

Глава 5. Равновесие термодинамических систем и фазовые переходы

- 5.1. Гомогенные и гетерогенные термодинамические системы
- 5.2. Термодинамическое равновесие
- 5.3. Условия устойчивости и равновесия в изолированной однородной системе
- 5.4. Условия фазового равновесия
- 5.5. Фазовые переходы
- 5.6. Уравнение Клайперона-Клаузиуса
- 5.7. Устойчивость фаз
- 5.8. Фазовые переходы при неодинаковых давлениях
- 5.9. Фазовые переходы при искривленных поверхностях раздела

РАВНОВЕСИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СИСТЕМ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

к оглавлению Главы 5

5.1. Гомогенные и гетерогенные термодинамические системы

Гомогенной называют такую систему, химический состав и физические свойства которой во всех ее частях одинаковы или изменяются непрерывно (без скачка) от одной точки системы к другой. Примером гомогенной системы можно считать мысленно выделенный столб воздуха, представляющий собой смесь нескольких газов, в основном азота и кислорода. В такой системе в результате действия силы тяжести будут непрерывно изменяться от одной точки к другой как состав, так и физические свойства.

Гетерогенной называют систему, состоящую из двух и более различных гомогенных областей. Гомогенные области в гетерогенной системе называют *фазами*. Каждая фаза отделена от соседней поверхностью раздела, при переходе через которую скачкообразно изменяются химический состав или физические свойства вещества. Иногда следует рассматривать поверхность раздела фаз не как математическую поверхность, а как тонкий разделяющий фазы слой, в котором свойства одной фазы быстро переходят в свойства другой.

Примером гетерогенной системы может служить вода с плавающим в ней льдом. В этой системе имеются две гомогенные области — вода и лед. Химический состав этих фаз одинаков, но физические свойства резко отличаются друг от друга.

Другой пример гетерогенной системы — содержимое запаянной стальной трубки, в которой находятся жидкая ртуть, жидкий этиловый спирт и смесь насыщенных паров этилового спирта и ртути. Такая гетерогенная система имеет три фазы: жидкую ртуть, жидкий этиловый спирт и смесь насыщенных паров этилового спирта и ртути. В этой гетерогенной системе химические составы и физические свойства всех фаз различны.

Гомогенная система и каждая фаза гетерогенной системы могут состоять из одного или нескольких чистых веществ.

Гомогенную систему или фазу гетерогенной системы, состоящую из нескольких чистых веществ, называют *раствором* или *смесью*.

Все чистые вещества и растворы могут находиться в трех агрегатных состояниях: газообразном, жидком и твердом.

к оглавлению Главы 5

5.2. Термодинамическое равновесие

Состояние равновесия — это такое состояние, к которому при данных внешних условиях стремится термодинамическая система. Если внешние условия неизменны, то состояние равновесия удерживается в системе сколь угодно долго. Следует различать состояния устойчивого, неустойчивого и относительно устойчивого равновесия.

Состояние устойчивого равновесия (стабильное состояние) характерно тем, что если каким-либо внешним воздействием вывести из него рассматриваемую систему, а затем снять это внешнее воздействие, то система сама возвратится в исходное состояние равновесия.

Если систему, находящуюся в состоянии неустойчивого равновесия (лабильное состояние), из него вывести, то она уже не возвратится в исходное состояние, а перейдет в состояние устойчивого равновесия.

Даже очень малые внешние воздействия выводят систему из лабильного состояния.

Наконец, состояние относительно устойчивого равновесия (метастабильное состояние) — это состояние, в котором система может находиться в течение длительного времени, причем слабые внешние воздействия (возмущения), вызывающие небольшие отклонения системы от метастабильного состояния, не приводят к переходу в другое состояние; после того как такое внешнее воздействие снято, система возвратится в исходное метастабильное состояние. Вместе с тем достаточно сильное воздействие выведет систему из метастабильного состояния и она перейдет в новое состояние устойчивого равновесия. Таким образом, метастабильное состояние занимает промежуточное место по отношению к стабильному и лабильному состояниям.

Рассмотрим теперь более подробно состояние устойчивого равновесия для чистых веществ (однокомпонентных систем).

Поскольку, как мы уже знаем, все самопроизвольные процессы в системе направлены в сторону равновесного состояния, то очень важной задачей является определение для каждого отдельного случая признаков (условий) равновесного состояния, с тем чтобы определить направление возможного самопроизвольного процесса; это особенно важно при анализе различных химических реакций.

Выше, в гл. 3, мы установили важный критерий равновесия для изолированной термодинамической системы. Напомним, что изолированной называют такую систему, которая не обменивается с внешней средой ни теплотой, ни механической работой. Следовательно, для такой системы внутренняя энергия и объем постоянны, т.е. $U = \text{const}$ и $V = \text{const}$.

Как было показано в гл. 3, в соответствии со вторым законом термодинамики энтропия изолированной системы стремится к максимуму. В состоянии равновесия энтропия изолированной системы имеет максимально возможное для данной системы значение, т.е. в равновесной изолированной системе $dS = 0$. Действительно, для изолированной системы $dU = 0$ и $dV = 0$, и из уравнения (3.171)

$$TdS \geq dU + pdV$$

(где знак $>$ соответствует необратимым процессам, а знак равенства — обратимым) получаем:

$$dS \geq 0.$$

Таково условие равновесия для изолированной системы. Здесь знак $>$ соответствует неравновесному состоянию системы, а знак равенства — уже достигнутому системой равновесию. Таким образом, в состоянии равновесия для изолированной системы

$$S = S_{\text{макс}}; \quad dS = 0; \quad d^2S < 0;$$

последнее соотношение показывает, что в состоянии равновесия энтропия имеет максимум.

Если же система каким-либо образом может взаимодействовать с окружающей средой, то условия равновесия системы будут иными, отличными от (3.154). Условия равновесия будут зависеть от условий взаимодействия системы с окружающей средой.

Наибольший интерес представляют четыре типа условий взаимодействия (или, как иногда говорят, условий сопряжения) системы, стремящейся к равновесию, с окружающей средой:

1) объем системы сохраняется постоянным, но система может обмениваться с окружающей средой теплотой, причем так, чтобы энтропия системы оставалась постоянной:

$$V = \text{const}; \quad S = \text{const};$$

2) система может обмениваться с окружающей средой и теплотой, и механической работой, но с таким условием, чтобы давление и энтропия системы оставались постоянными:

$$p = \text{const}; \quad S = \text{const};$$

3) объем системы сохраняется постоянным, но система может обмениваться с окружающей средой теплотой, причем так, чтобы температура системы оставалась постоянной:

$$V = \text{const}; \quad T = \text{const};$$

4) система может обмениваться с окружающей средой и теплотой, и механической работой, но с таким условием, чтобы давление и температура в системе оставались постоянными:

$$p = \text{const}; \quad T = \text{const}.$$

Найдем критерии равновесия для каждого из этих четырех возможных случаев взаимодействия системы со средой.

1. Условия взаимодействия: $V = \text{const}; S = \text{const}$, т.е. $dV = 0$ и $dS = 0$.

Из соотношения (3.171), записанного в виде

$$dU \leq TdS - pdV,$$

получаем, что критерием равновесия системы, у которой $V = \text{const}$ и $S = \text{const}$, является условие

$$dU \leq 0; \tag{5.1}$$

иначе говоря, с приближением к состоянию равновесия внутренняя энергия системы убывает, достигая минимума в состоянии равновесия. Таким образом, в состоянии равновесия

$$U = U_{\text{мин}}; \quad dU = 0; \quad d^2U > 0. \tag{5.2}$$

2. Условия взаимодействия: $p = \text{const}, S = \text{const}$, т.е. $dp = 0$ и $dS = 0$. Поскольку $H = U + pV$, то, очевидно,

$$dH = dU + pdV + Vdp \tag{5.3}$$

и, следовательно, уравнение (3.171) может быть записано следующим образом:

$$dH \leq TdS + Vdp. \tag{5.4}$$

Отсюда следует, что критерием равновесия системы, у которой $p = \text{const}$ и $S = \text{const}$, является условие

$$dH \leq 0, \tag{5.5}$$

т.е. с приближением к состоянию равновесия энтальпия системы убывает, достигая минимума в состоянии равновесия. Таким образом, в состоянии равновесия

$$H = H_{\text{мин}}; \quad dH = 0; \quad d^2H > 0. \tag{5.6}$$

3. Условия взаимодействия: $V = \text{const}, T = \text{const}$, т.е. $dV = 0$ и $dT = 0$.

Поскольку

$$TdS = d(TS) - SdT, \tag{5.7}$$

то уравнение (3.171) может быть записано так:

$$dU - d(TS) \leq -SdT - pdV. \quad (5.8)$$

Понятно, что

$$dU - d(TS) = d(U - TS). \quad (5.9)$$

Термодинамическую функцию $(U - TS)$ называют свободной энергией или изохорно-изотермическим потенциалом. Обозначим ее

$$F = U - TS. \quad (5.10)$$

Таким образом,

$$dF \leq -SdT - pdV. \quad (5.11)$$

Отсюда следует, что критерием равновесия системы, у которой $V = \text{const}$ и $T = \text{const}$ (изохорно-изотермическая система), является условие

$$dF \leq 0, \quad (5.12)$$

т.е. с приближением к состоянию равновесия свободная энергия системы убывает, достигая минимума в состоянии равновесия. Таким образом, в состоянии равновесия

$$F = F_{\text{мин}}; \quad dF = 0; \quad d^2F > 0. \quad (5.13)$$

4. Условия взаимодействия: $p = \text{const}$, $T = \text{const}$, т.е. $dp = 0$ и $dT = 0$. Комбинируя соотношения (5.3) и (5.8), получаем:

$$dH - d(TS) \leq -SdT + Vdp. \quad (5.14)$$

Термодинамическую функцию $(H - TS)$ называют изобарно-изотермическим потенциалом. Обозначим ее

$$\Phi = H - TS. \quad (5.15)$$

Таким образом,

$$d\Phi \leq -SdT + Vdp. \quad (5.16)$$

Отсюда следует, что критерием равновесия системы, у которой $p = \text{const}$ и $T = \text{const}$ (изобарно-изотермическая система), является условие

$$d\Phi \leq 0, \quad (5.17)$$

т.е. с приближением к состоянию равновесия изобарно-изотермический потенциал системы убывает, достигая минимума в состоянии равновесия. Таким образом, в состоянии равновесия

$$\Phi = \Phi_{\text{мин}}; \quad d\Phi = 0; \quad d^2\Phi > 0. \quad (5.18)$$

При выводе этих условий равновесия мы исходили из предположения о том, что единственным видом работы, совершаемой системой в процессе взаимодействия с внешней средой, является работа расширения. Если мы рассмотрим случай, когда система помимо работы расширения может совершать и другие виды работы (например, работу в магнитном поле, в электрическом поле, в поле тяготения, работу увеличения поверхности и т.п.), и воспользуемся уравнением (3.167)

$$TdS \geq dU + dL,$$

где

$$dL = pdV + dL', \quad (5.19)$$

причем dL' — дифференциал всех иных видов работы, кроме работы расширения, то получим несколько иные критерии равновесия для рассмотренных нами условий взаимодействия со средой:

1) $V = \text{const}$, $S = \text{const}$:

$$dU + dL' \leq 0, \quad (5.20)$$

т.е. в состоянии равновесия

$$dU = -dL'; \quad (5.21)$$

2) $p = \text{const}, S = \text{const}$:

$$dH + dL' \leq 0, \quad (5.22)$$

т.е. в состоянии равновесия

$$dH = -dL'; \quad (5.23)$$

3) $V = \text{const}, T = \text{const}$:

$$dF + dL' \leq 0, \quad (5.24)$$

т.е. в состоянии равновесия

$$dF = -dL'; \quad (5.25)$$

4) $p = \text{const}, T = \text{const}$:

$$d\Phi + dL' \leq 0, \quad (5.26)$$

т.е. в состоянии равновесия

$$d\Phi = -dL'. \quad (5.27)$$

Характеристические функции. Величины F и Φ образованы из функций состояния H, V, S и, следовательно, также являются функциями состояния.

