

превращения фазы 2 в фазу 1. При равновесии эти противоположные процессы взаимно компенсируют друг друга, как того требует принцип детального равновесия. Благодаря этому количество вещества в каждой фазе в среднем остается неизменным.

§ 112. Условие равновесия фаз химически однородного вещества

1. В этой главе мы ограничимся рассмотрением фазовых превращений только *химически однородных веществ*. Фазовые превращения в растворах и смесях будут рассмотрены в следующей главе. Условие равновесия фаз можно получить из теорем термодинамики. Как уже говорилось выше, при равновесии системы температуры и давления всех фаз ее одинаковы. Если их поддерживать постоянными, то термодинамический потенциал системы может только убывать (см. § 50). При равновесии он принимает минимальное значение. Этим положением мы и воспользуемся для вывода условия равновесия фаз.

Рассмотрим систему, состоящую из двух фаз 1 и 2, которые могут превращаться друг в друга. Пусть m_1 — масса первой, а m_2 — масса второй фазы. Обозначим посредством φ_1 и φ_2 *удельные термодинамические потенциалы* вещества в этих фазах. Термодинамический потенциал всей системы представится в виде $\Phi = m_1\varphi_1 + m_2\varphi_2$. Пусть давление и температура системы поддерживаются постоянными. Тогда при фазовых превращениях величины φ_1 и φ_2 не будут изменяться, так как они являются однозначными функциями только температуры и давления. Не будет, разумеется, изменяться и полная масса вещества $m = m_1 + m_2$. Могут изменяться только массы m_1 и m_2 . И эти изменения должны происходить в таком направлении, чтобы термодинамический потенциал Φ принял наименьшее значение, возможное в рассматриваемых условиях. Если $\varphi_1 > \varphi_2$, то всякое превращение фазы 1 в фазу 2 сопровождается уменьшением Φ . Это превращение и будет происходить, пока вся фаза 1 не перейдет в более устойчивую фазу 2. Тогда система сделается однофазной, а ее термодинамический потенциал достигнет минимального значения $m\varphi_2$. Наоборот, если $\varphi_1 < \varphi_2$, то фаза 2 в конце концов превратится в фазу 1. Только при условии

$$\varphi_1(P, T) = \varphi_2(P, T) \quad (112.1)$$

фазы будут находиться в равновесии друг с другом. Таким образом, *условием равновесия фаз является равенство их удельных термодинамических потенциалов*.

Внутренняя энергия U и энтропия S тела определены с точностью до произвольных аддитивных постоянных. Поэтому термодинамический потенциал $\Phi = U - TS + PV$ и его удельное значение $\varphi(P, T)$ определены с точностью до произвольной линей-

ной функции температуры. Возникающая благодаря этому неоднозначность должна быть исключена из условия (112.1). Для этого достаточно условиться определять удельные термодинамические потенциалы $\varphi_1(P, T)$ и $\varphi_2(P, T)$ путем интегрирования выражения $d\varphi = -s dT + v dP$, исходя из *одного и того же начального состояния*. Смысл условия (112.1) состоит в том, что *при любых фазовых превращениях величина удельного термодинамического потенциала остается неизменной*. Таким образом, *при всех изменениях состояния вещества его удельный термодинамический потенциал всегда изменяется непрерывно*. В этом отношении он отличается от других физических величин — удельного объема, удельной энтропии и

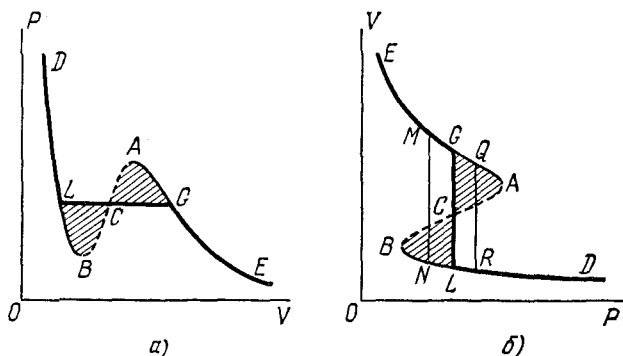


Рис. 133.

теплоемкости, диэлектрической и магнитной проницаемостей, электропроводности и пр., которые при фазовых превращениях, как правило, меняются скачкообразно.

2. Применим условие (112.1) к процессам превращения жидкости в пар и обратно. Возьмем какую-либо изотерму вещества, подчиняющегося уравнению Ван-дер-Ваальса, при температуре ниже критической (рис. 133, а). Жирные ветви изотермы EG и LD изображают устойчивые состояния вещества: газообразное и жидкое. Участок GA соответствует пересыщенному пару, участок LB — перегретой жидкости. Они изображены тонкими сплошными линиями. Пунктиром представлена ветвь ACB , точки которой изображают *абсолютно неустойчивые* состояния вещества. Жирный горизонтальный участок LCG представляет изотерму вещества в двухфазном состоянии. Положение всех этих участков было определено в § 101. То же самое, и притом более полно, можно сделать с помощью условия (112.1). Когда точка, изображающая состояние вещества, перемещается вдоль изотермы, то ввиду постоянства температуры ($dT = 0$) для изменения удельного термодинамического потенциала можно написать

$$d\varphi = v dP, \quad \varphi = \int v dP. \tag{112.2}$$

Поскольку независимой переменной теперь является P , удобнее повернуть координатные оси так, чтобы ось давлений стала горизонтальной, а ось объемов — вертикальной (рис. 133, б). Исследуем изменение функции $\varphi(P, T)$ при перемещении изображающей точки вдоль теоретической изотермы $EACBD$ (рис. 133, а). На участке EA дифференциал dP положителен, а потому потенциал φ возрастает. На участке ACB dP меняет знак, а φ начинает убывать. При дальнейшем изменении состояния вещества вдоль изотермы BD потенциал φ снова начинает монотонно возрастать. Величина φ будет проходить через те же значения, которые она принимала раньше на ветви AE . Отсюда следует, что существует такая изобара GL , в точках которой L и G значения удельного термодинамического потенциала φ одинаковы: $\varphi_G = \varphi_L$. Следовательно, $\int_{GACBL} v dP = 0$,

