$$

Этими  $r$  уравнениями (по числу фаз) дополняются предыдущие.

В соответствии с (7.87) из  $nr$  отношений масс (мольных долей, концентраций), определяющих химический состав  $r$  сосуществующих фаз системы, только  $nr - r = (n - 1)r$  величин являются произвольными. К ним нужно присоединить давление и температуру, которые при равновесии одинаковы во всех фазах. Таким образом, состав и состояние системы определяются  $(n - 1)r + 2$  переменными. Но эти переменные еще связаны равенством химических потенциалов (7.82), т. е. уравнениями типа

$$\mu'_1(p, T, m'_1, m'_2, \dots) = \mu''_1(p, T, m''_1, m''_2, \dots).$$

Каждая из  $n$  строк (7.82) дает  $(r - 1)$  независимых уравнений (остальные в той же строке получаются из них, поскольку две величины, порознь равные третьей, равны и между собой). А всего условия равновесия (7.82) дают  $n(r - 1)$  независимых уравнений, связывающих упомянутые выше  $(n - 1)r + 2$  переменных. Стало быть, число независимых переменных  $f$  (число «степеней свободы») определяется соотношением

$$f = [(n - 1)r + 2] - n(r - 1) = n + 2 - r. \quad (7.88)$$

Поскольку число степеней свободы не может быть меньше нуля, то из этого гиббсовского правила фаз следует, что в однокомпонентной системе могут сосуществовать максимум три фазы, в двухкомпонентной — четыре фазы и т. д.

Если равновесие двух фаз однокомпонентной системы (например, жидкости и ее насыщенного пара) определяется в согласии с (7.88) одной независимой переменной — или давлением или температурой, — то для двухкомпонентной системы такую ситуацию мы имеем только при равновесии трех фаз, а при двух фазах давление равновесия (например, давление насыщенного пара над раствором) определяется не только температурой, но и составом.

Полезно обратить внимание на то, что при обосновании правила фаз (7.88) можно и иначе произвести подсчет переменных и связывающих их уравнений. Например, как это делают некоторые авторы, можно включить в число переменных удельные объемы  $r$  фаз; но тогда нужно учесть, что эти удельные объемы определяются через  $p$ ,  $T$  и состав фаз независимыми уравнениями состояния фаз; понятно, что такие изменения подсчета не могут повлиять на разность, определяемую соотношением (7.88).

Возвращаясь к (7.81), отметим, что для смещения равновесия двух каких-либо фаз однокомпонентной системы из него сразу же получается, что естественно, уравнение Клапейрона — Клаузиуса в форме

$$S'' - S' = (v'' - v') \frac{dp}{dT}.$$

Чтобы показать это, достаточно написать (7.81) для двух фаз и исключить  $d\mu$  из двух уравнений (поскольку  $d\mu' = d\mu''$ ), а затем принять  $m' = m'' = 1$ .

Для сосуществующих фаз двухкомпонентной системы, если из двух уравнений (7.81) исключить  $d\mu_2 = d\mu_2'' (= d\mu_2)$ , получается

$$\begin{vmatrix} v' & m_2' \\ v'' & m_1'' \end{vmatrix} dp = \begin{vmatrix} S' & m_2' \\ S'' & m_2'' \end{vmatrix} dT + \begin{vmatrix} m_1' & m_2' \\ m_1'' & m_2'' \end{vmatrix} d\mu_1. \quad (7.89)$$

Если здесь положить  $m_1' + m_2' = 1$  и  $m_1'' + m_2'' = 1$ , то величины  $m_1'$ ,  $m_2'$ ,  $m_1''$ ,  $m_2''$  будут означать мольные доли. Давление равновесия рассматриваемой системы  $p = f(T, N_1)$ , т. е. при данной температуре, определяется ее составом. Вместо изотерм равновесия часто удобнее бывает анализировать изобары равновесия, получающиеся, в сущности, из той же зависимости  $T = f(p, N_1)$  при  $p = \text{const}$ .

На изотермах и изобарах равновесия привлекают внимание точки максимума и минимума. Уравнение (7.89) показывает, что экстремальные точки имеют место в случае, когда состав равновесных фаз одинаков. Действительно, тогда определитель в третьем члене уравнения равен нулю, а следовательно, при  $T = \text{const}$  будет  $dp = 0$  (так же, как и при  $p = \text{const}$  будет  $dT = 0$ ). Равновесные фазы одинакового состава называются *азеотропными*, или *нераздельноклящими*. Закономерности, характеризующие азеотропные растворы, были открыты независимо от Гиббса в 1881 г. Д. П. Коноваловым и развиты (в 10-х годах) М. С. Вревским. Из многих исследований в этой области видное место заняли работы В. А. Киреева и А. В. Сторонкина. Анализ уравнения (7.89) дан редактором русского перевода трудов Гиббса В. К. Семенченко в его примечаниях [А — 4, стр. 464—466].