Внутренняя энергия U , энтальпия H , свободная энергия F и изобарно-изотермический потенциал Φ , характеризующие условия равновесия термодинамической системы при различных условиях взаимодействия со средой, носят название характеристических функций. Помимо того что характеристические функции являются критериями равновесия в термодинамических системах, они обладают еще одним важным свойством: если мы знаем характеристическую функцию, выраженную через соответствующие, свои для каждой функции переменные, то можно вычислить любую термодинамическую величину.

Так, если внутренняя энергия U представлена в виде функции объема V и энтропии S , то, как нетрудно показать, остальные основные термодинамические величины определяются следующим образом:

$$p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S; \quad (5.28)$$

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V. \quad (5.29)$$

Зная U, V, S, p и T , мы без труда можем вычислить энтальпию H , свободную энергию F , изобарно-изотермический потенциал Φ и другие величины.

Если известна энтальпия H в функции давления p и энтропии S , то

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p; \quad (5.30)$$

$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S. \quad (5.31)$$

По известным H, p, S, T и V легко определяются внутренняя энергия U , свободная энергия F , изобарно-изотермический потенциал Φ и т.д.

По известной зависимости свободной энергии F от объема V и температуры T находим:

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T; \quad (5.32)$$

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V. \quad (5.33)$$

Располагая значениями F, V, T, p и S , можно определить внутреннюю энергию U , энтальпию H , изобарно-изотермический потенциал Φ и другие величины.

Наконец, если мы располагаем зависимостью изобарно-изотермического потенциала Φ от давления p и температуры T , то

$$V = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial p} \right)_T ; \quad (5.34)$$

$$S = - \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_p . \quad (5.35)$$

Зная Φ , p , T , V и S , нетрудно вычислить внутреннюю энергию U , энтальпию H , свободную энергию F и другие величины.

Величины F и Φ не случайно названы потенциалами. Обычно не только F и Φ , но также и внутреннюю энергию и энтальпию называют термодинамическими потенциалами. Причина этого состоит в следующем.

Как отмечено выше, если система помимо работы расширения может совершать и другие виды работы, суммарная (полная) работа, производимая такой системой, складывается из работы расширения и других видов работы.

Из уравнений (5.21), (5.23), (5.25) и (5.27) следует, что работа L' , которая может быть совершена системой при данных условиях сопряжения со средой, равна убыли соответствующей характеристической функции. Вследствие этого характеристические функции по известной аналогии с механикой именуются потенциалами.

Несколько особое положение среди всех термодинамических потенциалов занимает свободная энергия F , имеющая значение не только как изохорно-изотермический потенциал, но и как изотермический потенциал. Рассмотрим систему, на которую наложено только одно условие $T = \text{const}$. Из соотношения

$$dF = -SdT - pdV - dL' \quad (5.36)$$

для изотермической системы получаем:

$$dF = -pdV - dL', \quad (5.37)$$

а поскольку

$$pdV + dL' = dL, \quad (5.38)$$

то, следовательно,

$$dF = -dL. \quad (5.39)$$

Таким образом, полная работа (включающая в себя и работу расширения), которая может быть совершена термодинамической системой в любом обратимом процессе при $T = \text{const}$, равна убыли свободной энергии.

Несколько слов о происхождении самого термина «свободная энергия»¹⁾. Выражение для внутренней энергии системы может быть записано следующим образом:

$$U = F + TS. \quad (5.40)$$

Мы уже знаем, что в изохорно-изотермической системе работа может быть совершена только за счет убыли значения F . Таким образом, в такой системе в работу может быть превращена не вся внутренняя энергия, а только ее «свободная» часть F . Величина же TS , которую часто называют связанной энергией, в работу превращена быть не может.

По аналогичным соображениям изобарно-изотермический потенциал Φ иногда называют свободной энтальпией; в изобарно-изотермической системе работа может быть совершена только за счет убыли Φ , которая является лишь частью энтальпии:

$$H = \Phi + TS. \quad (5.41)$$

¹⁾ Термодинамическую функцию $(U - TS)$ иногда называют свободной энергией Гельмгольца. Величина $(H - TS)$ называется также свободной энергией Гиббса.

Из уравнений (5.15), (5.10) и (2.52) следует, что величины Φ и F связаны между собой следующим соотношением:

$$\Phi = F + pV. \quad (5.42)$$

Химический потенциал. Заканчивая рассмотрение вопроса о термодинамических потенциалах, познакомимся также с понятием химического потенциала.

Химическим потенциалом φ вещества называют удельный (в расчете на единицу массы) изобарно-изотермический потенциал:

$$\varphi = h - Ts, \quad (5.43)$$

где h и s — удельные энтальпия и энтропия. Естественно, возникает вопрос: почему удельный изобарно-изотермический потенциал — величина, казалось бы, аналогичная удельным свободной энергии, энтальпии и внутренней энергии, — занимает какое-то особое положение?

Для ответа на этот вопрос выясним, как изменяются характеристические функции системы при изменении количества вещества в системе.

До сих пор, рассматривая критерии равновесия различных термодинамических систем, мы предполагали, что количество вещества G в системе неизменно. Однако для решения некоторых проблем (в особенности для анализа условий фазового равновесия) полезно установить, как изменяется потенциал системы при удалении из системы некоторого количества вещества dG или при добавлении к системе некоторого количества вещества dG . Иными словами, нам нужно найти величины:

$$\left(\frac{\partial\Phi}{\partial G}\right)_{p,T} \quad \text{— для систем } p = \text{const}, T = \text{const};$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial G}\right)_{V,T} \quad \text{— для систем } V = \text{const}, T = \text{const};$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial G}\right)_{p,S} \quad \text{— для систем } S = \text{const}, p = \text{const};$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial G}\right)_{V,S} \quad \text{— для систем } S = \text{const}, V = \text{const}.$$

Рассмотрим, например, изохорно-изотермическую систему ($V = \text{const}, T = \text{const}$). Поскольку характеристические функции аддитивны, то свободная энергия такой системы

$$F = Gf, \quad (5.44)$$

где f — удельная свободная энергия (на единицу массы):

$$f = u - Ts. \quad (5.45)$$

Из (5.44) получим:

$$dF = fdG + Gdf. \quad (5.46)$$

Далее, из (5.45) следует:

$$df = du - Tds - sdT, \quad (5.47)$$

или для системы, единственным видом работы в которой является работа расширения,

$$df = -pdv - sdT. \quad (5.48)$$

Следовательно, уравнение (5.46) приобретает вид:

$$dF = fdG - pGdv - sGdT. \quad (5.49)$$

Очевидно, что

$$Gdv = d(Gv) - vdG, \quad (5.50)$$

а так как в силу аддитивности объема

$$Gv = V, \quad (5.51)$$

то

$$Gdv = dV - vdG. \quad (5.52)$$

Подставляя эту величину в уравнение (5.49), получаем:

$$dF = fdG - pdV + pvdG - sGdT, \quad (5.53)$$

или, что то же самое,

$$dF = (f + pv)dG - pdV - SdT. \quad (5.54)$$

Поскольку в рассматриваемой нами изохорно-изотермической системе $V = \text{const}$ и $T = \text{const}$, т.е. $dV = 0$ и $dT = 0$, то

$$dF = (f + pv)dG. \quad (5.55)$$

Из (5.42) следует, что

$$f + pv = \phi. \quad (5.56)$$

Тогда из уравнения (5.55) получаем:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial G}\right)_{V, T} = \phi. \quad (5.57)$$

Этот результат является несколько неожиданным: в самом деле, мы получили, что при изменении количества вещества в изохорно-изотермической системе значение свободной энергии F всей системы в целом изменяется пропорционально удельному изобарно-изотермическому потенциалу ϕ , а не величине f , как более естественно было бы ожидать.

Следует подчеркнуть, что в (5.57) частная производная взята при $V = \text{const}$, т.е. при условии постоянства объема системы. Если же производная от F по G берется при $v = \text{const}$, т.е. при условии постоянства удельного объема системы, то ее значение будет иным. В самом деле, если $v = \text{const}$, то, поскольку $V = vG$, очевидно, что

$$dV = vdG. \quad (5.58)$$

Подставляя это значение в уравнение (5.54), получаем, что для системы, в которой $v = \text{const}$ и $T = \text{const}$,

$$dF = fdG, \quad (5.59)$$

отсюда следует, что

$$\left(\frac{\partial F}{\partial G}\right)_{v, T} = f. \quad (5.60)$$

Различие в значениях производных (5.57) и (5.60) определяется тем, что производная (5.57) берется при условии $V = \text{const}$, т.е. в случае, когда количество вещества в системе изменяется, но объем системы при этом сохраняется постоянным; что же касается производной (5.60), то условие $v = \text{const}$ соответствует тому случаю, когда объем системы изменяется пропорционально изменению количества вещества в системе.

Проводя аналогичные преобразования для систем, в которых $p = \text{const}$ и $T = \text{const}$; $p = \text{const}$ и $S = \text{const}$; $V = \text{const}$ и $S = \text{const}$, можно убедиться, что в каждом из этих случаев производная от соответствующей характеристической функции по количеству вещества в системе равна ϕ , т.е.

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial G}\right)_{p, T} = \left(\frac{\partial F}{\partial G}\right)_{V, T} = \left(\frac{\partial H}{\partial G}\right)_{p, S} = \left(\frac{\partial U}{\partial G}\right)_{V, S} = \phi. \quad (5.61)$$

Таким образом, удельный массовый изобарно-изотермический потенциал ϕ обладает замечательным свойством — он позволяет рассчитать изменение характеристической функции любой системы при изменении количества вещества в системе. Именно поэтому величина ϕ получила название химического потенциала. Как мы увидим в дальнейшем, химический потенциал играет боль-

шую роль при анализе процессов фазовых переходов, когда вещество переходит из одной фазы в другую.

Особенно полезным понятие химического потенциала оказывается в химической термодинамике при рассмотрении химических реакций.

В заключение отметим еще одно обстоятельство. Как известно, для изолированной системы ($V = \text{const}$, $U = \text{const}$) величиной, характеризующей состояние равновесия, является энтропия. Энтропия, как нетрудно убедиться, не является термодинамическим потенциалом. Однако интересно отметить, что и для энтропии системы производная по G связана с ϕ ; нетрудно установить, что

$$\left(\frac{\partial S}{\partial G}\right)_{U,V} = -\frac{\phi}{T}. \quad (5.62)$$

к оглавлению Главы 5

5.3. Условия устойчивости и равновесия в изолированной однородной системе

Специальный термодинамический анализ позволяет показать, что из соображений термодинамической устойчивости системы для любого вещества должны выполняться следующие соотношения:

$$c_v > 0; \quad (5.63)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T < 0, \quad (5.64)$$

т.е., во-первых, изохорная теплоемкость c_v всегда положительна и, во-вторых, в изотермическом процессе увеличение давления всегда приводит к уменьшению объема вещества. Условие (5.63) называют условием термической устойчивости, а условие (5.64) — условием механической устойчивости.

Условия (5.63) и (5.64) можно объяснить так называемым принципом смещения равновесия (принцип Ле Шателье—Брауна), смысл которого заключается в том, что, если система, находившаяся в равновесии, выводится из него, соответствующие параметры системы изменяются таким образом, чтобы система вернулась в состояние равновесия.

Эти условия термодинамической устойчивости системы ясны и без формальных выкладок. Представим себе, что теплоемкость c_v некоторого вещества отрицательна. Это означало бы, поскольку

$$c_v = dq_v / dT,$$

что подвод теплоты к веществу при постоянном объеме этого вещества приводил бы не к повышению, а к понижению температуры. Таким образом, чем больше теплоты мы подводили бы к веществу в изохорном процессе, тем больше становилась бы разность между температурами этого вещества и источника теплоты (окружающая среда). В результате увеличения перепада температуры между веществом и источником теплоты система, состоящая из рассматриваемого вещества и источника теплоты при неизменном объеме системы, все дальше и дальше отклонялась бы от состояния равновесия вместо того, чтобы стремиться к нему, причем этот процесс развивался бы все быстрее¹⁾. Таким образом, система была бы неустойчивой — любая возникающая по тем или иным причинам даже ничтожно малая разность температур между исследуемым веществом и окружающей средой приводила бы к лавинообразному нарастанию неустойчивости системы. Напротив, аналогичные рассуждения для случая, когда $c_v > 0$, приводят нас к логичному выводу о том, что процесс теплообмена между рас-

¹⁾ Поскольку все больше и больше становится перепад температур.

считаемым веществом и окружающей средой, сопровождающийся ростом температуры вещества, прекратится тогда, когда температуры среды и вещества сравняются и в системе установится равновесие.

В справедливости условия (5.64) можно убедиться посредством следующего рассуждения. Предположим, что для некоторого вещества

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T > 0. \quad (5.65)$$

Это означает, что с увеличением объема вещества давление в нем будет увеличиваться. Как и прежде, рассмотрим систему, состоящую из двух частей — из вещества и окружающей среды, причем между ними осуществляется теплообмен, при котором температуры обеих частей системы одинаковы. Пусть давление исследуемого вещества увеличится по сравнению с давлением окружающей среды на бесконечно малую величину. Очевидно, что вследствие этого исследуемое вещество несколько расширится, а объем окружающей среды уменьшится (она сожмется). Однако в соответствии с (5.65) это приведет к дальнейшему росту давления рассматриваемого вещества, что в свою очередь вызовет увеличение объема этого вещества, и т.д. Непрерывно ускоряясь, процесс поведет к безграничному расширению вещества при бесконечно большом росте давления вещества. Если взять другой случай, когда в рассматриваемой системе давление исследуемого вещества в начальный момент чуть меньше, чем давление окружающей среды, то аналогичные рассуждения приведут к неизбежности лавинообразного процесса уменьшения объема исследуемого вещества при уменьшении давления последнего.

Таким образом, в обоих случаях рассматриваемая система будет неустойчива.

Напротив, если $(\partial p / \partial v)_T < 0$, то в случае, когда давление исследуемого вещества больше давления окружающей среды, расширение этого вещества будет приводить к уменьшению его давления до тех пор, пока давления вещества и окружающей среды не сравняются, т.е. пока система не достигнет состояния равновесия¹⁾.

Перейдем теперь к рассмотрению условий равновесия в термодинамических системах.

Из разнообразных термодинамических систем, отличающихся друг от друга различными способами взаимодействия (сопряжения) с окружающей средой, наибольший практический интерес представляет рассмотрение условий равновесия в изолированной термодинамической системе.

Рассмотрим такую изолированную систему, условно изображенную на рис. 5.1. Мысленно разделим эту систему на две части (или, как иногда говорят, на две подсистемы) 1 и 2 и выясним, при каких условиях существует равновесие между этими подсистемами.

Поскольку в целом система изолирована, то

$$V_{\text{сист}} = \text{const} \quad \text{и} \quad U_{\text{сист}} = \text{const}.$$

Вместе с тем можно представить себе такой бесконечно малый процесс внутри изолированной системы, при котором меняется либо объем каждой из подсистем, либо внутренняя энергия подсистем, либо и то, и другое (при этом количество вещества в каждой из подсистем остается неизменным). Пусть для

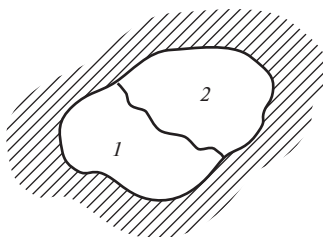


Рис. 5.1

¹⁾ Существуют и такие состояния вещества, в которых $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = 0$; речь о них будет идти в § 6.3 и 6.6.

первой подсистемы объем изменяется на величину dV_1 , а внутренняя энергия — на величину dU_1 и для второй подсистемы — соответственно на dV_2 и dU_2 . Поскольку объем и внутренняя энергия всей системы в целом сохраняют постоянное значение, то $dV_1 = -dV_2$ и $dU_1 = -dU_2$; иными словами, насколько уменьшится объем (или внутренняя энергия) первой подсистемы, настолько же увеличится объем (или внутренняя энергия) второй подсистемы.

Ранее мы установили важный критерий равновесия в изолированной системе — было показано, что в состоянии термодинамического равновесия энтропия изолированной системы сохраняет постоянное (максимальное) значение, т.е. в состоянии равновесия

$$dS_{\text{сист}} = 0. \quad (5.66)$$

Поскольку энтропия является аддитивной величиной, то применительно к рассматриваемому случаю

$$S_{\text{сист}} = S_1 + S_2 \quad (5.67)$$

и в соответствии с (5.66)

$$dS_{\text{сист}} = dS_1 + dS_2 = 0. \quad (5.68)$$

Из уравнения $TdS = dU + pdV$ следует, что

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV. \quad (5.69)$$

Таким образом, для подсистемы 1

$$dS_1 = \frac{1}{T_1} dU_1 + \frac{p_1}{T_1} dV_1 \quad (5.70)$$

и для подсистемы 2

$$dS_2 = \frac{1}{T_2} dU_2 + \frac{p_2}{T_2} dV_2. \quad (5.71)$$

В соответствии с уравнением (5.68) получаем:

$$\frac{1}{T_1} dU_1 + \frac{p_1}{T_1} dV_1 + \frac{1}{T_2} dU_2 + \frac{p_2}{T_2} dV_2 = 0. \quad (5.72)$$

Мы можем представить уравнение (5.72) в следующем виде:

$$\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dU_1 + \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} \right) dV_1 = 0. \quad (5.73)$$

Выше отмечалось, что объем и внутренняя энергия каждой из подсистем могут меняться независимо друг от друга, т.е. возможен такой процесс, при котором объемы каждой из подсистем изменяются, а их внутренние энергии остаются неизменными, и наоборот — изменение внутренних энергий подсистем может не повлечь за собой изменения объемов подсистем. Иными словами, дифференциалы dV_1 и dU_1 в принципе независимы. Если это так, то для того чтобы левая часть уравнения (5.73) была равна нулю, нужно, чтобы порознь, независимо друг от друга, были равны нулю множители при дифференциалах dV_1 и dU_1 в этом уравнении, т.е. чтобы

$$\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} = 0; \quad (5.74)$$

и

$$\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} = 0. \quad (5.75)$$

Из (5.74) имеем:

$$T_1 = T_2, \quad (5.76)$$

а из (5.75) с учетом (5.76) получаем:

$$p_1 = p_2. \quad (5.77)$$

Очевидно, что к такому же выводу мы придем независимо от того, на какие две подсистемы мысленно подразделим нашу систему. Таким образом, мы пришли к выводу о том, что в изолированной системе в состоянии равновесия температура и давление во всех частях системы одинаковы.

Имеет ли полученный нами вывод общий характер для любых изолированных систем или же в процессе вывода мы использовали какие-либо упрощающие предположения, ограничивающие сферу действия этого вывода?

Действительно, при выводе были введены некоторые ограничения. Во-первых, мы использовали объединенное уравнение первого и второго законов термодинамики не в самом общем виде

$$TdS = dU + dL,$$

а в форме

$$TdS = dU + pdV, \quad (5.78)$$

т.е. ограничились рассмотрением лишь того случая, когда единственным видом работы является работа расширения. Если бы мы рассмотрели другие виды работы (например, система, находящаяся в потенциальном поле, — газ в поле тяготения), то в ряде случаев мы получили бы иные условия равновесия в системе. При этом нетрудно установить, что условие (5.76) — равенство температур по всему объему системы — осталось бы неизменным, а изменилось бы лишь условие (5.77). Так, для газа, находящегося в поле тяготения, мы получили бы, что давление в столбе газа нарастает с понижением высоты.

Во-вторых, при выводе мы предполагали, что поверхность раздела между подсистемами не имеет каких-либо особенностей, которые нужно было бы учитывать. Это предположение несправедливо, когда в подсистемах вещество находится в разных фазах; строго говоря, нужно учитывать поверхностный слой, который, как мы увидим в дальнейшем (§ 5.9), обладает особыми свойствами. В этом случае следовало бы добавить еще одно слагаемое — энергию поверхностного слоя. Заметим, однако, что при этом условие (5.76) останется неизменным. Что же касается условия (5.77), то в случае плоской поверхности раздела между фазами это условие также останется неизменным; если же поверхность раздела фаз будет искривленной, то условие (5.77) заменится другим (см. § 5.9).

к оглавлению Главы 5

5.4. Условия фазового равновесия

В предыдущем параграфе мы рассмотрели условия равновесия в изолированной однофазной системе и нашли, что в такой системе температура и давление одинаковы во всех частях системы.

Теперь, рассматривая изолированные системы, состоящие из двух (или более) фаз, найдем общие условия фазового равновесия.

Рассматривая изолированную термодинамическую систему, состоящую из двух подсистем 1 и 2, используем тот же метод, что и в предыдущем параграфе. Отличие будет состоять в том, что теперь вещество в подсистемах находится в двух разных фазах, причем количество вещества в подсистемах может меняться (переход вещества из одной фазы в другую).

Таким образом, рассматривается система, для которой $V_{\text{сист}} = \text{const}$, $G_{\text{сист}} = \text{const}$ и $U_{\text{сист}} = \text{const}$; здесь $G_{\text{сист}}$ — полное количество вещества в системе. Такую систему можно представить себе, например, в виде сосуда постоянного

объема с идеально теплоизолированными стенками, одна часть которого заполнена водой, а другая — находящимся над ней водяным паром. Следовательно,

$$V_{\text{сист}} = V_1 + V_2; \quad (5.79)$$

$$G_{\text{сист}} = G_1 + G_2; \quad (5.80)$$

$$U_{\text{сист}} = U_1 + U_2, \quad (5.81)$$

где индексы 1 и 2 относятся соответственно к первой и второй фазам.

Как видно, в отличие от рассмотренного ранее случая однородной изолированной системы здесь мы помимо величин V и U фиксируем еще и количество вещества в каждой из рассматриваемых подсистем (фаз). Отсюда

$$dV_1 = -dV_2; \quad (5.82)$$

$$dG_1 = -dG_2; \quad (5.83)$$

$$dU_1 = -dU_2 \quad (5.84)$$

и, как и ранее,

$$dS_{\text{сист}} = 0; \quad S_{\text{сист}} = S_1 + S_2.$$

Следовательно,

$$dS_{\text{сист}} = dS_1 + dS_2 = 0. \quad (5.85)$$

Рассмотрим далее выражение для полного дифференциала энтропии подсистемы 1. Очевидно, что следует рассматривать энтропию подсистемы S_1 как функцию не только объема подсистемы V_1 и внутренней энергии U_1 , как мы это делали при рассмотрении однофазной системы, но и количества вещества в подсистеме G_1 , т.е. $S_1 = f(V_1, U_1, G_1)$. В соответствии с этим

$$dS_1 = \left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1}\right)_{V_1, G_1} dU_1 + \left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1}\right)_{U_1, G_1} dV_1 + \left(\frac{\partial S_1}{\partial G_1}\right)_{U_1, V_1} dG_1. \quad (5.86)$$

Как показано ранее [см. (4.40)¹⁾],

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V, G} = \frac{1}{T};$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U, G} = \frac{p}{T};$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{U, V} = -\frac{\varphi}{T}.$$

В соответствии с этим уравнение (5.86) приобретает следующий вид²⁾:

$$dS_1 = \frac{1}{T_1} dU_1 + \frac{p_1}{T_1} dV_1 - \frac{\varphi_1}{T_1} dG_1. \quad (5.87)$$

¹⁾ Строго говоря, уравнение (4.40) имеет несколько иной вид:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial u}\right)_v = \frac{1}{T}.$$

Однако поскольку $S = sG$ и $U = uG$, то, беря производную при $G = \text{const}$, получаем:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V, G} = \frac{1}{T}.$$

Аналогичное выражение можно получить из уравнения (4.41).

²⁾ Из уравнения (5.86) в общем случае с учетом (5.62) следует:

$$TdS = dU + pdV - \varphi dG. \quad (5.88)$$

Такой вид имеет уравнение второго закона термодинамики для системы с переменным количеством вещества.

Аналогично для энтропии подсистемы 2

$$dS_2 = \frac{1}{T_2} dU_2 + \frac{p_2}{T_2} dV_2 - \frac{\varphi_2}{T_2} dG_2. \quad (5.89)$$

Подставляя полученные выражения для dS_1 и dS_2 в уравнение (5.85) и учитывая при этом соотношения (5.82)—(5.84), получаем:

$$\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) dU_1 + \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2}\right) dV_1 - \left(\frac{\varphi_1}{T_1} - \frac{\varphi_2}{T_2}\right) dG_1 = 0. \quad (5.90)$$

Поскольку дифференциалы dU_1 , dV_1 и dG_1 взаимно независимы (по тем же соображениям, что изложены в предыдущем параграфе о независимости dV_1 и dU_1), то для того чтобы левая часть уравнения (5.90) была тождественно равна нулю, нужно, чтобы были равны нулю множители при дифференциалах dU_1 , dV_1 и dG_1 , т.е. чтобы

$$\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} = 0; \quad (5.91)$$

$$\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} = 0; \quad (5.92)$$

$$\frac{\varphi_1}{T_1} - \frac{\varphi_2}{T_2} = 0. \quad (5.93)$$

Из первых двух соотношений получаем уже известные нам условия

$$T_1 = T_2;$$

$$p_1 = p_2;$$

из уравнения (5.93) получаем новое условие:

$$\varphi_1 = \varphi_2. \quad (5.94)$$

Таким образом, если две фазы находятся в равновесии, то температуры, давления и химические потенциалы этих фаз равны между собой. Аналогичным путем такой же результат может быть получен для системы, в которой количество сосуществующих фаз превышает две.

к оглавлению Главы 5

5.5. Фазовые переходы

Фазовым переходом называют переход вещества из одной фазы в другую, сосуществующую с первой. Говоря о фазах чистого вещества, обычно имеют в виду его агрегатные состояния и поэтому говорят о газовой, жидкой и твердой фазах. Однако, строго говоря, понятие фазы несколько уже понятия агрегатного состояния: некоторые вещества (например, лед) в твердом состоянии имеют несколько фаз. Тем не менее (если это специально не оговорено) мы в дальнейшем будем подразумевать под фазовым переходом переход вещества из одного агрегатного состояния в другое.

Из повседневного опыта мы знаем, что одно и то же вещество в зависимости от внешних условий (давления и температуры) может находиться в различных агрегатных состояниях. Например, при атмосферном давлении вода существует в жидком состоянии при температурах от 0 до 100 °С. При температуре ниже 0 °С при атмосферном давлении вода переходит в твердую фазу — лед, а при нагреве выше 100 °С вода переходит в парообразное состояние. Известно также, что при изменении давления изменяются температуры затвердевания и кипения вещества.

Вещество в разных агрегатных состояниях имеет различные физические свойства и, в частности, плотность. Это различие объясняется характером межмолекулярного взаимодействия. Мы ограничимся здесь лишь упрощенной трактовкой, основанной на явлении ассоциации, т.е. образования комплексов из большего или меньшего числа молекул. При переходе вещества из жидкой фазы в газообразную теплота фазового перехода тратится как на работу расширения, так и на преодоление сил межмолекулярного взаимодействия, выражающееся в разрушении ассоциированных комплексов. При этом уменьшается и плотность вещества. При плавлении или сублимации теплота фазового перехода затрачивается на разрушение кристаллической решетки твердого тела.

С ростом давления ассоциация в паровой фазе прогрессирует. Так как жидкая фаза находится под весьма большим внутренним давлением, то определяющим фактором является не давление, а температура. С ростом последней ассоциация уменьшается. Поэтому с ростом температуры и давления теплота парообразования уменьшается.

Фазовый переход из твердой фазы в газообразную, происходящий при очень низких давлениях, называют сублимацией. Из сказанного выше очевидно, что теплота сублимации должна быть весьма велика (больше, чем теплота плавления или теплота парообразования).

При фазовом переходе обычно резко изменяется плотность вещества. При этом в случаях парообразования и сублимации плотность газовой фазы всегда меньше, чем плотность конденсированной фазы¹⁾. Что же касается плавления, то здесь для разных веществ возможны различные случаи: плотность твердой фазы может быть либо больше, либо меньше плотности жидкости.

Принята следующая классификация точек фазового перехода: точку перехода жидкость — пар называют точкой кипения (она же точка конденсации), точку перехода твердое тело — жидкость — точкой плавления (она же точка затвердевания), а точку перехода твердое тело — пар — точкой сублимации.

Каждому значению температуры при данном давлении для данного вещества в жидкой или газовой фазе соответствует вполне определенный состав молекулярных ассоциаций. Чем выше температура при данном давлении, тем меньше эти ассоциации. При этом не следует думать, что каждому значению температуры соответствуют ассоциации только одного размера: при любой температуре сосуществуют ассоциации различных размеров, но чем выше температура, тем больше среди них становится малых ассоциаций и тем меньше крупных.

Таким образом, с повышением температуры в веществе происходит некоторое дробление молекулярных ассоциаций (в твердой фазе — разрыхление кристаллов). Этот процесс заметно ускоряется вблизи точек перехода, в которых изменение молекулярной структуры вещества происходит скачкообразно.

Некоторые вещества могут, находясь в твердом состоянии, образовывать не одну, а несколько кристаллических модификаций (например, аллотропические модификации льда). Каждая из этих модификаций существует в определенной, характерной для нее области параметров состояния и при изменении этих параметров переходит в другую модификацию. Каждая из таких модификаций представляет собой фазу; переход из одной фазы в другую сопровождается подводом (или отводом) теплоты фазового перехода и соответствующим изменением плотности вещества. Различные фазы в твердом веществе встречаются довольно часто. Примеры существования различных фаз в твердом веществе будут рассмотрены в § 6.1.

¹⁾ Жидкую и твердую фазы иногда объединяют общим названием «конденсированная фаза».

При анализе фазовых равновесий и процессов фазовых переходов важную роль играет так называемое правило фаз Гиббса. Оно устанавливает зависимость между числом независимых интенсивных переменных, определяющих состояние термодинамической системы, находящейся в равновесии (эти независимые переменные часто называют степенями свободы системы), числом фаз и числом компонентов системы¹⁾.

Правило фаз формулируется²⁾ следующим образом:

$$\psi = n - r + 2, \quad (5.95)$$

где ψ — число степеней свободы термодинамической системы; n — число компонентов системы; r — число фаз в системе.

Правило фаз, справедливое для систем с любым количеством компонентов, играет особенно важную роль в химической термодинамике. Применительно к чистому веществу (однокомпонентная система, $n = 1$) правило фаз принимает следующий вид:

$$\psi = 3 - r. \quad (5.96)$$

Отсюда следует, что для чистых веществ в однофазной системе ($r = 1$) число степеней свободы $\psi = 2$. Такими независимыми переменными могут являться, например, p и T . Это означает, что если для такой системы произвольно задать, например, давление и температуру, то все другие интенсивные параметры системы (удельный объем, энтропия, энтальпия и т.п.) будут определены однозначно. Таким образом, любые три интенсивные термодинамические величины, определяющие состояние данного вещества (например, p , T и V), представляют собой группу переменных, из которых две являются независимыми, а третья представляет собой функцию этих двух переменных.

Рассмотрим систему, которая состоит, как и прежде, из чистого вещества, но содержит не одну, а две фазы, находящиеся в равновесии между собой. Поскольку в этом случае $r = 2$, система обладает только одной степенью свободы, т.е. независимыми переменными, полностью определяющими равновесное состояние каждой фазы системы, могут являться, например, давление p или температура T . Этот вывод очень важен. В самом деле, если мы знаем, например, температуру фазового перехода, то она однозначно определяет собой все другие интенсивные термодинамические величины каждой из фаз — давление в точке перехода, плотности вещества в каждой из сосуществующих фаз, удельную энтальпию, энтропию и т.п.

Линию фазового перехода можно изобразить на p, T -диаграмме, если нанести на нее состояния, соответствующие давлениям и температурам фазового перехода.

Рассматривая однокомпонентную трехфазную систему ($r = 3$), получаем, что число степеней свободы такой системы равно нулю. Отсутствие в этом случае степеней свободы означает, что в однокомпонентной системе три фазы могут

¹⁾ Ранее (§ 1.5) мы определили компоненты как чистые вещества, составляющие смесь. Более строго компонентом термодинамической системы следует называть составную часть системы, количество которой может изменяться независимо от количества других составных частей. Отсюда следует, что если вещества, составляющие систему, химически не взаимодействуют друг с другом, то число компонентов в системе равно числу входящих в нее чистых веществ. Если вещества, составляющие систему, химически взаимодействуют, то число компонентов всегда меньше числа чистых веществ — оно равно числу чистых веществ, уменьшенному на число независимых реакций, которые могут происходить между ними. Очевидно, что чистое вещество представляет собой однокомпонентную систему.

²⁾ Подробный вывод правила фаз см., например, в § 3.1 книги В.А. Кириллина, А.Е. Шейндлина и Э.Э. Шпильрайна «Термодинамика растворов». — 2-е изд. (М.: Энергия, 1981).

находиться в равновесии лишь при вполне определенных температуре и давлении, характерных для данного конкретного вещества. На кривой фазового перехода в p, T -диаграмме состояние, в котором сосуществуют три фазы, изображится точкой (так называемой *тройной точкой*). Наиболее характерной для чистого вещества является тройная точка, в которой сосуществуют твердая, жидкая и паровая фазы. Для воды тройная точка соответствует температуре $0,01\text{ }^\circ\text{C}$ и давлению $611,7\text{ Па}$ ($0,006238\text{ кгс/см}^2$). Выше мы отмечали, что некоторые вещества в твердом состоянии могут иметь не одну, а несколько фаз. Очевидно, что у таких веществ может быть несколько тройных точек. Ту тройную точку, в которой вещество сосуществует в трех агрегатных состояниях, иногда называют *главной тройной точкой*.

На рис. 5.2 изображена характерная p, T -диаграмма вещества с нанесенными на ней кривыми фазовых переходов. Влево от линии AOB расположена область твердого состояния вещества. Справа от линии KOB расположена область газообразного состояния вещества, а между линиями OA и OK — область жидкого состояния. Очевидно, что, располагая p, T -диаграммой вещества, мы всегда можем выяснить, в каком состоянии — твердом, жидком или газообразном — находится это вещество при каких-либо давлении p и температуре T . Из p, T -диаграммы следует, что линия OB представляет собой кривую сублимации вещества, линия OA — кривую плавления (затвердевания), а линия OK — кривую кипения (конденсации). Кривую кипения обычно называют кривой (или линией) насыщения. Точка O представляет собой тройную точку, в которой вещество сосуществует в трех агрегатных состояниях. Кривая сублимации OB продолжается вниз в сторону низких температур. Кривая плавления OA уходит вверх, в сторону больших давлений; исследования, проведенные до настоящего времени, показывают, что кривая плавления не оканчивается даже при сверхвысоких давлениях (порядка десятков и сотен тысяч атмосфер). Линия насыщения OK оканчивается в точке K , называемой *критической точкой*. Поскольку свойства разных веществ отличаются друг от друга, то и p, T -диаграммы будут различными для различных веществ.

Из рис. 5.2 видно, что линия сублимации и линия насыщения имеют положительный наклон. Это означает, что с ростом давления температура фазового перехода (сублимация и кипение) повышается. Такая закономерность справедлива для всех известных нам чистых веществ. Линия плавления для различных веществ может иметь как положительный, так и отрицательный наклон.

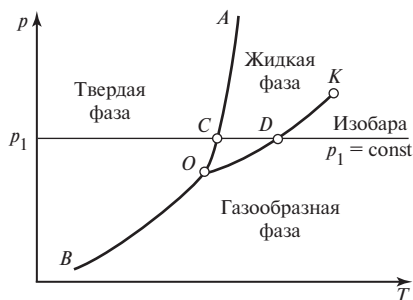


Рис. 5.2

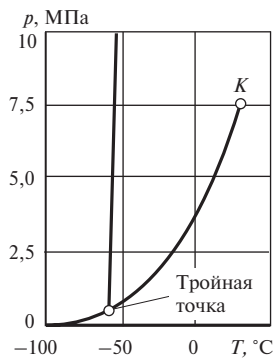


Рис. 5.3

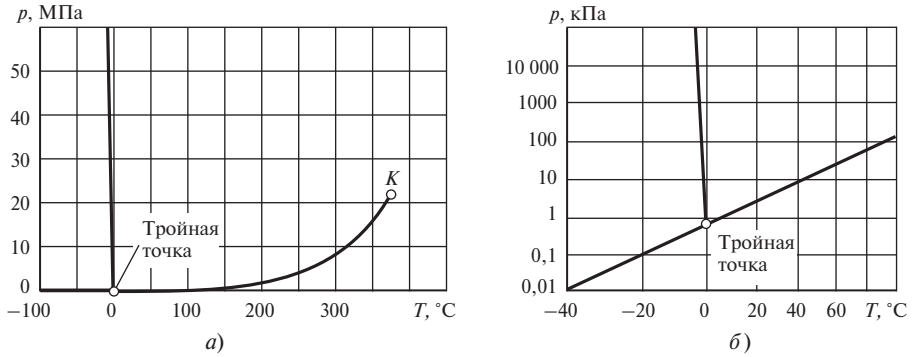


Рис. 5.4

Из p, T -диаграммы (рис. 5.2) видно также, как изменяется состояние вещества в процессе нагрева при постоянном давлении. Двигаясь по изобаре $p_1 = \text{const}$ из области, соответствующей твердому состоянию вещества, мы пересекаем линию плавления в точке C — вещество переходит в жидкое состояние. При дальнейшем нагреве мы пересекаем линию насыщения OK в точке D — вещество превращается в пар. Дальнейшее продвижение по изобаре $p_1 = \text{const}$ в сторону больших температур соответствует нагреву вещества в газовой (паровой) фазе.

В качестве примера приведены p, T -диаграммы для диоксида углерода (рис. 5.3) и для воды (рис. 5.4). На рис. 5.3 ясно виден отрицательный наклон кривой плавления.

к оглавлению Главы 5

5.6. Уравнение Клапейрона—Клаузиуса

Рассмотрим две фазы (1 и 2), находящиеся в равновесии при давлении p и температуре T . Как мы уже знаем, для фаз, находящихся в равновесии, имеет место условие (5.94):

$$\varphi_1(p, T) = \varphi_2(p, T).$$

Изменим температуру в каждой из фаз на величину dT , а давление — на величину dp . Если при изменении температуры изменим давление таким образом, чтобы фазы и при новой температуре $T + dT$ продолжали оставаться в равновесии, то, очевидно, и в этих новых условиях потенциалы фаз будут равны:

$$\varphi_1(p + dp, T + dT) = \varphi_2(p + dp, T + dT). \quad (5.97)$$

Функция $\varphi(p + dp, T + dT)$ может быть разложена в ряд Тейлора следующим образом:

$$\varphi(p + dp, T + dT) = \varphi(p, T) + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)_p dT. \quad (5.98)$$

В соответствии с уравнениями (5.34) и (5.35) имеем:

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial p}\right)_T = v; \quad (5.99)$$

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)_p = -s, \quad (5.100)$$

и, следовательно, ряд (5.98) может быть записан следующим образом:

$$\varphi(p + dp, T + dT) = \varphi(p, T) + vdp - sdT. \quad (5.101)$$

Подставляя это выражение в левую и правую части уравнения (5.97), получаем:

$$\varphi_1(p, T) + v_1 dp - s_1 dT = \varphi_2(p, T) + v_2 dp - s_2 dT.$$

Учитывая, что $\varphi_1(p, T) = \varphi_2(p, T)$, получаем отсюда уравнение кривой фазового перехода (уравнение Клапейрона—Клаузиуса):

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1}. \quad (5.102)$$

Это уравнение однозначно связывает наклон линии фазового перехода в p, T -диаграмме с разностями энтропий сосуществующих фаз (s_2 и s_1) и удельных объемов этих фаз (v_2 и v_1). Поскольку, как мы знаем, при данной постоянной температуре процесс перехода вещества из одной фазы в другую происходит при одинаковых давлениях фаз, т.е. по изобаре, и поскольку при этом температура в обеих фазах одинакова, то уравнение второго закона термодинамики (4.29) в форме

$$Tds = dh - vdp$$

применительно к данному случаю (для $p = \text{const}$) приобретает следующий вид:

$$Tds = dh. \quad (5.103)$$

Интегрируя это соотношение между произвольными точками 1 и 2 и учитывая при этом, что величина T в данном процессе сохраняется постоянной, получаем:

$$T(s_2 - s_1) = h_2 - h_1. \quad (5.104)$$

Применительно к процессу фазового перехода величина ($h_2 - h_1$) представляет собой разность энтальпий сосуществующих фаз. Эта разность энтальпий является теплотой фазового перехода, т.е. теплотой, которая поглощается (или выделяется) определенным количеством вещества (обычно 1 кг) в процессе фазового перехода.

Обозначая теплоту фазового перехода

$$r = h_2 - h_1, \quad (5.105)$$

получаем из (5.104):

$$s_2 - s_1 = \frac{r}{T}. \quad (5.106)$$

Подставляя это значение в уравнение (5.102), получаем уравнение Клапейрона—Клаузиуса в следующем виде:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{r}{T(v_2 - v_1)}. \quad (5.107)$$

Фазовый переход жидкость — пар. Применительно к фазовому переходу жидкость — пар уравнение (5.107) можно записать следующим образом:

$$\frac{dp_s}{dT} = \frac{r}{T(v'' - v')}, \quad (5.108)$$

где r — теплота парообразования; v'' — удельный объем пара на линии насыщения; v' — удельный объем жидкости на линии насыщения; p_s — равновесное давление в точках фазового перехода жидкость — пар¹⁾.

¹⁾ Всюду в дальнейшем индекс s будет относиться к величинам на линии насыщения, а индексы $'$ и $''$ — соответственно к величинам для жидкости и пара в состоянии насыщения.

Поскольку плотность пара всегда меньше плотности жидкости, т.е. $v'' > v'$, из уравнения (5.108) следует, что для фазового перехода жидкость — пар всегда $dp_s/dT > 0$, т.е. с ростом температуры давление насыщения увеличивается. Уравнение Клапейрона—Клаузиуса устанавливает зависимость между производной давления насыщения по температуре и калорическими (r) и термическими (v' , v'') свойствами вещества на линии насыщения. Большой интерес представляют попытки проинтегрировать уравнение Клапейрона—Клаузиуса и тем самым найти зависимость давления насыщения от температуры в явном виде.

Если давление пара мало, то удельный объем пара на несколько порядков больше удельного объема жидкости, т.е. $v'' \gg v'$, и поэтому стоящую в знаменателе правой части уравнения (5.108) разность $v'' - v'$ с достаточной степенью точности можно заменить просто величиной v'' . Кроме того, если давление пара мало, то этот пар с хорошим приближением можно рассматривать как идеальный газ, а для идеального газа в соответствии с уравнением Клапейрона

$$v'' = \frac{RT}{p_s}. \quad (5.109)$$

Подставляя это выражение для величины v'' в уравнение (5.108) и выполняя несложные преобразования, получаем:

$$\frac{d \ln p_s}{dT} = \frac{r}{RT^2}, \quad (5.110)$$

отсюда

$$\ln p_s = \int \frac{r}{RT^2} dT + \text{const}. \quad (5.111)$$

Поскольку при низких давлениях теплота парообразования слабо зависит от температуры¹⁾, в ряде случаев величину r можно считать практически не зависящей от температуры. Тогда в уравнении (5.111) r выносится за интеграл и мы получаем:

$$\ln p_s = -\frac{r}{RT} + \text{const}. \quad (5.112)$$

Для того чтобы определить значение константы, стоящей в правой части уравнения (5.112), нужно знать давление насыщения p_s при какой-либо одной фиксированной температуре. Обычно константу интегрирования определяют по температуре нормального кипения $T_{н.к}$, т.е. по температуре, при которой кипит жидкость при нормальном атмосферном давлении ($p_s = 760$ мм рт. ст. = $= 101,325$ кПа — так называемая физическая атмосфера). Из уравнения (5.112) получаем:

$$\ln \frac{p_s}{1 \text{ физ.атм}} = \frac{r}{R} \left(\frac{1}{T_{н.к}} - \frac{1}{T} \right). \quad (5.113)$$

В ряде случаев можно встретить запись уравнения (5.113) в следующем виде:

$$\ln p_s = \frac{r}{R} \left(\frac{1}{T_{н.к}} - \frac{1}{T} \right). \quad (5.114)$$

При этом следует иметь в виду, что значение p_s подставляется здесь в физических атмосферах; иными словами, под знаком логарифма стоит безразмерная величина — отношение давления в искомой точке к нормальному атмосфер-

¹⁾ Более подробно о характере температурной зависимости $r(T)$ см. в § 6.6.

ному давлению. Нельзя, очевидно, подставлять в уравнение (5.114) значения p_s , выраженные в каких-либо других единицах (кПа, кгс/см², мм рт. ст. и т.д.), ибо фигурирующая в правой части уравнения величина $T_{н.к}$ представляет собой температуру кипения жидкости при давлении, равном именно 1 физ. атм. Если же вместо $T_{н.к}$ использовать температуру кипения при давлении, равном, например, 1 кПа, 1 кгс/см² или 1 мм рт. ст. и т.д., то тогда и p_s в левой части (5.113) надо выражать соответственно в кПа, кгс/см², мм рт. ст. и т.д.

Иными словами, когда мы определяем константу интегрирования не по величине $T_{н.к}$, а по известному давлению насыщения при какой-либо иной температуре (обозначим ее T^*), уравнение (5.112) примет вид:

$$\ln \frac{p_s}{p_s(T^*)} = \frac{r}{R} \left(\frac{1}{T^*} - \frac{1}{T} \right). \quad (5.115)$$

Из уравнения (5.112) следует, что при невысоких давлениях зависимость $\ln p_s = f(1/T)$ должна иметь линейный характер. Как показывает обработка экспериментальных данных зависимости p_s от T_s для большого числа веществ, линейная зависимость $\ln p_s$ от $1/T$ действительно имеет место (рис. 5.5).

Отметим одно интересное обстоятельство. Уравнение (5.112) справедливо, как указано выше, только при невысоких давлениях. В этой связи, казалось бы, линейный характер зависимости $\ln p_s = f(1/T)$ должен выполняться только для области невысоких давлений. Однако обработка экспериментальных данных показывает, что для многих веществ линейный характер зависимости $\ln p_s = f(1/T)$ сохраняется и в области высоких давлений, где заведомо нельзя пар рассматривать как идеальный газ и нельзя пренебрегать величиной v' по сравнению с v'' , и там, где величина r существенно зависит от температуры. Часто это обстоятельство вызывает удивление: а не кроется ли здесь какая-либо новая термодинамическая зависимость? Это совпадение может быть объяснено следующим образом.

Умножая числитель и знаменатель правой части уравнения (5.108) на p , получаем

$$\frac{dp_s}{dT} = \frac{rp}{Tp(v'' - v')}$$

и отсюда, обозначая $p(v'' - v') = \beta$, имеем:

$$\frac{d \ln p_s}{dT} = \frac{r}{T\beta}. \quad (5.116)$$

Так как в соответствии с (5.105)

$$r = h'' - h', \quad (5.117)$$

а [см. (2.54а)]

$$h = u + pv,$$

то

$$r = (u'' - u') + p(v'' - v'), \quad (5.118)$$

т.е. теплоту парообразования можно рассматривать состоящей из двух слагаемых: разности внутренних энергий фаз $u'' - u'$ и величины $p(v'' - v')$. Величина $u'' - u'$, которую иногда называют теплотой дисгрегации, представляет собой то количество теплоты, которое нужно подвести к определенному количеству вещества для того, чтобы преодолеть силы сцепления между молекулами в процессе парообразования. Величина $\beta = p(v'' - v')$, очевидно, представляет собой работу расширения вещества от состояния с удельным объемом v' до состояния с удельным объемом v'' ¹⁾.

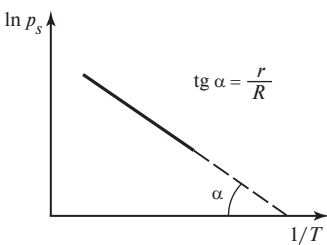


Рис. 5.5

¹⁾ Строго говоря, раздельное рассмотрение величин $u'' - u'$ и $p(v'' - v')$ в известной мере условно, поскольку распад ассоциаций неразрывно связан с увеличением удельного объема вещества.

Как показывают многочисленные экспериментальные данные, отношение r/β с хорошей степенью точности может быть описано эмпирическим отношением следующего вида:

$$\frac{r}{\beta} = \frac{r_0}{TK}, \quad (5.119)$$

где r_0 — теплота парообразования при некоторой фиксированной температуре; K — константа.

Подставляя (5.119) в (5.116), получаем:

$$\frac{d \ln p_s}{dT} = \frac{r_0}{KT^2}. \quad (5.120)$$

По структуре это уравнение сходно с уравнением (5.110); интегрирование этого уравнения приводит к линейной зависимости $\ln p_s$ от $1/T$.

При интегрировании уравнения (5.110) мы предполагали, что, поскольку при невысоких давлениях величина r слабо зависит от температуры, ее можно считать постоянной. Однако иногда для получения более точного соответствия экспериментальным данным оказывается полезным учесть эту слабую зависимость r от температуры в самом простом виде — в виде линейного соотношения

$$r = a - bT; \quad (5.121)$$

константы a и b в этой формуле вычисляются из экспериментальных данных по зависимости теплоты парообразования от температуры.

Подставляя (5.121) в уравнение (5.111) и интегрируя, получаем:

$$\ln p_s = -\frac{1}{R} \left(\frac{a}{T} + b \ln T \right) + \text{const}, \quad (5.122)$$

отсюда

$$\ln \frac{p_s}{p_s(T^*)} = \frac{a}{R} \left(\frac{1}{T^*} - \frac{1}{T} \right) + \frac{b}{R} \ln \frac{T^*}{T}, \quad (5.123)$$

где $p_s(T^*)$ — известное значение давления насыщения при температуре T^* .

Фазовый переход твердое тело — жидкость. Применительно к фазовому переходу твердое тело — жидкость (плавление) уравнение (5.107) можно записать в виде

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{T(v_{\text{ж}} - v_{\text{тв}})}, \quad (5.124)$$

где λ — теплота плавления; $v_{\text{ж}}$ — удельный объем жидкости на линии плавления; $v_{\text{тв}}$ — удельный объем твердой фазы на линии плавления.

Поскольку обычно плотности вещества в жидкой и твердой фазах являются величинами одного порядка, значения $v_{\text{ж}}$ и $v_{\text{тв}}$ близки между собой. При этом возможны два случая: плотность твердого тела больше плотности жидкости ($v_{\text{ж}} > v_{\text{тв}}$) и плотность твердого тела меньше плотности жидкости ($v_{\text{ж}} < v_{\text{тв}}$). Из уравнения (5.124) очевидно, что в первом случае $dp/dT > 0$, т.е. с ростом давления температура плавления увеличивается. Во втором случае, когда $v_{\text{ж}} < v_{\text{тв}}$, величина dp/dT , как видно из (5.124), оказывается отрицательной, т.е. с ростом давления температура плавления уменьшается. Таким образом, у некоторых веществ (например, у воды) кривая плавления в p, T -диаграмме имеет отрицательный наклон (см. рис. 5.3).

Фазовый переход твердое тело — пар. Применительно к фазовому переходу твердое тело — пар уравнение (5.107) можно записать в виде

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(v_{\text{пар}} - v_{\text{ТВ}})}, \quad (5.125)$$

где L — теплота сублимации; $v_{\text{пар}}$ — удельный объем пара на линии сублимации; $v_{\text{ТВ}}$ — удельный объем твердого тела.

Поскольку сублимация обычно происходит при низких давлениях (ниже давления в тройной точке), удельный объем пара на линии сублимации на несколько порядков больше, чем удельный объем вещества в твердой фазе. Поэтому в соответствии с уравнением (5.125) величина dp/dT для фазового перехода твердое тело — пар больше нуля, т.е. кривая сублимации в p, T -диаграмме имеет положительный наклон.

Очевидно, что при сублимации $v_{\text{пар}} \gg v_{\text{ТВ}}$ и величиной $v_{\text{ТВ}}$ в уравнении (5.125) можно пренебречь. Удельный объем пара на линии сублимации с высокой степенью точности описывается уравнением Клапейрона

$$v_{\text{пар}} = \frac{RT}{p},$$

и уравнение (5.125) приводится к виду

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{L}{RT^2}. \quad (5.126)$$

Зная температурную зависимость теплоты сублимации, можно проинтегрировать это уравнение.

В заключение упомянем об одном интересном применении уравнения Клапейрона—Клаузиуса. Как отмечалось в § 3.4, чрезвычайно важной задачей является введение поправок к любой эмпирической (практической) температурной шкале для приведения ее к термодинамической шкале температур, т.е. для построения термодинамической шкалы по данной конкретной эмпирической температурной шкале (например, по шкале газового термометра). В гл. 3 было приведено уравнение, дающее поправки к международной практической шкале температур для приведения ее к термодинамической шкале. Но как были определены сами эти поправки? Для определения их, т.е. разницы между температурами по термодинамической T и практической T^* шкалам, или, иными словами, зависимости $T = f(T^*)$, существуют разные методы. Один из них основан на использовании уравнения Клапейрона—Клаузиуса.

Как уже неоднократно отмечалось, во всех термодинамических соотношениях фигурирует термодинамическая температура, в том числе, разумеется, и в уравнении Клапейрона—Клаузиуса (5.108) для фазового перехода жидкость — пар, которое мы перепишем в следующем виде:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T(v'' - v')}{r}. \quad (5.108a)$$

Очевидно, что если экспериментально определить значения v', v'' и r , то с помощью этого соотношения можно вычислить значение dT/dp .

Вместе с тем если располагать экспериментальными данными по зависимости давления насыщения p_s от температуры (где температура измеряется термометром, отградуированным по практической шкале, т.е. измеряется T^*), то можно вычислить производную dT^*/dp (графическими или численными методами).

Понятно, что величина dT/dp , вычисляемая по уравнению (5.108a), связана с величиной dT^*/dp следующим очевидным соотношением:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{dT}{dT^*} \frac{dT^*}{dp}.$$

Подставляя в это соотношение значение dT/dp по (5.108a), получаем:

$$\frac{dT}{T} = \frac{v'' - v'}{r} \frac{dp}{dT^*} dT^* .$$

Интегрируя это соотношение, имеем:

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = \int_{T_1^*}^{T_2^*} \frac{v'' - v'}{r} \frac{dp}{dT^*} dT^* ,$$

отсюда

$$T_2 = T_1 \exp \left[\int_{T_1^*}^{T_2^*} \frac{v'' - v'}{r} \frac{dp}{dT^*} dT^* \right] .$$

Таким образом, если известна некоторая температура T_1 по термодинамической шкале, соответствующая температуре T_1^* , то, располагая экспериментальными данными по v' , v'' , r и p_s в интервале температур от T_1^* до T_2^* , с помощью полученного уравнения можно вычислить термодинамическую температуру T_2 , соответствующую температуре T_2^* по практической шкале.

Если принять в какой-либо точке $T_1 = T_1^*$ (единственная реперная точка), то с помощью этого уравнения можно найти поправку к любому значению температуры по практической шкале.

к оглавлению Главы 5

5.7. Устойчивость фаз

Остановимся на некоторых вопросах устойчивости фаз.

Рассмотрим зависимость химического потенциала вещества от давления в каждой из двух фаз при постоянной температуре. Такого рода зависимость представлена в виде графика на рис. 5.6. Поскольку $(\partial\phi/\partial p)_T = v$, на рис. 5.6 кривая 1 относится к той фазе, в которой вещество имеет бóльшую плотность (меньшее v), кривая 2 — к фазе с меньшей плотностью. Отметим также, что изотермы в координатах ϕ, p всегда обращены выпуклостью вверх, поскольку, как видно из (5.99),

$$\left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial p^2} \right)_T = \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T , \tag{5.127}$$

а величина $(\partial v/\partial p)_T$ в соответствии с уравнением (5.64) всегда отрицательна.

Положим, что кривая 1 относится к жидкости ($\phi_{ж}$), а кривая 2 — к ее насыщенному пару ($\phi_{п}$). Очевидно, что точка s , где кривые 1 и 2 пересекаются, т.е. $\phi_1 = \phi_2$, представляет собой точку фазового равновесия данного вещества (давление p_s).

Очевидно, что выражение для изобарно-изотермического потенциала двухфазной системы в соответствии с правилом аддитивности можно представить в виде

$$\Phi_{\text{сист}} = \phi_{ж} G_{ж} + \phi_{п} G_{п} . \tag{5.128}$$

Рассмотрим систему, состоящую из двух фаз, находящихся при одном и том же давлении и одина-

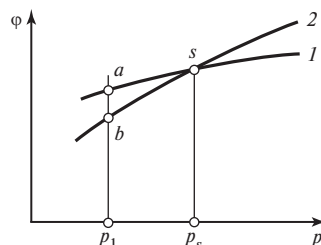


Рис. 5.6

ковой температуре¹⁾ (точки a и b на изобаре p_1 рис. 5.6). Если это состояние не является для рассматриваемой системы состоянием равновесия, то, следовательно, в этой изобарно-изотермической системе возможен процесс, который приведет к изменению потенциала системы Φ . Поскольку давление и температура все время постоянны, очевидно, что $\varphi_{\text{ж}}$ и $\varphi_{\text{п}}$ сохраняются во время этого процесса постоянными и, значит, $d\varphi_{\text{ж}} = 0$ и $d\varphi_{\text{п}} = 0$. Следовательно, изменение величины $\Phi_{\text{сист}}$ может происходить только за счет изменения $G_{\text{ж}}$ и $G_{\text{п}}$, и из (5.127) получаем:

$$d\Phi_{\text{сист}} = \varphi_{\text{ж}} dG_{\text{ж}} + \varphi_{\text{п}} dG_{\text{п}}. \quad (5.129)$$

В то же время известно, что

$$G_{\text{сист}} = G_{\text{ж}} + G_{\text{п}} = \text{const} \quad (5.130)$$

и, следовательно,

$$dG_{\text{ж}} = -dG_{\text{п}}. \quad (5.131)$$

Тогда уравнение (5.129) принимает следующий вид:

$$d\Phi_{\text{сист}} = (\varphi_{\text{п}} - \varphi_{\text{ж}}) dG_{\text{п}}. \quad (5.132)$$

Поскольку в процессе установления равновесия в изобарно-изотермической системе потенциал всегда уменьшается, стремясь к минимуму (см. § 5.2), т.е. $d\Phi_{\text{сист}} < 0$, знак у дифференциала $dG_{\text{п}}$ определяется знаком разности $(\varphi_{\text{п}} - \varphi_{\text{ж}})$.

Из графика на рис. 5.6 видно, что слева от точки s , т.е. при $p < p_s$, имеем $\varphi_{\text{п}} < \varphi_{\text{ж}}$ и, следовательно, должно быть $dG_{\text{п}} > 0$. Это значит, что в этой системе процесс будет идти в сторону перехода вещества из жидкой фазы в паровую. Справа от точки s , т.е. при $p > p_s$, имеем $\varphi_{\text{п}} > \varphi_{\text{ж}}$ и, следовательно, $dG_{\text{п}} < 0$; процесс в этом случае идет в сторону перехода вещества в жидкую фазу.

Таким образом:

если $\varphi_{\text{п}} > \varphi_{\text{ж}}$, то $dG_{\text{п}} < 0$ и, следовательно, устойчивым состоянием системы является жидкое состояние;

если $\varphi_{\text{п}} < \varphi_{\text{ж}}$, то $dG_{\text{п}} > 0$ и, следовательно, устойчивым состоянием системы является парообразное.

Сказанное выше позволяет сделать однозначный вывод о том, что из двух фаз устойчивой при данных p и T является та, у которой химический потенциал имеет наименьшее значение.

к оглавлению Главы 5

5.8. Фазовые переходы при неодинаковых давлениях

Рассмотрим условия фазового равновесия для случая, когда на каждую из двух сосуществующих фаз действуют различные давления. Такие случаи нередко встречаются на практике, например при давлении инертного газа на жидкость при такой температуре, когда давление пара над этой жидкостью сравнительно невелико. Очевидно, что в этом случае пар с хорошим приближением можно рассматривать как идеальный газ, на свойства которого присутствие инертного газа никак не влияет. С другой стороны, инертный газ передает свое давление жидкости. Таким образом, давления в жидкости и в ее паре будут различными.

¹⁾ Ниже будет показано, что в определенных условиях возможно существование так называемых метастабильных состояний вещества (понятие о которых было введено в § 5.1), т.е. таких состояний, когда, например, при данном постоянном давлении пар можно охладить ниже точки конденсации так, чтобы конденсации не произошло, перегреть жидкость выше точки кипения, переохладить жидкость ниже точки затвердевания. Это обстоятельство и позволяет нам рассматривать жидкость и пар одновременно существующими при давлении, несколько превышающем давление насыщения при данной температуре p_s (или лежащем несколько ниже него), т.е. считать, что кривые 1 и 2 на рис. 5.6 существуют и слева, и справа от точки s .

Выясним, каковы условия термодинамического равновесия в изолированной системе с неодинаковыми давлениями фаз. Рассмотрим случай фазового равновесия жидкость — пар, когда дополнительное давление на жидкость создается инертным газом (можно показать, что получающиеся в результате такого рассмотрения выводы будут справедливы и для случаев, когда дополнительное давление создается другими способами).

Такую систему можно представить себе в виде замкнутого теплоизолированного сосуда с жесткими стенками, в котором вещество находится в двух фазах — жидкость и ее насыщенный пар; над жидкостью вместе с паром находится инертный газ, создающий дополнительное давление p^* на жидкость. Важно подчеркнуть, что поведение пара и инертного газа соответствует закону Дальтона.

Используя для такой системы метод анализа условий фазового равновесия, аналогичный применявшемуся ранее (§ 5.4), нетрудно получить следующие условия фазового равновесия в системе с неодинаковыми давлениями фаз:

$$T_{\text{ж}} = T_{\text{п}}; \quad (5.133)$$

$$\varphi_{\text{ж}} = \varphi_{\text{п}}; \quad (5.134)$$

$$p_{\text{ж}} = p_{\text{п}} + p^*. \quad (5.135)$$

Условия (5.133) и (5.134) совпадают с полученными ранее условиями (5.76) и (5.94). Условие (5.135) также очевидно: разность давлений сосуществующих фаз равна дополнительному давлению на одну из фаз.

Эти условия справедливы не только для фазового равновесия жидкость — пар, но и для других случаев фазового равновесия (твердое тело — жидкость и твердое тело — пар).

Рассмотрим теперь следующий интересный вопрос: изменится ли (и если изменится, то насколько) давление во второй фазе, если изменилось давление над первой фазой, при условии, что температура постоянна и фазовое равновесие сохраняется.

Рассмотрим систему, состоящую из двух фаз. Пусть вначале давления в обеих фазах одинаковы и равны p_0 и система находится в термодинамическом равновесии. Очевидно, что в этом случае

$$\varphi_1(p_0, T) = \varphi_2(p_0, T). \quad (5.136)$$

Пусть теперь давление на первую фазу возросло на величину dp_1 ; температура T при этом пусть останется неизменной. Предположим, что между фазами вновь установилось термодинамическое равновесие, при этом давление во второй фазе изменится на некоторую величину dp_2 (мы не знаем, равна ли величина dp_2 нулю или отлична от него). Если фазы находятся в равновесии между собой, то, очевидно,

$$\varphi_1(p_0 + dp_1, T) = \varphi_2(p_0 + dp_2, T). \quad (5.137)$$

Разлагая функции $(p + dp, T)$ в ряд Тейлора, получаем:

$$\varphi_1(p_0 + dp_1, T) = \varphi_1(p_0, T) + \left(\frac{\partial \varphi_1}{\partial p_1}\right)_T dp_1; \quad (5.138)$$

$$\varphi_2(p_0 + dp_2, T) = \varphi_2(p_0, T) + \left(\frac{\partial \varphi_2}{\partial p_2}\right)_T dp_2, \quad (5.139)$$

а учитывая, что

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial p}\right)_T = v,$$

получаем из уравнения (5.137):

$$\varphi_1(p_0, T) + v_1 dp_1 = \varphi_2(p_0, T) + v_2 dp_2. \quad (5.140)$$

Отсюда с учетом (5.136) находим:

$$v_2 dp_2 = v_1 dp_1, \quad (5.141)$$

откуда

$$\left(\frac{\partial p_2}{\partial p_1}\right)_T = \frac{v_1}{v_2}. \quad (5.142)$$

Это важное уравнение, впервые полученное английским физиком Д.Г. Пойнтингом, приводит нас к несколько неожиданному результату — оно показывает, что если возрастает давление на одну из фаз, находящихся в равновесии, то увеличивается давление и во второй фазе, причем увеличение давления во второй фазе во столько раз меньше (или больше) приращения давления в первой фазе, во сколько раз удельный объем второй фазы больше (или меньше) удельного объема первой фазы.

Так, если подвергнуть жидкость дополнительному давлению со стороны инертного газа, то возрастет давление насыщенного пара этой жидкости. Если оказать давление на твердую фазу, находящуюся в равновесии с жидкостью, то возрастет давление и в жидкости.

Поскольку плотность пара при невысоких давлениях (существенно меньших давлений в критической точке) намного меньше плотности жидкости, при увеличении давления на жидкость давление пара возрастет незначительно (например, для воды при атмосферном давлении ее удельный объем $v' = 0,001 \text{ м}^3/\text{кг}$, удельный объем пара $v'' = 1,7 \text{ м}^3/\text{кг}$ и, следовательно, $p'' \approx 0,0006 \Delta p'$). Иная картина наблюдается для фазового равновесия твердое тело — жидкость: поскольку плотности вещества в твердой и жидкой фазах по порядку величин близки между собой, величины Δp_1 и Δp_2 соизмеримы между собой (так, для воды при атмосферном давлении $v_{\text{вод}} = 1,00 \text{ см}^3/\text{г}$, $v_{\text{лед}} = 1,09 \text{ см}^3/\text{г}$ и, следовательно, $\Delta p_{\text{вод}} \approx 1,09 \Delta p_{\text{лед}}$).

Важно подчеркнуть, что уравнение Пойнтинга справедливо только в том случае, если $T = \text{const}$. Иными словами, если возрастет давление на одну из находящихся в равновесии фаз, то давление на другую фазу увеличится только в том случае, когда температура сосуществующих фаз поддерживается постоянной. Если же это ограничение не наложено, то увеличение давления на одну из фаз вовсе не обязательно должно сопровождаться изменением давления во второй фазе (у рассматриваемой системы появляется лишняя степень свободы). Этот случай фазового равновесия описывается приводимым несколько ниже уравнением (5.152).

Следует отметить еще одно важное обстоятельство. Если две фазы находились при одинаковом давлении p_0 , а затем давление одной из фаз было увеличено до p_1 , то не следует думать, что теперь разность давлений p^* , действующих на фазы, равна $p_1 - p_0$: в соответствии с уравнением Пойнтинга неизбежно должно возрасти давление и во второй фазе (до значения $p_2 > p_0$), и, следовательно, разность $p^* = p_1 - p_2$ будет всегда меньше, чем дополнительное давление на первую фазу $p_1 - p_0$.

Нетрудно установить зависимость между величинами p_1 , p_2 , p^* и p_0 .

В связи со сказанным выше очевидно, что

$$p^* = \Delta p_1 - \Delta p_2, \quad (5.143)$$

где $\Delta p_1 = p_1 - p_0$ и $\Delta p_2 = p_2 - p_0$ — увеличение давления в каждой из фаз при повышении давления первой фазы до p_1 .

В соответствии с уравнением Пойнтинга

$$\Delta p_2 = \int_{p_0}^{p_1} \frac{v_1}{v_2} dp_1. \quad (5.144)$$

Если отношение v_1/v_2 не сильно изменяется с изменением p_1 (в большинстве случаев это справедливо)¹⁾, то с хорошим приближением можно считать, что

$$\Delta p_2 = \frac{v_1}{v_2} \Delta p_1. \quad (5.145)$$

Из уравнения (5.143) получаем с учетом (5.145):

$$p^* = \frac{v_2 - v_1}{v_2} \Delta p_1, \quad (5.146)$$

или, что то же самое,

$$p^* = \frac{v_2 - v_1}{v_1} \Delta p_2. \quad (5.147)$$

Отсюда следует, что

$$p_1 = p_0 + \frac{v_2}{v_2 - v_1} p^* \quad (5.148)$$

и

$$p_2 = p_0 + \frac{v_1}{v_2 - v_1} p^*. \quad (5.149)$$

Таковы соотношения, связывающие между собой величины p_1 , p_2 , p^* и p_0 .

Выясним, как связаны между собой производные от неодинаковых давлений p_1 и p_2 в сосуществующих фазах по температуре. Используем для этого тот же метод, который был применен ранее при выводе уравнения Клапейрона—Клаузиуса.

В соответствии с (5.134) имеем для фаз, находящихся в равновесии:

$$\varphi_1(p_1, T) = \varphi_2(p_2, T). \quad (5.150)$$

Изменим температуру в каждой из фаз на величину dT , а давление в первой фазе — на величину dp_1 и во второй — на dp_2 . Если при этом изменении температуры величины давлений p_1 и p_2 изменились так, что рассматриваемые фазы и при новой температуре продолжают оставаться в равновесии, то очевидно, что

¹⁾ Не следует путать это утверждение о слабой зависимости отношения v_1/v_2 от p_1 с утверждением о сильной зависимости v_2 (удельного объема паровой фазы) от p_2 . Как отмечено выше, в случае равновесия жидкость — пар при значительном увеличении давления на жидкость p_1 давление в паровой фазе p_2 изменяется слабо. Следовательно, в этом случае v_2 изменяется сравнительно мало из-за того, что мало меняется p_2 , а v_1 изменяется мало (хотя p_1 и возрастает значительно) из-за слабой сжимаемости жидкости. Таким образом, действительно, в случае равновесия жидкость — пар (и твердое тело — пар) отношение v_1/v_2 слабо меняется с изменением p_1 . Что же касается равновесия твердая фаза — жидкость (в котором, как отмечалось выше, изменение давления на одну из фаз приводит к соизмеримому с ним по значению увеличению давления в другой фазе), то в этом случае отношение v_1/v_2 слабо меняется с ростом p_1 просто из-за малой сжимаемости обеих фаз.

и в этих новых условиях химические потенциалы рассматриваемых фаз равны между собой:

$$\varphi_1(p_1 + dp_1, T + dT) = \varphi_2(p_2 + dp_2, T + dT). \quad (5.151)$$

Разлагая фигурирующие в этом уравнении функции $\varphi(p + dp, T + dT)$ в ряд Тейлора (5.98) и учитывая при этом (5.99), (5.100), (5.106) и (5.150), получаем из (5.151):

$$v_2 \frac{dp_2}{dT} - v_1 \frac{dp_1}{dT} = \frac{r}{T}. \quad (5.152)$$

Это важное соотношение, до известной степени напоминающее уравнение Клапейрона—Клаузиуса, связывает между собой величины dp/dT для сосуществующих фаз при неодинаковых давлениях в этих фазах. Если давления в сосуществующих фазах одинаковы, то уравнение (5.152) автоматически преобразуется в обычное уравнение Клапейрона—Клаузиуса (5.107). Если же $T = \text{const}$, то это уравнение превращается в уравнение Пойнтинга (5.142).

к оглавлению Главы 5

5.9. Фазовые переходы при искривленных поверхностях раздела

В случае, когда поверхность раздела фаз не плоская, а искривленная, между фазами возникает разность давлений, обусловленная поверхностным натяжением.

Из общего курса физики известно, что на поверхности раздела фаз действует так называемое поверхностное натяжение — сила, стремящаяся сократить до возможного минимума площадь поверхности жидкости. Напомним, что поверхностным натяжением σ называют силу, действующую на единицу длины периметра поверхности; эти силы, нормальные к периметру и касательные к поверхности, изображены стрелками на схеме, представленной на рис. 5.7 (на этом рисунке изображен некоторый мысленно вырезанный участок поверхности раздела фаз). Поскольку на плоской поверхности раздела фаз во всех точках периметра рассматриваемого участка (рис. 5.7, а) силы поверхностного натяжения лежат в одной плоскости, очевидно, что равнодействующая этих сил равна нулю. В случае криволинейной поверхности раздела фаз, как видно из рис. 5.7, б, силы поверхностного натяжения в различных точках периметра участка лежат в разных плоскостях и их равнодействующая уже не равна нулю. При этом очевидно, что эта равнодействующая тем больше, чем больше кривизна поверхности раздела фаз. Нетрудно видеть, что эта равнодействующая направлена к вогнутой стороне поверхности. Таким образом, на ту фазу, которая расположена под вогнутой стороной поверхности слоя, действует со стороны этого слоя дополнительное давление, обусловленное поверхностным натяжением.

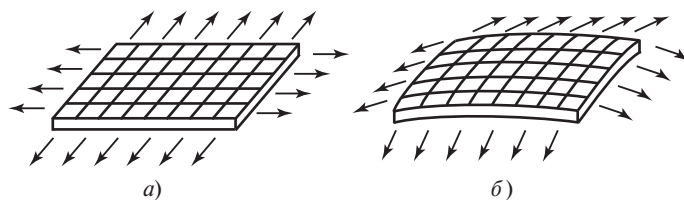


Рис. 5.7

Посмотрим, как связана эта сила с поверхностным натяжением и с кривизной поверхности. Вырежем на криволинейной поверхности маленький квадрат (рис. 5.8). Подсчитаем теперь равнодействующую сил поверхностного натяжения, действующих на участки AB и CD периметра. Сила, действующая на участок AB ,

$$\mathcal{F}_{AB} = \sigma l_{AB}, \quad (5.153)$$

где l_{AB} — длина участка AB ; соответственно сила, действующая на участок CD ,

$$\mathcal{F}_{CD} = \sigma l_{CD}. \quad (5.154)$$

Равнодействующую сил \mathcal{F}_{AB} и \mathcal{F}_{CD} находим как сумму проекций векторов \mathcal{F}_{AB} и \mathcal{F}_{CD} на линию OO' — нормаль к рассматриваемому участку поверхности в его центре. Эта равнодействующая равна:

$$\mathcal{F}_{AB} \sin \alpha_1 + \mathcal{F}_{CD} \sin \alpha_1,$$

где α_1 — угол между нормалью OO' и проведенным в точку I радиусом кривизны ρ_1 рассматриваемого участка поверхности в плоскости, перпендикулярной сторон AB и CD .

Поскольку

$$l_{AB} = l_{CD} = l, \quad (5.155)$$

очевидно, что по абсолютной величине

$$|\mathcal{F}_{AB}| = |\mathcal{F}_{CD}| \quad (5.156)$$

и, следовательно, равнодействующая сил \mathcal{F}_{AB} и \mathcal{F}_{CD} равна $2\sigma l \sin \alpha_1$.

Аналогичным образом равнодействующая сил \mathcal{F}_{AD} и \mathcal{F}_{BC} равна $2\sigma l \sin \alpha_2$, где α_2 — угол между нормалью OO' и проведенным в точку II радиусом кривизны ρ_2 рассматриваемого участка поверхности в плоскости, перпендикулярной сторонам AD и BC .

Следовательно, равнодействующая сил \mathcal{F}_{AB} , \mathcal{F}_{BC} , \mathcal{F}_{CD} , \mathcal{F}_{AD} , т.е. всех сил поверхностного натяжения, действующих на рассматриваемый участок поверхности, равна:

$$\mathcal{F} = 2\sigma l (\sin \alpha_1 + \sin \alpha_2). \quad (5.157)$$

Как видно из рис. 5.8,

$$\sin \alpha_1 = \frac{l/2}{\rho_1} \quad \text{и} \quad \sin \alpha_2 = \frac{l/2}{\rho_2}. \quad (5.158)$$

С учетом этих соотношений уравнение (5.157) принимает вид:

$$\mathcal{F} = \sigma l^2 \left(\frac{1}{\rho_1} + \frac{1}{\rho_2} \right). \quad (5.159)$$

Разделив \mathcal{F} на площадь поверхности рассматриваемого участка (эта площадь, как нетрудно видеть, равна l^2), получим значение дополнительного давления, обусловленного силами поверхностного натяжения:

$$p^* = \sigma \left(\frac{1}{\rho_1} + \frac{1}{\rho_2} \right). \quad (5.160)$$

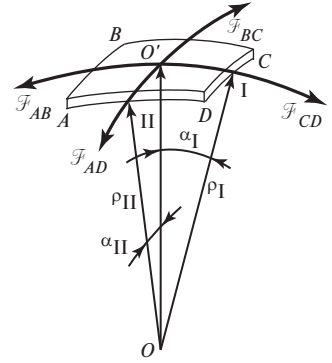


Рис. 5.8

Это уравнение, впервые полученное Лапласом, связывает между собой разность давлений между фазами с силой поверхностного натяжения и кривизной поверхности раздела фаз (следует заметить, что уравнение Лапласа может быть получено и чисто термодинамическим путем).

В этом уравнении фигурируют два радиуса кривизны — ρ_I и ρ_{II} . Это и понятно: как известно из аналитической геометрии, кривизна любой поверхности характеризуется двумя радиусами, определяющими кривизну этой поверхности в двух взаимно перпендикулярных сечениях.

Условимся считать кривизну поверхности положительной, когда более плотная фаза лежит с вогнутой стороны поверхности, и отрицательной, когда эта фаза расположена с выпуклой стороны поверхности.

Из уравнения Лапласа следует, что для плоской поверхности раздела (т.е. такой поверхности, радиус кривизны которой равен бесконечности) значение p^* , как и следовало ожидать, равно нулю.

У сферической поверхности кривизна одинакова в любом сечении:

$$\rho_I = \rho_{II} = \rho, \quad (5.161)$$

где ρ — радиус сферы. Отсюда ясно, что для сферы уравнение Лапласа записывается в виде

$$p^* = \frac{2\sigma}{\rho}. \quad (5.162)$$

Рассмотрим сферическую каплю жидкости, находящейся в равновесии со своим насыщенным паром при некоторой температуре T_0 . Если бы поверхность раздела между жидкостью и паром была плоской, то давление жидкости было бы равно давлению паровой фазы; это было бы давление p_0 — давление насыщения при температуре T_0 . Однако в случае сферической капли на жидкую фазу действует дополнительное давление, обусловленное силами поверхностного натяжения. В соответствии с уравнением Пойнтинга (§ 5.8) при этом возрастет давление и в паровой фазе. Если $p_{ж}$ — давление в жидкой фазе, а $p_{п}$ — давление пара над каплей жидкости, то из уравнений (5.148) и (5.149) получим для рассматриваемого нами случая (капля радиусом ρ):

$$p_{ж} = p_0 + \frac{v_{п}}{v_{п} - v_{ж}} \frac{2\sigma}{\rho}; \quad (5.163)$$

$$p_{п} = p_0 + \frac{v_{ж}}{v_{п} - v_{ж}} \frac{2\sigma}{\rho}. \quad (5.164)$$

Если давление пара мало и, следовательно, удельный объем пара велик по сравнению с удельным объемом жидкости, так что величиной $v_{ж}$ можно пренебречь по сравнению с $v_{п}$, то эти уравнения могут быть записаны в следующем виде:

$$p_{ж} = p_0 + \frac{2\sigma}{\rho}; \quad (5.165)$$

$$p_{п} = p_0 + \frac{v_{ж}}{v_{п}} \frac{2\sigma}{\rho}. \quad (5.166)$$

Наконец, если давление пара настолько мало, что его можно считать идеальным газом, то $v_{\text{п}} = \frac{RT}{p_{\text{п}}}$, и, следовательно, из (5.166) получаем:

$$p_{\text{п}} = p_0 + \frac{v_{\text{ж}} p_{\text{п}}}{RT} \frac{2\sigma}{\rho}, \quad (5.167)$$

отсюда

$$p_{\text{п}} = \frac{p_0}{1 - \frac{v_{\text{ж}}}{RT} \frac{2\sigma}{\rho}}. \quad (5.168)$$

Учет сил поверхностного натяжения играет большую роль при анализе различных процессов фазовых превращений, происходящих при искривленной поверхности раздела фаз.

[предыдущая глава](#)

[к оглавлению](#)

[следующая глава](#)