или

$$\int_{GAC} v dP = \int_{LBC} v dP.$$

Это значит, что площади $GACG$ и $CBLC$, заштрихованные на рис. 133, одинаковы. Проведем далее изобары MN и QR левее и правее изобары GL . Тогда

$$\varphi_M = \varphi_G - \int_{P_M}^{P_G} v_{\text{п}} dP, \quad \varphi_N = \varphi_L - \int_{P_N}^{P_L} v_{\text{ж}} dP,$$

где $v_{\text{п}}$ — удельный объем пара, а $v_{\text{ж}}$ — жидкости. Так как $\varphi_G = \varphi_L$, $v_{\text{п}} > v_{\text{ж}}$, а пределы интегрирования одни и те же, то $\varphi_M < \varphi_N$. Так же доказывается, что $\varphi_R < \varphi_G$.

Итак, удельный термодинамический потенциал газа на ветви изотермы EG меньше соответствующего удельного термодинамического потенциала жидкости на ветви BL . Поэтому из двух возможных состояний M и N , в которых вещество может существовать при заданных температуре и давлении, газообразное состояние M является более устойчивым. Оно и реализуется в действительности. Наоборот, на ветви LD жидкость имеет меньший удельный термодинамический потенциал, чем газ на участке изотермы GA . Из двух возможных состояний вещества R и Q , в которых давления и температуры одинаковы, жидкое состояние R здесь более устойчиво, чем газообразное Q . Если жидкость и газ в таких состояниях граничат между собой, то газ будет конденсироваться в жидкость, пока все вещество не окажется в жидком состоянии. В точках G и L удельные термодинамические потенциалы газа и жидкости одинаковы. Поэтому состояния G и L одинаково устойчивы. Газ в состоянии G и жидкость в состоянии L находятся в фазовом равновесии друг с другом. Такой газ является насыщенным паром этой жидкости.

Таким образом, мы снова пришли к правилу Максвелла, полученному в § 101 непосредственно из равенства Клаузиуса. Однако новый подход позволяет не только указать положение равновесной изобары LG , но и понять, почему именно в точках L и G должно происходить фазовое превращение. При таком подходе можно было бы найти положение равновесной изобары LG и в том случае, когда изотерма состоит из двух изолированных ветвей DB и AE , не связанных между собой промежуточной кривой ACB (см. рис. 99). Разумеется, в этом случае правило Максвелла теряет смысл, а равновесная изобара LG должна быть определена из условия $\Phi_L = \Phi_G$. Однако для объяснения возможности существования метастабильных состояний — пересыщенного пара и перегретой жидкости (участки GA и LB изотермы) — изложенные соображения недостаточны. Этот вопрос подробно разобран в § 119.

ЗАДАЧИ

1. В толстостенном закрытом сосуде помещен кусок льда, над которым находится насыщенный водяной пар. В сосуд можно нагнетать воздух до высокого давления. На сколько надо повысить давление воздуха в сосуде, чтобы давление насыщенного пара над льдом повысилось на один процент, если температура ($T = 250$ К) поддерживается постоянной? Удельный объем льда $v_d = 1,1$ см³ · г⁻¹.

Решение. Изотермическое увеличение внешнего давления на ΔP увеличивает удельный термодинамический потенциал льда на $\Delta\Phi_d = v_d\Delta P$, причем сжимаемостью льда можно пренебречь. Чтобы равновесие не нарушилось, на столько же должен возрасти удельный термодинамический потенциал пара.

Но для пара $\Delta\Phi_p = v_p\Delta P_p = \frac{RT}{\mu} \frac{\Delta P_p}{P_p}$. Приравнявая оба выражения, получим

$$\Delta P = \frac{RT}{\mu v_d} \frac{\Delta P_p}{P_p} = 10,5 \text{ атм.}$$

2. В цилиндре под поршнем помещена вода, над которой находится смесь воздуха и насыщенных водяных паров. Начальное давление на поршень равно атмосферному (1 атм). Затем давление на поршень увеличивают в два раза. На сколько процентов изменится давление насыщенного водяного пара в цилиндре, если температура ($T = 300$ К) сохраняется неизменной?

Ответ. $\frac{\Delta P_p}{P_p} = \frac{\mu v_{ж}}{RT} \Delta P = 0,08\%$.

§ 113. Уравнение Клапейрона — Клаузиуса. Испарение и конденсация. Плавление и кристаллизация

1. Перейдем к рассмотрению дальнейших следствий уравнения (112.1), выражающего условие равновесия фаз. Ради определенности будем иметь в виду процессы испарения и конденсации. Однако основные результаты, которые мы получим, без всяких изменений применимы и к другим фазовым превращениям. Состояние вещества будем изображать точкой на плоскости TP (рис. 134). Каждая точка