Если в двухкомпонентной системе сосуществуют в равновесии три фазы, то такая система одновариантна, т. е. подобна, например, индивидуальной жидкости и ее насыщенному пару. Исключая в этом случае из трех уравнений (7.81)  $d\mu_1$  и  $d\mu_2$ , получаем гиббсовское обобщение уравнения Клапейрона — Клаузиуса

$$\begin{vmatrix} v' & m_1' & m_2' \\ v'' & m_1'' & m_2'' \\ v''' & m_1''' & m_2''' \end{vmatrix} dp = \begin{vmatrix} S' & m_1' & m_2' \\ S'' & m_1'' & m_2'' \\ S''' & m_1''' & m_2''' \end{vmatrix} dT. \quad (7.90)$$

Здесь также можно принять, конечно, что суммарная масса каждой фазы равна одному молю, т. е. понимать под  $m_1'$  и т. д. мольные доли.

Определитель, стоящий в левой части, как известно, равен

$$v' \begin{vmatrix} m_1'' & m_2'' \\ m_1''' & m_2''' \end{vmatrix} - v'' \begin{vmatrix} m_1' & m_2' \\ m_1''' & m_2''' \end{vmatrix} + v''' \begin{vmatrix} m_1' & m_2' \\ m_1'' & m_2'' \end{vmatrix}.$$

Такое строение имеет и правая часть, где только вместо  $v$  нужно поставить  $S$ .

Если две фазы из трех имеют одинаковый состав — *азетропны* (например, первая и вторая), то соответствующий определитель (третий) обращается в нуль, а два других оказываются равными (поскольку  $m_1^* = m_1$  и  $m_2^* = m_2$ ); в выражении (7.90) они сокращаются; этот случай возвращает нас (для превращения первой или второй фазы в третью) к уравнению Клапейрона — Клаузиуса в его простейшей форме.

## 7.22. Законы смещения обратимых процессов.

### Уточненная формулировка неравенств («принципа») Ле Шателье — Брауна

Представим себе, что интересующая нас система переходит из состояния 1 в состояние 2 при неизменности параметров состояния  $\alpha$  и  $\beta$ . Параметр  $\alpha$  — это  $T$  или  $S$ , а  $\beta$  — это  $p$  или  $v$ ; потенциалом  $\phi$  соответственно будут  $Z$ ,  $F$ ,  $H$  или  $U$ . Конкретнее, если  $\alpha$  означает  $T$ , то система помещена в термостат при заданном внешнем давлении  $p$  или в неизменном объеме; если  $\alpha$  означает  $S$ , то система адиабатно изолирована (во время процесса  $1 \rightarrow 2$ , но до того или после ее энтропия может быть изменена сообщением или отбором тепла).

Далее, представим себе, что, изучив в какой-то мере процесс  $1 \rightarrow 2$ , мы повторяем в основе своей тот же процесс при  $\alpha + d\alpha = \text{const}$  и  $\beta + d\beta = \text{const}$ , например, при немного увеличенной или уменьшенной температуре термостата. Спрашивается, как повлияет смещение условий протекания процесса на термодинамические характеристики процесса?

Исследование поставленного вопроса сводится в значительной мере к использованию соображений, служивших основой в предыдущем разделе. Но теперь удобнее будет представить почти те же соображения в несколько иной форме. Если рассматриваемый процесс  $1 \rightarrow 2$  является равновесным, то при оговоренных выше условиях гиббсовский потенциал  $\phi$  пассивной системы остается в процессе  $1 \rightarrow 2$  неизменным:  $\phi_1 - \phi_2 = 0$ . Если же система активирована, то убыль гиббсовского потенциала определяет, в какой мере максимальная работа, производимая активированной системой, превышает работу расширения:  $\phi_1 - \phi_2 = A_{\text{max}} - A_{\text{расш}}$ . Наконец, если процесс  $1 \rightarrow 2$  неравновесен и происходит самопроизвольно, то гиббсовский потенциал при этом уменьшается:  $\phi_1 - \phi_2 > 0$ .

Из сказанного следует, что

$$d(\phi_1 - \phi_2) = \frac{\partial(\phi_1 - \phi_2)}{\partial\alpha} d\alpha + \frac{\partial(\phi_1 - \phi_2)}{\partial\beta} d\beta \begin{cases} = 0 \text{ для равновесных процессов в пассивных системах,} \\ = d(A_{\text{max}} - A_{\text{расш}}) \text{ для активированных систем,} \\ > 0 \text{ для неравновесных процессов.} \end{cases} \quad (7.91)$$

Пользуясь соотношениями (7.12) — (7.15) и (7.54), уравнение (7.91) для равновесных процессов в пассивных системах можно представить в виде:

$$-(S_1 - S_2) dT + (v_1 - v_2) dp = 0, \quad (7.92)$$

$$-(S_1 - S_2) dT - (p_1 - p_2) dv = 0, \quad (7.93)$$

$$(T_1 - T_2) dS + (v_1 - v_2) dp = 0, \quad (7.94)$$

$$(T_1 - T_2) dS - (p_1 - p_2) dv = 0. \quad (7.95)$$

Для простейших систем (индивидуальных веществ, нераздельнокипящих растворов и т. п.) в первой из вышеприведенных формул нетрудно узнать уравнение Клапейрона — Клаузиуса для теплоты фазового превращения: