А. А. АКОПЯН

Химическая термодинамика

А. А. АКОПЯН

541.11
А 406

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Допущено
Министерством высшего и среднего
специального образования СССР
в качестве учебного пособия
для студентов химических специальностей
университетов и химико-технологических вузов

Р II 19605

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
«ВЫСШАЯ ШКОЛА»

Москва—1963

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Предисловие 9

Глава первая

Некоторые понятия и определения

§ 1,1. Предмет термодинамики 13
§ 1,2. Признаки. Состояние. Равновесие 14
§ 1,3. Термическое равновесие. Нулевой принцип термодинамики . . 16
§ 1,4. Однородность 19
§ 1,5. О взаимной зависимости признаков 20
§ 1,6. Две употребительные математические зависимости 22

Глава вторая

Предварительные сведения о некоторых системах. Параметры и функции состояния

§ 2,1. Некоторые определения 25
§ 2,2. Реальные газы 26
§ 2,3. Параметры и функции состояния 29
§ 2,4. Система жидкость — пар 33

Глава третья

Работа и теплота

§ 3,1. Работа силы и работа давления 38
§ 3,2. Работа давления при конечном изменении объема 41
§ 3,3. Примеры вычисления работы давления системы 43
§ 3,4. Поверхностное натяжение и его работа 44
§ 3,5. Работа веса. Работа переноса электрического заряда 47
§ 3,6. О минимальной внешней работе 50
§ 3,7. Теплота 51
§ 3,8. Обозначения элементарных работы и теплоты 52
§ 3,9. Теплоемкость 54
§ 3,10. Скрытые теплоты 55

Глава четвертая

Процессы. Обратимость и необратимость

§ 4,1. Изменения состояния и процессы 57
§ 4,2. Равновесные процессы 58
§ 4,3. Обратимые и необратимые процессы 59
§ 4,4. Некоторые сведения об интегралах 62

Глава пятая

Первое начало термодинамики

§ 5,1. Об одном общем свойстве циклов 66
§ 5,2. Формулировки первого начала термодинамики 68
§ 5,3. Закон сохранения энергии. Принцип эквивалентности 72
§ 5,4. Зависимость теплоты, выделяемой током, от работы внешних сил 73
§ 5,5. Влияние электрического тока на скрытую теплоту реакции . . 77
§ 5,6. Энтальпия. Некоторые свойства внутренней энергии и энтальпии 80
§ 5,7. Процесс Джоуля («расширение в пустоту») 84
§ 5,8. Следствия положения [5-К] 85
§ 5,9. Смеси идеальных газов 87
§ 5,10. Случаи, когда теплота и работа вполне определяются начальным и конечным состояниями 90
§ 5,11. Законы Гесса 92
§ 5,12. Законы Гесса (продолжение) 96
§ 5,13. Применения закона Гесса к смесям 99
§ 5,14. Формулы Кирхгофа 105

Глава шестая

Второе начало термодинамики

§ 6,1. Недостаточность первого начала 110
§ 6,2. Источники тепла. Циклы с одним источником 111
§ 6,3. Примеры циклов с одним источником 112
§ 6,4. Постулат Томсона и его некоторые следствия 115
§ 6,5. Энтропия 118
§ 6,6. Некоторые свойства энтропии 123
§ 6,7. Применения выражения $DQ=TdS$ 126
§ 6,8. Соединение первого и второго начал 127
§ 6,9. Энтропия идеального газа и смеси идеальных газов 130

Глава седьмая

Энтропия как мера беспорядка

§ 7,1. Понятия *порядок и беспорядок* 136
§ 7,2. Порядок и беспорядок в движении 140
§ 7,3. Связь между энтропией и беспорядком 141
§ 7,4. Применение положения [7-Г] к определению знака приращения энтропии 142
§ 7,5. Применения положения [7-Г] (продолжение) 147

Глава восьмая

Равновесие смеси идеальных газов

§ 8,1. Уравнения химических реакций 151
§ 8,2. Вывод уравнения равновесия смеси идеальных газов. Константа равновесия 154
§ 8,3. Некоторые следствия уравнения равновесия смеси идеальных газов 157

§ 8,4. Следствия уравнения равновесия (продолжение) 161
§ 8,5. Влияние изменения объема и температуры смеси идеальных газов на ее равновесный состав. Теплоемкости C_v и $C_{v\lambda}$ 164
§ 8,6. Другие виды уравнения равновесия смеси идеальных газов 169
§ 8,7. Влияние нейтральных и активных газов на состав равновесной смеси идеальных газов при постоянных температуре и давлении 174

Глава девятая.

Теория термодинамического равновесия

§ 9,1. Различные виды равновесия 179
§ 9,2. Критерии обратимости в качестве критериев равновесия . . . 182
§ 9,3. Критерий обратимости и равновесия в термически изолированных системах 183
§ 9,4. Критерий равновесия систем при постоянной температуре в отсутствии внешней работы 184
§ 9,5. Некоторые свойства свободной энергии 187
§ 9,6. Критерии равновесия при постоянной температуре и постоянном давлении или постоянных давлениях 189
§ 9,7. Еще один критерий равновесия 192
§ 9,8. Эквивалентность различных критериев равновесия 193
§ 9,9 Свободная энергия и свободная энтальпия смеси идеальных газов 194
§ 9,10. Мембранное равновесие 195
§ 9,11. Константа равновесия смеси идеальных газов 200
§ 9,12. Некоторые условия устойчивости равновесия 203

Глава десятая

Равновесие неоднородных однокомпонентных систем

§ 10,1. Однокомпонентные системы 208
§ 10,2. Теория равновесия двухфазных однокомпонентных систем 211
§ 10,3. Формула Клапейрона 213
§ 10,4. Применения формулы Клапейрона к установлению характера функции $p=p(t)$ 215
§ 10,5. Критическое состояние и метастабильные состояния системы жидкость — пар 217
§ 10,6. Тройная точка 221
§ 10,7. О расположении линий равновесия систем жидкость — пар, твердое тело — пар 224
§ 10,8. Об устойчивости различных однокомпонентных систем . . . 225
§ 10,9. Равновесие при различных давлениях на фазы 227

Глава одиннадцатая

Равновесие гетерогенных систем с газовой фазой

§ 11,1. Примеры систем, подлежащих исследованию 231
§ 11,2. Свободная энтальпия и ее производная по λ 232
§ 11,3. Константа равновесия и ее зависимость от t и p 234
§ 11,4. Примеры применения уравнения (11,3,6) 238
§ 11,5. Определение состава газовой фазы, представляющей смесь 241
§ 11,6. Обобщение предыдущего результата 244

Глава двенадцатая

Законы смещения термодинамического равновесия

§ 12,1. Сущность законов смещения равновесия 248
§ 12,2. Термодинамическая связь 250
§ 12,3. Единый закон смещения равновесия 250
§ 12,4. Другое выражение и следствие закона [12-Б] 253
§ 12,5. Применения закона смещения равновесия 255
§ 12,6. Применения закона смещения равновесия к исследованию растворимости 257
§ 12,7. Замечания 258

Глава тринадцатая

Переходы второго порядка

§ 13,1. Примеры и характеристика переходов второго порядка . . . 260
§ 13,2. Фазовые превращения первого порядка 264
§ 13,3. Особенности, связанные с превращениями первого порядка. Определение переходов второго порядка 269
§ 13,4. Единая точка зрения на переходы второго и более высоких порядков 273
§ 13,5. Зависимости между (13,4,3), (13,4,4). Формулы Эренфеста 277

Глава четырнадцатая

Теорема Нернста

§ 14,1. Зависимости Гиббса — Гельмгольца 281
§ 14,2. Свойства систем, энтропия которых конечна при $T \to 0$ 284
§ 14,3. Гипотеза Нернста и ее непосредственные следствия 290
§ 14,4. Современная формулировка теоремы Нернста 296
§ 14,5. Химическая константа и зависимость Нернста 298

Глава пятнадцатая

Парциальные (удельные и мольные) величины. Химический потенциал

§ 15,1. Парциальные удельные и парциальные мольные величины . . 303
§ 15,2. Парциальный удельный объем 305
§ 15,3. Свойства парциальных удельных и парциальных мольных величин 309
§ 15,4. Парциальные удельные признаки двухкомпонентных фаз 312
§ 15,5. Химический потенциал 318
§ 15,6. Некоторые свойства химического потенциала 320
§ 15,7. Химические потенциалы двухкомпонентной фазы 321

Глава шестнадцатая

Основная теорема о равновесии неоднородных систем. Правило фаз

§ 16,1. Определение понятия компонент 325
§ 16,2. Обозначения 327
§ 16,3. Основная теорема 328
§ 16,4. Непосредственные следствия теоремы [16-Б] 331
§ 16,5. Вариантность. Правило фаз 332
§ 16,6. Классификация гетерогенных систем по вариантности . . . 336
§ 16 7. Замечания к правилу фаз 339

Глава семнадцатая

Качественная теория растворов

§ 17,1. Свойства химических потенциалов 342
§ 17,2. Другие производные химического потенциала 348
§ 17,3. Определения. Выражения для $d\mu$ 349
§ 17,4. Основные зависимости 352
§ 17,5. Влияние давлений на фазы 354
§ 17,6. Зависимость между температурой и составом смеси 358
§ 17,7. Осмотическое давление 359
§ 17,8. Осмотическое давление смеси идеальных газов. Закон Вант-Гоффа 361
§ 17,9. Осмотическое давление произвольной смеси 362

Глава восемнадцатая

Идеальные смеси и растворы

§ 18,1. Некоторые признаки идеального газа в унарной фазе и в смеси 366
§ 18,2. Парциальные мольные величины в смеси идеальных газов . . 370
§ 18,3. Идеальные фазы 373
§ 18,4. Парциальные мольные признаки идеальной фазы 376
§ 18,5. Скрытая теплота и внешняя работа образования идеальной смеси 378
§ 18,6. Условие равновесия идеальной смеси, в которой возможна химическая реакция 381
§ 18,7. Общее уравнение равновесия системы, состоящей из унарной и бинарной фаз Φ' и Φ'' 383
§ 18,8. Законы Рауля и Генри 385
§ 18,9. Закон распределения Нернста 390
§ 18,10. Осмотическое давление идеальной смеси 393
§ 18.11. Применения уравнения (18,7,7) к системам, в которых одна фаза жидкая, другая — твердая 394

Глава девятнадцатая

Бинарные системы с паровой фазой

§ 19,1. Бинарные системы 399
§ 19,2. Примеры бинарных систем 399
§ 19,3. Обозначения 400
§ 19,4. Зависимости между составами фаз и массами 402
§ 19,5. Сравнение бинарной системы с унарной 405
§ 19,6. Обратная конденсация и обратное парообразование 408
§ 19,7. Линия p—t бинарной системы 408
§ 19,8. Диаграмма давление — состав 409
§ 19,9. Диаграмма температура—состав 414
§ 19,10. Случай немонотонного изменения давления и температуры 416

Глава двадцатая

Другие бинарные системы

§ 20,1. Ограниченно смешивающиеся жидкости 420
§ 20,2. Критическое состояние бинарной жидкой системы 424
§ 20,3. Бинарные системы с одной паровой и двумя жидкими фазами 427
§ 20,4. Случай абсолютно несмешивающихся жидкостей 430

§ 20,5. Бинарные системы, состоящие из жидких и твердых фаз 432
§ 20,6. Случай, когда компоненты не дают твердых растворов . . . 434
§ 20,7. Бинарные системы с твердыми фазами ограниченного состава 437
§ 20,8. Диаграмма $g—x_2$ 440
§ 20,9. Применения диаграммы $g—x_2$ к исследованию бинарных систем 445

Глава двадцать первая

Теория равновесия бинарных двухфазных систем

§ 21,1. Сопоставление некоторых свойств унарной и бинарной двухфазных систем. Теоремы Гиббса—Коновалова 448
§ 21,2. Общие зависимости между элементарными приращениями давления, температуры и масс компонентов в фазах 452
§ 21,3. Применения зависимостей (21,2,14) и (21,2,16) 456
§ 21,4. Применения зависимостей (21,3,4) и (21,3,5) 459
§ 21,5. Общие зависимости между изменениями давления, температуры и составов фаз 463
§ 21,6. Применения соотошений (21,5,15) и (21,5,16) 466
§ 21,7. О бинарных системах, одна из фаз которых паровая 470
§ 21,8. Идеальные бинарные смеси, одна из фаз которых паровая 473

Глава двадцать вторая

Летучесть, активность, коэффициент активности

§ 22,1. Определение понятия летучесть 479
§ 22,2. Летучесть реального газа 481
§ 22,3. Летучесть произвольной чистой фазы 485
§ 22,4. Летучесть компонента в смеси 486
§ 22,5. Применения летучести 490
§ 22,6. Активность, определение и некоторые свойства 496
§ 22,7. Коэффициент активности 500
§ 22,8. Зависимсть коэффициента активности от состава, температуры и давления 502
§ 22,9. Некоторые применения активности и коэффициента активности 505

Глава двадцать третья

Поверхностное натяжение и адсорбция

§ 23,1. Формула Лапласа 508
§ 23,2. Некоторые применения формулы Лапласа 510
§ 23,3. Адсорбция 512
§ 23,4. Адсорбция в случае, когда основная фаза унарна 515
§ 23,5. Адсорбция из смеси идеальных газов 517
§ 23,6. Некоторые следствия зависимости (23,5,16) 521
Предметный указатель 523

ПРЕДИСЛОВИЕ

Книга по термодинамике не может быть одновременно и доступной для начинающих и очень строго систематичной. Действительно, при предельной систематичности пришлось бы сначала изложить без единой иллюстрации и без единого примера все основные положения термодинамики и только после этого перейти к их применениям. Так, пришлось бы определять идеальный газ как тело, химический потенциал которого

$$\mu = \omega(t) + RT \ln p,$$

и отсюда вывести все его свойства, в частности уравнение Клапейрона, условия равновесия смеси идеальных газов и т. д.

Моей целью было написать книгу, которая при полной строгости была бы в меру систематичной и возможно более доступной для лиц, умеющих дифференцировать, интегрировать и имеющих ясное понятие о полном дифференциале и частной производной. Очевидно, доступность может быть обеспечена: обстоятельным изложением всего материала; возможной простотой математического аппарата; постепенностью введения новых понятий и положений; постепенностью перехода от простого к более сложному. Однако пришлось сократить содержание первых двух глав и материал, относящийся к предварительному описанию свойств различных систем. Это, естественно, нарушает обстоятельность изложения материала. Вся же термодинамическая часть представляется мне изложенной обстоятельно.

Ограничение объема заставило также отказаться от мысли снабдить все главы книги задачами, что я считаю большим дефектом.

Что касается математического аппарата, то в книге нет ни детерминантов и матриц, ни положительных квадратичных форм, ни элементов теории поверхностей. Теорема Эйлера об однородных функциях, необходимая при строгом изложении, заменена простыми

и абсолютно строгими физическими рассуждениями (см., например, § 15,3,2°).

В качестве примеров постепенного введения новых понятий и положений и постепенного перехода от простого к сложному можно указать на следующее. В гл. 8 определение условий равновесия смеси идеальных газов основано только на свойствах внутренней энергии и энтропии. В гл. 9 дана общая теория равновесия, в частности, рассмотрена свободная энтальпия. В гл. 10 и 11 на основе свободной энтальпии рассмотрены равновесия неоднородной унарной системы и неоднородных систем с газовой фазой. Парциальные величины и в частности химический потенциал вводятся только в гл. 15. Равновесие произвольной неоднородной системы и теория растворов (гл. 16—21) изложены с помощью химического потенциала, и только в конце книги (гл. 22) появляются понятия: летучесть, активность, коэффициент активности. В гл. 22 не только обстоятельно изложены эти понятия, но с их помощью некоторые результаты, полученные до сих пор для идеальных систем, распространены на произвольные системы. Отметим некоторые особенности в отдельных главах.

В § 5,13 закон Гесса применен к установлению зависимостей между различными скрытыми теплотами. Конечно, эти вопросы проще решаются, если рассматривать дифференциальные теплоты как парциальные величины и пользоваться свойствами последних. Но вывод, непосредственно опирающийся на основные положения термодинамики, мне казался более полезным для начинающих.

Цель гл. 7 — сделать более ощутимым понятие энтропии и научить определять в простых случаях знак приращения энтропии. В этой главе даны определения понятий порядок и беспорядок, близкие к нашим обиходным представлениям; затем постулирована связь между энтропией и беспорядком, которая в последующем применена к определению знака приращения энтропии в различных процессах (смешение, изменение напряженности магнитного или электростатического полей, растворение ионов и т. д.)

Существенным дефектом главы является то, что связь между энтропией и беспорядком постулируется, а не выводится; но все-таки глава мне представляется полезной.

Уже было сказано о простом определении условий равновесия смеси идеальных газов в гл. 8. Другие особенности этой главы: более детальное, чем обычно, исследование равновесия и то, что

свойства константы равновесия использованы для получения таких результатов, которые до сих пор выводились иначе (например с помощью химических потенциалов).

В гл. 9 показано, что критериев термодинамического равновесия не существует; за таковые принимаются критерии обратимости. Это обстоятельство ничего не изменяет в технике определения условий равновесия, но принципиально важно, так как позволяет устранить неувязку, состоящую в том, что все состояния равновесия, предсказанные термодинамикой, в действительности наблюдаются; но имеются еще равновесные состояния, которых термодинамика предсказать не может. Дело в том, что равновесие — необходимое, но недостаточное условие обратимости, т. е. не во всех равновесных состояниях возможен обратимый процесс.

Таким образом, критерии обратимости совпадают с критериями только тех равновесных состояний, в которых возможны обратимые процессы; не имея критериев равновесия и пользуясь критериями обратимости, можно определить только часть равновесных состояний, что и подтверждается экспериментами.

Как известно, законы смещения равновесия (принцип Ле-Шателье) не раз были предметом дискуссии. 20—25 лет тому назад Th. De Donder установил точное содержание этих законов в применении к системам, в которых возможны химические изменения. В гл. 12 введено понятие термодинамической связи (макросвязь, микросвязь), которое позволяет выразить для любой системы законы смещения равновесия в форме, не оставляющей места каким-либо возражениям. Дано много применений.

Гл. 13 посвящена переходам второго порядка. Описаны только переходы, представляющие интерес для химии. Физическая природа переходов второго порядка весьма различна. Обычно эти переходы рассматриваются статистически, и для каждого из них создана своя теория. Однако статистические теории приводят к численным результатам, плохо согласующимся с экспериментальными данными. В гл. 13 приводится единая качественная, чисто термодинамическая теория всех переходов второго порядка, основанная на том, что каждый такой переход является последней стадией разрушения микросвязей определенного вида и, следовательно, подчинен законам смещения равновесия.

Очевидно, кроме зависимости составов фаз бинарной смеси от давления и температуры, представляет значительный интерес

зависимость от давления и температуры масс компонентов в фазах. Я не знаю, освещался ли этот вопрос где-нибудь. Здесь (гл. 21) сначала выведены и широко использованы зависимости масс компонентов в фазах от давления и температуры, а затем — зависимости составов фаз от давления и температуры. Оба вида зависимостей прежде всего применены к совершенно произвольным двухфазным бинарным системам. Понятно, что при этом словесные формулировки полученных общих результатов оказываются более громоздкими, чем, например, в случае, когда одна из фаз — паровая и может рассматриваться как смесь идеальных газов.

В главе о поверхностном натяжении и адсорбции изложена также теория совместной адсорбции из смеси идеальных газов. Трудно было определить место этой главы в книге потому, что хотя в ней химический потенциал не фигурирует, но некоторые выводы опираются на понятие вариантности. Таким образом, главу о поверхностном натяжении и адсорбции нельзя было поместить раньше гл. 16, в которой выведено правило фаз; поместить же ее непосредственно после гл. 16 — значило бы нарушить непрерывность в изложении теории равновесия произвольных неоднородных систем (гл. 16—22). Так эта глава оказалась последней.

Глава первая

НЕКОТОРЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

§ 1,1. Предмет термодинамики

1°. Обычно физические и химические явления сопровождаются выделением или поглощением теплоты или же изменением температуры. Для краткости назовем выделение и поглощение теплоты и изменение температуры тепловой стороной явления. Иногда тепловая сторона явно заметна. Например, проходящий по проволоке ток нагревает ее. При трении температура повышается (плохо смазанная ось может накалиться); при быстром растяжении температура резиновой ленты заметно поднимается.

Но нередко тепловая сторона или мало заметна или вовсе незаметна, и ею полностью пренебрегают. Так бывает при заряжении конденсатора, при небольших деформациях упругих тел. Между тем свойства тел, например диэлектрическая постоянная, модуль Юнга, зависят от температуры и, что еще важнее, при учете тепловой стороны оказывается, что все явления, как бы различны они ни были, подчиняются одним и тем же общим положениям.

Мы называем термодинамикой физику, в которой тепловая сторона явлений считается существенно важной и не пренебрегается. В термодинамике устанавливают только что упомянутые общие положения и применяют их к исследованию различных явлений, к отысканию условий равновесия различных систем.

Приложения общих положений термодинамики к явлениям и системам, рассматриваемым в химии и в особенности в физической химии, составляют предмет химической термодинамики. Так, например, можно ли, зная скрытую теплоту реакции при постоянном объеме, определить скрытую теплоту той же реакции при постоянном давлении?

Пусть в сосуд внесены газы A_1, A_2, A_3 ... в количестве n_1, n_2, n_3 ... молей. Зная реакцию, которая может произойти между газами, определить числа молей по установлении равновесия.

Как изменятся равновесные числа молей при изменении температуры, объема? Как изменится давление пара над раствором нелетучей соли в воде при увеличении количества соли в растворе?

Все эти и аналогичные вопросы рассматриваются в химической термодинамике.

2°. Понятия *теплота* и *температура* — одни из самых основных в термодинамике — не применимы к отдельным частицам (атому, молекуле, электрону) или к их небольшому числу и имеют смысл только в случае тел, состоящих из очень большого числа частиц. Этому условию удовлетворяют даже тела, геометрические размеры которых незначительны: достаточно вспомнить, что при нормальных условиях (т. е. когда давление равно одной атмосфере, а температура —0° С) в одном кубическом миллиметре газа содержится $2{,}685 \cdot 10^{16}$ молекул.

Любая часть пространства, для которой понятия *теплота* и *температура* имеют смысл и которая, следовательно, может быть подвергнута исследованию методами термодинамики, называется *термодинамической системой*, или короче, *системой*. Такая часть пространства может быть наполнена излучением, может состоять из какого-нибудь тела или совокупности тел. Остальное пространство со всем, что в нем содержится, называется *окружающей средой*, или короче, *средой*.

Практически в качестве окружающей среды рассматриваются две группы тел: а) тела, которые отдают системе или получают от нее теплоту; б) тела, являющиеся источниками сил, действующих на части системы и называемых *внешними силами*. В зависимости от особенностей системы внешние силы могут быть различной природы. Некоторые из этих сил будут рассмотрены дальше.

Внешней (обобщенной) силой, действующей на все системы, рассматриваемые в химической термодинамике, является давление — сила, приходящаяся на единицу площади.

Обычно мы представляем термодинамическую систему отделенной от окружающей среды оболочкой — реальной или воображаемой.

§ 1,2 Признаки. Состояние. Равновесие

1°. Два тела могут отличаться друг от друга весом, объемом, формой, кристаллической структурой, температурой, химическим составом, агрегатным состоянием, цветом и т. д.

Все, чем одно тело может отличаться от другого, мы называем *признаками*. Таким образом, объем, удельный объем, температура, давление, масса, вес, плотность, коэффициент преломления, диэлектрическая постоянная, химический состав, кристаллическая структура и т. д. — все это признаки.

Одни признаки очень важны, так как с их изменениями изменяются и другие признаки. Например, с изменением объема газа изменяется по крайней мере или его давление, или температура, или химический состав. Но имеются и такие признаки, которые мало влияют на другие. Так, когда объем и масса жидкости велики, изменение формы и величины поверхности вызывают ничтожно малые

изменения ее свойств; и только в тех случаях, когда отношение поверхности к объему значительно (например в малой капле жидкости, в тонкой пленке), изменение величины и формы поверхности вызывают заметные изменения других признаков жидкости.

Во всем последующем мы будем рассматривать только такие признаки, которые существенно влияют на другие признаки. Отсюда непосредственно вытекает, что невозможно изменение только одного признака при неизменности всех других.

2°. В термодинамике устанавливаются зависимости:

а) между различными признаками системы;

б) между изменениями ее различных признаков.

Численные значения ряда признаков (веса, температуры, давления, плотности и др.) измеряются соответствующими приборами; численные же значения других признаков (внутренней энергии, энтропии и др.) не могут быть определены какими-либо приборами и неизвестны. Изменения признаков второй группы устанавливаются на основании зависимостей *б* или положений, называемых *первым и вторым началами термодинамики*.

3°. Совокупность всех признаков называется *термодинамическим состоянием системы* (короче, *состоянием*). При изменении любого числа признаков изменяется и состояние системы. Например, если объем газа изменится при постоянных давлении и температуре или изменятся объем и давление при постоянном числе молей, то, значит, изменилось его состояние. Если в системе, состоящей из воды и пара, при постоянных давлении и температуре часть воды перейдет в пар, то состояние этой системы изменится.

Нужно помнить, что понятия *термодинамическое состояние* и *агрегатное состояние* совершенно различны.

4°. Рассмотрим два случая, когда происходящее в течение некоторого времени изменение состояния затем прекращается.

а) Пусть система состоит из газов CO и O_2, имеющих одинаковую температуру, одинаковое давление и разделенных диафрагмой.

Если диафрагму удалить, а давление p и температуру t поддерживать постоянными, то газы станут смешиваться, и начнется образование CO_2; при этом, если $p = \text{const}$, $t = \text{const}$, то объем системы будет уменьшаться. После того, как образуется некоторое, вполне определенное количество CO_2, дальнейшие изменения в системе прекратятся, если только температура и давление окружающей среды останутся постоянными. Таким образом, с этого момента состояние системы будет неизменным при условии, что в среде не происходит никаких изменений.

б) Металлический брус A упирается одним концом в тело B, температура которого τ_B, а другим концом — в тело C, температура которого $\tau_C < \tau_B$. Вследствие различия температур тел B и C тепло будет переходить от тела B к телу C через брус A. При этом температуры в различных сечениях бруса, бывшие вначале одинаковыми, станут изменяться, и с течением времени в каждом сечении устано-

вится неизменная температура (чем ближе сечение к основанию B, тем ближе его температура к τ_B и наоборот).

Здесь в отличие от *а* при неизменном состоянии бруса A тела B и C испытывают изменения: B — отдает теплоту, C — получает. Если удалить тела B и C, то температуры в различных сечениях бруса начнут изменяться.

[1-А] *Состояние, которое остается неизменным только благодаря некоторым изменениям в окружающей среде (случай б), называется установившимся (стационарным).*

[1-Б] *Состояние системы, которое остается неизменным при одновременной неизменности окружающей среды, называется состоянием термодинамического равновесия.*

§ 1,3. Термическое равновесие. Нулевой принцип термодинамики

1°. Равновесие каждой системы зависит от окружающей среды и от оболочки, отделяющей систему от среды. Приняв в качестве среды несколько систем, можем сказать, что равновесие каждой данной системы зависит от систем, расположенных поблизости, и от стенок (оболочек, диафрагм), разделяющих их.

Пусть газы A и B являются системами и отделены друг от друга идеально подвижным поршнем D.

Если давления газов p_A и p_B не одинаковы, то равновесие невозможно, и поршень будет двигаться до тех пор, пока давления уравняются. Можно также представить, что левая часть цилиндра занята газом A, а в правой — пустота. Тогда поршень под давлением газа A быстро передвинется к правой крышке и остановится, упершись в нее (*расширение газа в пустоту*). В обоих случаях для равновесия необходимо, чтобы или по обе стороны поршня давления p_A и p_B были одинаковы, или, если давления неодинаковы, чтобы поршень был закреплен.

Обобщая полученные результаты на случай любых сил, отличных от давления, можем сказать: между различными системами (или между системой и средой) могут действовать различные силы; под их действием системы могут быть в равновесии только в двух случаях: когда силы уравновешиваются или когда движения, которые были бы вызваны этими силами, невозможны из-за связей (аналогичных закреплению поршня).

Равновесие, зависящее от сил, действующих между системами или между частями одной и той же системы, называется механическим.

В том очень важном случае, когда силы сводятся к давлению, последнее приводит к изменению объема, если оболочка системы может деформироваться. При жесткой оболочке давление не может вызвать изменения объема и нарушить существующее механическое равновесие.

2°. Предположим, система состоит из двух газов, отделенных друг от друга диафрагмой. По ее удалении начнется диффузия газов, постепенно изменяющая состав в каждом сечении, в каждом небольшом участке пространства, занимаемого системой. Когда во всех точках состав окажется вполне одинаковым, дальнейшие изменения прекратятся, и наступит равновесие. Здесь предполагалось, что газы (например N_2 и O_2) не вступают в химическую реакцию. Если бы газы могли химически реагировать друг с другом (например H_2 и J_2), то происходили бы и диффузия, и химическая реакция.

Всякое состояние системы, в котором составы и массы ее частей не изменяются, называется *состоянием химического равновесия*. Нужно иметь в виду, что нарушение механического равновесия может привести к нарушению химического равновесия и наоборот. Пусть при постоянном объеме смесь газов CO_2, CO и O_2 находится в равновесии. Если изменять объем, то и состав смеси будет изменяться.

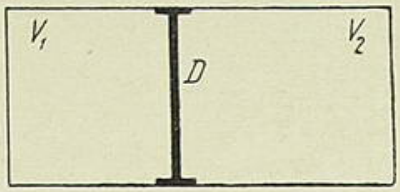


Рис. 1.

3°. Однако легко убедиться, что состояние системы, находящейся в механическом и химическом равновесии, может изменяться. В качестве самого простого примера рассмотрим жесткий сосуд, разделенный неподвижной жесткой диафрагмой D на две части, объемы V_1 и V_2 которых постоянны (рис. 1). В обеих частях содержится одинаковое количество одного и того же химически чистого газа A.

D 79605

Пусть p_1 и p_2—давления газа в частях 1 и 2, а произведения p_1V_1 и p_2V_2 неодинаковы, например:

$$p_1V_1 < p_2V_2. \qquad (1,3,1)$$

В таких условиях механическое и химическое равновесия обеспечены. Тем не менее, если диафрагма D металлическая, то p_1 и p_2 изменяются, а именно: при соблюдении условия (1,3,1) p_1 будет возрастать, p_2 — уменьшаться; и это будет продолжаться до тех пор, пока давления не примут значений p'_1 и p'_2, удовлетворяющих условию:

$$p'_1V_1 = p'_2V_2 \text{ (причем вообще } p'_1 \neq p'_2). \qquad (1,3,2)$$

При этих значениях давлений в обеих частях сосуда наступит равновесие. Результат (1,3,2) строго справедлив при малых значениях p'_1 и p'_2.

Бросается в глаза, что если бы обе части сосуда отделялись не жесткой диафрагмой, а легко подвижным поршнем, то механическое равновесие наступило бы при равенстве давлений по обе стороны поршня. Таким образом, в этом примере равновесие при жест-

ՀԱՍՄ ԳԻՏ. ՏԵՂԵԿԱՏՎԱԿԱՆ ԿԵՆՏՐՈՆԱԿԱՆ ՓՈՒԴԱՐԱՆ № 2

кой диафрагме резко отличается от механического равновесия, которое установилось бы в случае замены диафрагмы подвижным поршнем.

Допустим, металлическая жесткая диафрагма заменена жесткой диафрагмой из дерева, асбеста и т. п. и снова $p_1V_1 < p_2V_2$. В зависимости от материала и толщины диафрагмы изменения давлений будут значительно более медленными; при подходящем выборе материала и толщины диафрагмы эти изменения окажутся незаметными, хотя условие (1,3,2) не выполнено. Отсюда мы вправе заключить, что существуют такие диафрагмы, при которых давления вовсе не изменяются и тогда, когда

$$p_1V_1 \neq p_2V_2.$$

Переходя от частного примера к общему случаю систем, в которых механическое и химическое равновесия не могут быть нарушены, можем сказать:

[1-В] *Пусть равновесные системы A и B отделены друг от друга диафрагмой. Если диафрагма такова, что равновесие системы A сохраняется при замене B любой другой равновесной системой B′, B″, то диафрагма называется адиабатной. Если же замена системы B другой может нарушить равновесие A, диафрагма называется диатермической.*

[1-Г] *В каждой из двух систем, отделенных друг от друга диатермической диафрагмой, с течением времени устанавливается равновесие, которое называется термическим.*

При этом каждому определенному состоянию равновесия одной системы соответствует не одно состояние равновесия другой, а непрерывная последовательность равновесных состояний. Эту мысль легче всего объяснить на примере термического равновесия двух одинаковых количеств одного и того же газа, при котором, как сказано, должно выполняться условие (1,3,2):

$$p_1'V_1 = p_2'V_2,$$

где индекс 1 относится к одному из равных количеств, а индекс 2 — к другому.

Допустим, $p_2' = 10$ *атм*, $V_2 = 6$ *л*. Если в части 1 равновесие имеет место при $p_1' = 5$ *атм*, и $V_1 = 12$ *л*, то оно будет иметь место и при любых значениях p_1' и V_1, удовлетворяющих условию $p_1'V_1 = 60$ *л·атм* (например при $p_1' = 8$ *атм*, $V_1 = 7{,}5$ *л*; $p_1' = 4$ *атм*, $V_1 = 15$ *л* и т. д.).

Экспериментами установлено следующее положение:

[1-Д] *Системы A и B, каждая из которых находится в термическом равновесии с третьей системой C, оказываются в термическом равновесии друг с другом.*

Это положение, которым пользуются очень давно, было сформулировано значительно позже первого и второго начал термодинамики; оно называется *нулевым принципом термодинамики.*

4°. Вспомним, что при термодинамическом равновесии состояние системы неизменно, т. е. ни один из ее признаков не изменяется. Между тем при термическом равновесии могут изменяться объем и давление, составы и массы частей системы; при химическом равновесии неизменны только составы и массы частей, а при механическом равновесии могут изменяться массы и составы частей.

Таким образом, понятием *термодинамическое равновесие* охватываются все частные виды равновесия; каждое из частных видов равновесия необходимо, но может оказаться недостаточным для термодинамического равновесия.

5°. Тот признак, при одинаковости которого в двух системах они оказываются в термическом равновесии друг с другом, называется *температурой*. Нередко при определении понятия *температура* пользуются субъективными ощущениями тепла и холода. В этом случае температурой называют тот признак, при одинаковости которого в двух телах, последние кажутся одинаково теплыми (или холодными). Эти два определения температуры приводят к одним и тем же способам ее измерения.

В последующем через t будут обозначаться температура вообще и температура, измеренная по стоградусному термометру со шкалой Цельсия, через T — *абсолютная температура* (по идеально-газовой шкале), причем

$$\left.\begin{aligned} T &= t + 273{,}16, \\ dT &= dt. \end{aligned}\right\} \qquad (1{,}3{,}3)$$

а поэтому

Температура среды часто обозначается буквой τ.

§ 1,4. Однородность

1°. Вернемся к признакам системы. Все признаки можно разбить на две группы. Представим себе систему A, разделенную на произвольные части $A_1, A_2, \ldots$ При этом некоторые признаки системы A будут обязательно отличаться от тех же признаков ее частей $A_1, A_2, \ldots$ Например, объем и масса системы A обязательно будут больше объема и массы отдельных частей $A_1, A_2, \ldots$ Другие же признаки системы A могут оказаться одинаковыми с признаками $A_1, A_2, \ldots$ Например, плотность части A_1 может оказаться равной плотности системы A; температура, давление, химический состав какой-нибудь части системы и всей системы также могут оказаться одинаковыми.

Признаки, которые не могут быть одинаковыми для всей системы и ее отдельных частей, называются *экстенсивными*. Признаки же, которые могут быть одинаковыми для всей системы и ее отдельных частей, называются *интенсивными*.

К интенсивным признакам относятся: плотность, удельный вес, температура, давление, химический состав, диэлектрическая постоянная, коэффициент преломления и т. д.

2°. Система называется *однородной*, если каждый из интенсивных признаков одинаков во всех ее частях, независимо от расположения, формы и размеров этих частей. Если хоть один из интенсивных признаков не оказывается одинаковым во всех частях системы, последняя будет *неоднородной*. Например, система, состоящая из жидкости и ее пара, неоднородна, так как при одинаковой температуре плотность жидкости всегда больше плотности пара.

Приведем еще один пример. Представим себе сосуд, разделенный диафрагмой на две части. Пусть в левой части сосуда находится газ A, а в правой — газ B. Положим, что оба газа имеют одну и ту же температуру и одинаковое давление. В этом состоянии система неоднородна, так как ее химический состав по обе стороны диафрагмы различен. По удалении дифрагмы, через некоторое время система будет представлять однородную смесь газов A и B.

3°. Строго говоря, однородных систем нет. Достаточно вспомнить, что поле земного тяготения вызывает изменение давления при переходе от одного горизонтального сечения (газа, жидкости) к другому. Однако в термодинамике обычно рассматриваются такие системы, в которых толщина слоя (газа, каждой жидкости) настолько незначительна, что давление можно считать одинаковым во всех точках жидкости, газа и, как это часто предполагают, во всех точках всей системы.

Обобщая результат влияния поля земного тяготения, можно сказать: в каком-нибудь силовом поле (электростатическом, магнитном и т. д.) однородной может считаться только такая система, протяженность которой в направлении поля мала. Системы, во всех точках которых температура одинакова, и следовательно, имеет место термическое равновесие, называются *термически однородными*.

Очень часто в термодинамике рассматривают такие неоднородные системы, которые можно считать состоящими из вполне однородных частей. Каждая однородная часть называется *фазой*. Например, система, состоящая из жидкости и ее пара или какого-нибудь газа, двухфазна. Система, содержащая твердое, жидкое и газообразное состояния одного вещества состоит из трех фаз.

§ 1,5. О взаимной зависимости признаков

1°. Однородные системы постоянного состава — самые простые, а объем, давление и температура являются наиболее часто рассматриваемыми признаками; поэтому знание зависимостей между ними очень важно.

Обозначим объем, давление, температуру, массу через V, p, t, m. В последующем масса почти всегда будет считаться постоянной, и это обстоятельство не будет отмечаться каким-нибудь индексом;

постоянство же других величин будет указываться в виде индекса буквой, какой эта величина обозначается. Таким образом, d_pV и d_pt означают элементарные приращения объема и температуры при постоянных массе и давлении, а d_tV и d_tp — элементарные приращения объема и давления при постоянных массе и температуре.

Экспериментами установлено, что в подавляющем числе случаев при постоянных массе и давлении изменения температуры и объема одинаковы по знаку. График зависимости объема от температуры для этанола при $p = 1000$ *атм* показан на рис. 2. Однако иногда при $p = \text{const}$ и $m = \text{const}$ знаки изменения V и t различны; это имеет место, в частности, для воды: при повышении температуры от 0°C до 4°C объем уменьшается.

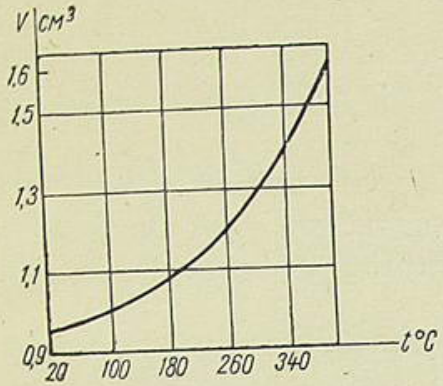


Рис. 2.

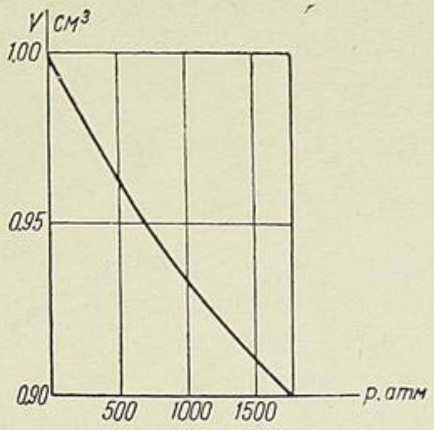


Рис. 3.

[1-Е] *В подавляющем большинстве случаев знаки* d_pV *и* d_pt *одинаковы, и частная производная* $\frac{d_pV}{d_pt} = \left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p$ *положительна. И только в немногих случаях эта производная оказывается отрицательной.*

Еще более важен тот факт, что во всех системах (однородных или неоднородных), в которых давление зависит не только от температуры, при $m = \text{const}$ и $t = \text{const}$ знаки изменения объема и давления различны (см., например, рис. 3, где дана зависимость объема от давления для этанола).

Таким образом:

[1-Ж] *Во всякой равновесной системе при* $m = \text{const}$ и $t = \text{const}$ *частная производная* $\frac{d_tV}{d_tp} = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_t$ *отрицательна.*

(Эта производная, понятно, равна нулю для систем, в которых p зависит только от t. О таких системах см. гл. 10 и 16). Вывод [1-Ж] дан в § 9,12.

2°. Пусть v — удельный объем однородной системы, масса которой постоянна. Тогда

$$V = mv, \quad dV = m\,dv, \quad \frac{dV}{V} = \frac{dv}{v}. \qquad (1,5,1)$$

Как известно,

$$\alpha_p = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p = \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p \qquad (1,5,2)$$

называется *коэффициентом объемной расширяемости при постоянном давлении*. По [1-Е] α_p положителен в подавляющем большинстве случаев. Величина

$$\gamma_t = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_t = -\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_t \qquad (1,5,3)$$

называется *коэффициентом сжимаемости при постоянной температуре*. По [1-Ж] γ_t не бывает отрицательным.

Обыкновенно рассматривают еще третий коэффициент, называемый *коэффициентом давления*:

$$\beta_v = \frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v, \qquad (1,5,4)$$

где $\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v$ — частная производная p по t при $V = \text{const}$ и $m = \text{const}$. (Индексы v и V равноправны в случае однородной системы; если же система неоднородна, то постоянство всего объема должно отмечаться индексом V.)

Связь между α_p, γ_t, β_v легко устанавливается на основании общей математической зависимости (1,6,2), выведенной в следующем параграфе:

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \cdot \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \cdot \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = -1.$$

Положив $z = v$, $x = t$, $y = p$, имеем:

$$\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p \cdot \left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_v \cdot v\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_t = \left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p \left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_v \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_t = -1,$$

или по (1,5,2), (1,5,3) $\frac{\alpha_p}{\gamma_t}\left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_v = +1.$

Отсюда по (1,5,4) получаем: $\beta_v = \frac{1}{p}\frac{\alpha_p}{\gamma_t}$. (1,5,5)

Из (1,5,2) — (1,5,4) следует, что размерности α_p и β_v обратны размерности температуры, а размерность γ_t обратна размерности давления; численные значения α_p и γ_t не зависят от единицы измерения объема, а численное значение β_v не зависит от единицы измерения давления. В общем случае коэффициенты α_p, γ_t и $\beta_v = \frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v$ выражаются через объем V системы. Только при однородности системы V можно заменить удельным или мольным объемом v.

§ 1,6. Две употребительные математические зависимости

1°. Пусть x и y — две независимые переменные, а z — их функция. Тогда

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy.$$

Индексы x и y показывают, что частная производная $\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y$ взята при $y = \text{const}$, а $\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x$ — при $x = \text{const}$.

Частные производные не зависят от dx и dy, а эти последние являются независимыми бесконечно малыми. Поэтому всегда можно так выбрать dx и dy, чтобы $dz = 0$, т. е.

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y d_z x + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x d_z y = 0. \qquad (1,6,1)$$

Когда это условие выполнено, x и y перестают быть независимыми, а $\frac{d_z x}{d_z y} = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z$ становится частной производной x по y при $z = \text{const}$. Поэтому из (1,6,1) следует:

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = -\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x,$$

или, так как $\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x = 1 : \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x$, то

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = -1. \qquad (1,6,2)$$

Чтобы лучше уяснить смысл (1,6,2), рассмотрим другой случай:

$$z = z(x), \quad x = x(y).$$

По правилу цепного дифференцирования

$$\frac{dz}{dy} = \frac{dz}{dx}\frac{dx}{dy},$$

или

$$\frac{dz}{dx}\frac{dx}{dy}\frac{dy}{dz} = +1. \qquad (1,6,3)$$

Отличие (1,6,2) от (1,6,3) двоякое: в (1,6,2) — производные частные, а в (1,6,3) — полные; в правой части (1,6,2) имеем -1, а в правой части (1,6,3) имеем $+1$.

2°. В последующем мы будем пользоваться еще одной простой математической зависимостью. Ниже дан ее вывод.

Рассмотрим функции z и ω переменных x и y:

а) $z = z(x, y)$;
б) $\omega = \omega(x, y)$.

Тогда

$$dz = A\,dx + B\,dy, \qquad (1,6,4)$$

где $A = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y$, $B = \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x$;

$$d\omega = a\,dx + b\,dy,$$

где $a = \left(\frac{\partial \omega}{\partial x}\right)_y$, $b = \left(\frac{\partial \omega}{\partial y}\right)_x$. $\qquad (1,6,5)$

Переменные x и y и их дифференциалы dx, dy являются вообще независимыми; но эта независимость исчезает при наложении какого-нибудь дополнительного условия. Например, положим $\omega = \text{const}$, $d\omega = 0$. Тогда по (1,6,5)

$$a d_\omega x + b d_\omega y = 0,$$

т. е. $d_\omega y$ зависит от $d_\omega x$ (индекс ω означает «при $\omega = \text{const}$»).

При $d\omega = 0$ (1,6,4) примет вид:

$$d_\omega z = A d_\omega x + B d_\omega y,$$

или

$$\frac{d_\omega z}{d_\omega x} = A + B\,\frac{d_\omega y}{d_\omega x}.$$

Но $\frac{d_\omega z}{d_\omega x} = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_\omega$ — частная производная z по x при $\omega = \text{const}$; аналогичный смысл имеет и $\frac{d_\omega y}{d_\omega x}$. Поэтому, пользуясь (1,6,4) для A и B, имеем:

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_\omega = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_\omega. \qquad (1,6,6)$$

Выражение (1,6,6) и есть искомая математическая зависимость.

Глава вторая

ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ СВЕДЕНИЯ О НЕКОТОРЫХ СИСТЕМАХ. ПАРАМЕТРЫ И ФУНКЦИИ СОСТОЯНИЯ

§ 2,1. Некоторые определения

1°. Пусть вес атома некоторого элемента B_0 принят за единицу. *Атомным весом* любого элемента B называется отношение веса атома B к весу атома B_0. *Молекулярным весом* M называется сумма атомных весов атомов, образующих молекулу. *Грамм-молекула* (*грамм-моль*, *моль*) — это такое количество химически чистого вещества, вес (или масса) которого в граммах равен его молекулярному весу (см. еще § 2,1,4°).

Если V, m, n, v, c — объем, масса, число молей, мольный объем, объемная концентрация, то

$$m = Mn, \quad M = \frac{m}{n}\ ; \tag{2,1,1}$$

$$V = vn, \quad v = \frac{V}{n}\ ; \tag{2,1,2}$$

$$c = \frac{n}{V}\ . \tag{2,1,3}$$

2°. Процесс, в котором:

а) $V = \text{const}$, называется *изохорным*;

б) $t = \text{const}$, называется *изотермическим*;

в) давление системы $p = \text{const}$, называется *изобарным*.

Линии, изображающие эти процессы, соответственно называются *изохорой*, *изотермой*, *изобарой*.

3°. Уравнение состояния идеального газа:

$$pV = nRT. \tag{2,1,4}$$

Согласно (2,1,4) и (1,3,3)

$$\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_{p,n} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,n} = \frac{V}{T} = \frac{nR}{p}\ ; \tag{2,1,5}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_{V,n} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,n} = \frac{p}{T} = \frac{nR}{V}\ ; \tag{2,1,6}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{n,T} = -\frac{V}{p} = -\frac{nRT}{p^2} = -\frac{V^2}{nRT}\ . \tag{2,1,7}$$

На основании зависимостей (2,1,4) — (2,1,7) для идеального газа следует:

$$\left.\begin{array}{ll} \text{коэффициент изобарной расширяемости} & \alpha_p = \frac{1}{T}\,, \\ \text{коэффициент давления} & \beta_v = \frac{1}{T}\,, \\ \text{коэффициент изотермической сжимаемости} & \gamma_t = \frac{1}{p}\,. \end{array}\right\} \quad (2,1,8)$$

4°. Закон Авогадро: *в двух идеальных газах, давления, объемы и температуры которых одинаковы, одинаковы также и числа молекул.*

Число Авогадро: *в одном моле любого идеального газа содержится одно и то же число молекул, равное* $6{,}023 \cdot 10^{23}$.

Общее определение моля: *моль — это количество вещества, в котором число молекул (одинаковых или различных) равно числу Авогадро.*

5°. Смеси идеальных газов. Пусть смесь образована k газами: $A_1, A_2, \ldots, A_k$. Обозначим через m_r, n_r, M_r соответственно массу, число молей и молекулярный вес газа A_r, а через m и n — массу и число молей смеси. Очевидно,

$$m = \sum_1^k m_r, \quad n = \sum_1^k n_r$$

и *кажущийся молекулярный вес* смеси

$$M = \frac{m}{n} = \frac{\sum_1^k m_r}{\sum_1^k n_r}\,. \quad (2,1,9)$$

Парциальным давлением газа A_r называется давление p_r этого газа в том предположении, что при температуре смеси в объеме, занимаемом смесью, находится только газ A_r.

Закон Дальтона: *давление смеси идеальных газов*

$$p = \sum_1^k p_r, \quad (2,1,10)$$

т. е. *давление смеси идеальных газов равно сумме парциальных давлений этих газов.*

§ 2,2. Реальные газы

1°. Координатная система $pV - p$. В этой координатной системе очень ясно выступают отклонения газов от идеального состояния. По оси абсцисс откладывается давление, по оси ординат — произведение pV (рис. 4). В системе $pV - p$ изобары — пря-

мые A_1M_1, A_2M_2 ..., параллельные оси pV. На каждой прямой C_1D_1, C_2D_2 ..., параллельной оси абсцисс, постоянно произведение pV. В этой системе координат изохоры — прямые OM_1, OM_2, исходящие из начала координат:

$$\frac{p_1V_1}{p_1} = \frac{A_1M_1}{OA_1} = V_1 = \operatorname{tg}\alpha_1.$$

Таким образом, чем больше угол α наклона изохоры, тем больше объем.

На оси абсцисс $\alpha = 0$, $\operatorname{tg}\alpha = 0$, $V = 0 = \text{const}$.

На оси ординат $\alpha = \frac{\pi}{2}$, $\operatorname{tg}\alpha = \infty$, $V = \infty$.

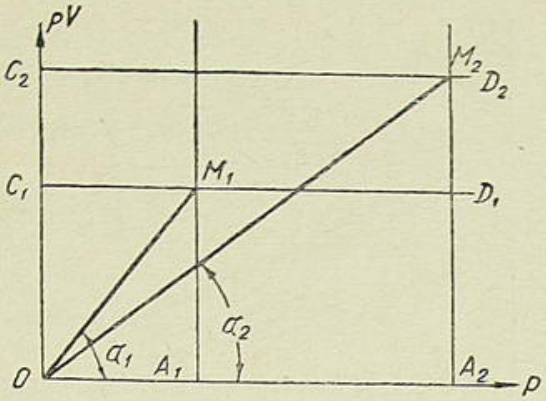


Рис. 4.

2°. Из (2,1,4) следует, что на изотерме идеального газа произведение pV постоянно, т. е. в координатной системе $pV - p$ изотермы идеального газа — прямые, параллельные Op, например AF, HN (рис. 5). Изотермы реального газа оказываются кривыми, например ABD, HKL.

Вид изотерм зависит от температуры (рис. 6). При низких температурах изотермы имеют минимум, следовательно, состоят

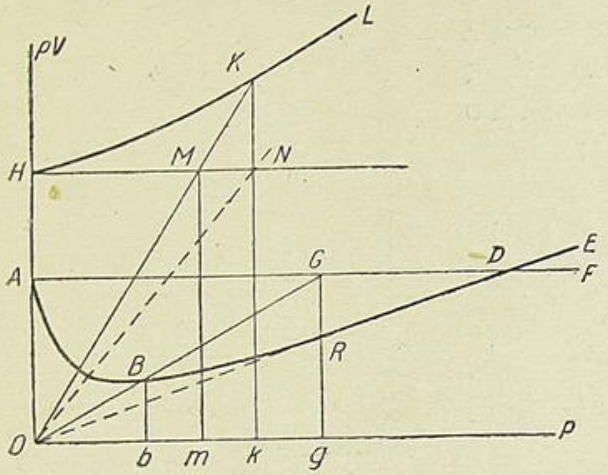


Рис. 5.

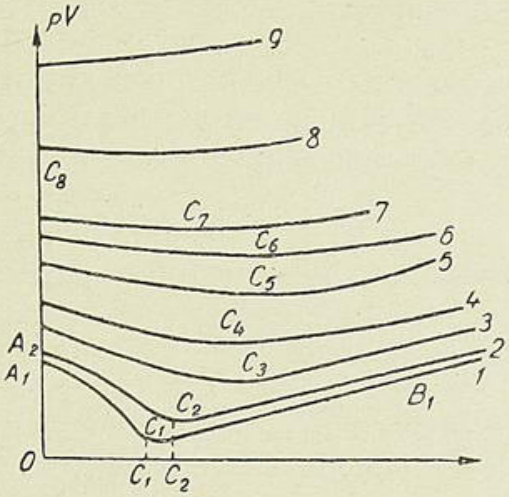


Рис. 6.

из понижающейся и повышающейся частей (изотермы *1*, *2*, *3*, *4*, *5*, *6*, *7*, *8*). При постепенном повышении температуры эти минимумы сначала удаляются от оси pV, а затем приближаются к ней. На изотерме *8* минимум находится в точке пересечения с осью pV, т. е. при $p = 0$.

При более высоких, чем t_8, температурах изотерма поднимается с самого же начала (изотерма *9*) и, чем выше температура, тем круче подъем.

Характер изотерм, изображенных на рис. 6, присущ всем газам. Но одной и той же форме изотермы соответствуют различные температуры различных газов. Например, вид кривых *6*, *7* имеют изотерма CO_2 при 100° С и изотерма H_2 при температуре ниже 0° С.

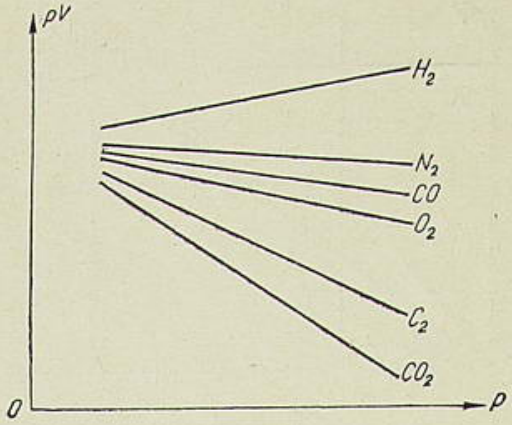


Рис. 7.

Начальные участки изотерм, соответствующие малым давлениям, можно практически считать прямолинейными (рис. 7). Назовем соответствующими те изотермы идеального и реального газа, которые имеют одну и ту же температуру (например *HMN* и *HKL*, *AGD* и *ABD*, рис. 5). Соответствующие изотермы имеют общее начало на оси *pV* (точка *H*, точка *A*).

Отметим индексами *r* и *i* величины, относящиеся к реальному (*r*) и идеальному (*i*) газам. Согласно рис. 5 приходим к следующим заключениям:

а) при $t_r = t_i$ и $V_r = V_i$

$p_r > p_i$ на том участке изотермы реального газа, который расположен над соответствующей изотермой идеального газа (например на участке *HKL*);

$p_r < p_i$ на том участке изотермы реального газа, который расположен под соответствующей изотермой идеального газа (например на участке *ABD*);

б) при $t_r = t_i$ и $p_r = p_i$

$V_r > V_i$ на том участке изотермы реального газа, который расположен над соответствующей изотермой идеального газа (например на участке *HKL*);

$V_r < V_i$ на том участке изотермы реального газа, который лежит под соответствующей изотермой идеального газа (например на участке *ABD*).

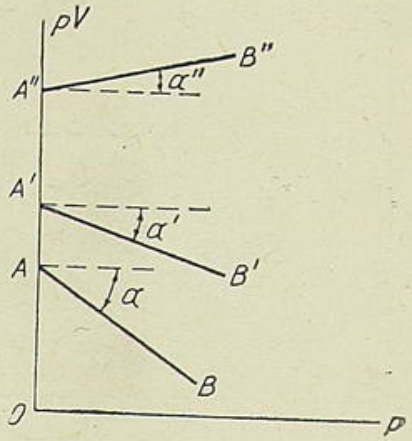


Рис. 8.

3°. Имея право считать начальные малые участки изотерм реального газа прямыми, можем написать для каждого из них (рис. 8):

$$pV = a + bp,$$

где $b = \operatorname{tg} \alpha$, $a = OA$, или $b = \operatorname{tg} \alpha'$ а $a = OA'$ и т. д. Следовательно, a и b — функции температуры: $a = a(t)$, $b = b(t)$.

Таким образом, уравнение начального участка изотермы реального газа будет:

$$pV = a(t) + b(t)\, p. \qquad (2,2,1$$

Если не ограничиваться малыми давлениями, то уравнение изотермы реального газа может быть записано так:

$$pV = a(t) + b(t)\,p + c(t)\,p^2 + e(t)\,p^3 \ldots . \qquad (2,2,2)$$

§ 2,3. Параметры и функции состояния

1°. В предыдущих двух параграфах мы видели, что некоторый признак ω системы может зависеть

а) только от одного из признаков x, y, z системы: $\omega = \omega(x)$;

б) от двух признаков: $\omega = \omega(x, y)$;

в) от трех признаков: $\omega = \omega(x, y, z)$.

Примеры. Согласно (2,1,8) в случае идеального газа

$$\alpha_p = \frac{1}{T}, \quad \beta_v = \frac{1}{T}, \quad \gamma_t = \frac{1}{p},$$

т. е. α_p и β_v зависят только от T; γ_t — только от p. Только от T зависит и произведение $pv\,(= RT)$. Мольный объем идеального газа зависит от t и p:

$$v = \frac{RT}{p}.$$

Мольный объем реального газа также зависит только от температуры и давления, но по (2,5,5) эта зависимость довольно сложная:

$$v = \frac{a}{p} + b + cp + ep^2 + \ldots$$

Мольный объем однородной жидкости постоянного состава зависит также от давления и температуры:

$$v = v(t, p), \qquad (2,3,1)$$

но вид функции $v(t, p)$ не установлен.

В § 1,5,3° было отмечено, что в поле земного тяготения тела неоднородны, и жидкости или газы можно считать однородными только при малой толщине их слоя. То же самое имеет место и в любом силовом поле (электростатическом, магнитном и т. п.). В любом таком поле тело может считаться однородным, если его протяженность в направлении поля мала.

Удельный (или мольный) объем жидкости в электростатическом поле зависит от трех величин: давления, температуры и напряжения поля.

Признаков, зависящих от трех других признаков, очень много. Например, так как во всякой однородной системе $V = mv$ (где m — масса), а v согласно сказанному выше зависит от t и p, то V зависит от m, p, t:

$$V = V(m, p, t) = mv. \qquad (2,3,2)$$

Если массу заменить числом молей, а удельный объем мольным объемом, то

$$V = V(n, p, t) = nv. \qquad (2,3,2')$$

Очевидно, удельный объем однородной системы переменного состава должен зависеть и от состава.

2°. Состав однородной смеси. Пусть однородная система образована:

веществами	$A_1, A_2, \ldots, A_r, \ldots, A_k$
их весовые количества	$P_1, P_2, \ldots, P_r, \ldots, P_k$
их массы	$m_1, m_2, \ldots, m_r, \ldots, m_k$
числа молей	$n_1, n_2, \ldots, n_r, \ldots, n_k$
вес всей системы	$P = \Sigma P_r = P_1 + P_2 + \ldots + P_r + \ldots + P_k$
масса всей системы	$m = \Sigma m_r = m_1 + m_2 + \ldots + m_r + \ldots + m_k$
общее число молей	$n = \Sigma n_r = n_1 + n_2 + \ldots + n_r + \ldots + n_k$

Отношение $x_r = \frac{P_r}{P}$ называется *весовой долей* вещества A_r в смеси и показывает, какое весовое количество A_r содержится в единице веса смеси. Так как $P_r = m_r g$, $P = mg$, где g — ускорение свободного падения, то

$$x_r = \frac{P_r}{P} = \frac{m_r}{m}. \qquad (2,3,3)$$

Таким образом, весовая доля может быть выражена и посредством отношения весов и посредством отношения масс.

Отношение

$$y_r = \frac{n_r}{n} \qquad (2,3,3')$$

называется *мольной долей* составной части A_r и показывает, сколько молей A_r содержится в одном моле смеси.

Нужно иметь в виду, что, вообще, мольная и весовая доли одного и того же вещества в одной и той же смеси не равны друг другу. В самом деле, если M_r — молекулярный вес вещества A_r, то по (2,1,1) $m_r = M_r n_r$, и поэтому весовая доля

$$x_r = \frac{M_r n_r}{M_1 n_1 + M_2 n_2 + \ldots + M_k n_k}.$$

Только в том случае, если молекулярные веса всех веществ, участвующих в смеси, одинаковы (т. е. $M_1 = M_2 = \ldots = M_r = \ldots = M_k$), $x_r = \frac{n_r}{n} = y_r$. Этот случай имел бы место в смеси газов N_2, CO, C_2H_4: молекулярный вес каждого из них равен 28. Если же указанное условие не выполнено, $x_r \neq y_r$.

Пример. Газовая смесь состоит из 88 $г$ CO_2 и 28 $г$ N_2. Отнеся индексы 1 и 2 соответственно к CO_2 и N_2, имеем:

$$P_1 = 88\ г,\quad P_2 = 28\ г,\quad P = P_1 + P_2 = 116\ г;$$

$$M_1 = 44\ г,\quad M_2 = 28\ г;$$

$$n_1 = 2,\quad n_2 = 1 \text{ и } n = n_1 + n_2 = 3;$$

$$x_1 = \frac{P_1}{P} = \frac{88}{116} = \frac{22}{29},\quad x_2 = \frac{P_2}{P} = \frac{28}{116} = \frac{7}{29};$$

$$y_1 = \frac{n_1}{n} = \frac{2}{3},\quad y_2 = \frac{n_2}{n} = \frac{1}{3}.$$

Из определения (2,3,3) весовой доли непосредственно вытекает, что сумма весовых долей всех веществ, участвующих в смеси, равна единице:

$$x_1 + x_2 + \ldots + x_k = \frac{m_1}{m} + \frac{m_2}{m} + \ldots + \frac{m_k}{m} = 1, \qquad (2,3,4)$$

так как $m = m_1 + m_2 + \ldots + m_k$. Отсюда ясно, что для установления состава смеси, образованной k веществами, достаточно задать весовые доли $k - 1$ веществ.

Аналогично (2,3,4) также равна единице сумма всех мольных долей:

$$y_1 + y_2 + \ldots + y_k = 1. \qquad (2,3,4')$$

3°. Теперь мы можем определить число признаков, от которых зависит удельный объем однородной смеси, образованной k веществами. В самом деле, в обычных условиях (т. е. в отсутствии электростатических и других силовых полей) на удельный объем смеси влияют давление, температура и состав. Согласно (2,3,4) состав смеси, образованной k веществами, определяется $k - 1$ весовыми долями, например, $x_1, x_2, \ldots, x_{k-1}$.

Таким образом, удельный объем смеси

$$v = v(p, t, x_1, x_2, \ldots, x_{k-1}), \qquad (2,3,5)$$

т. е. v — функция $k + 1$ признаков.

Совершенно таким же образом мольный объем смеси

$$v = v(p, t, y_1, y_2, \ldots, y_{k-1}), \qquad (2,3,5')$$

где $y_1, y_2, \ldots, y_{k-1}$ мольные доли веществ $A_1, A_2, \ldots, A_{k-1}$.

4°. Весьма важен вопрос: каково наименьшее число признаков, зная которые можно определить остальные признаки системы?

Начнем с примера. Из уравнения $pV = nRT$ следует, что по любым трем из четырех признаков p, V, n, T можно определить четвертый, а значит и коэффициенты α_p, β_v, γ_t идеального газа. Кроме того, по данным p и T можно определить коэффициент преломления, диэлектрическую постоянную.

Наконец, несколько дальше мы увидим, что другие важные признаки идеального газа (внутренняя энергия, энтропия ...) также зависят от каких-нибудь трех из переменных: p, V, n, T.

Таким образом по трем признакам идеального газа можно определить все остальные его признаки. Это же справедливо и относительно любой однородной системы постоянного состава.

Обобщая и уточняя этот результат, мы приходим к следующему положению:

[2-А] *Задавшись некоторым числом независимых друг от друга признаков, можно вполне определить все остальные признаки (т. е. термодинамическое состояние) любой равновесной системы.*

В системах, которые обычно рассматриваются, число независимых признаков оказывается небольшим. Те независимые признаки, заданием которых определяются все остальные, называются *параметрами состояния*, а те признаки, которые определяются параметрами состояния, являются функциями последних и называются *функциями состояния*.

Итак, всю совокупность признаков, характеризующих термодинамическое состояние равновесной системы, можно подразделить на две группы: параметры состояния и функции состояния.

Здесь важно правильное понимание *независимости*. Несколько признаков считаются независимыми друг от друга, если каждый из них может изменяться, когда все остальные постоянны. Например, рассматривая идеальный газ, мы можем считать p, V, T независимыми друг от друга, так как согласно уравнению $pV = nRT$ можно при $p = \text{const}$, $V = \text{const}$ изменить T, изменив n; и таким же образом можно изменить p (при $V = \text{const}$ и $T = \text{const}$) и V (при $p = \text{const}$ и $T = \text{const}$). Признаки же V, m, v нельзя считать независимыми друг от друга, так как $V = mv$ и поэтому нельзя изменить, например, V, не изменив m или v.

Положение [2-А] важно потому, что в большинстве случаев число параметров мало (3,4 ...), между тем число всех признаков всегда велико. В этой книге мы познакомимся с большим числом признаков.

5°. Различные группы признаков можно выбрать в качестве параметров одной и той же системы. Но при правильном выборе во всех группах ч и с л о параметров будет одно и то же. Покажем это на примере.

Предположим, что в качестве параметров идеального газа постоянного состава выбраны какие-нибудь две величины из четырех p, V, n, T, например n и T. При этом числе независимых признаков можно определить только произведение pV, но не p и V в отдельности. Следовательно, двух независимых признаков идеального газа недостаточно для установления всех остальных.

Если в качестве параметров выбрать четыре признака —p, V, n, T, то они не окажутся независимыми, так как связаны уравнением $pV = nRT$. Отсюда следует, что признаков, которые будут при-

няты в качестве параметров, должно быть три. При этом оказывается, что любые три из четырех величин p, V, n, T:

$$p,\ V,\ n;\quad V,\ n,\ T;\quad n,\ T,\ p;\quad T,\ p,\ V$$

позволяют определить остальные признаки идеального газа.

Наблюдения приводят к тому заключению, что число параметров всякой однородной системы постоянного состава равно трем. За параметры таких систем принимаются масса m (которая обычно рассматривается как постоянная) и еще два каких-нибудь независимых признака: m, V, t; m, p, t и т. д. Массу иногда заменяют числом молей.

В системах, образованных несколькими веществами или состоящих из нескольких фаз, число параметров бывает больше трех, но все же обычно остается небольшим.

6°. Пусть Z_r — какой-нибудь *экстенсивный признак*, например объем (вскоре мы познакомимся с другими экстенсивными признаками: внутренней энергией, энтальпией, энтропией и др.). Отношение $z_r = \frac{Z_r}{m}$ равно соответствующему удельному признаку и является величиной интенсивной. Например, $v = \frac{V}{m}$: здесь v — удельный объем — интенсивный признак.

В § 16,5 будет показано, что всякой равновесной системе присуще некоторое число *независимых интенсивных признаков* (z_1, z_2, ..., z_ν), функциями которых являются все остальные интенсивные признаки: $z_r = z_r(z_1, z_2, \ldots, z_\nu)$. Примерами этого являются [см. (2,3,1) и (2,3,5)]:

$$v = v(p,\ t),\quad v = v(p,\ t,\ x_1,\ x_2,\ \ldots,\ x_{k-1}).$$

Число независимых интенсивных признаков устанавливается так называемым *правилом фаз* [см. (16,5,4) и (16,5,5)].

Очевидно, число параметров должно быть больше числа ν независимых интенсивных признаков. В самом деле, чтобы определить термодинамическое состояние, нужно, кроме интенсивных признаков, знать и экстенсивные; исходя из $Z_r = mz_r$, зная z_r и m, можно определить и экстенсивный признак Z_r.

Таким образом, для определения всех (интенсивных и экстенсивных) признаков однородной системы нужно, кроме ν независимых интенсивных признаков, знать еще массу m. Следовательно, число параметров однородной системы равно $\nu + 1$.

§ 2,4. Система жидкость — пар

1°. В этом параграфе мы познакомимся с одной из простейших двухфазных систем и определим ее параметры.

Пусть жидкость постоянного состава и ее пар находятся в равновесии, имея общую поверхность раздела; толщина слоя жидкости и толщина слоя пара так малы (§ 1, 4, 3°), что во всех точках жидкости — одно и то же давление p', а во всех точках пара давле-

ние равно p''. При кривой поверхности раздела давления по обе стороны поверхности отличаются на конечную величину. Но мы предположим поверхность раздела плоской; тогда $p' = p''$. Таким образом, во всех точках пара и жидкости будет одно и то же давление $p = p' = p''$. Так как равновесие возможно только при термической однородности, то температура t жидкости и пара одна и та же.

Жидкая и паровая фазы равновесной системы называются *насыщенной жидкостью* и *насыщенным паром*. Условимся описанную только что систему называть системой жидкость — пар.

2°. Экспериментами твердо установлено, что при равновесии системы жидкость — пар определенной температуре должно соответствовать вполне определенное давление, т. е. давление должно быть однозначной функцией температуры:

$$p = p(t); \qquad (2,4,1)$$

$$t = t(p). \qquad (2,4,2)$$

Если возьмем, например, воду и ее пар, то, выражая давление в миллиметрах ртутного столба, имеем:

$t°$ C	p мм рт. ст.	$t°$ C	p мм рт. ст.	$t°$ C	p мм рт. ст.
0	4,579	40	55,32	90	526,00
5	6,539	50	92,52	100	760,00
10	9,205	60	149,40	150	3571
20	17,529	70	233,79	200	11634
30	31,810	80	355,20	230	29836

Зависимости (2,4,1) и (2,4,2) теоретически выведены в гл. 10. Вид этих функций неизвестен. Тем не менее, независимо от природы и особенностей жидкости, p — возрастающая функция t (или t — возрастающая функция p).

Общий вид графика функции $p = p(t)$ одинаков для всех жидкостей; кривая ABK обращена выпуклостью к оси температур (рис. 9). Существенная особенность кривой ABK та, что она кончается в некоторой точке K, абсцисса которой $t_к$. Температура $t_к$ и точка K называются *критическими*. Как ниже увидим, выше $t_к$ жидкость не может существовать, поэтому не может существовать и система жидкость — пар. Температура $t_к$ — наивысшая, при которой еще может существовать система жидкость — пар.

3°. Согласно (2,3,1) удельные объемы жидкости и пара системы жидкость — пар будут:

$$v' = v'(p, t); \quad v'' = v''(p, t).$$

Но по (2,4,1), (2,4,2) $p = p(t)$ или, наоборот, $t = t(p)$. Поэтому

$v' = v'[p(t), t]$, или $v' = v'[p, t(p)]$, следовательно,

$$v' = v'(t), \text{ или } v' = v'(p), \qquad (2,4,3)$$

т. е. удельный объем насыщенной жидкости можно рассматривать или как функцию температуры, или как функцию давления. Таким же образом удельный объем насыщенного пара:

$$v'' = v''(t), \text{ или } v'' = v''(p). \qquad (2,4,4)$$

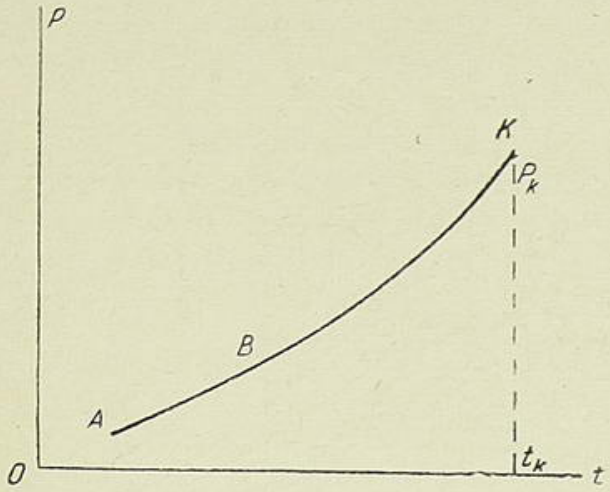


Рис. 9.

Вид этих функций неизвестен; их графики могут быть построены по экспериментальным данным. На рис. 10 ветвь $A'B'D'K$ — график функции $v = v'(t)$, ветвь $A''B''D''K$ — график функции $v' = v''(t)$. В точке K обе ветви имеют общую касательную, перпендикулярную оси температур. Мы видим, что $v'(t)$ — возрастающая функция t, а $v''(t)$ — убывающая функция t. Отрезки $A'A''$, $B'B''$, $D'D''$ — представляют разность $v''(t) - v'(t)$ при различных температурах. В точке K ($t_к = OC$) эта разность равна нулю. K — *критическая точка*; давление, температура и удельный объем в этой точке называются критическими.

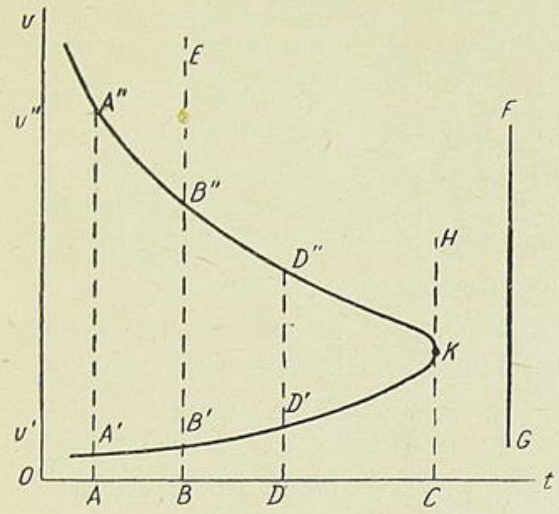


Рис. 10.

4°. Рассмотрим одну из изотерм, расположенных левее точки K, например $EB''B'B$. В точке E объем очень велик и поэтому вся система состоит из одного только газа. При изотермическом уменьшении объема от E до B'' согласно [1-Ж] повышается давление газа, и в B'' мы имеем насыщенный пар. В B' и несколько ниже система состоит из жидкости. А в любой точке участка $B''B'$-изотермы система состоит из насыщенного пара и насыщенной жидкости.

Пусть m', m'', m — массы жидкости, пара и всей системы. Тогда

$$m = m' + m'', \qquad (2,4,5)$$

а объемы жидкости, пара и всей системы будут:

$$V' = m'v', \quad V'' = m''v'', \quad V = m'v' + m''v''; \qquad (2,4,6)$$

$$V = m''(v'' - v') + mv'. \qquad (2,4,7)$$

Здесь v' и v'' — функции температуры, $v'' - v' > 0$, поэтому изотермическое уменьшение объема системы сопровождается уменьшением m'' и увеличением m'; иными словами, на участке $B''B'$ при приближении к B' постепенно увеличивается масса насыщенной жидкости.

В точке B' вся система находится в состоянии насыщенной жидкости. При дальнейшем изотермическом уменьшении объема быстро увеличивается давление жидкости, которая уже называется ненасыщенной. Заметим, что при изотермическом уменьшении объема образование жидкости начинается в точке пересечения изотермы с ветвью пара.

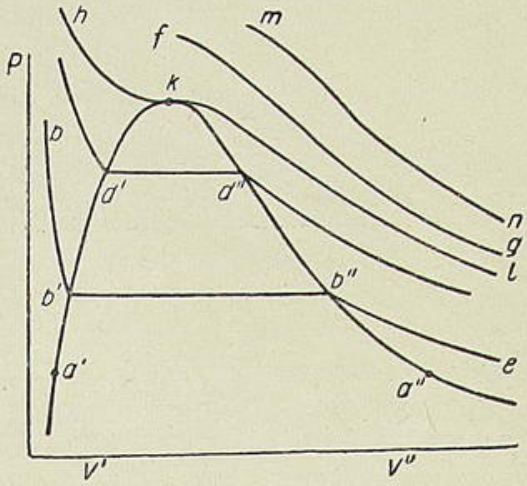


Рис. 11

Изотермы, расположенные правее точки K, не пересекают ветви пара. Поэтому на них образование жидкости невозможно.

Итак, t_k — наивысшая температура, при которой еще может существовать система жидкость — пар.

5°. Часто рассматривают графики функций $v' = v'(p)$, $v'' = v''(p)$. По установившемуся обычаю ось абсцисс Op располагают так, как обычно бывает расположена ось ординат. Получается кривая $a'b'd'kd''b''a''$ (рис. 11), напоминающая кривую $A'B'D'KD''B''A''$ (см. рис. 10). Ветвь $a'b'd'k$ принадлежит жидкости и изображает зависимость $v' = v'(p)$, а ветвь $a''b''d''k$ — пару (прописные буквы рис. 10 заменены на рис. 11 теми же малыми буквами).

Изотерма $EB''B'B$ рис. 10 на рис. 11 имеет вид $eb''b'b$, причем крайние участки eb'' и $b'b$ поднимаются справа налево, так как на eb'' система представляет газ, на $b'b$ — жидкость; в однородной же системе изотермическое уменьшение объема всегда сопровождается увеличением давления. Средний участок $b''b'$ перпендикулярен оси Op, так как на этом участке система двухфазна (жидкость и пар) и $p = p(t)$, т. е. при $t = \text{const}$ также и $p = \text{const}$. Критическая точка k здесь наивысшая. Критическая изотерма hkl имеет в точке k касательную, перпендикулярную оси Op; точка k есть в то же время точка перегиба (об особенностях критической изотермы в точке k подробнее сказано в § 10,5).

Изотермы fg, mn, лежащие выше критической, не имеют общих точек с кривой $a'b'd'kd''b''a''$.

6°. Параметры системы жидкость — пар. Мы уже видели, что за параметры однородной системы могут быть приняты масса, удельный объем, температура. Это применимо и к каждой отдельной фазе системы жидкость — пар. Так что можно было бы за параметры насыщенной жидкости принять m', v', t; но ведь по (2,7,1) $v' = v'(t)$, а параметры должны быть независимыми величинами. Следовательно, насыщенная жидкость может быть охарактеризована только двумя параметрами: m' и t. Таким же образом число параметров насыщенного пара равно двум: m'' и t. А в системе жидкость — пар будет три параметра: m', m'', t, так как температура жидкости и пара одна и та же.

Покажем, что за параметры этой системы могут быть приняты и другие три величины. Так, $p = p(t)$; следовательно, можно температуру заменить давлением и тогда параметрами будут m', m'', p.

Пусть m и V — масса и объем всей системы жидкость — пар.

$$\text{По (2,4,5)} \quad m = m' + m'', \quad m' = m - m''; \tag{2,4,8}$$

$$\text{по (2,4,6)} \quad V = m'v' + m''v''; \tag{2,4,9}$$

$$\text{по (2,4,7)} \quad V = m''(v'' - v') + mv'. \tag{2,4,10}$$

Очевидно, зная t, можно определить $v'(t)$ и $v''(t)$, а по (2,4,7) и (2,4,8) m'' и m'. Отсюда следует, что, имея m, V, t, можно прийти к трем признакам: m', m'', t. А это означает, что три независимых признака m, V, t тоже могут рассматриваться в качестве параметров системы жидкость — пар.

Нетрудно убедиться, что в качестве параметров системы жидкость — пар могут также служить V', V'', t или V', V'', p (здесь V' и V'' — объемы жидкости и пара), или V', m, t; V', m, p и т. д.

Все, сказанное здесь относительно параметров системы жидкость — пар, находится в согласии с § 2,3,6°; достаточно только принять, что в этой системе имеется только один независимый интенсивный признак (t или p).

Глава третья

РАБОТА И ТЕПЛОТА

§ 3,1. Работа силы и работа давления

1°. Работа и теплота — самые основные понятия термодинамики. Оба понятия подробно рассматриваются в настоящей главе.

2°. Пусть F — сила, ds — элементарный участок пути ее точки приложения (рис. 12). Элементарная работа силы F на пути ds:

$$DW = |F\,ds|\cos(F,\ ds) = |F\,ds|\cos\varphi. \qquad (3,1,1)$$

Здесь $|Fds|$ — абсолютное значение произведения Fds; поэтому знак DW совпадает со знаком $\cos\varphi$. Таким образом,

$DW > 0$, если $\angle\varphi$ — острый;
$DW < 0$, если $\angle\varphi$ — тупой;
$DW = 0$, если $\angle\varphi$ — прямой.

В § 3,8 будет объяснена причина замены буквы d буквой D в обозначении элементарной работы.

3°. В термодинамике очень часто приходится рассматривать случаи, когда силы приложены не в отдельных точках, а непрерывным образом распределены на какой-нибудь поверхности. Такое распределение сил имеет место, например, на поверхности тела, погруженного в жидкость или в газ, или на внутренней поверхности сосуда, наполненного жидкостью или содержащего газ. В таких случаях сила, приходящаяся на единицу поверхности, называется *давлением*. Мы будем предполагать давление *нормальным*.

В § 1,5,3° мы условились рассматривать или *однородные системы*, или *неоднородные*, но состоящие из *однородных частей*. Для однородности системы или ее отдельной части необходимо, чтобы давление было *одинаковым* (*равномерным*) во всех точках системы или ее части. Таким образом, в рассматриваемых нами системах давление должно быть одинаковым или повсюду (когда система однородна), или во всех точках каждой фазы; в последнем случае давление может изменяться скачком при переходе от одной фазы к другой.

4°. Пусть система, например какой-нибудь газ, заключена в цилиндр (рис. 13, *а*) и занимает объем V между дном и поршнем B, площадь которого σ. На поршень действует равномерное нормальное давление p со стороны системы и равномерное нормальное давление p_e со стороны окружающей среды; p_e назовем внешним давлением

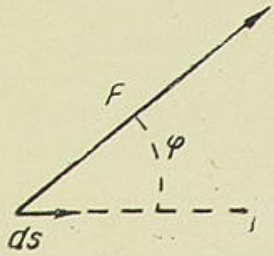


Рис. 12

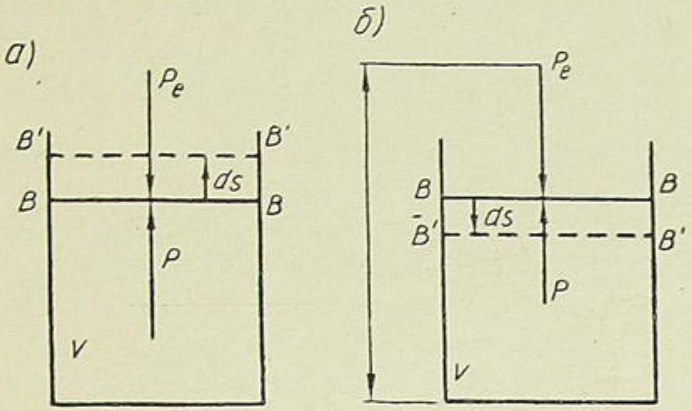


Рис. 13

(*e* — *exterior* — внешний). Равнодействующая нормальных сил, образующих давление p, будет

$$P = p\sigma, \qquad (3,1,2)$$

а равнодействующая нормальных сил, образующих давление p_e:

$$P_e = p_e\sigma, \qquad (3,1,3)$$

Очевидно, если между поршнем и стенками цилиндра трения нет, то при неодинаковых P и P_e поршень придет в движение: начнет опускаться, если $P_e > P$, и подниматься, если $P > P_e$.

В последующем нам нужно вычислить в отдельности работы сил P и P_e при каком-нибудь перемещении поршня независимо от причины, вызвавшей это перемещение. Предположим, поршень переместился параллельно самому себе на ds и занял положение B'. Так как $ds \uparrow\uparrow P^*$, то $\cos(P, ds) = +1$ и элементарная работа силы P:

$$DW = |P\,ds| \cos(P,\ ds) = |P\,ds| > 0,$$

$$\text{или} \quad DW = |p\sigma\,ds|.$$

В термодинамике давление p системы считается положительным, когда оно направлено наружу; следовательно, на рис 13, *а* $|p| = p$.

Произведение $\sigma\,ds$ равно объему, описанному поршнем при переходе из положения B в положение B', и представляет собой

---

* Параллельность двух векторов обозначается знаком $\uparrow\uparrow$, когда угол между ними равен нулю, и знаком $\uparrow\downarrow$, когда угол между ними равен π, т. е. 180°.

приращение dV объема V системы. Здесь $dV > 0$ и поэтому $|\sigma\, ds| = dV$.
Таким образом,

$$DW = p\, dV. \qquad (3,1,4)$$

Если бы поршень не поднялся, а опустился, то

$$ds \uparrow\downarrow P,\ \cos(P, ds) = -1,$$

и работа силы P оказалась бы отрицательной. С другой стороны, теперь приращение dV объема было бы отрицательным, и в произведении $p\, dV$ было бы $p > 0$, а $dV < 0$, $p\, dV < 0$. Таким образом, и в этом случае (3,1,4) выражало бы элементарную работу dW силы P.

Окончательный результат:

[3-А] *Элементарная работа равномерного нормального положительного давления системы равна* $p\, dV$. *Она положительна при* $dV > 0$, *отрицательна при* $dV < 0$ *и равна нулю при* $dV = 0$.

При определении выражения элементарной работы давления мы пользовались цилиндром с поршнем только для большей наглядности. При одинаковом всюду давлении мы пришли бы к тому же результату, предположив систему заключенной в любую оболочку, способную изменять форму при изменении p_e или p.

5°. Чтобы получить выражение элементарной работы DW_e внешнего давления p_e, достаточно принять во внимание, что внешнее давление считается положительным, когда оно направлено внутрь системы; следовательно, изображенное на рис. 13, *б* внешнее давление положительно. Таким образом, положительные давления p и p_e противоположны по направлению, поэтому при одном и том же приращении dV объема элементарные работы DW и DW_e давлений p и p_e должны иметь различные знаки. Отсюда: так как $DW = p\, dV$, то

$$DW_e = -p_e dV. \qquad (3,1,5)$$

[3-Б] *Элементарная работа равномерного положительного нормального внешнего давления* p_e:

$$DW_e = -p_e\, dV.$$

Она положительна при уменьшении объема системы ($dV < 0$), *отрицательна при увеличении ее объема* ($dV > 0$) *и равна нулю при постоянном объеме.*

Когда давление p системы и внешнее давление p_e равны друг другу и противоположно направлены, имеем: $p_e = p$; поэтому

$$DW_e = -p_e dV = -p\, dV \qquad (3,1,6)$$

§ 3,2. Работа давления при конечном изменении объема

1°. Чтобы вычислить работу давления при конечном изменении объема от $V_н$ до $V_к$, нужно проинтегрировать выражение $DW = pdV$ или выражение $DW_e = -p_e dV$.

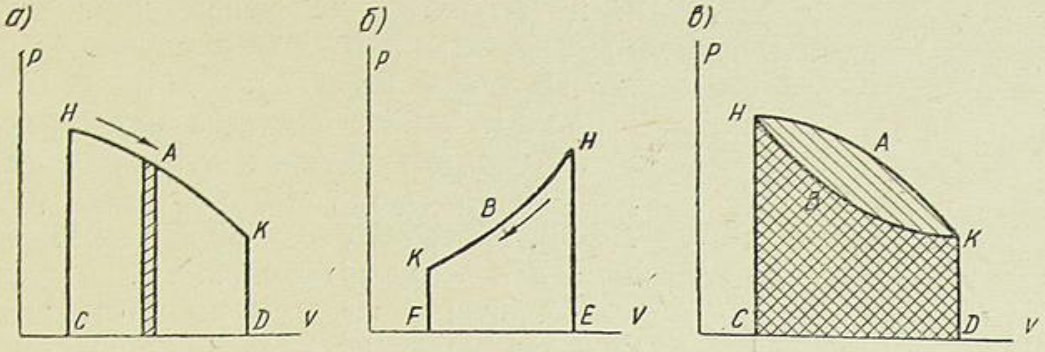


Рис. 14

Обозначив работы давления системы и внешнего давления при изменении объема от $V_н$ до $V_к$ соответственно через $W_{нк}$ и $W_{eнк}$, имеем

$$\left.\begin{aligned} W_{нк} &= \int_н^к DW = \int_н^к pdV, \\ W_{eнк} &= \int_н^к DW_e = -\int_н^к p\,dV. \end{aligned}\right\} \qquad (3,3,1)$$

Проинтегрировать можно только тогда, когда известна зависимость давления от объема или, наоборот, объема от давления:

$$p = p(V) \quad \text{или} \quad V = V(p).$$

Эти зависимости могут быть заданы аналитически или графически.

2°. Рассмотрим случай, когда в координатной системе $p - V$ дан график функции $p = p(V)$. Пусть этот график — HAK (рис. 14, $а$). Площадь заштрихованной полоски, основание которой dV, а высота p, равна pdV.

Поэтому

$$\int_{НАК} p\,dV = \text{площ. } CHAKDC.$$

По (3,2,1) и [3-А]

$$W_{НАК} = \int_{НАК} p\,dV = \text{площ. } CHAKDC > 0.$$

На рис. 14, $б$ вдоль линии HBK объем уменьшается: $dV < 0$. Поэтому

$$W_{НВК} = \int_{НВК} p\,dV = \text{площ. } EHBKFE < 0.$$

Теперь предположим, что объем изменяется от $V_н$ до $V_к$, а давление изменяется по линии HAK или по линии HBK (рис. 14, *в*). Этим двум линиям соответствуют работы давления системы:

$$W_{НАК} = \text{площ. } CHAKDC;\ W_{eНВК} = \text{площ. } CHBKDC.$$

Так как площади $CHAKDC$ и $CHBKDC$ не равны друг другу, то мы должны заключить, что (как и в общем случае работы произвольной силы F):

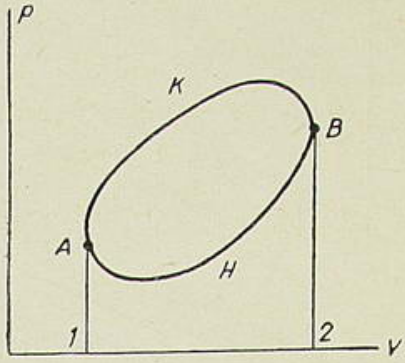


Рис. 15

[3-В] *Работа давления определяется не только начальным и конечным состояниями системы, но и линией (HAK, HBK), переводящей систему от начального к конечному состоянию.*

4°. Теперь предположим, что график функции $p = p(V)$ является в координатной системе $p - V$ замкнутой линией $HAKBH$ (рис. 15). Чтобы определить в этом случае работу $W_{НАКВН}$ давления системы, поступим так. Проведем крайнюю левую и крайнюю правую ординаты $1A$, $2B$. Пусть сначала объем возрастает по линии AKB, затем уменьшается по линии BHA. При увеличении объема давление системы совершает положительную работу

$$W_{АКВ} = \text{площ. } 1AKB21 > 0,$$

При уменьшении объема работа этого давления $W_{ВНА}$ отрицательна, и поэтому

$$W_{ВНА} = \text{площ. } 2BHA12 < 0.$$

Вся работа

$$W_{АКВНА} = W_{АКВ} + W_{ВНА} = \text{площ. } 1AKB21 + \text{площ. } 2BHA12 =$$

$$= \text{площ. } AKBHA > 0.$$

Если бы объем увеличивался по линии AHB и уменьшался по линии AKB, то работа давления системы

$$W_{АНВКА} = \text{площ. } AHBKA < 0.$$

Здесь работа оказывается отрицательной, так как положительная работа $W_{АНВ}$ меньше абсолютного значения отрицательной работы $W_{ВКА}$.

Эти результаты приводят к следующему общему правилу:

[3-Г] *Когда график функции $p = p(V)$ — замкнутая линия, работа давления системы равна площади, ограниченной этой линией; работа положительна, если линия обходится по часовой стрелке, и отрицательна при обходе линии против часовой стрелки.*

§ 3,3. Примеры вычисления работы давления системы

1°. Пусть объем изменяется от $V_н$ до $V_к$ при постоянном давлении. Так как $p = \text{const}$, то

$$W_{нк} = \int_н^к p\,dV = p\,(V_к - V_н) = p\Delta V, \qquad (3,3,1)$$

где ΔV — конечное приращение объема.

Формула (3,3,1) имеет различные применения:

а) идеальный газ расширяется от $V_н$ до $V_к$ при $p = \text{const}$. Для этого случая формула (3,3,1) может быть видоизменена. При постоянном составе газа

$$p = \text{const},\ n = \text{const};$$
$$pV_н = nRT_н,\ pV_к = nRT_к,$$

где $T_н$ и $t_к$ — абсолютные температуры в начальном и конечном состояниях. Теперь (3,3,1) напишется так:

$$W_{нк} = p\,(V_к - V_н) = nR\,(T_к - T_н) = nR\Delta t, \qquad (3,3,2)$$

где $\Delta t = T_к - T_н = t_к - t_н$ — приращение температуры, вызванное изменением объема при $p = \text{const}$, $n = \text{const}$;

б) заменим постоянство n постоянством температуры (при $p = \text{const}$); тогда, если $n_н$ и $n_к$ — числа молей газа в начальном и конечном состояниях,

$$pV_н = n_н RT,\ pV_к = n_к RT,$$

и согласно (3,3,1)

$$W_{нк} = RT\,(n_к - n_н) = RT\Delta n. \qquad (3,3,3)$$

Пусть, например, газ представляет смесь CO_2, CO и O_2. Если в этой смеси происходит разложение CO_2 (при $p = \text{const}$ и $t = \text{const}$) по уравнению:

$$1\,CO_2 = 1\,CO + \frac{1}{2}\,O_2,$$

то при разложении одного моля CO_2 общее число молей смеси увеличится на 0,5. При разложении x молей CO_2 приращение Δn общего числа молей смеси будет

$$\Delta n = \frac{x}{2}$$

и работа давления p системы окажется равной

$$W_{нк} = \frac{RTx}{2}.$$

Аналогичным образом может быть определена работа давления всегда, когда при $p = \text{const}$ и $t = \text{const}$ реакция вызывает изменение числа молей смеси газов.

2°. Рассмотрим работу давления идеального газа при изменении объема от $V_н$ до $V_к$, когда $n = \text{const}$ и $t = \text{const}$, а графиком функции $p = p(V)$ является HAK (рис. 16).

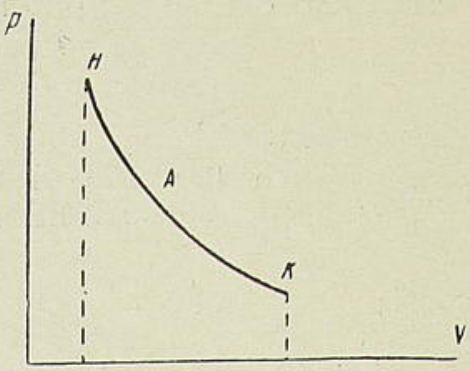


Рис. 16

Так как $p = \frac{nRT}{V}$ и числитель $nRT = \text{const}$, то

$$\int_н^к p\,dV = \int_н^к \frac{nRT}{V}\,dV = nRT \int_н^к d\ln V.$$

Таким образом,

$$W_{нк} = nRT \ln \frac{V_к}{V_н}. \quad (3,3,4)$$

Этому выражению работы можно придать несколько другой вид:

$$nRT = p_н V_н = p_к V_к,$$

а также

$$V_к : V_н = p_н : p_к.$$

Таким образом, nRT в (3,3,4) можно заменить на $p_к V_к$ или $p_н V_н$; вместо $V_к : V_н$ можно ввести отношение $p_н : p_к$. Наконец, так как $V = nv$, то при неизменном n

$$\frac{V_к}{V_н} = \frac{v_к}{v_н},$$

где $v_к$, $v_н$ — мольные объемы в конечном и начальном состояниях.

Итак, можно, например, написать:

$$W_{нк} = nRT \ln \frac{V_к}{V_н} = nRT \ln \frac{v_к}{v_н} = nRT \frac{p_н}{p_к}. \quad (3,3,5)$$

§ 3,4. Поверхностное натяжение и его работа

1°. Ввиду молекулярного строения тел тонкий *поверхностный слой* на границе двух фаз (например, жидкости и газа) всегда оказывается неоднородным. Свойства поверхностного слоя резко отличаются от свойств основной массы фазы. Из-за крайне малой толщины поверхностного слоя можно представить *эквивалентный* ему однородный *слой* той же толщины.

Таким образом (см. § 1,2,1°), когда нельзя пренебрегать массой поверхностного слоя по сравнению с массой остальной однородной части, необходимо эту последнюю считать за одну фазу,

а *эквивалентный поверхностный слой* — за другую. Последняя фаза называется *поверхностной*, или *капиллярной*.

2°. Одним из важнейших признаков однородной толщи жидкости является давление. Чтобы установить, имеются ли в капиллярной фазе какие-нибудь силы, аналогичные давлению, можно исходить из следующего твердо установленного положения:

[3-Д] *Механические свойства поверхностного слоя совпадают со свойствами равномерно растянутой резиновой пленки, толщиной которой можно пренебречь.*

Резиновую пленку пренебрежимо малой толщины мысленно разделим линией λ на две части (рис. 17). Удалим одну часть и рассмотрим равновесие другой части. Очевидно, влияние удаленной части должно быть заменено силами, непрерывно приложенными к точкам линии λ. Пусть к каждому элементу dl линии λ приложена бесконечно малая сила dF, касательная к поверхности резиновой пленки и равная σdl. Если коэффициент σ изменяется от точки к точке, то вдоль любой плавной линии, а, следовательно, и вдоль линии λ, это изменение должно быть вполне постепенным. Поэтому, обозначив через A середину дуги dl, можно считать (с точностью до бесконечно малых не ниже второго порядка относительно dl):

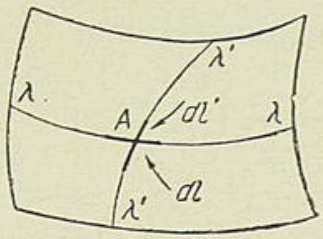


Рис. 17.

$$dF = \sigma_A\, dl, \tag{3.4.1}$$

где σ'_A — значение коэффициента σ в точке A линии λ.

Предположим, что через точку A проведена другая линия λ' и на ней взята дуга dl', серединой которой также является точка A. Этой дуге соответствует сила

$$dF' = \sigma'_A\, dl. \tag{3,4,1'}$$

Резиновая пленка называется *равномерно растянутой*, если:

а) $\sigma'_A = \sigma_A$, т. е. коэффициент σ_A один и тот же для всех линий, проходящих через точку A;

б) сила dF (или dF'), касательная к поверхности пленки в точке A, нормальна к линии раздела λ (или λ'), проходящей через A;

в) во всех точках поверхности пленки коэффициент σ имеет одно и то же значение.

3°. Согласно *в* индекс A может быть отброшен; но чтобы отметить, что dF — внешняя сила, т. е. исходит из отброшенной части пленки, а мы за систему принимаем оставшуюся часть, введем индекс e. Тогда (3,4,1) запишется так:

$$dF_e = \sigma_e\, dl. \tag{3,4,2}$$

Элемент dl не мог бы находиться в равновесии, если бы к нему была приложена только сила dF_e; для равновесия необходимо, чтобы

сумма сил, приложенных к элементу dl, равнялась нулю. Поэтому, кроме dF_e, должна быть еще сила $dF = \sigma dl$, исходящая из отброшенной части и удовлетворяющая условию:

$$dF_e + dF = (\sigma_e + \sigma)\, dl = 0.$$

Так как $dl \neq 0$, то

$$\sigma = -\sigma_e.$$

На основании (3,4,2)

$$\sigma_e = \frac{dF_e}{dl},$$

т. е. σ_e — это внешняя сила, приходящаяся на единицу длины линии раздела; размерность $\sigma = \frac{\text{размерность силы}}{\text{размерность длины}}$. Если за единицы силы и длины приняты дина и сантиметр, то единица σ_e равна 1 *дин/см*. То же самое относится, конечно, и к σ.

4°. Уподобляя капиллярную фазу равномерно растянутой резиновой пленке, мы на основании 2° и 3° настоящего параграфа должны заключить о существовании в каждой точке капиллярной фазы двух прямо противоположных сил: а) касательных к поверхности фазы, б) нормальных к линии, проходящей через эту точку и мысленно разделяющей капиллярную фазу на две части. Эти силы σ и σ_e, рассчитанные на единицу длины линии раздела, должны быть — при равновесии капиллярной фазы — одинаковыми во всех ее точках. Если условие $\sigma + \sigma_e = 0$ не выполнено, то равновесие капиллярной фазы невозможно, площадь ее поверхности должна изменяться.

Сила σ, стремящаяся уменьшить площадь поверхности капиллярной фазы, называется *поверхностным натяжением*. Оно является функцией состояния капиллярной фазы и, в частности, весьма сильно зависит от ее температуры.

Сила σ_e стремится увеличить площадь поверхности капиллярной фазы, принятой за систему. Предположим, что линия раздела капиллярной фазы — прямая. В этом случае силы, образующие натяжение σ_e, будут прямо параллельными друг другу, и их равнодействующая F_e согласно 2°, *в* будет:

$$F_e = \int dF_e = \int \sigma_e\, dl = \sigma_e l, \qquad (3,4,3)$$

где l — длина прямолинейного отрезка.

Пусть капиллярная фаза ограничена линией (например тонкой проволокой) λ (рис. 18), прямолинейный участок AB которой легко подвижен и может перемещаться параллельно самому себе. Его перемещению на ds соответствует внешняя работа силы F_e

$$DW_e = |F_e\, ds| \cos(F_e,\ ds) = |F_e\, ds|,$$

так как $\cos(F_e, ds) = +1$.

По (3,4,3)

$$DW_e = |\sigma_e l\, ds|,$$

где lds равно приращению поверхности $d\omega$ капиллярной фазы.

Таким образом,

$$DW_e = \sigma_e\, d\omega. \qquad (3,4,4)$$

Эта работа положительна при увеличении и отрицательна при уменьшении площади капиллярной фазы.

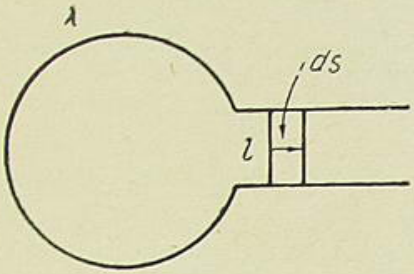


Рис. 18

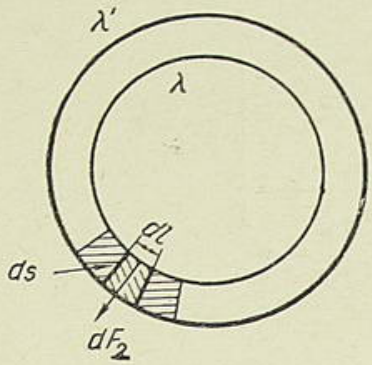


Рис. 19

Так как поверхностное натяжение σ по направлению противоположно σ_e, то его работа выразится так:

$$DW = -|\sigma|\, d\omega; \quad DW > 0 \text{ при } d\omega < 0, \qquad (3,4,5)$$

где $|\sigma|$ — абсолютное значение поверхностного натяжения.

Аналогично тому, как мы различаем давление системы и внешнее давление, можно σ_e назвать *внешним поверхностным натяжением*.

Здесь линия раздела была выбрана прямой только для простоты. Мы пришли бы к тому же выражению для работы, какова бы ни была эта линия. В самом деле, пусть λ и λ' — линии раздела в начале и в конце (рис. 19). Тогда работа силы dF_e равна $\sigma_e dl ds$, т. е. произведению σ_e на заштрихованную площадь, а работа всех сил dF_e (так как σ_e одинаково повсюду) равна произведению σ_e на сумму заштрихованных площадей, или произведению σ_e на увеличение площади капиллярной фазы: $\sigma_e \Delta\omega$ (ω — площадь капиллярной фазы, $\Delta\omega$ — приращение ω).

§ 3,5. Работа веса. Работа переноса электрического заряда

1°. Пусть P и C — вес и центр тяжести тела. Как известно, вес считается приложенным в центре тяжести тела. По (3,1,1) при перемещении C на ds работа веса будет:

$$DW = |P\, ds| \cos(P,\ ds) = |P\, ds| \cos\varphi.$$

Вес — сила вертикальная; ее величина изменяется с изменением положения центра тяжести тела на одной и той же вертикали. Однако при всех перемещениях центра тяжести, величина которых составляет очень малую долю длины радиуса Земли, вес может считаться постоянным и по величине и по направлению.

Условимся считать положительным направление AH вертикали от поверхности Земли к ее центру. При этом острому углу φ соответствует положительная проекция dh перемещения ds на вертикаль (рис. 20, *а*):

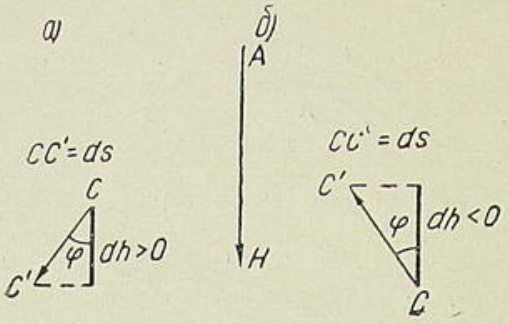


Рис. 20

$$dh = ds\cos\varphi,$$

а тупому углу (рис. 20, *б*) — отрицательная проекция dh. Таким образом, работа веса может быть выражена:

$$DW = P\,dh, \qquad (3,5,1)$$

где P считается положительной, а dh может иметь любой знак. Отсюда в полном согласии со сказанным в § 3, 1, 2° получаем: *работа веса положительна, когда центр тяжести тела опускается* ($dh > 0$), *отрицательна, когда центр тяжести тела поднимается* ($dh < 0$), *равна нулю, когда в начале и конце центр тяжести оказывается на одной и той же горизонтальной плоскости* ($dh = 0$).

2°. При конечном перемещении центра тяжести от $C_н$ до $C_к$, считая P постоянной, имеем:

$$\int_{h_н}^{h_к} P\,dh = P\,(h_к - h_н) = P\Delta h, \qquad (3,5,2)$$

где Δh — изменение высоты центра тяжести;

$$W_{енк} = P\Delta h. \qquad (3,5,3)$$

Из (3,5,3) следует, что работа веса не зависит от траектории центра тяжести и вполне определяется изменением его высоты.

3°. Во всякой системе, в двух точках которой электростатические потенциалы не равны друг другу, можно, замкнув цепь, вызвать ток. Так, если заряды на пластинах A и B плоского конденсатора равны соответственно e и $(-e)$, а разность потенциалов $V_A - V_B = \Delta V > 0$, то, соединив проволокой пластины, мы вызовем ток, в результате которого положительный заряд на A будет уменьшаться. Перемещению заряда de с пластины A на пластину B соответствует положительная работа $(\Delta V)\,de$ и уменьшение разности ΔV потенциалов.

Таким же образом, по проволоке, соединяющей полюсы A и B гальванического элемента, течет ток и прохождению заряда de через проволоку соответствует работа:

$$\left.\begin{array}{l}(\Delta V)\,de,\\ \Delta V = V_A - V_B > 0.\end{array}\right\} \qquad (3,5,4)$$

где

4°. Одно обстоятельство очень важно: в цепь можно включить электромотор $Э$; при циркуляции тока электромотор начнет вращать вал, что можно использовать для поднятия какого-либо груза, вес которого P. Это всегда возможно при достаточно малом P. В самом деле, ток возбуждает в электромоторе силы, эквивалентные паре сил, момент M которой параллелен валу электромотора и называется в технике *крутящим моментом* (рис. 21). Намотаем на вал электромотора нить, а к ее концу повесим груз. Вес P груза также создает момент M_e, параллельный валу электромотора. Груз всегда может быть подвешен так, чтобы его момент M_e оказался антипараллельным моменту M.

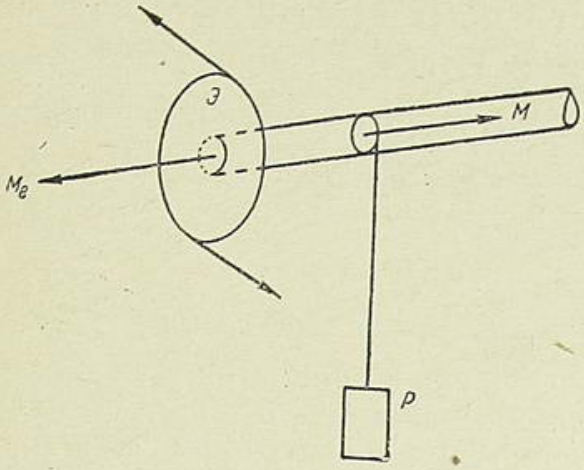


Рис. 21

Таким образом, при подвешенном грузе электромотор вращается под влиянием разности $M - M_e$ (через M и M_e обозначены абсолютные значения моментов). Поэтому, когда P и его момент малы и $M > M_e$, электромотор вращается в таком направлении, чтобы груз поднимался и работа его веса была бы отрицательной. Если груз не принадлежит системе, то эта отрицательная работа будет внешней.

Этот пример подтверждает следующее важное общее положение:

[3-E] *Существование в системе частей с различными электростатическими потенциалами всегда может быть использовано для получения тока и совершения отрицательной внешней работы.*

Если P настолько велик, что $M_e > M$, то вращение происходит в противоположном направлении, груз опускается, работа его веса становится положительной.

Как известно, направления тока и вращения электромотора связаны так, что с изменением одного изменяется и другое. Поэтому, когда груз опускается и его вес совершает положительную работу, электромотор становится *динамомашиной*, и по замкнутой цепи в системе проходит ток в направлении, противоположном тому, который вызывается разностью ΔV потенциалов.

§ 3,6. О минимальной внешней работе

1°. Рассмотрим, при каких обстоятельствах может начаться изменение объема покоящейся системы, подверженной внешнему давлению. Для этого удобнее всего представить систему заключенной в цилиндр с поршнем, масса которого пренебрежимо мала. При наличии трения между поршнем и стенками цилиндра увеличение объема возможно только тогда, когда давление p системы преодолеет трение и внешнее давление p_e, т. е. если

$$p > p_e.$$

При этом, чем больше трение, тем больше должна быть положительная разность $p - p_e$. Так как $dV > 0$ и $p - p_e > 0$, то $(p - p_e)\, dV > 0$, или по (3,1,5)

$$DW_e + p\, dV > 0; \quad DW_e > -p\, dV. \tag{3,6,1}$$

Уменьшение объема при наличии трения возможно только тогда, когда $p_e > p$; теперь $p - p_e < 0$, $dV < 0$, но снова

$$(p - p_e)\, dV > 0$$

и по (3,1,5)

$$DW_e + p\, dV > 0; \quad DW_e > -p\, dV.$$

Обратим внимание на то, что если разности $p - p_e$ (при увеличении объема) и $p_e - p$ (при уменьшении объема) больше, чем необходимо для преодоления трения, то поршень будет двигаться с ускорением; вследствие этого в различных точках системы давления станут неодинаковыми, что нарушит однородность системы и ее частей. Чем меньше трение, тем меньше $p - p_e$ и $p_e - p$; в отсутствие трения поршень можно привести в движение незначительным толчком и тогда, когда $p = p_e$. В этом случае по (3,1,6):

$$DW_e = -p\, dV, \quad p_e = p. \tag{3,6,2}$$

При увеличении объема внешняя работа отрицательна; поэтому DW_e тем меньше, чем больше ее абсолютное значение. Из (3,6,1) следует, что DW_e достигает наименьшего значения при $p_e = p$. При уменьшении объема внешняя работа положительна; DW_e оказывается наименьшей при $p_e = p$.

Таким образом:

[3-Ж] *При изменении объема системы, находившейся в покое, работа внешнего давления оказывается наименьшей, когда* $p_e = p$.

2°. В предыдущем параграфе было сказано о работе, вызываемой различием электростатических потенциалов. Рассмотренные там моменты M, M_e и высота груза соответственно аналогичны давлениям p, p_e и объему V. В самом деле:

при $M > M_e$ груз поднимается, внешняя работа (работа веса P) отрицательна;

при $M_e > M_e$ груз опускается, внешняя работа веса P положительна, совершенно так же, как при $p > p_e$ объем увеличивается, работа внешнего давления отрицательна, а при $p_e > p$ объем уменьшается, работа внешнего давления положительна.

Эта аналогия может быть несколько продолжена.

Будем, начиная от нуля, увеличивать вес P груза; при этом будет увеличиваться абсолютное значение отрицательной внешней работы ($P\Delta h$), соответствующей определенному подъему Δh груза, т. е. будет уменьшаться численное значение этой работы; будет увеличиваться и M_e. Следовательно, при $M_e = M$ указанная внешняя работа станет наименьшей из тех, при которых еще возможен подъем груза. Малейшее дальнейшее увеличение груза вызовет изменение направления вращения электромотора.

Наоборот, если груз настолько велик, что M_e значительно превосходит M и вал вращается так, чтобы груз опускался, то уменьшение P приводит к уменьшению M_e и уменьшению положительной работы веса, рассчитанной на определенное опускание Δh. Эта работа станет наименьшей, когда M_e окажется равным M. Малейшее уменьшение P приведет к изменению направления вращения.

Следовательно, как в случае подъема груза, так и в случае спуска, аналогично [3-Ж] внешняя работа оказывается наименьшей, когда $M_e = M$. Обратим внимание на то, что сила тока равна нулю при $M_e = M$. В самом деле, в предыдущем параграфе было указано, что направление тока и направление вращения электромотора изменяются одновременно. Но направление вращения изменяется при $M = M_e$. Следовательно, тогда же изменяется и направление тока, поэтому сила тока должна стать равной нулю в этот момент.

§ 3,7. Теплота

1°. Когда между двумя телами нет *адиабатной оболочки*, говорят, что эти тела находятся в *тепловом общении*. То же самое говорят про систему и среду, не отделенные друг от друга адиабатной оболочкой.

Пусть тела A и B, температуры которых различны, находятся в тепловом общении. Заключим их в общую жесткую адиабатную оболочку. Согласно [1-Г] по прошествии некоторого времени наступит термическое равновесие, т. е. температуры тел A и B станут одинаковыми. Предположим, что химическое и механическое равновесия в этих телах не могут быть нарушены. Тогда, так как жесткая адиабатная оболочка полностью устраняет влияние всех остальных тел, изменения температуры тел A и B можно рассматривать только как результат какого-то процесса, вызванного их взаимодействием.

В указанных обстоятельствах этот процесс мы называем переходом теплоты от тела с более высокой температурой к телу с мень-

шей температурой: тело с более высокой температурой отдает теплоту, тело с меньшей температурой получает ее. Возьмем вместо тел A и B систему и среду; температуру системы обозначим через t, а среды — через τ. Если система находится в тепловом общении со средой и $\tau > t$, теплота переходит от среды к системе — система получает положительное количество теплоты. Если $\tau < t$, теплота переходит от системы к среде; но в этом случае можно сказать, что система получает от среды отрицательное количество теплоты. Таким образом, всегда можно говорить: *система получает теплоту от среды*, — но нужно приписывать теплоте знак.

В зависимости от условий, в которых происходит переход теплоты к системе, и от состояния последней этот переход сопровождается изменениями различных признаков. Так, при $V = \text{const}$ сообщение теплоты газу, состав которого постоянен, повышает его температуру и давление. Если в смеси газов возможна реакция, то при $V = \text{const}$ сообщение теплоты изменяет не только температуру и давление, но и состав смеси. Сообщив при $p = 1$ *ат* и $t = 0°$ С теплоту льду, превратим его частично в воду с той же температурой и т. д.

При нашем выборе знака положительное количество теплоты оказывает на систему то же влияние, что и работа трения. Действительно, температура трущихся тел повышается; при трении лед частично превращается в воду и т. д.

Система не получает от среды теплоту тогда, когда: а) она заключена в адиабатную оболочку; б) температура системы и среды одинакова. Часто встречающееся выражение: *система получает теплоту от среды, имеющей ту же температуру*, — нельзя понимать буквально. Это выражение только означает, что разность $\tau - t$ ничтожно мала.

Есть еще случай, когда при тепловом общении системы со средой теплота почти не переходит от одной из них к другой. Действительно, для перехода нужно время, поэтому переход теплоты практически не имеет места во всех быстротечных процессах. За единицы теплоты приняты: *калория* (сокращенно *кал*), *килокалория* (сокращенно *ккал*).

В последнее время в ряде стран теплоту (как и работу) выражают в *джоулях* (сокращенно *дж*). Объяснение этого дано в главе о первом начале термодинамики.

1 *кал* = 4,1840 абс. *дж.* = 4,1833 интернац. *дж.*

§ 3,8. Обозначения элементарных работы и теплоты

Условимся об обозначениях бесконечно малых величин и их отношений. Величины, связанные с изменениями состояния системы, или вполне определяются начальным и конечным состояниями, или, кроме того, зависят еще от промежуточных состояний.

К первой группе относятся все признаки (p, V, t и т.д.). Так, в процессах *1a2* ил *1b2* (рис. 22,*а*), которые начинаются в состоянии *1* и кончаются в состоянии *2*, во всем же остальном могут как угодно отличаться друг от друга, изменения давления одинаковы и равны $p_2 - p_1$. Изменения объема и температуры $V_2 - V_1$ и $t_2 - t$, тоже зависят только от начального и конечного состояний. Таковы изменения всех признаков.

Работа давления (как и любой силы) в общем случае не может быть определена только по начальному и конечному состояниям: $W_{1a2} \neq W_{1b2}$, см. [3-В]. Таково же и количество теплоты, сообщаемое системе при изменении ее состояния: в общем случае количество теплоты зависит не только от начального и конечного состояний, но и от промежуточных состояний $Q_{1a2} \neq Q_{1b2}$.

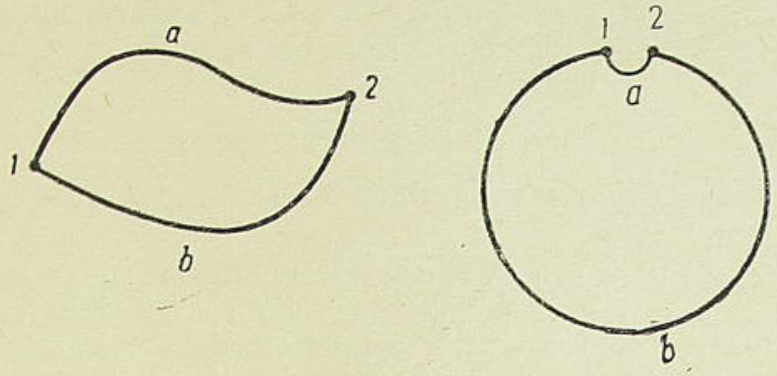


Рис. 22

Величины указанных двух групп в некоторых отношениях весьма сильно отличаются друг от друга. Так, например, если состояния 1 и 2 бесконечно близки друг к другу (рис. 22, *б*) то изменения всех признаков в процессах *1a2* и *1b2* будут бесконечно малыми, работа W_{1a2} — бесконечно малой, а работа W_{1b2} — конечной. То же относится и к теплоте: Q_{1a2} бесконечно мала, а Q_{1b2} (в общем случае) конечна.

Чтобы отметить разницу между величинами обеих групп, будем, как правило, в обозначении элементарных (т. е. бесконечно малых) изменений признаков применять букву d (например dp, dV, dt), а элементарную работу и элементарное количество теплоты обозначать через DW и DQ (например $DW_e = -p_e dV$). В случаях, когда это желательно, характер процесса будем указывать индексами: $D_t W_e = -p_e d_t V$, $D_v Q$ и т.д., причем $D_v Q$ — это элементарное количество теплоты, сообщаемой при постоянном объеме.

Следует также указать, что элементарные изменения независимых признаков — параметров системы называются *дифференциалами*; элементарные изменения функций состояния при изменении всех параметров называются *полными дифференциалами*, а отношения типа $\frac{d_p V}{d_p t} = \left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p$ — *частными производными*. Ни DQ, ни DW не являются дифференциалами или полными дифференциалами, а от-

ношения типа $\frac{D_pQ}{d_pt} = \left(\frac{DQ}{\partial t}\right)_p$ не являются частными производными и вводятся нами только из соображений удобства записи.

§ 3,9. Теплоемкость

1°. Как уже сказано в § 3,7,2°, сообщение системе теплоты вызывает изменения ряда ее признаков. С изменением температуры при сообщении теплоты связано понятие *теплоемкости* C, с изменением же других признаков при постоянной температуре — понятие *скрытой теплоты*.

2°. Если элементарное количество DQ теплоты вызывает изменение температуры от t до $t + dt$, то отношение

$$C = \frac{DQ}{dt} \qquad (3,9,1)$$

называется *теплоемкостью* системы при температуре t или в данном состоянии.

Хорошо известно, что вообще повышение температуры не пропорционально сообщенному количеству теплоты. Поэтому из определения (3,9,1) следует, что теплоемкость — это то количество теплоты, которое понадобилось бы для повышения температуры системы на 1° в предположении, что приращение температуры пропорционально количеству теплоты.

Теплоемкость системы зависит в общем случае от ее состояния и от процесса и колеблется для одной и той же системы от нуля до бесконечности. ($C = 0$ в адиабатном процессе, так как в этом процессе $DQ = 0$; $C = \infty$ в изотермическом процессе, так как $dt = 0$. Об отрицательных теплоемкостях см. § 7, 4, 3°). Вследствие этого везде, где возможно, указывают индексом процесс. Так, C_p и C_v — теплоемкости при постоянном давлении и постоянном объеме

$$C_p = \left(\frac{DQ}{\partial t}\right)_p, \quad C_V = \left(\frac{DQ}{\partial t}\right)_V. \qquad (3,9,2)$$

Ради краткости вместо «теплоемкость системы в таком-то процессе» говорят: «теплоемкость такого-то процесса». В последующем мы увидим, что термодинамика позволяет установить зависимости между теплоемкостями различных процессов; но она не в состоянии определить зависимость теплоемкости от температуры.

Рассмотрим однородную систему, масса которой m, а число молей n. Отношение теплоемкости C к массе

$$c = \frac{C}{m}$$

называется *удельной теплоемкостью*, а отношение C к числу молей

$$c = \frac{C}{n}$$

— *мольной теплоемкостью*. В последующем как удельную, так и мольную теплоемкость будем обозначать одной и той же буквой c.

§ 3,10. Скрытые теплоты

Процесс, в котором температура системы постоянна, называется *изотермическим*. Теплота, сообщенная системе в течение изотермического процесса, называется *скрытой*. Так, например, обыкновенно при химических реакциях температура системы, заключенной в адиабатную оболочку, изменяется. Чтобы реакция проходила изотермически, необходимо сообщить системе положительную или отрицательную теплоту. Эта теплота и будет *скрытой теплотой реакции*. Аналогичным образом определяется *скрытая теплота смешения*.

Пусть при изотермическом сообщении теплоты $Q_{\text{нк}}$ системе жидкость — пар масса пара изменяется от $m''_{\text{н}}$ до $m''_{\text{к}}$. Отношение

$$\frac{Q_{\text{нк}}}{m''_{\text{к}} - m''_{\text{н}}} = L, \tag{3,10,1}$$

показывающее количество теплоты, необходимое для изотермического превращения единицы массы насыщенной жидкости в насыщенный пар, называется *удельной скрытой теплотой парообразования*. Элементарное количество $D_t Q$ теплоты вызвало бы изотермическое изменение количества пара на $d_t m''$ (индекс t указывает на изотермичность процесса) и отношение

$$\frac{D_t Q}{d_t m''} = L \tag{3,10,2}$$

также будет *удельной скрытой теплотой парообразования*. Дальше будет показано, что два отношения

$$\frac{Q_{\text{нк}}}{m''_{\text{к}} - m''_{\text{н}}} \quad \text{и} \quad \frac{D_t Q}{d_t m''}$$

строго равны друг другу. Аналогичным образом определяется удельная скрытая *теплота плавления и теплота сублимации*.

Известно, что при наличии адиабатной оболочки изменение объема системы вызывает изменение температуры. Например, если поршень и стенки цилиндра не проводят теплоты, то сжатие газа сопровождается повышением температуры. Следовательно, для того, чтобы это изменение объема было изотермическим, нужно сообщить газу некоторое отрицательное количество теплоты.

Пусть для изотермического изменения объема системы на $d_t V$ необходимо сообщить элементарное количество $D_t Q$ теплоты. Отношение

$$\frac{D_t Q}{d_t V} = l \tag{3,10,3}$$

называется *скрытой теплотой изменения объема* и показывает то количество теплоты, которое нужно сообщить системе для изотермического изменения объема на единицу.

Таким же образом, если для изотермического изменения давления системы на $d_t p$ нужно сообщить ей количество $D_t Q$ теплоты, то отношение

$$\frac{D_t Q}{d_t p} = b \qquad (3,10,4)$$

называется *скрытой теплотой изменения давления.*

2°. Так как в изотермическом процессе изменяется не один, а несколько признаков, то, очевидно, системе можно приписать несколько скрытых теплот. Так, при постоянной температуре объем и давление всякой однородной системы изменяются одновременно. Пусть элементарное количество $D_t Q$ теплоты вызвало изотермические изменения $d_t V$ и $d_t p$ в однородной системе. Тогда получим две скрытые теплоты:

$$l = \frac{D_t Q}{d_t V} \quad \text{и} \quad b = \frac{D_t Q}{d_t p}.$$

В этих выражениях числители равны, а знаменатели зависят друг от друга:

$$\left[-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_t = \gamma_t; \quad \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_t = -\gamma_t V \right].$$

Поэтому можем написать

$$\frac{D_t Q}{d_t p} = \frac{D_t Q}{d_t V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_t.$$

Следовательно,

$$b = l\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_t. \qquad (3,10,5)$$

В идеальном газе постоянного состава согласно (2,2,5)

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_t = -\frac{V}{p}$$

и по (3,10,5)

$$b = -l\frac{V}{p}. \qquad (3,10,6)$$

Глава четвертая

ПРОЦЕССЫ. ОБРАТИМОСТЬ И НЕОБРАТИМОСТЬ

§ 4,1. Изменения состояния и процессы

1°. В § 3,2,2° уже было показано, что одно и то же изменение состояния системы может быть осуществлено различными способами. Вот еще пример. При постоянном давлении p можно медную проволоку перевести из состояния, в котором температура равна t_1, в состояние с температурой $t_2 > t_1$: а) посредством трения, б) сообщением проволоке теплоты, в) пропусканием через проволоку тока (если проволока адиабатно изолирована). Все три способа, будучи различными, приводят к одному и тому же изменению состояния.

Различные способы изменения — это различные процессы. Точнее, *процесс* может быть определен как последовательная смена состояний, последовательность элементарных изменений состояния. В механике процессу соответствует *траектория точки*, а изменению состояния — *перемещение*.

Из сказанного понятно, что для полной характеристики процесса необходимо знать, как изменяются с течением времени каждый из признаков системы и среда. Однако это в большинстве случаев невозможно; обычно ограничиваются неполными характеристиками и чаще всего указывают признаки, остающиеся постоянными в течение процесса.

Нам придется часто рассматривать *изобарные* ($p = \text{const}$), *изохорные* ($V = \text{const}$), *изотермические* ($t = \text{const}$), *изобарно-изотермические* ($p = \text{const}$, $t = \text{const}$) и т. д. процессы. Процессы, в которых DQ постоянно равно нулю, называются *адиабатными*.

2°. Все действительные процессы происходят с конечной (т. е. с отличной от нуля) скоростью; им присущи некоторые характерные черты. Прежде всего, в процессах, происходящих с конечной скоростью, каждая однородная система или каждая ее однородная часть становится неоднородною. Так, если температура среды значительно превышает температуру системы, то в различных точках системы температуры окажутся различными — система будет *тер-*

мически неоднородной. Аналогично этому смешение химически различных газов вызывает химическую неоднородность и т. д. Только при ничтожно малой скорости процесса отклонения от однородности оказываются пренебрежимо малыми.

Скорость, с которой осуществляется процесс, нередко имеет решающее влияние на конечное состояние системы. Так, равновесный состав газовой смеси, в которой возможна реакция, зависит от температуры. Но при очень быстром понижении температуры состав смеси в начале и конце оказывается одинаковым.

§ 4,2. Равновесные процессы

1°. Процессы, в течение которых имеют место только бесконечно малые отклонения системы от термодинамического равновесия, называются *равновесными.* Так как для термодинамического равновесия необходимы механическое, термическое и химическое равновесия, то в равновесном процессе отклонения от каждого из трех частичных равновесий также должны быть бесконечно малыми. Отсюда следует, что в равновесном процессе все признаки, которые не являются постоянными, должны изменяться бесконечно медленно.

2°. Пусть процесс $НАК$ заключается в последовательной смене состояний $\alpha_н$, α_1, α_2, ... α_A, ..., $\alpha_{к-1}$, $\alpha_к$, из которых каждые два соседние $\alpha_н$ и α_1, α_1 и α_2, $\alpha_{к-1}$ и $\alpha_к$ бесконечно близки друг к другу. Назовем процесс $НАК$ *прямым*, а процесс $КАН$, в котором система: а) проходит через те же состояния, что и в процессе $НАК$, но в обратной последовательности и б) не проходит через какие-нибудь другие состояния,— *обращенным.*

Можно показать, что обращенный процесс возможен не после всякого прямого процесса. Так, если в прямом процессе $НАК$ кинетическая энергия конечна, то, чтобы в состоянии $К$ изменить направление процесса и тем самым начать процесс $КАН$, нужно уничтожить кинетическую энергию системы. Но при любом способе погашения кинетической энергии система неизбежно пройдет через ряд состояний, отличных от $\alpha_н$, ..., $\alpha_к$, из-за чего нарушится пункт *б* определения обращенного процесса. Также не все равновесные процессы могут быть обращены. Например, адиабатный процесс, происходящий с трением, не может быть обращенным вследствие того, что в каком бы направлении ни совершался процесс, работа трения всегда эквивалентна сообщению системе положительной теплоты.

3°. Примеры равновесных процессов, допускающих обращение. Пусть прямой равновесный процесс заключается в бесконечно медленном адиабатном расширении газа постоянного состава, находящегося в цилиндре с поршнем, движущимся без трения. Очевидно, после того, как в прямом процессе $НАК$ объем увеличится от $V_н$ до $V_к$, достаточно бесконечно малого увеличения внешнего давления p_e, чтобы началось сжатие

газа. При продолжающемся очень медленном увеличении давления p_e объем, уменьшаясь, станет равным $V_н$. Это и будет обращенным процессом KAH, который также окажется равновесным.

Процесс HAK можно считать не адиабатным, а изотермическим; тогда, если при расширении система находилась в тепловом общении с телом, температура которого τ бесконечно мало превышает температуру t системы, то при сжатии система должна быть в тепловом общении с телом, температура τ' которого ниже t на бесконечно малую величину.

В обоих рассмотренных случаях предполагалось, что нет трения между поршнем и стенками цилиндра. Теперь пусть поршень движется с трением. Тогда при изотермическом расширении давление p_e среды должно быть меньше давления p системы на конечную величину. Обращенный же процесс KAH можно осуществить при внешнем давлении p'_e, превышающем p на конечную величину. В этом случае давление $p_{eн}$ среды в начале прямого процесса HAK будет на конечную величину меньше давления $p'_{eн}$ среды в конце обращенного процесса KAH. Следовательно, среда в конце процесса KAH отличается от той, какой она была в начале процесса HAK.

Разберем еще один случай, когда по возвращении системы в начальное состояние среда оказывается изменившейся.

Пусть в изохорном процессе, совершающемся с конечной скоростью, система получает теплоту от тела D среды, температура которого τ превышает температуру t системы на конечную величину. Чтобы с конечной же скоростью отдавать теплоту среде при возвращении к начальному состоянию, нужно привести систему в тепловое общение с телом D' среды, τ' которого ниже t на конечную величину. При возвращении системы в начальное состояние среда оказывается изменившейся, так как отдало системе теплоту тело D, а получило от системы такое же количество теплоты тело D'.

§ 4,3 Обратимые и необратимые процессы

1°. [4-А] *Равновесный процесс называется обратимым, если он допускает обращение, после которого в окружающей среде не остается никаких изменений.* Все процессы, не удовлетворяющие этим условиям, называются *необратимыми.*

Таким образом, *необратимыми* являются: а) все неравновесные процессы; б) те равновесные процессы, которые не допускают обращения; в) равновесные, допускающие обращение, процессы, если после прямого и обращенного процессов окружающая среда оказывается изменившейся.

2°. Приведем примеры неравновесных и, следовательно, необратимых процессов, представляющих интерес для термодинамики и, в частности, для химической термодинамики.

а. *Переход теплоты от одного тела к другому при конечной разности их температур.*

б. *Расширение в пустоту.* Процесс состоит в том, что система, например газ, занимает новый участок пространства, до того бывший пустым. Допустим, что сосуд A, в который заключен газ, может сообщаться посредством крана с пустым сосудом B. По открытии крана газ заполнит и сосуд B; таким образом, объем газа увеличится от V_A до $V_A + V_B$. Неравновесность расширения в пустоту видна из того, что по обе стороны крана имеется *конечная разность давлений* — пока этот процесс происходит.

в. *Смешение.* Пусть в частях *1* и *2* какого-нибудь сосуда находятся соответственно газы A_1 и A_2. Части *1* и *2* отделены непроницаемой диафрагмой B. Если удалить диафрагму, то по прошествии некоторого времени система будет представлять однородную смесь газов A_1 и A_2. Очевидно, процесс смешения, вызванный удалением диафрагмы, является *неравновесным*, так как в течение процесса состав системы в различных местах будет различным и отличаться на конечную величину от состава однородной смеси.

г. Пусть газы A_1 и A_2 способны вступить в химическую реакцию и образовать газ A, например: $H_2 + J_2 = 2HJ$. Если A_1 и A_2 отделены друг от друга непроницаемой диафрагмой, то по ее удалении одновременно со смешиванием будет происходить и химическая реакция. По прошествии некоторого времени система будет представлять однородную смесь газов A_1, A_2 и A. В этом случае процесс, вызванный удалением диафрагмы, будет также *неравновесным*, так как непосредственно по удалении диафрагмы в различных местах состав будет неодинаковым.

д. *Процессы, в которых сила электрического тока конечна.* В этих процессах обратимость возможна только при бесконечно малой силе тока.

Нужно всегда помнить, что процессы, в которых работа трения (внешнего или внутреннего) конечна, всегда необратимы (см. § 4,2,2° и § 4,2,3°).

3°. Значение необратимых процессов исключительно велико и состоит в следующем. После обратимого процесса *НАК* возможен и обращенный процесс *КАН*, причем последовательность процессов *НАК* и *КАН* возвращает как систему, так и среду к начальному состоянию. Таким образом, обратимый процесс *НАК* может быть полностью *нейтрализован* обратимым же процессом *КАН*. После же необратимого процесса, если даже и можно вернуть систему к начальному состоянию, то окружающая среда окажется изменившейся. Таким образом, необратимые процессы оставляют в природе неизгладимые, неуничтожимые следы.

Вот еще две характерные особенности обратимых процессов.

1. Бесконечно малыми изменениями внешних условий можно вызвать изменение направления обратимого процесса.

Пример 1. Пусть, например, в системе происходит обратимое расширение. Так как обратимость возможна только в отсутствие трения, то при таком расширении внешнее давление должно рав-

няться давлению системы. Очевидно, при ничтожно малом (в пределе — бесконечно малом) увеличении давления расширение перейдет в сжатие. Между тем при наличии трения, делающего процесс необратимым, внешнее давление и давление системы отличаются на конечную величину, и бесконечно малое изменение внешнего давления не вызовет изменения направления процесса.

Пример 2. При термическом общении системы с теплоисточником получение ею теплоты будет обратимым, если температура t системы на бесконечно малую величину меньше температуры t среды. При ничтожно малом понижении температуры среды теплота станет поступать от системы к среде.

2. Внешняя работа в обратимом изменении оказывается наименьшей. В общем виде это положение будет доказано дальше. Здесь же

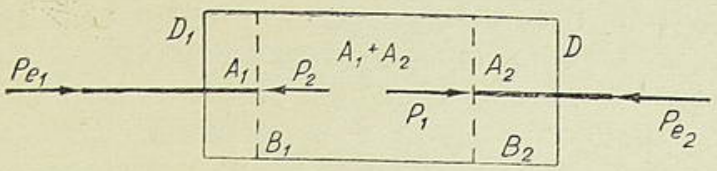


Рис. 23

можно это показать только на отдельных примерах. Так, в случае обратимости процесса должно быть $p_e = p$; при этом согласно [3-Ж] внешняя работа оказывается минимальной.

Другой аналогичный пример — это электромотор, поднимающий груз (§ 3,5,4°). Подъем груза может считаться обратимым только при силе тока, равной нулю. По § 3,6,2° работа подъема (или спуска) груза в этих условиях будет наименьшей.

4°. Изменения состояния, вызываемые необратимыми процессами, могут быть достигнуты посредством других процессов, которые могут оказаться обратимыми.

В качестве одного из многих примеров рассмотрим обратимое смешение газов посредством полупроницаемых поршней. *Полупроницаемой* называется диафрагма, совершенно свободно пропускающая молекулы какого-нибудь тела и вовсе непроницаемая для всех других молекул. Такие диафрагмы существуют в природе и могут быть изготовлены искусственным путем.

Пусть поршень B_1 свободно пропускает газ A_1 и непроницаем для газа A_2, а поршень B_2, наоборот, свободно пропускает газ A_2 и непроницаем для газа A_1 (рис. 23). Если A_1 занимает левую часть цилиндра, то его молекулы будут простираться от крышки D_1 до поршня B_2 (так как поршень B_1 свободно пропускает эти молекулы). Молекулы газа A_2 будут находиться между крышкой D_2 и поршнем B_1. Следовательно, в пространстве между поршнями B_1 и B_2 находится смесь газов A_1 и A_2. Таким образом, если поршни B_1, B_2 вплотную придвинуты друг к другу, то система вовсе не содержит смеси. Если поршень B_1 придвинут к крышке D_1, а пор-

шень B_2 — к крышке D_2, то вся система представляет однородную смесь газов A_1 и A_2.

Так как газ A_1 свободно проходит через поршень B_1, то B_1 не испытывает давления со стороны A_1. Следовательно, на поршень B_1 давит только газ A_2; это давление обозначим через p_2. Аналогично этому на поршень B_2 давит только газ A_1; это давление обозначим через p_1. Предположим, что трения между стенками цилиндра и поршнями нет, а внешние давления на поршни B_1 и B_2 соответственно равны p_{e1} и p_{e2}. Тогда при $pe_1 = p_2$ и $pe_2 = p_1$ поршни будут неподвижными. При ничтожно малых отрицательных разностях $p_{e1} - p_2$ и $p_{e2} - p_1$ поршни удаляются друг от друга, масса смеси увеличивается, газы смешиваются.

В пределе, когда эти разности равны нулю, происходит обратимое смешение газов, если поршни удаляются друг от друга. В самом деле, достаточно бесконечно малых импульсов, приложенных к каждому из поршней, чтобы они стали приближаться друг к другу, вследствие чего начнется выделение газов из смеси. В конце этого обращенного процесса система и внешние давления окажутся такими, как перед началом смешения, а сумма внешних работ смешения газов и их выделения будет равна нулю. Таким образом, после выделения газов из смеси и система, и среда окажутся такими, как перед началом смешения.

Итак, равновесное смешение посредством полупроницаемых идеально гладких поршней вполне удовлетворяет требованиям обратимости в определении [4-А].

§ 4,4. Некоторые сведения об интегралах

1°. В § 3,8 было указано, что одни величины, связанные с изменениями состояния, зависят только от начального и конечного состояний, другие же зависят, кроме этих состояний, еще и от процесса. К первой группе относятся *признаки* системы, ко второй — *работа*, *количество теплоты*.

Приведем дополнительные сведения, которые будут нужны во всем последующем, в частности, при изложении первого и второго начал термодинамики.

Пусть $abcef$ — линия, изображающая процесс в какой-нибудь координатной системе, а dz — какая-нибудь бесконечно малая величина, например, $dz = DQ$, $dz = DW_e$ или $dz = dV$, $dz = dt$. Независимо от физической природы величины dz (например, независимо от того, $dz = dV$ или $dz = DQ$) имеет место следующее:

$$\int\limits_{abcef} dz = \int\limits_{abc} dz + \int\limits_{cef} dz; \qquad (4,4,1)$$

$$\int\limits_{abc} dz = -\int\limits_{cba} dz, \quad \int\limits_{cef} dz = -\int\limits_{fec} dz. \qquad (4,4,2)$$

В случае совершения системой цикла конечное состояние f совпадает с начальным (a), и, таким образом, вместо (4,4,1) получим:

$$\int_{abcea} dz = \int_{abc} dz + \int_{cea} dz; \qquad (4,4,1')$$

воспользовавшись (4,4,2), можно написать:

$$\int_{abcea} dz = \int_{abc} dz - \int_{aec} dz. \qquad (4,4,3)$$

Равенство (4,4,3) справедливо при любом цикле $abcea$. Но тогда процессы abc и aec также будут произвольными, имеющими общее начало и общий конец.

3°. Предположим, левая или правая часть (4,4,3) равна нулю; тогда другая часть также должна быть равной нулю. Если нулю равна правая часть, то

$$\int_{abc} dz = \int_{aec} dz,$$

т. е. эти интегралы вполне определяются начальным и конечным состояниями и не зависят от процесса, изменяющего систему; поэтому достаточно указать только эти состояния:

$$\int_{abc} dz = \int_{aec} dz = \int_{a}^{c} dz.$$

Таким образом, обозначив через $\oint dz$ интеграл вдоль контура произвольного цикла, приходим к результату, имеющему существенные применения в термодинамике:

[4-Б] *Если* $\oint dz = 0$, *то* $\int_{abc} dz$ *вполне определяется начальным и конечным состояниями системы и совершенно не зависит от процесса*:

$$\int_{abc} dz = \int_{a}^{c} dz;$$

если $\int_{abc} dz$ *вполне определяется начальным и конечным состояниями, то* $\oint dz$ *вдоль контура произвольного цикла равен нулю.*

4°. Обозначим через z какой-нибудь признак системы. При переходе из одного состояния в другое, бесконечно близкое, приращение этого признака равно dz, а в конечном процессе abc

приращение z равно $\int\limits_{abc} dz$. С другой стороны, в определенном состоянии z имеет определенное значение, и если z_a и z_c — значения z в состояниях a и c, то в любом процессе, начинающемся в a и кончающемся в c, приращение признака z равно $z_c - z_a$. Таким образом,

$$\int\limits_{abc} dz = z_c - z_a.$$

Интеграл в левой части не зависит от процесса.

Сформулируем этот результат:

[4-В] *Если* z *— признак системы, а* z_a *и* z_c *— его значения в состояниях* a *и* c *системы, то*:

а) *в произвольном процессе* abc, *переводящем систему из состояния* a *в состояние* c,

$$\int\limits_{abc} dz = \int\limits_{a}^{c} dz = z_c - z_a;$$

б) *в произвольном цикле*

$$\oint dz = 0.$$

Теперь докажем теорему, обратную [4-В] и тоже весьма важную.

[4-Г] *Если вдоль контура произвольного цикла интеграл* $\oint dz = 0$ *или в произвольном процессе* abc *интеграл* $\int\limits_{abc} dz = \int\limits_{a}^{c} dz$ *зависит только от начального и конечного состояний, то* z *— признак системы, а* dz *и* $\int\limits_{abc} dz$ *— соответственно приращения* z *в элементарном процессе и в процессе* abc.

Действительно, в этом случае вследствие независимости $\int\limits_{a}^{c} dz$ от процесса при любом выборе нулевого состояния 0 и процесса $a0c$ имеем, согласно (4,4,1) и (4,4,3):

$$\int\limits_{a}^{c} dz = \int\limits_{abc} dz = \int\limits_{a0} dz + \int\limits_{0c} dz = \int\limits_{0}^{c} dz - \int\limits_{0}^{a} dz. \qquad (4,4,4)$$

С другой стороны, состояние системы определяется его параметрами x, y, ... Поэтому утверждение, что интеграл $\int\limits_{abc} dz =$

$= \int_a^c dz$ зависит только от состояний a и c, означает, что этот интеграл является функцией параметров $x_a, y_a, \ldots, x_c, y_c, \ldots$:

$$\left.\begin{aligned} \int_a^c dz &= \varphi(x_c, y_c, \ldots, x_a, y_a, \ldots) \\ \text{Таким же образом,} \\ \int_0^c dz &= \varphi(x_c, y_c, \ldots, x_0, y_0, \ldots) \\ \int_0^a dz &= \varphi(x_a, y_a, \ldots, x_0, y_0, \ldots) \end{aligned}\right\} \qquad (4,4,5)$$

Если считать, что состояние 0, в котором параметры имеют значения $x_0, y_0, \ldots$, выбрано раз навсегда, то $x_0, y_0, \ldots$ будут постоянными; ввиду этого правые части двух нижних строк (4,4,5) можно рассматривать как функции только $x_a, y_a, \ldots, x_c, y_c, \ldots$, т. е. положить:

$$\varphi(x_c, y_c, \ldots x_0, y_0, \ldots) = \psi(x_c, y_c, \ldots),$$
$$\varphi(x_a, y_a, \ldots x_0, y_0, \ldots) = \psi(x_a, y_a, \ldots).$$

Теперь (4,4,4) примет вид:

$$\int_{abc} dz = \int_a^c dz = \psi(x_c, y_c, \ldots) - \psi(x_a, y_a, \ldots);$$

и так как $x, y, \ldots$ — параметры, то $\psi(x, y, \ldots)$ — признак системы, функция состояния.

Положив $z = \psi(x, y, \ldots)$, имеем:

$$\left.\begin{aligned} \int_a^c dz &= z_c - z_a = \psi(x_c, y_c, \ldots) - \psi(x_a, y_a, \ldots) \\ dz &= d\psi(x, y, \ldots) = \frac{\partial\psi}{\partial x}dx + \frac{\partial\psi}{\partial y}dy + \ldots \end{aligned}\right\} \qquad (4,4,6)$$

Равенства (4,4,6) выражают теорему [4-Г]. Иногда эту теорему формулируют так:

[4-Г′] *Величина, зависящая только от начального и конечного состояний системы, является приращением одного из ее признаков.* При этом исходят из того, что $\int_a^c dz$ может быть написан в виде выражения, зависящего от начального и конечного состояний, т. е. оказывается некоторой величиной, вполне определяемой этими состояниями.

Глава пятая

ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

§ 5,1. Об одном общем свойстве циклов

1°. Первое начало термодинамики может быть выведено из одного свойства циклов, подтверждаемого всеми наблюдениями: *если внешняя работа за весь цикл отлична от нуля, то и количество теплоты за весь цикл отлично от нуля; эти две величины имеют противоположные знаки.*

Обозначим через DQ и DW_e соответственно количество теплоты, полученное системой, и внешнюю работу на элементарном участке цикла, а через $\oint$ — интеграл вдоль контура цикла. Тогда количество теплоты за весь цикл:

$$Q = \oint DQ; \tag{5,1,1}$$

внешняя работа за весь цикл:

$$W_e = \oint DW_e. \tag{5,1,2}$$

При этих обозначениях только что упомянутое свойство циклов выразится так:

[5-А] *Если одна из величин Q и W_e не нуль, то и другая отлична от нуля, а их отношение W_e: $Q < 0$.*

В подтверждение [5-А] рассмотрим два очень простых примера.

Пример 1. Пусть система состоит из шероховатой неподвижной горизонтальной доски и камня на ней. Вследствие трения камень можно привести в движение по доске, только приложив к нему некоторую внешнюю силу F. Представим эту силу горизонтальной, а ее величину — превосходящей силу трения на ничтожно малую величину; тогда кинетическая энергия камня также будет ничтожно малой.

Если камень и доска заключены в общую адиабатную оболочку, то вследствие трения их температура будет повышаться; когда камень придет в исходное положение на доске, температура t системы

окажется выше, чем t_0 в момент возникновения движения. Чтобы привести систему в начальное состояние и таким образом завершить цикл, нужно удалить адиабатную оболочку и сообщить системе такое (отрицательное) количество теплоты Q, чтобы температура стала равной t_0.

Как мы видели, трение в этом цикле играет важную роль; однако оно имеет место между двумя частями системы (камнем и доской) и поэтому не является внешней силой. Таким образом, здесь работа трения не является внешней. В нашем случае W_e — это положительная работа силы F; $W_e > 0$.

Итак, в этом цикле $W_e > 0$; $Q < 0$; $\frac{W_e}{Q} < 0$ в полном согласии с [5-А].

Пример 2. Соединим положительный и отрицательный полюсы A и B гальванического элемента проволокой AB, которую будем рассматривать как систему. Так как потенциалы V_A и V_B полюсов неравны друг другу, то в замкнутой цепи, образованной элементом и проволокой, начнет циркулировать ток. Если проволока адиабатно изолирована, то по мере прохождения тока ее температура будет повышаться.

Пусть начальная температура равна t_0. После того как по проволоке, т. е. через каждое ее сечение, пройдет заряд e и температура примет значение t, отключим гальванический элемент. Проволока, бывшая электронейтральной перед прохождением тока, окажется такой же и после отключения элемента; чтобы привести ее к начальному состоянию, нужно сообщить ей отрицательное количество теплоты Q и тем довести ее температуру до t_0. В процессе понижения температуры внешняя работа равна нулю; прохождению же заряда e соответствует положительнвя работа

$$(V_A - V_B)\, e > 0. \qquad (5,1,3)$$

Так как разность потенциалов вызвана гальваническим элементом, не принадлежащим рассматриваемой системе (проволока AB), то работа $(V_A - V_B)\, e$ является внешней.

Таким образом, в этом цикле тоже

$$W_e > 0,\ Q < 0,$$

т. е. W_e и Q имеют различные знаки.

Нетрудно привести примеры таких циклов, в которых, наоборот, $W_e < 0$, а $Q > 0$.

Рассмотренные циклы позволяют установить еще два существенных обстоятельства.

В примере с проволокой легко изменить величину заряда e, изменяя промежуток времени, в течение которого проходит ток. Можно также изменить разность $V_A - V_B$ потенциалов (как известно, различным гальваническим элементам свойственны различные разности потенциалов).

Таким образом, по нашему усмотрению величина внешней работы может быть увеличена или уменьшена. При этом, оказывается, количество теплоты Q тоже изменяется так, что отношение $\frac{W_e}{Q}$ остается постоянным. Если, например, работу измерять в *джоулях*, а теплоту в *килокалориях*, то

$$\frac{W_e}{Q} = -4185 \text{ дж/ккал}. \qquad (5,1,4)$$

В первом примере (когда систему составляли доска и камень) также можно изменять W_e, изменяя длину пути, проходимого камнем до возвращения к исходному положению. И в этом случае каждому пути соответствует такое значение Q, что отношение $\frac{W_e}{Q}$ оказывается постоянным.

Условившись измерять работу силы F, преодолевающей трение, в *кг·м*, а теплоту в *ккал*, мы бы получили:

$$\frac{W_e}{Q} = -426{,}6 \frac{\text{кг·м}}{\text{ккал}}. \qquad (5,1,5)$$

Приняв за единицу работы *эрг* и помня, что

$$1 \text{ кг·м} = 9{,}81 \cdot 10^7 \text{ эрг}, \quad 1 \text{ дж} = 10^7 \text{ эрг},$$

мы увидим, что в обоих примерах

$$\frac{W_e}{Q} = -4185 \cdot 10^7 \frac{\text{эрг}}{\text{ккал}}. \qquad (5,1,6)$$

Таким образом, оказывается:

[5-Б] *Отношение* $\frac{W_e}{Q}$ *внешней работы за цикл к количеству теплоты, полученной системой в течение цикла, не зависит ни от цикла, ни от системы и вполне определяется единицами, которыми измеряются работа и теплота. Это отношение отрицательно.*

§ 5,2 Формулировки первого начала термодинамики

1°. Помня, что W_e и Q являются внешней работой за весь цикл и теплотой, полученной системой за весь цикл, положим:

$$\frac{W_e}{Q} = -I < 0, \qquad I > 0. \qquad (5,2,1)$$

Коэффициент I называется *механическим эквивалентом теплоты* и показывает, какова абсолютная величина внешней работы за такой цикл, в течение которого система получила одну единицу теплоты.

Из того, что сказано в § 5.1, и из (5,2,1) мы заключаем:
[5-B] *В любом цикле, совершающемся в любой системе,*

$$W_e + IQ = 0. \qquad (5,2,2)$$

Как уже сказано, абсолютное значение I зависит только от единиц, принятых для измерения работы и теплоты. Следовательно, можно представить эти единицы такими, что I будет равным единице. Так, если килокалорию заменить новой единицей, равной 1/426,6 *ккал*, *то согласно* (5,1,5) и (5,2,1)

$$I = 426{,}6\,\frac{кг\cdot м}{ккал} = \frac{426{,}6}{426{,}6}\,\frac{кг\cdot м}{\text{нов. ед. тепл.}} = 1\,\frac{кг\cdot м}{\text{нов. ед. тепл.}}.$$

Пользуясь этой единицей теплоты, мы можем говорить, что *теплота измеряется в килограммометрах.*

Если, наоборот, работу «измерять в килокалориях», т. е. за единицу работы принять 426,6 *кг·м*, то снова

$$I = 426{,}6\,\frac{кг\cdot м}{ккал} = 1\,\frac{\text{нов. ед. раб.}}{ккал}.$$

В случаях, когда единицы теплоты и работы приняты такими, что $I = 1$, будем говорить, что теплота и работа измеряются в одинаковых единицах.

Все теоретические вопросы удобно рассматривать в предположении, что $I = 1$, т. е. единица теплоты и работы одна и та же. В применениях же, когда теплота и работа заданы в определенных, различных единицах, для I нужно брать то значение, которое соответствует им.

Значения I при различных единицах работы:

$$I = 426{,}6\,\frac{кг\cdot м}{ккал};$$

$$I = 41{,}3\,\frac{л\cdot атм}{ккал};$$

$$I = 4185\,\frac{дж}{ккал}.$$

При $I = 1$ вместо [5-B] и (5,2,2) получим:
[5-B′] *В любом цикле, совершающемся в любой системе,*

$$W_e + Q = 0. \qquad (5,2,2')$$

2°. Положения [5-B] и [5-B′] выражают *первое начало термодинамики* в случаях, когда система совершает цикл. Эти положения приводят к формулировкам первого начала, справедливым для любых (конечных и элементарных) процессов.

Чтобы перейти к указанным формулировкам, рассмотрим циклы $1a2c1$ и $1b2c1$ (рис. 24), происходящие в одной и той же системе

и имеющие общий участок $2c1$. Учтя то обстоятельство, что

$$W_{e1a2c1} = W_{e1a2} + W_{e2c1}; \quad Q_{1a2c1} = Q_{1a2} + Q_{2c1};$$
$$W_{e1b2c1} = W_{e1b2} + W_{e2c1}; \quad Q_{1b2c1} = Q_{1b2} + Q_{2c1},$$

и использовав (5,2,2) для каждого из циклов $1a2c1$ и $1b2c1$, получим:

$$W_{e1a2} + W_{e2c1} + Q_{1a2} + Q_{2c1} = 0;$$
$$W_{e1b2} + W_{e2c1} + Q_{1b2} + Q_{2c1} = 0.$$

Из сопоставления этих двух строк находим:

$$W_{e1a2} + Q_{1a2} = Q_{1b2} + W_{e1b2}. \qquad (5,2,3)$$

Раньше мы видели, что как работа, так и количество теплоты зависят не только от начального и конечного состояний, но и от процесса, переводящего систему из одного состояния в другое. Ввиду произвольности процессов $1a2$ и $1b2$ (5,2,3) следует заключить:

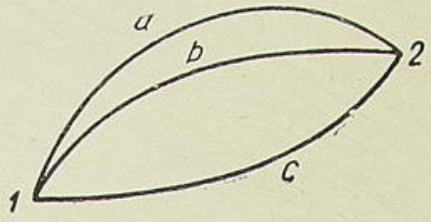


Рис. 24

[5-Г] *Сумма внешней работы и количества теплоты, полученной системой, вполне определяется ее начальным и конечным состояниями, т. е. изменением состояния системы, и вовсе не зависит от процесса.*

Таким образом, во всех процессах, которые имеют общее начало и общий конец, сумма внешней работы и количества теплоты одна и та же. Поэтому, когда речь идет об этой сумме, а не о ее отдельных слагаемых, нет необходимости подробно отмечать процесс, а достаточно указать индексами начальное и конечное состояния, т. е. можно вместо $W_{e1a2} + Q_{1a2}$ писать $W_{e12} + Q_{12}$.

3°. Согласно [4-Г′] всякая величина, вполне определяемая начальным и конечным состояниями, является приращением какого-нибудь признака системы, т. е. разностью значений какого-нибудь признака в конечном и начальном состояниях. Следовательно, сумма $W_{e12} + Q_{12}$ тоже равна приращению некоторого признака U. Этот признак называется внутренней энергией системы.

Пусть U_1 и U_2 — значения U в состояниях 1 и 2. Тогда в конечном процессе $1a2$

$$U_2 - U_1 = W_{e1a2} + Q_{1a2} = W_{e12} + Q_{12}. \qquad (5,2,4)$$

В случае какого-либо цикла конечное состояние 2 совпадает с начальным 1, поэтому $U_2 = U_1$ и по (5,2,4)

$$W_e + Q = 0,$$

что согласуется с (5,2,2′).

Если состояния 1 и 2 бесконечно близки (рис. 25), то

$$U_2 - U_1 = dU$$

и можно представить как элементарные (*1a2*), так и конечные (*1b2*) процессы, переводящие систему из состояния 1 в состояние 2. Элементарному процессу соответствуют элементарная внешняя работа DW_e и элементарное количество теплоты DQ; в конечном процессе *1b2* как внешняя работа W_{e1b2}, так и количество теплоты Q_{1b2} будут конечными, но их сумма должна оказаться бесконечно малой. Таким образом, в этом случае мы имеем:

$$dU = DW_e + DQ, \qquad (5,2,5)$$

(или $dU = W_{e1b2} + Q_{1b2}$;
но $W_{e1b2} + Q_{1b2} = DW_e + DQ$).

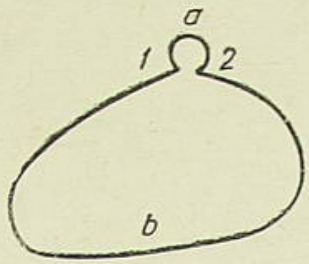


Рис. 25

Следует помнить, что сумма внешней работы и сумма количеств теплоты равна нулю не только в случае циклов, но и во всех процессах, в начале и конце которых внутренняя энергия имеет одно и то же значение; это вытекает из (5,2,4):

$$\text{если } U_2 = U_1, \text{ то } W_{e12} + Q_{12} = 0. \qquad (5,2,6)$$

Процессы, в каждом элементарном участке которых $dU = 0$, называются *изодинамическими* (*изоэнергетическими*); по (5,2,5) для изодинамичности процесса необходимо, чтобы условие

$$DW_e + DQ = 0$$

выполнялось во всех элементарных участках процесса.

Все сказанное приводит к следующей формулировке первого начала термодинамики, справедливой для всех — обратимых, необратимых, элементарных, конечных — процессов:

[5-Д]. *Всем системам присущ признак, называемый внутренней энергией. В материально изолированной системе приращение внутренней энергии равно сумме внешней работы и полученной системой (положительной или отрицательной) теплоты.*

4°. Все признаки подразделяются на *параметры и функции состояния*. Если за параметры приняты признаки x, y, z, ..., в число которых внутренняя энергия не входит, то последняя должна рассматриваться как функция состояния; иными словами, внутренняя энергия должна быть функцией параметров:

$$U = f(x, y, z, \ldots).$$

Однако первое начало позволяет определить только разность $U_2 - U_1$ внутренней энергии в двух состояниях: 1 и 2, для чего нужно измерить внешнюю работу и количество теплоты в каком-

нибудь процессе, переводящем систему из состояния 1 в состояние 2. Пользуясь средствами одной только термодинамики, мы не имеем возможности установить численное значение внутренней энергии в каком-нибудь состоянии.

Итак, нам неизвестны ни вид функции $f(x, y, z, \ldots)$, ни ее численное значение в каком-нибудь состоянии системы. Знание функции $f(x, y, z, \ldots)$, очевидно, было бы весьма полезным. Но первое начало термодинамики, не вскрывая ни вида этой функции, ни ее численного значения в каком-нибудь состоянии системы, оказывается необходимым, как мы видели, при решении весьма широкого круга вопросов.

§ 5,3. Закон сохранения энергии. Принцип эквивалентности

1°. Первое начало термодинамики нередко называют *законом сохранения энергии*, а иногда — *принципом эквивалентности*. Чтобы объяснить это, начнем с частного случая системы, заключенной в жесткую адиабатную оболочку. Вследствие жесткости оболочки и ее адиабатности работа внешнего давления и количество теплоты окажутся равными нулю; согласно (5,2,5) $dU = 0$, т. е. в системе возможны только изодинамические процессы. Переходя к общему случаю, можно сказать: внутренняя энергия системы, свободной от воздействия внешней работы и извне полученной теплоты, остается неизменной, «сохраняется». Отсюда — «закон сохранения энергии».

Однако, как видим, этот закон есть одно из следствий первого начала, совершенно так же, как в механике *закон сохранения количества движения* является следствием теоремы импульсов («приращение количества движения системы равно сумме импульсов всех внешних сил»).

Теперь предположим, что нужно увеличить внутреннюю энергию системы на ΔU. Это можно сделать различными способами. Так, если ограничиться случаем, когда работу может совершать внешнее давление, то можно поступить двояко:

а) сообщить системе положительную теплоту Q_{12} в изохорном процессе *12*, когда $W_{e12} = 0$;

б) осуществить адиабатное сжатие *13* системы, при котором внешняя работа $W_{e13} > 0$, а $Q_{13} = 0$.

Пусть в обоих процессах (рис. 26) приращение внутренней энергии одинаково и равно ΔU. Тогда по (5,2,4)

$$U_2 - U_1 = \Delta U = JQ_{12}, \quad U_3 - U_1 = \Delta U = W_{e13}.$$

Отсюда

$$Q_{12} = \frac{W_{e13}}{J}.$$

Например, по (5,1,5) 2 *ккал* теплоты вызовут такое же изменение внутренней энергии, как 853,2 *кг·м* внешней работы.

Следовательно, одним только сообщением системе положительной теплоты Q_{12} можно вызвать точно такое же приращение внутренней энергии, как и одним только совершением внешней положительной работы W_{e13} при условии, что $Q_{13} = \frac{W_{e13}}{I}$. Таким образом, в отношении изменения внутренней энергии теплота и работа эквивалентны друг другу.

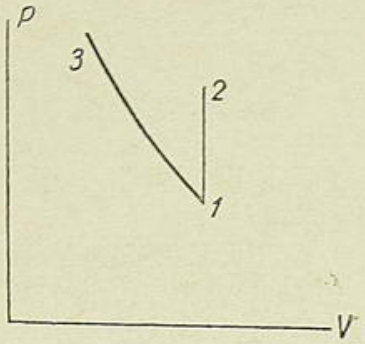


Рис. 26

Нужно, однако, иметь в виду, что теплота и внешняя работа вообще вызывают совершенно различные изменения состояния. Так, при изохорном сообщении теплоты система переходит из состояния 1 в состояние 2 (см. рис. 26), совершение же только внешней работы связано с уменьшением объема и переводит систему из состояния 1 в состояние 3.

Итак, вообще, теплота и внешняя работа совершенно по-разному влияют на состояние системы. Только и н о г д а теплота и внешняя работа вызывают вполне одинаковые изменения состояния. Например, в экспериментах Джоуля по определению механического эквивалента теплоты работа падающего груза расходуется на преодоление трения вращающихся лопастей о воду. Эта работа нисколько не связана с изменением объема и повышает температуру воды совершенно так же, как изохорное сообщение теплоты.

§ 5,4. Зависимость теплоты, выделяемой током, от работы внешних сил

1°. В § 5,1,2° мы рассмотрели проволоку AB, в которой проходит ток под действием неравных потенциалов V_A и V_B на ее концах. При этом мы исходили из того факта, что в адиабатно изолированной проволоке ток вызывает повышение температуры. Теперь рассмотрим этот вопрос, основываясь на первом начале термодинамики и по-прежнему считая проволоку незаряженной.

В отсутствие тока проволока однородна и может быть полностью охарактеризована тремя параметрами: массой $m = \text{const}$, давлением p и внутренней энергией U. Любой признак будет функцией p и U, так как $m = \text{const}$. Таким образом, считая постоянным и давление p, видим, что температура $t = t(U)$. Следовательно, если протекание тока по проволоке будет изодинамическим, то оно будет и изотермическим, и температура проволоки до возникновения тока и после его прекращения будет одна и та же.

Определим условия изодинамического протекания тока по проволоке. Согласно (5,2,5)

$$dU = DW_e + DQ.$$

В изодинамическом процессе (см. § 5,2):

$$dU = 0, \quad -DW_e = +DQ; \tag{5,4,1}$$

по (5,1,3)

$$DW_e = (V_A - V_B)\,de > 0;$$

поэтому

$$DQ = -(V_A - V_B)\,de < 0. \tag{5,4,2}$$

Здесь DQ — то количество отрицательной теплоты, которое нужно сообщить проволоке для того, чтобы перенос заряда de через нее (т. е. через каждое из ее сечений) был бы изодинамическим.

Абсолютное значение $|DQ|$ этой теплоты называется теплотой, выделяемой током при переносе заряда de через проволоку. По (5,4,2)

$$|DQ| = (V_A - V_B)\,de. \tag{5,4,3}$$

Пусть i — сила тока, R — сопротивление проволоки, $d\tau$ — промежуток времени, за который происходит перенос заряда de через какое-нибудь сечение проволоки. Тогда

$$V_A - V_B = Ri; \tag{5,4,4}$$

$$de = i\,d\tau. \tag{5,4,5}$$

Отсюда

$$(V_A - V_B)\,de = Ri^2 d\tau = Ri\,de. \tag{5,4,6}$$

Рассматривая отводимую теплоту как теплоту, выделяемую током, получаем из (5,4,3) и (5,4,6):

$$|DQ| = Ri^2 d\tau, \quad \frac{|DQ|}{d\tau} = Ri^2; \quad |Q_{12}| = Ri^2(\tau_2 - \tau_1); \tag{5,4,7}$$

$$|DQ| = Ri\,de, \frac{|DQ|}{de} = Ri^2; \quad |Q_{12}| = Ri\,(e_2 - e_1). \tag{5,4,8}$$

в (5,4,7) и (5,4,8) правые зависимости получены интегрированием; 1 и 2 — начальное и конечное состояния; i — сила тока, которая должна быть постоянной; $\tau_2 - \tau_1$ — конечный промежуток времени, в течение которого по проволоке прошел заряд $e_2 - e_1$.

Каждое из выражений (5,4,7) является обычной формой закона Джоуля — Ленца. Из (5,4,7) в частности, следует, что если i — бесконечно малая первого порядка, то теплота, выделяемая током за конечный промежуток времени, окажется бесконечно малой второго порядка; этой теплотой можно пренебречь.

Согласно (5,4,8) $\frac{Q_{12}}{e_2 - e_1} = Ri$, т. е. теплота, выделяемая током на единицу прошедшего через проволоку заряда, — такого же порядка малости, как и сила тока.

2°. Предположим, что проволока AB разрезана на части AA' и $B'B$ (рис. 27); концы A' и B' присоединены к электромотору $Э$,

а в точках A и B поддерживаются (посредством гальванического элемента или каким-нибудь другим способом) неравные друг другу потенциалы V_A и V_B (см. § 3,5,4°). За систему примем провод AA', электромотор $Э$ и провод $B'B$; назовем ее системой $АЭВ$.

Пусть $АЭВ$ составляет часть замкнутой цепи; тогда ввиду различия потенциалов V_A и V_B в цепи будет циркулировать ток, и электромотор придет во вращение. Всегда можно представить, что вал электромотора горизонтален и что на вал намотана нерастяжимая нить, к свободному концу которой подвешен груз весом P; при вращении электромотора груз будет подниматься. Груз не принадлежит системе $АЭВ$, поэтому сила P является внешней.

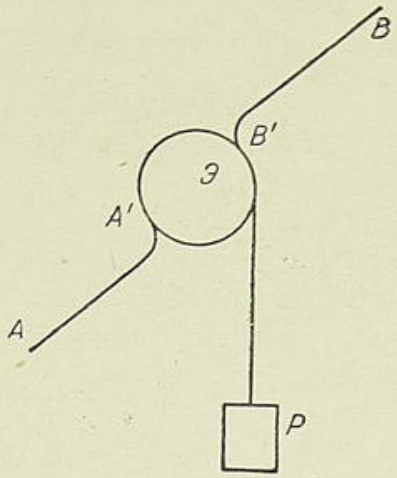


Рис. 27

При циркуляции тока через каждое сечение цепи проходит один и тот же заряд, приращению которого на de соответствуют:

а) работа $(V_A - V_B)\,de$,

б) изменение высоты груза на dh и внешняя работа Pdh (согласно § 3,5,1° $P > 0$, dh считается положительным при опускании груза и отрицательным при его подъеме).

Таким образом, условившись, в отличие от (5,4,1) — (5,4,3), при рассмотрении системы $АЭВ$ обозначать штрихом работу, количество теплоты и приращение внутренней энергии, видим, что внешняя работа, вызванная приращением заряда на de, будет:

$$D'W_e = (V_A - V_B)\,de + Pdh. \qquad (5,4,9)$$

Так как при подъеме груза $dh < 0$, $Pdh < 0$, то подъем возможен только в случае, если работа $(V_A - V_B)\,de$ больше абсолютного значения $|Pdh|$ отрицательной работы Pdh. Следовательно, в (5,4,3)

$$(V_A - V_B)\,de > 0, \quad D'W_e > 0. \qquad (5,4,10)$$

Определим количество теплоты, которое должно сообщаться системе $АЭВ$ для поддержания ее температуры постоянной при циркуляции тока. Для этого обратим внимание на то, что ток не вызывает никаких химических изменений в системе $АЭВ$, а в отсутствие тока, кроме постоянных масс ее частей, за параметры, характеризующие $АЭВ$, могут быть приняты давление p и внутренняя энергия U; p предполагается неизменным. Поэтому все другие признаки $АЭВ$, в их числе температура, оказываются функциями U; $t = t(U)$.

Таким образом, для постоянства температуры необходимо постоянство внтуренней энергии $АЭВ$: $U = \text{const}$, $d'U = 0$. Следовательно,

$$d'U = D'W_e + D'Q = 0. \qquad (5\,4,11)$$

Отсюда начиная, мы можем повторить все рассуждения, приведшие от (5,4,3) к зависимостям (5,4,7) — (5,4,8).

Так как по (5,4,10) $D'Q < 0$, то, введя вместо $D'Q$ теплоту $D'Q|$, выделяемую током, получаем из (5,4,11) и (5,4,9):

$$|D'Q| = D'W_e = (V_A - V_B)\,de + P dh. \qquad (5,4,12)$$

Интересно сравнить (5,4,12) с зависимостью (5,4,3), выведенной в предположении, что внешняя работа равна $(V_A - V_B)de$. С этой целью представим, что вал электромотора закреплен и груз неподвижен, $Pdh = 0$. При сравнении обоих случаев нужно учесть следующее:

V_A и V_B — заданные величины, не изменяющиеся при переходе от одного случая к другому;

сопротивление R системы $АЭВ$ в обоих случаях одинаково;

заряд de по нашему усмотрению можем считать в обоих случаях одинаковым.

По (5,4,3)

$$|DQ| = DW_e = (V_A - V_B)\,de.$$

В обоих случаях выделяемая током теплота равна внешней работе, которая в (5,4,3) больше, чем в (5,4,12). Поэтому

$$|DQ| > |D'Q|,\ |DQ| - |D'Q| = -P\,dh > 0.$$

Результат (5,4,12) можно несколько обобщить, заменив отрицательную работу веса груза отрицательной же работой других сил, преодолеваемых электромотором.

Имея в виду, что проводники, химический состав которых не изменяется при прохождении тока, называются проводниками первого рода, а работу $(V_A - V_B)\,de$ часто называют работой тока, можно (5,4,12) формулировать так:

[5-Е] *При изотермическом прохождении тока по проводнику первого рода, на концах которого поддерживается постоянная разность потенциалов, теплота, выделяемая током, равна сумме работы тока и работ других внешних сил, преодолеваемых электромотором.*

Так как работа преодолеваемых сил всегда отрицательна, из [5-Е] следует, что теплота, выделяемая током, оказывается наибольшей и равна работе тока, когда преодолеваемых сил нет. С увеличением абсолютного значения работы сил, преодолеваемых электромотором, уменьшаются сумма работ всех сил и теплота, выделяемая током. Когда сумма всех работ стремится к нулю, теплота, выделяемая током, также стремится к нулю. Одновременно стремится к нулю и сила тока (см. конец § 3,6,2°).

§ 5,5. Влияние электрического тока на скрытую теплоту реакции

1°. Представим систему, состоящую из отделенных друг от друга цинковой и платиновой палочек, серной кислоты и проволоки AB. Пусть серная кислота заключена в диаметрический сосуд постоянного объема.

а) Внесем цинковую палочку в серную кислоту — произойдет реакция:

$$ZnSO_4 + H_2 - Zn - H_2SO_4 = 0. \qquad (5,5,1)$$

Образующийся $ZnSO_4$ растворяется в серной кислоте, а водород оседает на цинковой палочке, затем поднимается и образует газовую атмосферу над раствором $ZnSO_4$ в серной кислоте. Состоянием 1 назовем то, которое имело место перед введением цинковой палочки в серную кислоту. За состояние 2 системы примем то, в котором вследствие реакции образовались 1 *моль* $ZnSO_4$ и 1 *моль* H_2, а число грамм-атомов цинка уменьшилось на единицу.

Пусть реакция происходит изотермическим способом, а ее скрытая теплота будет $\overline{Q}_{12}$. Процесс *12* явно необратимый.

То же изменение (образование 1 *моля* $ZnSO_4$ и 1 *моля* H_2) можно осуществить другим способом.

б) В серную кислоту внесем одновременно цинковую и платиновую палочки, соединенные проволокой AB. Опять произойдет та же реакция; но теперь она будет сопровождаться циркуляцией тока, а водород будет выделяться в газовую атмосферу, поднимаясь не по цинковой палочке, а по платиновой.

Если после образования 1 *моля* $ZnSO_4$ и 1 *моля* H_2 удалить проволоку AB и вынуть из раствора платиновую палочку, то система снова окажется в состоянии 2, так как проволока AB и платиновая палочка будут неизменившимися, масса цинковой палочки уменьшится на 1 *г-атом*, а в растворе окажется 1 *моль* $ZnSO_4$. Однако при изотермическом осуществлении способа *б* количество Q_{12} теплоты отличается от $\overline{Q}_{12}$ в способе *а*.

Нужно указать, что Q_{12} в способе *б* можно расчленить на две части: скрытую теплоту Q'_{12} реакции и теплоту $Q_э$, выделяемую током. Экспериментально установлено, что непосредственной связи между $\overline{Q}_{12}$, Q_{12} и Q'_{12} нет.

Легко сопоставить способы *а* и *б*, пользуясь первым началом термодинамики, при условии, что система удовлетворяет следующему требованию:

[5-Ж] *Если реакция происходит при наличии тока, приращение* Δn *числа молей* $ZnSO_4$ *прямо пропорционально приращению* Δe *заряда, прошедшего через какое-нибудь сечение цепи:*

$$\Delta n = A\Delta e, \quad dn = A\,de, \qquad (5,5,2)$$

где A — постоянная, зависящая только от уравнения реакции.

Например, в нашей реакции $A = 2F$, где $F = 96493$ *кулон/моль*.

Из (5,5,2) следует, что при перемене направления тока и, следовательно, перемене знака de также должен измениться знак dn, т. е. перемена направления тока приводит к изменению реакции на прямо противоположную. Так, пусть вследствие реакции (5,5,1) образовалось некоторое количество $ZnSO_4$, причем направление тока по проволоке было от A к B. Если после этого, имея в распоряжении внешний источник тока, вызвать в системе ток, который проходит по проволоке от B к A, то должна произойти обратная реакция:

$$H_2SO_4 + Zn - (ZnSO_4 + H_2) = 0, \qquad (5,5,3)$$

причем выделяющийся из раствора Zn будет оседать на цинковой палочке.

Таким образом, когда система удовлетворяет условию [5-Ж], то после прямой реакции (5,5,1), переведшей систему из состояния 1 в состояние 2, мы можем, осуществив в цепи циркуляцию тока противоположного направления, вызвать обратную реакцию (5,5,3) и вернуть систему в состояние 1.

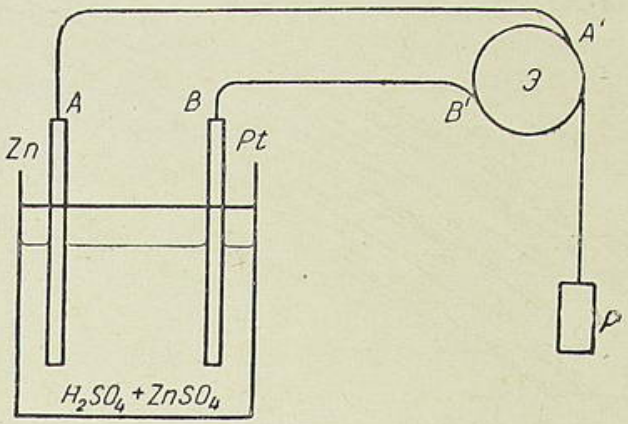


Рис. 28

Отметим, что реакция (5,5,1) происходит сама собой и вызывает циркуляцию тока, когда цепь замкнута; реакция же (5,5,3) сама собой не происходит и может быть осуществлена только с помощью тока «противоположного направления».

3°. Теперь, предполагая, что в рассматриваемой системе условие [5-Ж] выполняется, сопоставим способы a и $б$. Пусть по способу a число молей $ZnSO_4$ изотермически увеличилось на dn, причем скрытая теплота образования этих dn *молей* $ZnSO_4$ равна $D\overline{Q}$, а внешняя работа $DW_e = 0$, так как объем системы постоянен и ни тока, ни каких-нибудь других изменений, при которых могла бы совершаться работа внешними силами, нет.

Итак

$$dU = D\overline{Q}. \qquad (5,5,4)$$

Осуществим это же изменение по способу $б$, разрезав проволоку AB на части AA' и $B'B$ и присоединив к точкам A' и B' электромотор $Э$ (рис. 28). (В последующем часть цепи, образуемая проволоками AA', $B'B$ и электромотором будет называться $AЭB$.) Предполагая, что на вал электромотора намотана нить, к свободному концу которой подвешен груз P, мы видим, что изотермическому прохождению заряда de в замкнутой цепи соответствуют:

образование dn *молей* $ZnSO_4$, см. [5-Ж];

скрытая теплота DQ образования dn *молей* $ZnSO_4$;

теплота $DQ_э$, абсолютное значение $|DQ_э|$ которой представляет «теплоту, выделяемую током»;

вся теплота процесса

$$DQ = DQ' + DQ_э = DQ' - |DQ_э|; \qquad (5,5,5)$$

подъем груза P на dh и внешняя отрицательная работа Pdh (см. 5,4,2°):

$$DW_e = P\,dh. \qquad (5,5,5')$$

Сравним это выражение с (5,4,9). В (5,5,5′) нет члена $(V_A - V_B)de$, хотя при циркуляции тока, конечно, $V_A \neq V_B$. Но (5,4,9) выведено в том предположении, что системой служит $AЭB$ и поэтому $(V_A - V_B)de$ является внешней работой. А теперь $AЭB$ представляет не систему, а только часть системы и работа $(V_A - V_B)de$ уже не является внешней. Между тем в выражение первого начала входит только внешняя работа.

Итак, по способу *б*

$$dU = DW_e + DQ = P\,dh + DQ' - |DQ_э|. \qquad (5,5,6)$$

После образования dn *молей* $ZnSO_4$ прекратим реакцию; система окажется в том же состоянии 2, как и после образования этих dn *молей* по способу *а*. Следовательно, в обоих способах приращение dU внутренней энергии одно и то же.

Сравнив (5,5,4) и (5,5,6), находим:

$$DQ' - D\bar{Q} = -P\,dh + |DQ_э|.$$

При подъеме (как связано в § 5,4,2°) $dn < 0$ и $Pdh < 0$; следовательно, $DQ' - D\bar{Q} > 0$.

Мы пришли к следующему заключению:

[5-З] *Если одно и то же количество* $ZnSO_4$ *может быть получено в результате изотермической реакции*

$$ZnSO_4 + H_2 - H_2SO_4 - Zn = 0$$

двумя различными способами: а) *при разомкнутой цепи, без наличия тока, когда реакция происходит сама собой*; б) *при замкнутой цепи и циркуляции тока, то в способе б скрытая теплота реакции больше, чем в способе а.*

Здесь *больше* означает *больше в алгебраическом смысле* (например $4 > 3$; $-3 > -4$).

Конечно, вместо работы веса можно представить отрицательную работу любой другой силы, преодолеваемой электромотором.

По (5,5,5) DQ представляет собой всю теплоту, полученную системой за время образования dn *молей* $ZnSO_4$ при замкнутой цепи.

DQ может иметь любой знак.

Из (5,5,6) следует, что $DQ - D\bar{Q} = DW_e = Pdh < 0$, так как внешняя работа (например работа поднятия груза веса P) предполагается отрицательной.

§ 5,6. Энтальпия. Некоторые свойства внутренней энергии и энтальпии

1°. Наряду с внутренней энергией в термодинамике рассматривают и другой признак, называемый *энтальпией* и обычно обозначаемый буквами H, h.

Чтобы придти к этому признаку, представим тот частный случай, когда

1) внешняя работа совершается только давлением

2) внешнее давление равно давлению системы.

Условию 2 удовлетворяют все обратимые процессы. Тогда

$$DW_e = -pdV$$

и первое начало выражается так:

$$dU = DQ - pdV. \tag{5,6,1}$$

Прибавив к обеим частям равенства $d(pV) = pdV + Vdp$, имеем:

$$dU + d(pV) = d(U + pV) = DQ + Vdp. \tag{5,6,2}$$

Так как U, p, V — признаки системы, то и $U + pV$ — тоже признак системы. Обозначив этот признак через H, т. е. положив

$$H = U + pV, \tag{5,6,3}$$

можно (5,6,2) переписать так:

$$dH = DQ + Vdp. \tag{5,6,4}$$

Признак H называется *энтальпией*.

Согласно (5,6,1) и (5,6,4) теплота элементарного процесса, удовлетворяющего условиям 1 и 2, может быть выражена двояким образом:

$$DQ = dU + pdV = dH - Vdp.$$

Если этот процесс изохорный, то

$$D_V Q = d_V U. \tag{5,6,5}$$

В случае же изобарного процесса

$$D_p Q = d_p H. \tag{5,6,6}$$

Таким образом, в изохорных процессах, удовлетворяющих условию 1, количество теплоты равно приращению внутренней энергии. Количество же теплоты всякого изобарного процесса, удовлетворяющего условиям 1 и 2, равно приращению энтальпии.

2°. Рассматривая внутреннюю энергию систем, число параметров которых равно трем, за параметры обыкновенно принимают m, V, t, причем $m = \text{const}$. Тогда внутренняя энергия является функцией V, t, m:

$$\left.\begin{aligned} U &= U(V,\ t,\ m = \text{const}) \\ dU &= \left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_V dt + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_t dV \end{aligned}\right\} \qquad (5,6,7)$$

и (5,6,1) принимает вид:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_V dt + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_t dV = DQ - pdV.$$

В изохорных процессах ($dV = 0$) согласно (5,6,7)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_V dt = D_V Q = C_V dt;$$

сократив на dt, получим

$$\left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_V = C_V. \qquad (5,6,8)$$

Таким образом, частная производная внутренней энергии по температуре (когда остальные два параметра — V и m — постоянны), равна теплоемкости C_V системы.

Выражение (5,6,8) — пример того, что частные производные внутренней энергии могут иметь простой смысл и совершенно определенное численное значение, несмотря на то, что численное значение самой внутренней энергии неизвестно.

3°. Рассматривая энтальпию системы с тремя параметрами, примем за параметры, m t, p при $m = \text{const}$. Тогда энтальпия как функция состояния будет функцией m, t, p:

$$H = H(t,\ p,\ m = \text{const});$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial t}\right)_p dt + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_t dp.$$

Таким образом, в процессах, удовлетворяющих условиям 1 и 2 (стр. 80), выражение (5,6,4) принимает вид:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial t}\right)_p dt + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_t dp = DQ + Vdp.$$

В частности, когда процесс изобарен ($dp = 0$),

$$\left(\frac{\partial H}{\partial t}\right)_p dt = D_p Q = C_p dt,$$

или

$$\left(\frac{\partial H}{\partial t}\right)_p = C_p. \qquad (5,6,9)$$

Выражение (5,6,9) читается так: частная производная энтальпии по температуре, когда остальные два параметра p и m постоянны, равна теплоемкости C_p системы.

4°. Введем индекс s для обозначения адиабатных процессов, удовлетворяющих упомянутым ранее условиям 1 и 2, в частности обратимых адиабатных процессов, удовлетворяющих условию 1. Зависимости (5,6,1) и (5,6,4) соответственно примут вид:

$$d_s U = -p d_s V; \tag{5,6,10}$$

$$d_s H = V d_s p. \tag{5,6,11}$$

Из (5,6,10) следует, что при указанных условиях, в частности, при обратимо адиабатном процессе, расширение сопровождается уменьшением внутренней энергии. При этих же условиях согласно (5,6,11) адиабатное (в частности, обратимо-адиабатное) повышение давления увеличивает энтальпию.

Зависимости (5,6,10) и (5,6,11) можно также выразить в виде частных производных:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_s = -p; \tag{5,6,12}$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_s = V. \tag{5,6,13}$$

5°. В общем случае, когда условие 1 не выполнено, т. е. когда работа совершается не только внешним давлением, но и другими внешними силами, разделим всю внешнюю работу DW_e на две части: работу $(-p_e dV)$ внешнего давления и работу DW'_e всех остальных внешних сил, т. е. положим:

$$DW_e = DW'_e - p_e dV. \tag{5,6,14}$$

Будем предполагать, что условие 2 выполнено. Тогда

$$p_e = p \quad \text{и} \quad DW_e = DW'_e - pdV. \tag{5,6,14}$$

Теперь

$$dU = DQ + DW_e = DQ + DW'_e - pdV. \tag{5,9,15}$$

Сохраняя вышеприведенное определение энтальпии, а именно:

$$H = U + pV,$$

имеем:

$$dH = dU + d(pV) \tag{5,6,16}$$

и согласно (5,6,15)

$$dH = DQ + DW'_e + Vdp,$$

так как

$$d(pV) = pdV + Vdp.$$

Зависимости (5,6,15) и (5,6,16) показывают, что если изменения объема и давления в элементарном процессе, удовлетворяющем условию 2, равны dV и dp, то

$$DQ + DW'_e = dU + pdV = dH - Vdp.$$

Когда внешняя работа совершается, кроме давления, и другими силами, при $V = \text{const}$ имеем:

$$\left.\begin{aligned} d_V U &= DQ + DW'_e, \\ \text{а при } p = \text{const} \quad & \\ d_p H &= DQ + DW'_e. \end{aligned}\right\} \qquad (5,6,17)$$

Таким образом, более простая и важная зависимость (5,6,6)

$$D_p Q = d_p H$$

справедлива только для процессов, удовлетворяющих условиям 1 и 2.

6°. Можно мысленно разбить однородную систему на несколько частей. Когда система неоднородна, каждую ее фазу можно считать за часть системы; например, в трехфазной системе $CaCO_3 + CaO + CO_2$ можно принять за части $CaCO_3$, CaO и CO_2. Если же однородная система является смесью тел A и B, то эти тела не называются частями однородной системы.

Итак, говоря, что система состоит из частей, или подразумевают однородную систему, мысленно разбитую на части, или в неоднородной системе каждую фазу принимают за отдельную часть. В обоих случаях части системы занимают различные участки пространства и объем системы равен сумме объемов частей. Таким же образом любой экстенсивный признак системы равен сумме одноименных экстенсивных признаков частей.

В термодинамике принимают:

[5-И] *Внутренняя энергия системы равна сумме внутренних энергий частей; энтальпия системы равна сумме энтальпий частей.*

Пусть система состоит из k частей; внутреннюю энергию и энтальпию i-той части обозначим через U_i и H_i, а внутреннюю энергию и энтальпию системы будем писать без индексов. Тогда согласно [5-И]

$$U = \sum_1^k U_i, \quad H = \sum_1^k H_i. \qquad (5,6,18)$$

Например, в системе $CaCO_3 + CaO + CO_2$

$$U = U_a + U_b + U_c, \quad H = H_a + H_b + H_c,$$

где индексы a, b, c заменяют соответственно $CaCO_3$, CaO, CO_2.

Из [5-И] следует, что внутренняя энергия и энтальпия являются *экстенсивными признаками системы*.

Пусть материально изолированная система характеризуется тремя параметрами: $m = \text{const}$, V и U. Если, кроме давления, других внешних сил нет, то в изохорном процессе *12*

$$W_{e12} = 0 \quad \text{и} \quad U_2 - U_1 = Q_{12},$$

т. е. в конце такого процесса значение параметра U_2 полностью

определяется количеством сообщенной теплоты. Конечное же состояние 2 в свою очередь определяется параметрами V, m, U_2. Отсюда заключаем:

[5-И′] *Если исходя из одного и того же состояния системы с тремя параметрами, сообщить ей различными изохорными способами одно и то же количество теплоты, то во всех способах конечное состояние будет одно и то же.*

Это, в частности, означает, что конечное состояние вовсе не зависит от того, будет ли изохорное сообщение теплоты обратимым или нет.

К системам, число параметров которых больше трех, положение [5-И′] неприменимо. В самом деле, пусть за параметры приняты m, V, U, x, z. В этом случае различным способам изохорного сообщения теплоты могут соответствовать различные значения $x=x_2'$, $z=z_2'$ или $x = x_2''$, $z = z_2''$ параметров x и z.

§ 5,7. Процесс Джоуля («расширение в пустоту»)

Для исследования свойств газообразных систем весьма важен процесс «расширения в пустоту», впервые осуществленный Джоулем и носящий его имя. Процесс состоит в том, что система (какой-нибудь газ или система жидкость — пар), расширяясь, занимает новый участок пространства, до того бывший пустым. Так, например, допустим, что сосуд A, в который заключена система, может сообщаться посредством крана с пустым сосудом B. По открытии крана система займет и сосуд B; ее объем увеличится от V_A до $V_A + V_B$.

Можно также представить систему, заключенную между поршнем и левой крышкой цилиндра, правая часть которого пуста. В отсутствие трения между стенками цилиндра и поршнем последний может быть удержан в состоянии покоя только посредством штифтиков. По их удалении поршень, масса которого предполагается ничтожно малой, вследствие давления системы быстро переместится и упрется в правую крышку — система расширится в пустоту.

Каким бы образом ни осуществлялся процесс Джоуля (посредством открывания крана или удаления штифтиков, удерживающих поршень), он очень быстротечен, так как ничто не препятствует расширению системы; части системы приходят в движение с большими скоростями, и при этом нарушается однородность системы или ее частей, температура и давление становятся в различных точках различными. Однако за небольшое время однородность и равновесие восстанавливаются.

Хотя все быстротечные процессы адиабатны, мы все же предположим, что система заключена в адиабатную оболочку и, следовательно, не получает теплоты не только во время расширения, но и в промежуток времени, необходимый для восстановления однородности и равновесия.

Мы можем за объем системы принять объем между левой крышкой и поршнем. Тогда внешнее давление (т. е. давление на поршень справа) равно нулю, и при изменении объема внешняя работа также равна нулю. Можно за объем системы принять объем цилиндра между двумя крышками; в этом случае внешнее давление — не нуль, а внешняя работа снова равна нулю ввиду неизменности объема. Таким образом, отнеся индексы 1 и 2 соответственно к равновесным состояниям системы до и после процесса Джоуля, имеем:

$$Q_{12}=0,\ W_{e12}=0,\ \text{т. е. } Q_{12}+W_{e12}=0.$$

Если процесс происходит в произвольной системе, то экспериментами установлено, что $t_2 \neq t_1$; при этом обычно $t_2 < t_1$, но известны и случаи, когда $t_2 > t_1$. Однако, определяя разность $t_2 - t_1$ в случаях, когда процесс Джоуля осуществляется в газах, удалось установить, что разность тем ближе к нулю, чем ближе газ к идеальному. Это дает право утверждать, что в случае идеального газа $t_2 = t_1$, т. е. процесс Джоуля не изменяет температуры любого идеального газа постоянного состава. Таким образом:

[5-К] *При расширении в пустоту любого идеального газа постоянного состава*

$$Q_{12}+W_{e12}=0 \text{ и } t_2=t_1.$$

§ 5,8. Следствия положения [5-К]

1°. Согласно (5,2,4)

$$U_2-U_1=Q_{12}+W_{e12};$$

поэтому из [5-К] следует, что для любого идеального газа:

$$\text{если } t_2=t_1, \text{ то } U_2=U_1. \qquad (5,8,1)$$

Любая однородная система постоянного состава может быть охарактеризована тремя параметрами, например m, t, V. Имея в виду газообразные системы, целесообразно за параметры выбрать n, t, V, где n — число *молей*; мы будем предполагать n постоянным. При таком выборе параметров

$$U=U(n, t, V)=nu(t, v),$$

где $u(t, v)$ — мольная внутренняя энергия, v — мольный объем.

При этих обозначениях (5,8,1) напишется так:

$$nu(t, v_1)=nu(t, v_2),$$

или, по сокращении на n,

$$u(t, v_1)=u(t, v_2). \qquad (5,8,2)$$

Здесь t не имеет индекса, так как в (5,8,1) $t_2=t_1$; мольные же объемы v_1 и v_2 могут как угодно отличаться друг от друга.

Если же (5,8,2) справедливо при любых v_1, и v_2, это означает, что u вовсе не зависит от v, т. е.

$$u = u(t). \tag{5,8,3}$$

Разделив обе части (5,6,3) на n, получим:

$$h = u + pv,$$

где h — *мольная энтальпия*, а $pv = RT$.

Поэтому

$$\left.\begin{aligned} h &= u + RT, \\ h &= h(t). \end{aligned}\right\} \tag{5,8,4}$$

т. е.

Таким образом, по (5,8,3) и (5,8,4):

[5-Л] *Мольная внутренняя энергия и мольная энтальпия каждого идеального газа постоянного состава зависят только от температуры.*

Из [5-Л] следует, что во всех процессах, начинающихся на изотерме t_1 и кончающихся на изотерме t_2 (рис. 29), приращение мольной внутренней энергии идеального газа постоянного состава одинаково. Также одинаковы приращения мольной энтальпии, всей внутренней энергии, всей энтальпии. Например, на двух адиабатах, начинающихся на одной изотерме и кончающихся на другой изотерме, приращение внутренней энергии одно и то же.

3°. Из [5-Л] непосредственно вытекает, что

$$\left(\frac{\partial u}{\partial V}\right)_t = \left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_t = 0, \quad \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_t = \left(\frac{\partial h}{\partial V}\right)_t = 0 \tag{5,8,5}$$

$$\left.\begin{aligned} \left(\frac{\partial u}{\partial t}\right)_s = \left(\frac{\partial u}{\partial t}\right)_v = \left(\frac{\partial u}{\partial t}\right)_p = \frac{du}{dt}; \\ \left(\frac{\partial h}{\partial t}\right)_p = \left(\frac{\partial h}{\partial t}\right)_v = \left(\frac{\partial h}{\partial t}\right)_s = \frac{dh}{dt} \end{aligned}\right\} \tag{5,8,6}$$

(s — индекс обратимо адиабатного процесса).

(5,8,6,) означает, что частные производные мольной внутренней энергии и мольной энтальпии по температуре равны полным их производным по температуре и поэтому являются функциями только температуры. С другой стороны, разделив (5,6,9) и (5,6,8) на n, видим, что мольные теплоемкости c_p и c_v любой однородной системы выражаются посредством этих частных производных:

$$c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial t}\right)_v, \quad c_p = \left(\frac{\partial h}{\partial t}\right)_p. \tag{5,8,7}$$

Сопоставив (5,8,6) с (5,8,7), получим для любого идеального газа постоянного состава:

$$c_v = \frac{du}{dt}, \quad c_p = \frac{dh}{dt}, \tag{5,8,8}$$

т. е. мольные теплоемкости c_p и c_v идеальных газов постоянного состава не могут зависеть от объема или давления, являются функциями только температуры и природы газа; в частном случае c_p и c_v могут оказаться постоянными.

Согласно (5,8,8) и (5,8,4)

$$c_p - c_v = \frac{dh}{dt} - \frac{du}{dt} = \frac{d(h-u)}{dt} = R; \quad (5,8,9)$$

$$c_p - c_v = R,$$

т. е. независимо от того, являются ли c_p и c_v функциями температуры или оказываются постоянными, их разность равна газовой постоянной, между тем как отношение $c_p : c_v$ будет зависеть от температуры, если c_p и c_v являются функциями температуры.

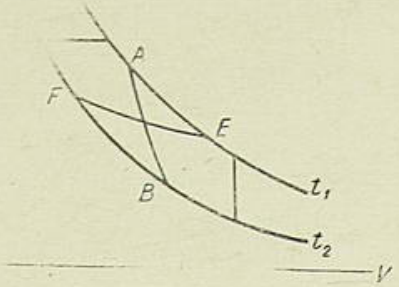


Рис. 29

Умножив (5,8,8) на число молей и отмечая индексами 1 и 2 состояния, в которых температуры t_1 и t_2, интегрированием находим:

$$U_2 - U_1 = \int_1^2 C_V dt, \quad H_2 - H_1 = \int_1^2 C_p dt, \qquad (5,8,10)$$

т. е., зная число *n молей* и функции $c_v = c_v(t)$, $c_p = c_p(t)$, можно определить приращения внутренней энергии и энтальпии при изменении температуры от t_1 до t_2.

§ 5,9. Смеси идеальных газов

1°. Представим объем, приходящийся на одну молекулу, и, следовательно, среднее расстояние между молекулами газа настолько большими, что силы между ними пренебрежимо малы, равны нулю. Тогда, пренебрегая соударениями молекул, можно сказать, что молекулы газа вовсе не взаимодействуют. Отсутствие взаимодействия между молекулами, будь они одинаковы или различны, является характерной чертой идеального газа.

Однако нужно иметь в виду, что кроме признаков, зависящих от расстояний между молекулами, имеются, как мы вскоре убедимся, и такие, которые зависят от того, одинаковы молекулы или нет.

2°. Из сказанного видно, что при исследовании ряда свойств смесей идеальных газов можно исходить из следующего положения:

[5-М] *В смеси каждый из неодинаковых идеальных газов ведет себя так, как если бы другие газы вовсе отсутствовали.*

Эту мысль более подробно можно выразить так:

[5-M′] *Если какой-либо из неодинаковых идеальных газов при температуре смеси один занимает объем смеси, то его признаки такие же, как и в том случае, когда он входит в состав смеси.*

Здесь словом *неодинаковых* подчеркивается существенно важное обстоятельство: положение [5-M′] всегда справедливо для смеси различных газов; для отдельных же порций одного и того же газа это положение может оказаться и неправильным.

Положение [5-M′] неприменимо к реальным газам.

Ниже даны некоторые применения [5-M′].

3°. Пусть идеальные газы A и B имеют одну и ту же температуру. Газ A занимает одну часть сосуда с жесткими адиабатными стенками, а B — другую; газы разделены непроницаемой для материи диафрагмой.

Заменим непроницаемую диафграгму полупроницаемой, не пропускающей газа B. Тогда газ A начнет проникать в правую часть сосуда и согласно [5-M′] займет ее так, как будто эта часть была пустой. Таким образом, при полупроницаемой диафрагме газ A совершает как бы процесс Джоуля, и по установлении равновесия плотность в обеих частях сосуда должна быть одинаковой, как это следует из [5-M′]. Если же не заменять непроницаемую диафрагму полупроницаемой, а просто удалить ее, то процесс Джоуля совершают и газ A и газ B. По установлении равновесия во всем сосуде будет начальная температура t. Тогда по (5,8,1) внутренняя энергия системы двух отдельных газов A и B будет равна внутренней энергии их смеси.

Очевидно, таким образом можно смешать сколько угодно газов. Поэтому полная формулировка полученного важного результата такова:

[5-H] *Если идеальные газы и их смесь имеют одну и ту же температуру, то независимо от объемов отдельных газов и смеси внутренняя энергия смеси равна сумме внутренних энергий газов, подлежащих смешению.*

Вследствие этого $Q_{\text{смешения}} + W_{e\,\text{смешения}} = 0$.

4°. Пусть смесь образована идеальными газами $A_1, A_2, \ldots, A_c$; числа молей и мольные энергии соответственно равны n_1, u_1; n_2, u_2; $\ldots$; n_c, u_c. Тогда по [5-H] внутренняя энергия смеси

$$U = \sum_1^c U_r,$$

где U_r — внутренняя энергия газа A_r;

$$U = \sum_1^c n_r u_r. \qquad (5,9,1)$$

Число молей смеси

$$n = \sum_1^c n_r.$$

Таким образом, внутренняя энергия одного моля смеси

$$u = \frac{U}{n} = \left(\sum_1^c n_r u_r \right) : n = \sum_1^c x_r u_r, \qquad (5,9,2)$$

где x_r — мольная доля газа A_r.

Из (5,9,2) заключаем, что при заданных количествах смешиваемых газов u (как и каждая u_r) — функция t.

Таким образом, смесь обладает характерным свойством идеальных газов:

$$u = u(t).$$

Следовательно, смесь идеальных газов сама является идеальным газом.

Мольная энтальпия смеси, очевидно, также есть функция температуры:

$$h = u + RT.$$

Энтальпия смеси:

$$H = U + nRT,$$

а по (5,9,1)

$$H = \sum_1^c n_r (u_r + RT) = \sum_1^c n_r h_r = \sum_1 H_r. \qquad (5,9,3)$$

Аналогично [5-Н] это означает:

[5-Н′] *Энтальпия смеси идеальных газов, имеющих температуру смеси, равна сумме энтальпий смешиваемых газов.*

5°. Так как теплоемкости идеального газа

$$C_v = \frac{dU}{dt}, \quad C_p = \frac{dH}{dt},$$

то из (5,9,1) и (5,9,3) находим:

$$\frac{dU}{dt} = \sum_1^c \frac{dU_r}{dt}, \quad \frac{dH}{dt} = \sum_1^c \frac{dH_r}{dt},$$

т. е.

$$C_v = \sum_1^c C_{rv}, \quad C_p = \sum_1^c C_{rp}. \qquad (5,9,4)$$

[5-О] *Теплоемкость смеси идеальных газов при постоянном объеме равна сумме таких же теплоемкостей газов, составляющих смесь. Теплоемкость смеси идеальных газов при постоянном давлении равна сумме таких же теплоемкостей газов, составляющих смесь.*

Наконец, по (5,9,1)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_s = \sum_1 \left(\frac{\partial U_r}{\partial V}\right)_s, \qquad (5,9,5)$$

где V — объем смеси.

Но по (5,6,12)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_s = -p, \quad \left(\frac{\partial U_r}{\partial V}\right)_s = -p_r,$$

т. е.

$$p = \sum_1^c p_r, \qquad (5,9,5')$$

где p_r — давление газа A_r, который при температуре смеси один занимает объем смеси. Давление p_r называется *парциальным давлением*, а (5,9,5′) выражает закон Дальтона:

[5-О′] *Давление смеси идеальных газов равно сумме парциальных давлений газов, составляющих смесь.*

§ 5,10. Случаи, когда теплота и работа вполне определяются начальным и конечным состояниями

1°. То обстоятельство, что вообще внешняя работа и количество теплоты зависят от процесса, весьма существенно и было в своем месте подчеркнуто. Однако иногда внешняя работа вполне определяется изменением состояния системы и вовсе не зависит от процесса. Если в таких случаях изменение состояния можно осуществить посредством нескольких различных процессов, то во всех этих процессах внешняя работа одна и та же. Иногда же внешняя работа равна нулю. Это, например, имеет место в изохорных процессах, если других внешних сил, кроме давления, нет.

Таким же образом в некоторых частных случаях количество теплоты вполне определяется изменением состояния и от процесса не зависит или равно нулю.

Вот простой пример независимости внешней работы от процесса. Пусть изменение состояния системы осуществляется при постоянном внешнем давлении: $p_e = \text{const}$. Если при этом V_1 и V_2 — начальный и конечный объемы системы, то внешняя работа

$$W_{e12} = -p_e (V_2 - V_1).$$

Осуществим при $p_e = \text{const}$ два процесса: 13 и 32; в процессе 13 объем изменяется от V_1 до V_3, а в процессе 32 объем от V_3 переходит к V_2. В последовательности процессов 13 и 32 внешняя работа

$$W_{e132} = W_{e13} + W_{e32} = -p_e (V_3 - V_1) - p_e (V_2 - V_3).$$

Очевидно,

$$W_{e12} = W_{e132} = -p_e (V_2 - V_1). \qquad (5,10,1)$$

Итак, при $p_e = \text{const}$ в процессах 12, 132 и в любых процессах, начинающихся в состоянии 1 и кончающихся в состоянии 2, работа внешнего давления одна и та же и по (5,10,1) равна $-p_e(V_2 - V_1)$.

Следующее положение очень важно:

[5-П] *Если одна из двух величин* W_{e12}, Q_{12} *равна нулю или вполне определяется изменением состояния, то и другая тоже должна вполне определяться изменением состояния.*

Для доказательства достаточно переписать выражение (5,2,4) первого начала так:

$$(U_2 - U_1) - W_{e12} = Q_{12}.$$

Разность $U_2 - U_1$ зависит только от состояний 1 и 2. Поэтому, если $W_{e12} = 0$ или если W_{e12} вполне определяется этими состояниями, то Q_{12} должно вполне определяться изменением состояния.

Таким же образом положение [5-П] может быть доказано, когда $Q_{12} = 0$ или когда Q_{12} зависит только от состояний 1 и 2. Для этого первому началу нужно придать вид:

$$(U_2 - U_1) - Q_{12} = W_{e12}.$$

2°. Здесь мы ограничимся рассмотрением тех случаев, когда работу совершает внешнее давление. Предполагается, что система химически однородна или что в системе нет полупроницаемых диафрагм. Тогда при $V = \text{const}$

$$W_{e12} = 0.$$

При постоянном же внешнем давлении работа $W_{e12} = -p_e(V_2 - V_1)$ вполне определяется начальным и конечным состояниями системы. Следовательно, на основании [5-П] имеем:

[5-Р] *Теплоты всех изохорных процессов, приводящих к одному и тому же изменению состояния системы, одинаковы.*

[5-Р′] *Теплоты всех процессов, происходящих при неизменном внешнем давлении и приводящих к одному и тому же изменению состояния системы, одинаковы.*

Согласно [5-Р] в изохорных процессах 132 и 142 должно быть $Q_{132} = Q_{142}$, или более детально:

$$Q_{13} + Q_{32} = Q_{14} + Q_{42}. \qquad (5,10,2)$$

По [5-Р′] в процессах 132 и 142, происходящих при одном и том же постоянном внешнем давлении, $Q_{132} = Q_{142}$, или более детально:

$$Q_{13} + Q_{32} = Q_{14} + Q_{42}. \qquad (5,10,3)$$

Нередко положениями [5-Р] и [5-Р′] пользуются, налагая какие-нибудь дополнительные условия. Так, часто предполагают, что давление системы равно внешнему давлению:

$$p = p_e = \text{const}. \qquad (5,10,4)$$

Тогда все процессы, переводящие систему из состояния 1 в состояние 2, должны быть изобарными.

Докажем, пользуясь [5-Р], следующую теорему:

[5-Р″] *Если одно и то же изменение состава можно осуществить двумя способами — изохорно-изотермически и изохорно-адиабатно, то скрытая теплота изохорно изотермического способа и изменение температуры в изохорно-адиабатном способе противоположны по знаку.*

Пусть 12 — изохорно-адиабатный процесс, а 13-изохорно-изотермический (рис. 30). Так как в состояниях 2 и 3 по условию составы одинаковы, то можно осуществить изохорный процесс 32 изменения температуры при постоянных объеме и составе. Теплота процесса 32 будет:

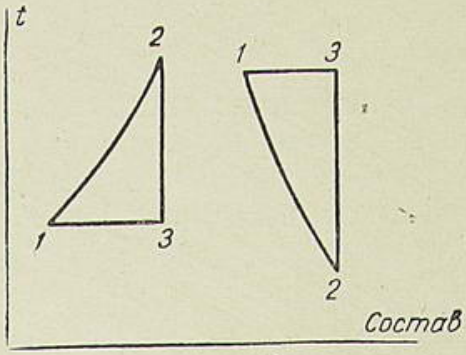


Рис. 30

$$Q_{32} = \int_{t_3}^{t_2} C_v\,dt = \int_{t_1}^{t_2} C_v\,dt,$$

так как 13 — изотерма: $t_3 = t_1$.

По [5-Р] $Q_{12} = Q_{13} + Q_{32}$. Но 12 — адиабата, $Q_{12} = 0$, поэтому $Q_{13} + \int_{t_1}^{t_2} C_v\,dt = 0$, т. е. Q_{13} и $\int_{t_1}^{t_2} C_v\,dt$ различны по знаку; а так как $C_v > 0$ всегда, то знак интеграла совпадает со знаком разности $t_2 - t_1$. Таким образом, приращение $t_2 - t_1$ температуры в изохорно-адиабатном процессе и скрытая теплота Q_{13} в изохорно-изотермическом процессе различны по знаку; теорема доказана.

Так, при изохорно-адиабатном образовании HCl из H_2 и Cl_2 или H_2O из H_2 и O_2 наблюдается значительное повышение температуры: $t_2 - t_1 > 0$. Скрытая же теплота изохорно-изотермического образования HCl и H_2O отрицательна, как и должно быть согласно [5-Р″].

Заменив постоянство объема постоянством давления, можно высказать положение, аналогичное [5-Р″]:

[5-Р‴] *Если одно и то же изменение состава можно осуществить изобарно-изотермическим и изобарно-адиабатным способами, то скрытая теплота в первом способе и изменение температуры во втором противоположны по знаку.*

§ 5,11. Законы Гесса

1°. Пользуясь [5-П] и [5-Р′] нужно иметь в виду, что часто теплота процесса значительно больше работы внешнего давления. Так, например, при изобарно-изотермическом превращении одного грамма воды в насыщенный пар при $t = 0°$ С и $p_e = p = 0{,}006$ *атм*

теплота $Q = 597{,}3$ *кал*, работа $W = 1{,}28$ *л·атм*; при $t = 100°$ С и $p_e = p = 1$ *атм* $Q = 539$ *кал*, $W = 1{,}72$ *л·атм*. Малость работы внешнего давления в сравнении с теплотой процесса особенно заметна при таких изменениях агрегатного состояния или химического состава систем, когда газообразные тела или вовсе не возникают или же число их молей остается постоянным. Примеры: смешение двух жидкостей (например, воды и спирта); таяние льда; реакция $3Fe + 4H_2O - (Fe_3O_4 + 4H_2) = 0$, в которой возникает столько же молей пара воды, сколько исчезает молей водорода.

Таким образом, в ряде процессов можно, если не требуется большая точность, пренебречь работой давления, независимо от того, постоянно оно или изменяется.

Считая указанные процессы изотермическими, можно заменить [5-Р] и [5-Р′] положением, высказанным Г. Гессом в 1840 г., еще до того как было сформулировано первое начало термодинамики: *если одно и то же изменение состава может быть осуществлено различными изотермическими способами, то скрытая теплота всех этих процессов одинакова.*

Это *правило Гесса*, носящее приближенный характер, может быть заменено двумя совершенно точными *законами Гесса*, которые получаются из [5-Р] и [5-Р′] в предположении изотермичности процессов:

[5-С] *Если одно и то же изменение состава системы может быть осуществлено различными изохорно-изотермическими способами, то скрытая теплота этих процессов одна и та же.*

[5-С′] *Если одно и то же изменение состава системы может быть осуществлено различными изотермическими способами, в течение которых внешнее давление постоянно, то скрытая теплота этих процессов одна и та же.*

2°. В положениях [5-С] и [5-С′] под изменением состава нужно понимать изменение, вызванное химической реакцией, смешением или растворением, увеличением и уменьшением массы одного из агрегатных состояний или аллотропических видоизменений за счет массы другого. Эти изменения могут достигаться очень часто не одним, а различными способами. Например, при полном сгорании углерода получается CO_2; в некоторых условиях С сгорает в CO; CO сгорает в CO_2. Следовательно, из С и O_2 можно получить CO_2 или непосредственно или в два приема: сначала из С и O_2 получают CO, а затем из CO и O_2 — CO_2.

Известно, что CO_2 получается и при горении графита и при горении алмаза. Значит можно получить CO_2 из алмаза, а можно представить, что сначала алмаз превращен в графит, а затем сжиганием графита получен CO_2.

Допустим, нужно смешать m_a *г* жидкости *A* и m_b *г* жидкости *B*. Это можно выполнить весьма различными способами, например:

1) привести в соприкосновение m_a *г A* с m_b *г B*;

2) разделить m_a на две части: m'_a и m''_a, смешать m'_a *г* A с m_b *г* B и затем в эту смесь ввести m''_a *г* A;

3) разделить m_a и m_b соответственно на части m'_a и m''_a, m'_b и m''_b, смешать m'_a *г* A с m'_b *г* B, m''_a с m''_b и затем слить в один сосуд обе смеси.

Ниже приведено несколько простых примеров применения законов Гесса.

3°. Пусть система состоит из трех агрегатных состояний одного и того же вещества: (твердого 1, жидкого 2, газообразного 3). Предположим, что температура t и давление p системы выбраны так, что имеет место равновесие, а внешнее давление p_e постоянно и равно p. Возможны три процесса, в течение которых t и p постоянны: плавление *12*, сублимация *13*, парообразование *23*.

Удельные скрытые теплоты этих процессов соответственно обозначим через L_{12}, L_{13}, L_{23}. Очевидно, сублимация *13* может быть заменена последовательностью двух процессов: плавлением *12* и парообразованием *23*, причем во всех процессах $p_e = p = \text{const}$. Согласно [5-C']

$$L_{13} = L_{12} + L_{23}, \qquad (5,11,1)$$

т. е. *при постоянном внешнем давлении скрытая теплота сублимации равна сумме скрытых теплот плавления и парообразования.*

Результат (5,11,1) справедлив для любой системы, образованной тремя агрегатными состояниями или аллотропными видоизменениями одного и того же вещества, например ромбической и моноклинной серы и ее пара.

4°. Допустим, система в состоянии 1 состоит из твердого тела A и жидкости B, а в состоянии 2 представляет собой однородный жидкий раствор A в B, причем $t_1 = t_2$, $p_1 = p_2$. Таким образом, процесс *12* есть изобарно-изотермическое растворение A в B.

Если t и p выбраны такими, что твердое и жидкое агрегатные состояния A могут сосуществовать в равновесии, то из состояния 1 можно перевести систему в состояние 2, сначала осуществив изобарно-изотермическое плавление A (процесс *13*), а затем изобарно-изотермическим образом растворив жидкость A в жидкости B (процесс *32*).

По закону Гесса

$$Q_{12} = Q_{13} + Q_{32}, \qquad (5,11,2)$$

т. е. теплота растворения твердого тела A равна сумме скрытой теплоты его плавления и теплоты растворения жидкости A.

Очевидно, зависимость (5,11,2) справедлива во всех случаях, когда *1* и *3* — два различных агрегатных состояния тела или его две аллотропические разновидности при одинаковых температурах и давлениях, а *12* и *32* — процессы их растворения в одной и той же жидкости.

5°. В обычных условиях серный ангидрид SO_3 и окись бария BaO — твердые тела, и поэтому в реакцию

$$BaO + SO_3 = BaSO_4, \text{ или } BaSO_4 - (BaO + SO_3) = 0 \qquad (5,11,3)$$

не вступают. Чтобы получить $BaSO_4$ из BaO и SO_3, можно растворить каждое из этих соединений в воде и смешать полученные растворы. При этом реакция (5,11,3) происходит в воде, и образовавшийся сернокислый барий $BaSO_4$, нерастворимый в воде, осаждается.

Итак, в состоянии 1 система состоит из воды и твердых тел BaO, SO_3. Процесс *12* — растворение BaO в части воды; в состоянии *2* имеем SO_3, воду и раствор BaO в воде. В процессе *23* SO_3 растворяется в оставшейся части воды; в состоянии 3 система состоит из двух растворов. Процесс *34* состоит в смешении двух растворов, в результате чего осаждается $BaSO_4$ в твердом виде. Если BaO и SO_3 взяты в стехиометрических количествах, то в состоянии *4* система состоит из чистой воды и твердого осадка $BaSO_4$.

Все процессы осуществляются при неизменных давлении и температуре. Поэтому, сравнив состояния 1 и 4 и зная, что состояния воды в них вполне одинаковы, нетрудно представить себе процесс *14* (в действительности не происходящий), в котором твердые BaO и SO_3 соединяются и образуют $BaSO_4$.

Скрытая теплота воображаемого процесса *14* согласно (5,13,5) определяется по скрытым теплотам процессов *12*, *23*, *34*:

$$Q_{14} = Q_{12} + Q_{23} + Q_{34}.$$

По данным эксперимента, при одном моле BaO и одном моле SO_3 имеем: $Q_{12} = -27{,}8$ *кал*, $Q_{23} = -37{,}4$ *кал*, $Q_{34} = -36{,}8$ *кал*; поэтому $Q_{14} = -102$ *кал*.

Если сжигание алмаза производить в избытке кислорода, то получается газ CO_2. Если алмаз сжигается в малом количестве кислорода, образуется смесь газов CO_2 и CO. Таким образом, сжигая алмаз, нельзя превратить его только в CO. Поэтому экспериментальное определение скрытой теплоты образования CO из алмаза и кислорода невозможно. Законы Гесса позволяют вычислить эту теплоту, пользуясь тем, что существует много способов получения чистого газа CO (или смеси CO и CO_2) и превращения его полностью в CO_2 при сжигании.

Пусть в состоянии 1 система образована алмазом и еще не соединившимся с ним кислородом; температура и объем системы t и V. В состоянии 2 температура и объем те же, но имеется смесь CO_2 и O_2. Таким образом, процесс *12* состоит в изохорно-изотермическом сжигании алмаза в избытке кислорода. Скрытая теплота этого процесса Q_{12}, а уравнение реакции

$$1CO_2 - (1C + 1O_2) = 0.$$

Представим другой способ перехода системы из состояния 1 в состояние 2. Допустим, удалось осуществить изохорно-изотерми-

ческое сжигание алмаза в CO (процесс *13*), и в состоянии 3 система состоит из CO и O_2; скрытая теплота процесса Q_{13}; уравнение реакции

$$1CO - \left(1C + \frac{1}{2}O_2\right) = 0.$$

Из состояния 3 переведем систему в состояние 2 посредством изохорно-изотермического сжигания CO и CO_2; скрытую теплоту процесса *32* обозначим через Q_{32}. По [5-C]

$$Q_{12} = Q_{13} + Q_{32}, \text{ или } Q_{13} = Q_{12} - Q_{32}. \qquad (5,11,4)$$

Экспериментальные данные: если в реакцию вступает один грамм-атом алмаза, то при комнатной температуре $Q_{12} = -94000$ *кал*, $Q_{32} = -68200$ *кал*. Следовательно, $Q_{13} = -25800$ *кал*.

§ 5,12. Законы Гесса (продолжение)

1°. До сих пор мы пользовались законами Гесса в таких случаях, в которых результат получается из сопоставления двух процессов — *12* и *132*, имеющих общее начало и общий конец. Иногда, применяя законы Гесса, приходится рассматривать не два, а несколько процессов. Имея в виду эти сложные случаи, целесообразно придать применениям законов Гесса единообразную форму, почти автоматически приводящую к искомым результатам. Чтобы прийти к указанной единообразной форме, условимся в уравнении реакции отмечать ее скрытую теплоту. Так, например, вместо

$$1CO_2 - (1C + 1O_2) = 0,$$

$$1H_2O - \left(1H_2 + \frac{1}{2}O_2\right) = 0$$

будем писать:

$$1CO_2 - (1C + 1O_2) = Q',$$

$$1H_2O - \left(1H_2 + \frac{1}{2}O_2\right) = Q''.$$

Здесь Q' означает скрытую теплоту образования одного моля CO_2 из одного грамм-атома C и одного моля O_2; Q'' равна скрытой теплоте образования одного моля пара воды из одного моля H_2 и половины моля O_2.

Написанные таким образом уравнения мы будем складывать, вычитать одно из другого, обращаясь с величинами, входящими в них, как с обыкновенными алгебраическими величинами. Напишем, например:

$$1CO_2 - (1C + 1O_2) = Q',$$

$$1CO - \left(1C + \frac{1}{2}O_2\right) = Q'',$$

$$1CO_2 - \left(1CO + \frac{1}{2}O_2\right) = Q'''.$$

Вычтем почленно третье уравнение из первого. Тогда

$$[1CO_2-(1C+1O_2)]-\left[1CO_2-\left(1CO+\frac{1}{2}O_2\right)\right]=Q'-Q'''.$$

Сделав в левой части приведение членов, получим:

$$1CO-\left(1C+\frac{1}{2}O_2\right)=Q'-Q'''.$$

Левая часть этого уравнения совпадает с левой частью второго уравнения, следовательно, и их правые части также должны совпадать, т. е.

$$Q''=Q'-Q'''.$$

Выведенная зависимость — это та же зависимость (5,11,4), в которой вместо Q_{13}, Q_{12}, Q_{32} написано Q'', Q', Q'''.

2°. С целью полного выяснения только что приведенного способа рассмотрим еще несколько примеров.

Пример 1. Даны скрытая теплота образования водяного пара из H_2 и O_2 (Q'), скрытая теплота образования CO_2 из CO и O_2 (Q''). Определить скрытую теплоту (Q) реакции

$$1H_2O+1CO-(1H_2+1CO_2)=0,$$

зная, что и начальные и конечные вещества — газы.

Напишем уравнения реакций с указанием скрытой теплоты каждой из них:

$$1H_2O-\left(1H_2+\frac{1}{2}O_2\right)=Q',$$

$$1CO_2-\left(1CO+\frac{1}{2}O_2\right)=Q'',$$

$$1H_2O+1CO-(1H_2+1CO_2)=Q.$$

Вычтем почленно второе уравнение из первого:

$$\left[1H_2O-\left(1H_2+\frac{1}{2}O_2\right)\right]-\left[1CO_2-\left(1CO+\frac{1}{2}O_2\right)\right]=Q'-Q''.$$

Сделаем в левой части приведение подобных членов. Тогда

$$1H_2O+1CO-(1H_2+1CO_2)=Q'-Q''.$$

Следовательно, левая часть полученного уравнения одинакова с левой частью третьего уравнения. Поэтому

$$Q=Q'-Q''. \qquad (5,12,1)$$

Этот результат можно проверить следующим образом. В состоянии 1 имеем произвольные количества H_2 и CO_2. В процессе *13* один моль CO_2 разлагается на один моль CO и половину моля O_2:

$$1CO+\frac{1}{2}O_2-1CO_2=0;$$

Q_{13} — скрытая теплота этого процесса. В процессе *32* половина моля O_2 соединяется с молем H_2 и образует моль H_2O; скрытая теплота процесса равна Q_{32}. В процессах *13* и *32* из CO_2 и H_2 получены один моль CO и один моль H_2O, что вполне соответствует уравнению реакции:

$$1H_2O + 1CO - (1H_2 + 1CO_2) = 0,$$

скрытая теплота которой обозначена через Q_{12}.

По [5-С]

$$Q_{12} = Q_{13} + Q_{32}.$$

Так как $Q_{13} = -Q_{31}$, где Q_{31} — теплота образования 1 *моля* CO_2 из 1 *моля* CO и половины моля O_2, то можно написать:

$$Q_{12} = -Q_{31} + Q_{32}. \qquad (5,12,2)$$

Но $Q_{31} = Q''$ и $Q_{32} = Q'$; значит, (5,12,2) совпадает с (5,12,1).

Пример 2. Видоизменим несколько пример 1. Допустим, известны скрытые теплоты реакций:

$$\text{а)}\ 1H_2O - \left(1H_2 + \frac{1}{2}O_2\right) = Q_а,$$

$$\text{б)}\ 1CO_2 - (1C + 1O_2) = Q_б,$$

$$\text{в)}\ 1CO - \left(1C + \frac{1}{2}O_2\right) = Q_в.$$

Определить скрытую теплоту Q реакции

$$\text{г)}\ 1H_2O + 1CO - (1H_2 + 1CO_2) = Q.$$

Сложив уравнения *а*, *в* и вычтя из полученной суммы *б*, получим после простых преобразований в левой части:

$$1H_2O + 1CO - (1H_2 + 1CO_2) = Q_а + Q_в - Q_б.$$

Сравнив это уравнение с *г*, имеем:

$$Q = Q_а + Q_в - Q_б.$$

Пример 3. Определить скрытую теплоту Q превращения трех молей кислорода в два моля озона

$$2O_3 - 3O_2 = Q$$

по скрытым теплотам реакций:

$$\alpha)\ 1N_2O_5 + 2O_2 - (1N_2O_3 + 2O_3) = Q_\alpha,$$

$$\beta)\ 1N_2O_5 + 4HBr - (1N_2O_3 + 2Br_2 + 2H_2O) = Q_\beta,$$

$$\gamma)\ 1H_2O - \left(1H_2 + \frac{1}{2}O_2\right) = Q_\gamma,$$

$$\delta)\ 2HBr - (1Br_2 + 1H_2) = Q_\delta.$$

Умножим уравнение γ на 2, полученное произведение сложим с уравнением β; умножим уравнение δ на 2, полученное произведение сложим с уравнением α. Из первой суммы вычтем вторую. Тогда

$$2O_3 - 3O_2 = Q_\beta + 2Q_\gamma - (Q_\alpha + 2Q_\delta),$$

т. е.

$$Q = Q_\beta + 2Q_\gamma - (Q_\alpha + 2Q_\delta).$$

Пример 4. По скрытым теплотам Q', Q'', Q''' реакций

$$2NH_3 - 1N_2 - 3N_2 = Q',$$

$$2NO - 1O_2 - 1N_2 = Q'',$$

$$2H_2O - 2H_2 - 1O_2 = Q'''$$

определить скрытую теплоту реакции

$$4NO + 6H_2O - 4NH_3 - 5O_2 = Q.$$

Имеем:

$$4NO - 2O_2 - 2N_2 = 2Q'',$$

$$6H_2 + 2N_2 - 4NH_3 = -2Q',$$

$$6H_2O - 6H_2 - 3O_2 = 3Q'''.$$

Суммируем:

$$4NO + 6H_2O - 4NH_3 - 5O_2 = 2Q'' - 2Q' + 3Q''' = Q.$$

§ 5,13. Применение закона Гесса к смесям

1°. С изобарно-изотермическим образованием смесей и изменением их состава связаны различные скрытые теплоты. Зависимости между ними могут быть установлены посредством закона [5-C'] Гесса.

Представим двухфазную систему, в которой фаза Φ^r состоит из вещества A_r, а фаза Φ является смесью масс $m_1, m_2, \ldots, m_k$ веществ $A_1, A_2, \ldots, A_k$, причем в начальном состоянии масса m_r вещества A_r в фазе Φ равна нулю. Условимся считать давление и температуру постоянными при всех изменениях системы.

Начнем постепенно переводить вещество A_r из фазы Φ^r в смесь, оставляя неизменными массы всех других веществ. Для сохранения постоянной температуры нужно сообщать системе положительную или отрицательную теплоту Q_r.

На рис. 31 видно, например, что введенной массе $m_r = Oa$ соответствует $Q_r = aA$ теплоты.

Предположим, что после введения в смесь массы m_r добавляют еще массу dm_r вещества A_r и для изотермичности сообщают системе DQ_r количество теплоты. Отношение

$$\left(\frac{DQ_r}{dm_r}\right)_{t,\,p,\,m_Q} = \operatorname{tg}\alpha_r = L_r, \qquad (5,13,1)$$

в котором m_0 означает постоянство всех масс, кроме m_r, называется дифференциальной теплотой смешения вещества A_r.

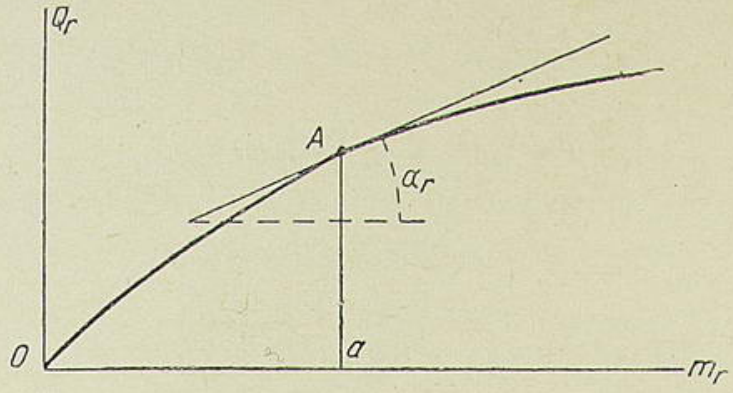


Рис. 31

Установлено, что L_r зависит от температуры, давления, масс всех веществ в начальном состоянии фазы Φ и введенной массы m_r:

$$L_r = L_r(t, p, m_1, m_2, \ldots, m_k). \qquad (5,13,2)$$

Представим, что в смеси все массы постоянны, за исключением m_s вещества A_s, и что добавление массы dm_r каждый раз производится при новом значении m_s. При постоянстве t, p и всех масс,

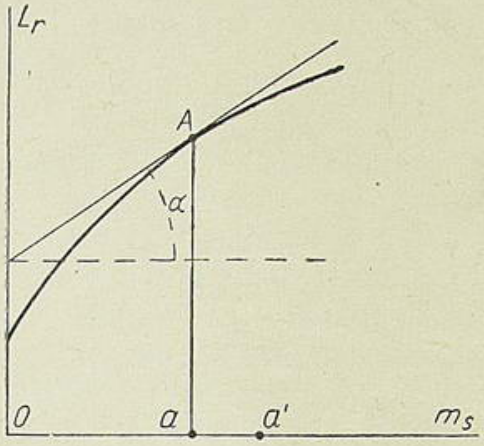


Рис. 32

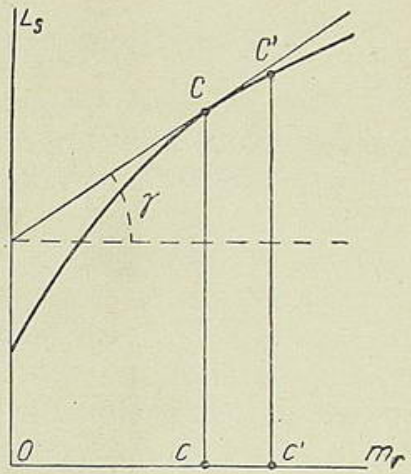


Рис. 33

за исключением m_s, можно дифференциальную теплоту L_r рассматривать как функцию m_s: $L_r = L_r(m_s)$ и построить график этой функции (рис. 32).

Аналогичным образом можно определить дифференциальную теплоту введения в смесь вещества A_s:

$$\left(\frac{DQ_s}{dm_s}\right)_{t, p, m_\sigma} = L_s, \qquad (5,13,1')$$

причем

$$L_s = L_s(t, p, m_1, \ldots, m_k) \qquad (5,13,2')$$

(m_σ — постоянство всех масс, кроме m_s). Добавляя dm_s при различных массах m_r в смеси можно также получить функцию $L_s = L_s(m_r)$ и построить ее график (рис. 33).

Докажем, что

$$\left(\frac{\partial L_r}{\partial m_s}\right)_{t, p, m_\sigma} = \left(\frac{\partial L_s}{\partial m_r}\right)_{t, p, m_\sigma}. \qquad (5,13,3)$$

Прежде всего объясним точный смысл этих двух производных.

Рассмотрим смесь, в которой $m_r = Oa$ и $m_s = Oc$ (см. рис. 33 и 32). Обозначим через α угол, образуемый касательной $B'AB$ с осью m_s, а через γ — угол, образуемый касательной $D'CD$ с осью m_r. Тогда

$$\left(\frac{\partial L_r}{\partial m_s}\right)_{t, p, m_\sigma} = \operatorname{tg}\alpha, \quad \left(\frac{\partial L_s}{\partial m_r}\right)_{t, p, m_Q} = \operatorname{tg}\gamma.$$

Согласно (5,13,3) $\operatorname{tg}\alpha = \operatorname{tg}\gamma$.

Чтобы вывести зависимость (5,13,3), добавим к смеси массы dm_r и dm_s веществ A_r и A_s, оставив неизменными t, p и массы остальных веществ. Осуществим это двумя способами.

1) сначала введем dm_r, а затем dm_s;

2) сначала введем dm_s, а затем dm_r.

На рис. 33 $dm_r = aa'$, $dm_s = cc'$. В способе 1 добавлению dm_r соответствует согласно (5,13,1) количество теплоты

$$DQ_r = L_r dm_r.$$

При этом абсцисса на рис. 33 станет равной Oa'. Ей соответствует дифференциальная теплота $L'_s = a'A'$ или, с точностью до бесконечно малых второго порядка,

$$L'_s = L_s + \left(\frac{\partial L_s}{\partial m_r}\right)_{t, p, m_Q} dm_r. \qquad (5,13,4)$$

Ввиду этого теплота последующего добавления массы dm_s равна:

$$L'_s\, dm_s \text{ (а не } L_s = dm_s).$$

Вся теплота способа 1 равна:

$$L_r dm_r + L'_s dm_s. \qquad (5,13,5)$$

Таким же образом вся теплота способа 2 равна:

$$L_s dm_s + L'_r dm_r, \qquad (5,13,5')$$

где

$$L'_r = L_r + \left(\frac{\partial L_r}{\partial m_s}\right)_{t, p, m_\sigma} dm_s. \qquad (5,13,4')$$

Согласно [5-C']

$$L_r dm_r + L'_s dm_s = L_s dm_s + L'_r dm_r.$$

Введя в это равенство (5,13,4) и (5,13,4′), получим по сокращении на произведение $dm_r\,dm_s$:

$$\left(\frac{\partial L_r}{\partial m_s}\right)_{t,\,p,\,m_\sigma} = \left(\frac{\partial L_s}{\partial m_r}\right)_{t,\,p,\,m_Q}. \qquad (5,13,3)$$

Из (5,13,3) непосредственно следует, что если дифференциальная теплота L_r зависит от массы вещества A_s $\left(\text{т. е. } \frac{\partial L_r}{\partial m_s} \neq 0\right)$, то и дифференциальная теплота L_s должна зависеть от массы вещества A_r $\left(\text{т. е. } \frac{\partial L_s}{\partial m_r} \neq 0\right)$. Если в каком-либо состоянии смеси $\frac{\partial L_r}{\partial m_s} = 0$, то и $\frac{\partial L_s}{\partial m_r} = 0$.

3°. Зависимость (5,13,3) можно несколько преобразовать, заменив массы весовыми долями. Если m — масса всей смеси, то весовые доли веществ A_r и A_s в смеси будут:

$$x_r = \frac{m_r}{m}, \quad x_s = \frac{m_s}{m},$$

или

$$m_r = mx_r, \quad m_s = mx_s.$$

Поэтому

$$dm_r = x_r\,dm + m\,dx_r.$$

Считая все массы постоянными, кроме m_r, имеем:

$$dm = dm_r \text{ и } dm_r = x_r dm_r + m\,dx_r.$$

Отсюда

$$(1 - x_r)\,dm_r = m dx_r,$$

$$dm_r = \frac{m}{1 - x_r}\,dx_r. \qquad (5,13,6)$$

Таким же образом

$$dm_s = \frac{m}{1 - x_s}\,dx_s. \qquad (5,13,6')$$

Внеся значения dm_r и dm_s в (5,13,3) и сократив на m, получим:

$$(1 - x_s)\left(\frac{\partial L_r}{\partial x_s}\right)_{t,\,p,\,m_\sigma} = (1 - x_r)\left(\frac{\partial L_s}{\partial x_r}\right)_{t,\,p,\,m_Q}. \qquad (5,13,7)$$

Из (5,13,7), в частности, следует, что когда весовые доли веществ A_r и A_s одинаковы,

$$\left(\frac{\partial L_r}{\partial x_s}\right)_{t,\,p,\,m_\sigma} = \left(\frac{\partial L_s}{\partial x_r}\right)_{t,\,p,\,m_Q}. \qquad (5,13,8)$$

При других составах смеси равенство (5,13,8) не имеет места.

4°. Помимо дифференциальных теплот $L_1, L_2, \ldots, L_k$, рассматриваются еще скрытые теплоты называемые *интегральными*.

Вот один пример. Образуем каким-нибудь изобарно-изотермическим способом смесь, в которой массы веществ $A_1, A_2, \ldots, A_k$ соответственно равны $m_1, m_2, \ldots, m_k$. Согласно закону [5-C'] скрытая теплота $Q_{см}$ образования этой смеси не зависит от способа, которым она получена. Допустим, масса смеси

$$m = m_1 + m_2 + \ldots + m_k,$$

а весовые доли веществ, участвующих в ней

$$x_1 = \frac{m_1}{m}, \quad x_2 = \frac{m_2}{m}, \ \ldots, \ x_k = \frac{m_k}{m}.$$

Отношение

$$\frac{Q_{см}}{m} = L \tag{5,13,9}$$

представляет скрытую теплоту образования единицы массы этой смеси и называется интегральной теплотой смешения веществ A_1, $A_2, \ldots, A_k$. Интегральная теплота L зависит от температуры, давления и всех весовых долей:

$$L = L(t, p, x_1, x_2, \ldots, x_k), \tag{5,13,10}$$

причем $x_1 + x_2 + \ldots + x_k = 0$.

Чтобы вывести зависимость L от $x_1, x_2, \ldots, x_k$, предположим, что к смеси, в которой массы веществ $A_1, A_2, \ldots, A_k$ равны m_1, $m_2, \ldots, m_k$, мы добавляем массы $dm_1, dm_2, \ldots, dm_k$. Это можно выполнить различными способами. Рассмотрим два из них:

1) массы $dm_1, dm_2, \ldots, dm_k$ добавляются одна за другой,

2) из масс $dm_1, dm_2, \ldots, dm_k$ образуется смесь бесконечно малой массы и добавляется к основной.

Обозначив теплоты добавления масс $dm_1, dm_2, \ldots, dm_k$ к основной смеси соответственно через $DQ_1, DQ_2, \ldots, DQ_k$, имеем в способе 1 теплоту добавления всех масс $dm_1, dm_2, \ldots, dm_k$

$$DQ = DQ_1 + DQ_2 + \ldots + DQ_k.$$

Ограничиваясь бесконечно малыми первого порядка, можем написать:

$$DQ_1 = L_1 dm_1, \ DQ_2 = L_2 dm_2, \ \ldots, \ dQ_k = L_k dm_k,$$

$$DQ = L_1 dm_1 + L_2 dm_2 + \ldots + L_k dm_k. \tag{5,13,11}$$

Определим теплоту способа 2. Пусть

$$dm_1 + dm_2 + \ldots + dm_k = dm.$$

Обозначив через $DQ_{см}$ теплоту смешения элементарных масс, а через L' интегральную теплоту их смешения, получим, по (5,13,9):

$$DQ_{см} = L' dm.$$

Обозначим через DQ' теплоту добавления бесконечно малой смеси к основной. Тогда все количество теплоты в способе 2 равно:

$$DQ_{см} + DQ' = L' dm + dQ' \tag{5,13,11'}$$

и согласно [5-C′]

$$DQ = L'dm + DQ'. \qquad (5,13,12)$$

Рассмотрим тот частный случай, когда состав бесконечно малой смеси совпадает с составом основной, т. е. когда весовая доля одного и того же вещества в двух смесях одинакова:

$$x_1 = \frac{m_1}{m} = \frac{dm_1}{dm}, \quad x_2 = \frac{m_2}{m} = \frac{dm_2}{dm}, \ \ldots, \ x_k = \frac{m_k}{m} = \frac{dm_k}{dm}. \qquad (5,13,13)$$

Тогда, очевидно,

$$DQ' = 0; \ L' = L. \qquad (5,13,14)$$

Согласно (5,13,11), (5,13,12) и (5,13,14)

$$L_1 dm_1 + L_2 dm_2 + \ldots + L_k dm_k = L\,dm,$$

или, если разделить на dm и воспользоваться (5,13,13),

$$L = L_1 x_1 + L_2 x_2 + \ldots + L_k x_k, \qquad (5,13,15)$$

5°. Часто рассматривают смеси только двух веществ, например: смесь двух жидкостей, раствор соли в воде и т. д.

Когда в растворе различают растворитель (индекс 0) и растворенное вещество (индекс 1), то L_0 называют *дифференциальной теплотой разбавления*, L_1 — *дифференциальной теплотой растворения*, а L — *интегральной теплотой растворения*. Следует указать, что терминология еще не вполне установилась: иногда одна и та же теплота носит различные названия, а иногда одним и тем же термином обозначают различные или не совсем одинаковые теплоты.

В случае смеси двух веществ зависимость (5,13,7) можно представить в несколько ином виде. Не подразделяя веществ, образующих смесь, на растворитель и растворенное вещество, введем индексы 1 и 2. Положив $r = 1$, $s = 2$ и помня, что $x_1 + x_2 = 1$, имеем:

$$1 - x_r = x_2, \quad 1 - x_s = x_1, \quad L_r = L_1, \quad L_s = L_2.$$

Выражение (5,13,7) примет вид:

$$x_1 \left(\frac{\partial L_1}{\partial x_2}\right)_{t,\,p,\,m_1} = x_2 \left(\frac{\partial L_2}{\partial x_1}\right)_{t,\,p,\,m_2}. \qquad (5,13,7')$$

Разделив обе части (5,13,7′) на произведение $x_1 \cdot x_2$ и помня, что $x_1\,dx_1 = \frac{dx_1^2}{2}$, $x_2\,dx_2 = \frac{dx_2^2}{2}$, получим:

$$\left(\frac{\partial L_1}{\partial x_2^2}\right)_{t,\,p,\,m_1} = \left(\frac{\partial L_2}{\partial x_1^2}\right)_{t,\,p,\,m_2}. \qquad (5,13,7'')$$

Наконец, нужно иметь в виду, что из (5,13,7′) следует: при $x_1 \to 0$ (следовательно, $x_2 \to 1$), или $\left|\frac{\partial L_2}{\partial x_1}\right| \to 0$, или $\left|\frac{\partial L_1}{\partial x_2}\right| \to \infty$.

Надо помнить, что нами выведены не все зависимости. Все зависимости этого параграфа и некоторые другие можно получить из теории, изложенной в гл. 15. Наконец, очень часто, рассматривая эти вопросы, вместо масс и удельных величин вводят числа молей и мольные величины.

§ 5,14. Формулы Кирхгофа

Условимся под изменением состава понимать: изменение состава однородной или неоднородной системы, вызванное химической реакцией; образование смеси; изменение масс фаз неоднородной системы независимо от того, остаются химические составы фаз постоянными или нет.

Если материально изолированная система такова, что при постоянном объеме внешняя работа равна нулю, то изохорно-изотермический процесс может только состоять в указанном изменении состава. Если через 1 и 2 обозначим начальное и конечное состояния системы, то приращение внутренней энергии в этом процессе будет:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q_{12}. \qquad (5,14,1)$$

Q_{12} будет скрытой теплотой L_V процесса, так как он изотермичен:

$$Q_{12} = L_V,$$

где индекс V подчеркивает изохорность процесса.

Итак,

$$L_V = U_2 - U_1. \qquad (5,14,2)$$

Продифференцировав (5,14,2) по t при $V = \text{const}$, имеем:

$$\left(\frac{\partial L_V}{\partial t}\right)_V = C_{2V} - C_{1V}, \qquad (5,14,3)$$

так как

$$\left(\frac{\partial U_2}{\partial t}\right)_V = C_{2V}, \quad \left(\frac{\partial U_1}{\partial t}\right)_V = C_{1V}. \qquad (5,14,4)$$

C_{2V} и C_{1V} — теплоемкости системы при одной и той же температуре, одинаковом (постоянном) объеме и разных составах системы: C_{1V} — до изменения состава, C_{2V} — после его изменения.

Таким образом, в (5,14,3) $C_{2V} - C_{1V}$ — это изменение теплоемкости C_V, вызванное изохорно-изотермическим изменением состава.

2°. Обозначив через z признак, характеризующий состав, можно зависимости (5,14,3) придать другой вид. Приведем примеры.

При изменениях состава, вызванных химической реакцией, за z можно принять число молей одного из веществ, участвующих в реакции (об этом см. еще § 8,1).

Если изменение состава состоит в приращении массы одной из фаз при постоянных составах всех фаз, то за z можно принять

массу фазы (или число молей). В системе, состоящей из жидкости A и смеси жидкостей A и B, состав смеси будет изменяться при изменении массы m_A чистой жидкости A; за z можно принять m_A.

Приняв за параметры системы m, V, t и z, имеем:

$$U = U(m = \text{const},\ V = \text{const},\ t,\ z),$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_{z,V} dt + \left(\frac{\partial U}{\partial z}\right)_{t,V} dz.$$

Так как $\left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_{z,V} = C_{V,z}$ при $V = \text{const}$, $z = \text{const}$, а $\left(\frac{\partial U}{\partial z}\right)_{t,V} = \left(\frac{DQ}{\partial z}\right)_{tV} = L'_V$, т. е. скрытой теплоте изохорно-изотермического изменения z на единицу, то

$$dU = C_{Vz}\, dt + L'_V\, dz.$$

По свойству полного дифференциала

$$\left(\frac{\partial L'_V}{\partial t}\right)_{Vz} = \left(\frac{\partial C_{Vz}}{\partial z}\right)_{Vt}. \qquad (5,14,5)$$

Выражение (5,14,5) и есть другой вид зависимости (5,14,3).

Отличие (5,14,3) от (5,14,5) состоит в следующем. В (5,14,3) L_V и разность $C_{2V} - C_{1V}$ относятся к одному и тому же, но произвольному изменению состава; в (5,14,5) L'_V и $\left(\frac{\partial C_{Vz}}{\partial z}\right)_{V,t}$ относятся к одному и тому же изменению состава, но такому, которому соответствует изменение z на единицу. Так, например, в системе, состоящей из жидкости A и смеси жидкостей A и B, в смесь может перейти любое количество жидкости A. Когда перешедшая масса произвольна (3 *г*, 0,2 *г*, 1 *г*), нужно применить (5,14,3). Если же перешедшая масса равна 1 *г*, то можно применить (5,14,5) (считая, что $z = m_A$).

При выводе зависимостей (5,14,3) и (5,14,5) нигде не были использованы условия обратимости. Поэтому эти зависимости применимы в основном к необратимым процессам. Действительно, вообще при обратимых процессах внешняя работа отлична от нуля, вследствие чего вместо (5,14,1) мы имели бы:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q_{12} + W_{e12};$$

а отсюда нельзя прийти к (5,14,3) или (5,14,5).

Следует обратить внимание еще на одно обстоятельство. Иногда, не зная ни C_{1V}, ни C_{2V}, мы имеем возможность определить их разность $C_{2V} - C_{1V}$, входящую в (5,14,3). Покажем это на примере.

Пусть смесь образована идеальными газами CO_2, CO, O_2, между которыми возможна реакция:

$$2CO_2 = 2CO + 1O_2.$$

Числа молей и мольные теплоемкости этих газов соответственно равны n_a, n_b, n_c, c_{aV}, c_{bV}, c_{cV}. Следовательно, теплоемкость смеси будет равна:

$$C_{1V} = n_a c_{aV} + n_b c_{bV} + n_c c_{cV}.$$

Если вследствие реакции число молей CO_2 увеличится на Δn_a, а числа молей CO и O_2 уменьшатся на Δn_b и Δn_c, то при той же температуре теплоемкость после реакции будет:

$$C_{2V} = (n_a + \Delta n_a)\, c_{aV} + (n_b - \Delta n_b)\, c_{bV} + (n_c - \Delta n_c)\, c_{cV},$$

$$C_{2V} - C_{1V} = c_{aV}\Delta n_a - c_{bV}\Delta n_b - c_{cV}\Delta n_c.$$

Отсюда следует, что даже не зная n_a, n_b, n_c и, следовательно, не зная теплоемкостей C_{1V} и C_{2V} смеси, мы можем определить разность $C_{2V} - C_{1V}$ по Δn_a, Δn_b и Δn_c. Например, если вследствие реакции образовалось 4 моля CO_2, то

$$\Delta n_a = 4, \quad \Delta n_b = 4, \quad \Delta n_c = 2,$$

$$C_{2V} - C_{1V} = 4c_{aV} - 4c_{bV} - 2c_{cV}.$$

Наконец, если система состоит из отделенных друг от друга идеальных газов A_1, A_2, ..., A_k и их смеси A, то переход газов A_1, ..., A_k в смесь не изменяет теплоемкости. Поэтому, если изохорно-изотермическое изменение состава состоит в переходе произвольных количеств газов A_1, ..., A_k в смесь, то $C_{2V} - C_{1V} = 0$.

В дальнейшем мы увидим, что эта разность обращается в нуль в случаях так называемых идеальных смесей, частным видом которых являются смеси идеальных газов.

Во всех случаях необратимого изохорно-изотермического образования идеальной смеси или изменения ее массы скрытая теплота равна нулю. Скрытая же теплота обратимого изохорно-изотермического образования идеальной смеси не равна нулю: $\frac{\partial L_V}{\partial t} \neq 0$, между тем как $C_{2V} - C_{1V} = 0$, что противоречит (5,14,3). Это является подтверждением того, что (5,14,3) и (5,14,5) неприменимы к обратимым изменениям состояния, при которых внешняя работа отлична от нуля.

4°. Из (5,14,4) следует:

$$d_V (U_2 - U_1) = (C_{2V} - C_{1V})\, dt;$$

$$U_2 - U_1 = \int (C_{2V} - C_{1V})\, dt + B,$$

где B — интеграционная константа, которая должна быть функцией объема, оставшегося постоянным при интегрировании: $B = B(V)$. Поэтому (5,14,2) может быть переписано так:

$$L_V = \int (C_{2V} - C_{1V})\, dt + B. \qquad (5,14,6)$$

Чтобы выполнить интегрирование, необходимо иметь зависимость C_{2V} и C_{1V} или зависимость разности $C_{2V} - C_{1V}$ от t.

Рассмотрим систему, в которой можно вызвать изобарно-изотермическое изменение состава. Допустим, что такая система может быть характеризована четырьмя параметрами: $m = \text{const}$, p, t, z.

Имея в виду, что в изобарно-изотермическом процессе 12, изменяющем состав, $H_2 - H_1 = Q_{12}$ (где H — энтальпия системы), Q_{12} — скрытая теплота L_p изменения состава, $\left(\frac{\partial H_2}{\partial t}\right)_{p,z} = C_{2pz}$, $\left(\frac{\partial H_1}{\partial t}\right)_{p,z} = C_{1pz}$, мы получим ряд зависимостей, аналогичных (5,14,2) — (5,14,6):

$$L_p = H_2 - H_1, \tag{5,14,2'}$$

$$\left(\frac{\partial L_p}{\partial t}\right)_p = C_{2p} - C_{1p}, \tag{5,14,3'}$$

$$\left(\frac{\partial L_p}{\partial t}\right)_{p,z} = \left(\frac{\partial C_p}{\partial z}\right)_{t,p}, \tag{5,14,5'}$$

$$L_p = \int (C_{2p} - C_{1p})\, dt + D, \tag{5,14,6'}$$

где $D = D(p)$.

Следует иметь в виду, что существует большой класс систем, в которых давление является функцией температуры: $p = p(t)$ (см., например, гл. 10). В таких системах p и t не могут одновременно быть параметрами, и к ним формулы (5,14,3') — (5,14,6') не применимы (в частности, $\left(\frac{\partial L_p}{\partial t}\right)_p$ обращается в бесконечность).

Зависимости (5,14,3), (5,14,5), (5,14,6), (5,14,3'), (5,14,5'), (5,14,6') называются *формулами Кирхгофа*.

6°. Примеры применения формул Кирхгофа. А. Определить удельную скрытую теплоту изобарного замерзания переохлажденной воды при $t = -10°$ С, $p = 1$ *атм*.

Относительно переохлаждения жидкостей сказано в § 9,1,2°. Пока вода жидкая (т. е. однородная, однофазная), ее температуру можно изменять при постоянном давлении; если система состоит из воды и льда, то $p = p(t)$ (см. гл. 10).

Обозначим индексами 1 и 2 воду и лед, введем средние удельные теплоемкости $\bar{c}_{1p}$ и $\bar{c}_{2p}$ в интервале от $-10°$ С до $0°$ С и заменим в (5,14,6') неопределенное интегрирование определенным. Тогда, так как

$$\int_0^{-10} (c_{2p} - c_{1p})\, dt = (\bar{c}_{2p} - \bar{c}_{1p}) \cdot (-10),$$

то (5,14,6') перепишется так:

$$L_{p,-10} - L_{p,0} = (\bar{c}_{2p} - \bar{c}_{1p}) \cdot (-10),$$

где $L_{p,-10}$ и $L_{p,0}$ — удельные скрытые теплоты превращения воды в лед. По экспериментальным данным $\bar{c}_{2p}=0{,}48$ *кал/г·град*, $\bar{c}_{1p}=1$ *кал/г·град*, $L_{p,0}=-80$ *кал/г*. Таким образом, $L_{p,-10}=-74{,}8$ *кал/г*.

Б. В смеси идеальных двухатомных газов A_1, A_2, A_3 происходит реакция

$$A_1+A_2=2A_3. \tag{5,14,7}$$

Зная их мольные теплоемкости c_{1V}, c_{2V}, c_{3V}, определить в функции температуры скрытую теплоту L_V изохорно-изотермического образования моля газа A_3.

Дано:

$$\begin{aligned} c_{1V}&=a+a_1t+a_2t^2\ldots\\ c_{2V}&=b+b_1t+b_2t^2+\ldots\\ c_{3V}&=\gamma+\gamma_1t+\gamma_2t^2+\ldots \end{aligned} \tag{5,14,8}$$

При образовании моля газа A_3 приращения чисел молей газов A_3, A_1, A_2 будут согласно уравнению реакции: 1, $-0{,}5$, $-0{,}5$. Поэтому в (5,14,3)

$$C_{2V}-C_{1V}=1c_{3V}-0,\,5\,(c_{1V}+c_{2V}),$$

или по (5,14,8)

$$C_{2V}-C_{1V}=\left(\gamma-\frac{a+b}{2}\right)+\left(\gamma_1-\frac{a_1+b_1}{2}\right)t+\left(\gamma_2-\frac{a_2+b_2}{2}\right)t^2+\ldots$$

Если для краткости обозначить выражения в скобках соответственно через δ, δ_1, δ_2, то

$$C_{2V}-C_{1V}=\delta+\delta_1t+\delta_2t^2+\ldots$$

Таким образом, по (5,14,6)

$$L_V=\int(\delta+\delta_1t+\delta_2t^2+\ldots)\,dt+B=\delta t+\frac{\delta_1t^2}{2}+\frac{\delta_2t^3}{3}+\ldots+B.$$

Допустим, известна скрытая теплота $L_{V,0}$ этой реакции при $t=0$; тогда

$$L_{V,0}=0+B,\quad B=L_{V,0},$$

$$L_V=\delta t+\frac{\delta_1}{2}t^2+\frac{\delta_2}{3}t^3+\ldots+L_{V,0}.$$

Глава шестая

ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

§ 6,1. Недостаточность первого начала

1°. Первое начало приводит к ряду важных общих закономерностей, но все же оно отвечает далеко не на все вопросы. Чтобы в этом убедиться, рассмотрим несколько односторонних процессов.

Односторонними называются такие процессы, которые совершаются только в одном направлении. К ним относится, например, *расширение в пустоту*, в котором

$$DW_e = 0,\ DQ = 0,\ \text{и поэтому}\ dU = 0, \qquad (6,1,1)$$

однако только при увеличении объема могут быть выполнены одновременно три условия (6,1,1). При сжатии же $DW_e > 0$, и поэтому из остальных двух условий: $DQ = 0$, $dU = 0$ — может быть выполнено только одно.

В опыте Джоуля по определению механического эквивалента теплоты падающий груз вызывает повышение температуры жидкости; обратный процесс, при котором понижение температуры жидкости вызвало бы подъем груза, никогда не происходит.

Когда температуры двух тел неодинаковы, теплота переходит от тела с высокой температурой к телу с меньшей температурой, в результате чего разность температур этих тел уменьшается и постепенно обращается в нуль. Обратный процесс создания и увеличения разности температур сам собой не происходит.

Наконец, хорошо известно явление переохлаждения жидкостей. В переохлажденном состоянии вода может сохраняться как угодно долгое время; но может также произойти очень быстрый процесс превращения части ее в лед. Обратный процесс — превращение льда в переохлажденную воду — никогда не наблюдается.

Во всех отмеченных случаях обратные процессы также удовлетворяли бы первому началу, как и процессы, происходящие в действительности. Таким образом, первое начало не способно ни объяснить причину односторонности, ни предсказать возможное направление односторонних процессов.

2°. Перечисленные выше процессы различны, но имеют то общее, что все являются односторонними и заканчиваются *равновесным состоянием системы.* Поэтому вполне естественно ожидать, что существует совершенно общий, единый для всех систем признак *невозможности* (*неосуществимости*) некоторых процессов. Чтобы пояснить эту мысль, приведем пример из механики.

Представим пружину, сжатую руками. Если отвести руки, т. е. дать возможность пружине деформироваться, то начнется такое движение, при котором *потенциальная энергия* уменьшается. В механике установлено, что в любых системах, которым присуща потенциальная энергия, возникают (т. е. начинаются из состояния покоя) только такие движения, которые уменьшают потенциальную энергию.

Таким образом, потенциальная энергия оказывается тем признаком механических систем, который указывает направление движения, начинающегося в состоянии покоя. Это свойство потенциальной энергии приводит к важному следствию: механическая система, потенциальная энергия которой достигла минимума (вследствие чего невозможно ее дальнейшее уменьшение и возникновение движения), должна быть в равновесии.

Общим принципом, указывающим направление односторонних процессов в термодинамических системах, и является *второе начало термодинамики.*

Подобно тому как в механике, пользуясь свойствами потенциальной энергии, определяют не только направление движения, которое должно возникнуть, но и положения равновесия, в термодинамике, исходя из второго начала, определяют не только направления односторонних процессов, но и состояния равновесия. Кроме того, второе начало, как и первое, приводит к большому числу новых общих закономерностей.

3°. Понятно, что всякий цикл*, один из процессов которого односторонен, может совершаться только в одном направлении. Такими являются циклы с одним источником, описанные ниже. Свойства их могут быть положены в основу второго начала.

§ 6,2. Источники тепла. Циклы с одним источником

Источником тепла будем называть тело:

а) не принадлежащее рассматриваемой системе;

б) приводимое по нашему усмотрению в тепловое общение с рассматриваемой системой;

в) имеющее постоянную температуру.

Требование *в* означает, что, находясь в тепловом общении с системой, т. е. отдавая системе или получая от нее тепло, источник

---

* Напомним, что циклом называется последовательность процессов, в результате которых система возвращается в исходное состояние.

должен сохранять неизменной температуру. Отсюда ясно, что источником тепла может быть любое тело, в котором возможны *неадиабатные изотермические процессы.* Обычно в качестве источников тепла мыслятся тела, масса которых настолько велика (в пределе — бесконечно велика), что отдача или получение конечного количества тепла может вызвать только пренебрежимо малое изменение температуры.

Нужно помнить, что, вводя в рассмотрение теплоисточники, совершенно отвлекаются от того, каким образом поддерживается в них постоянная температура.

Циклом с одним источником называется такой цикл, в течение которого система находится в тепловом общении только с одним источником. Участки цикла, на которых система и источник не находятся в тепловом общении, будут адиабатными. На всех других участках, когда система находится в тепловом общении с источником, будет иметь место положительный или отрицательный переход тепла от источника к системе.

В цикле с одним источником обратимыми могут быть только адиабатные участки и те изотермические процессы, в течение которых температура системы и источника одинакова. Все же процессы, которые происходят при наличии теплового общения между системой и источником, температура которых различна, будут, несомненно, необратимыми. Отсюда следует, что цикл с одним источником может быть обратимым только тогда, если он будет изотермическим и температура системы будет равна температуре τ источника.

В самом деле, как только что сказано, в цикле с одним источником обратимыми могут быть только адиабатные и те изотермические процессы, в которых $t = \tau$. Предположим, что в обратимом адиабатном процессе температура изменяется и принимает значение t', отличное от τ. Если при t' установить общение с источником, то начнется необратимый процесс. Необратимые процессы такого рода исключены только тогда, если за обратимо-адиабатным участком, изменяющим температуру от t до t', последует обратимый же адиабатный участок, изменяющий температуру от t' до $t = \tau$. Но такие два адиабатных процесса полностью компенсируют друг друга и могут вовсе не приниматься в расчет. А последовательность изотермических участков образует изотермический цикл.

§ 6,3. Примеры циклов с одним источником

1°. Для большей наглядности будем представлять циклы на диаграмме p — V и наносить на диаграмму ту изотерму рассматриваемой системы, температура которой равна температуре τ источника. Эту изотерму будем называть τ-изотермой. Необратимые процессы будем изображать пунктиром.

Пусть $D'AD$ будет τ-изотермой газа, а $B'AB$ — обратимой адиабатой этого газа (рис. 34). Отключив источник тепла, произ-

ведем обратимо-адиабатное расширение AB. Присоединим источник; так как его температура τ выше температуры t_B, то можно осуществить изохорный процесс BD, в течение которого вследствие получаемого системой положительного тепла ее температура повысится до $t_D = \tau$. Процесс BD необратим, так как температуры системы и источника отличаются друг от друга в течение почти всего процесса на конечную величину. DA — обратимое изотермическое сжатие. Цикл $ABDA$ необратим вследствие необратимости процесса BD. Осуществить этот цикл в противоположном направлении, т. е. совершить цикл $ADBA$ невозможно, так как имея т о л ь к о источник, температура которого $\tau = t_D$, нельзя вызвать изохорное понижение DB температуры системы.

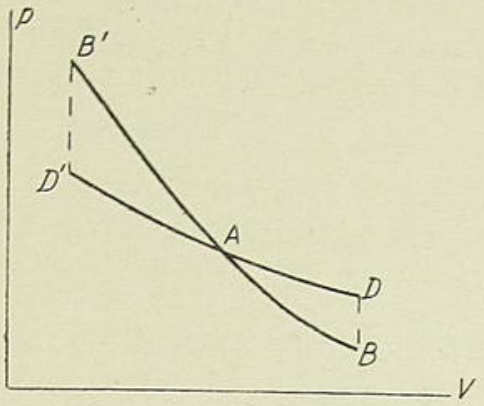


Рис. 34

Обратим внимание на то, что необратимый процесс BD изохорен и поэтому внешнее давление не совершает работы. Процессы же AB и DA обратимы, следовательно $p = p_e$. Таким образом, внешняя работа за цикл будет

$$W_e = W_{eAB} + W_{eDA},$$

причем, как видно на рисунке, абсолютное значение отрицательной внешней работы W_{eAB} меньше положительной W_{eDA} и поэтому $W_e > 0$: внешняя работа за цикл положительна.

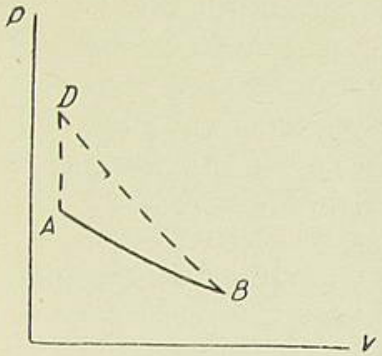


Рис. 35

2°. Имея этот же источник τ, можно совершить и цикл $AB'D'A$, в котором AB' — обратимо-адиабатное сжатие газа, BD' — необратимое изохорное понижение температуры от $t_{B'}$ до τ, а $D'A$ — обратимое изотермическое расширение (см. рис. 34). В этом необратимом цикле с одним источником также положительна внешняя работа, так как $W_{eAB'} > 0$, $W_{eB'D'} = 0$ и $W_{eD'A} < 0$, но $W_{eAB'} > |W_{eD'A}|$. Совершить этот цикл в противоположном направлении, т. е. осуществить цикл $AD'B'A$ невозможно, так как, имея тот же источник, нельзя вызвать изохорное повышение $D'B'$ температуры газа.

3°. В координатной системе $p_e - V$ (рис. 35) изобразим цикл $ABDA$, в котором:

AB — линия обратимо-адиабатного расширения,

BD — линия необратимого адиабатного сжатия до начального объема V_A, т. е. $V_D = V_A$,

DA — линия изохорного возвращения к начальному состоянию.

Убедимся, что линия BD расположена выше линии BA. Для этого вспомним (§ 3,6,1°): если работа совершается только внешним давлением, то изменению состояния соответствует наименьшая работа, когда оно осуществляется обратимым образом.

Располагая весьма большим числом источников, осуществим обратимый изохорный процесс AD. Тогда весь процесс BAD, в котором BA — обратимая адиабата в направлении от B к A, будет обратимым и внешняя работа

$$W_{eBAD} = W_{eBA} + W_{eAD} = W_{eBA} > 0,$$

Процесс же, происходящий по линии BD, необратим.

Таким образом, по § 3,6,1°

$$W_{eBD} > W_{eBAD} = W_{eBA} > 0.$$

Это может иметь место только при условии, что линия BD расположена выше линии BA.

Полная внешняя работа за цикл $ABDA$:

$$W_e = W_{eAB} + W_{eBD} + W_{eDA} = W_{eBD} - W_{eBA} > 0$$

(ввиду обратимости адиабаты AB $W_{eAB} = -W_{eBA}$).

Достаточно осуществить изохорный процесс посредством о д н о г о источника, температура которого $\tau = t_A$, как получим цикл с одним источником, направление которого не может быть изменено. Как уже сказано, внешняя работа за этот цикл положительна.

4°. Теперь рассмотрим простейший обратимый цикл с одним источником. Как известно, при вполне определенных значениях t и p система, состоящая из твердой, жидкой и газообразной фаз одного и того же вещества, находится в равновесии; массы фаз могут быть любыми. Обозначим твердую, жидкую и газообразную фазы соответственно индексами 1, 2, 3 и совершим цикл 1321, в котором все процессы изобарно-изотермические: в процессе 13 m $г$ твердой фазы непосредственно превращаются в пар; в процессе 32 m $г$ пара переходят в жидкое состояние; в процессе же 21 m $г$ жидкости переходят в твердую фазу.

В этом цикле все процессы обратимы и изобарны; следовательно,

$$p = p_e = \text{const}$$

и по (3,3,1) внешняя работа за цикл $W_e = 0$ (так как в цикле $\Delta V = 0$).

5°. До сих пор мы говорили только о внешней работе за цикл. Но так как по (5,2,2′) $W_e + Q = 0$ (6,3,2), то зная W_e, можно определить и Q. Таким образом, в необратимых циклах с одним источником, рассмотренных в пунктах 1°, 2°, 3°,

$$W_e > 0 \text{ и по (6,3,2) } Q < 0. \qquad (6,3,3)$$

В обратимом цикле с одним источником, рассмотренном в пункте 4°,

$$W_e = 0 \text{ и по (6,3,2) } Q = 0. \qquad (6,3,4)$$

В том, что здесь $Q = 0$, можно убедиться, воспользовавшись законом Гесса. Действительно, согласно этому закону $Q_{13} = Q_{12} + Q_{23}$, а так как процессы *32* и *21* обратимы, то $Q_{32} = -Q_{23}$, $Q_{21} = -Q_{12}$ и $Q = Q_{13} + Q_{32} + Q_{21} = 0$.

Возникает вопрос: возможны ли такие циклы с одним источником, в которых

$$W_e < 0,\ Q > 0? \tag{6,3,5}$$

На этот вопрос дает отрицательный ответ *постулат Томсона*, который может быть положен в основу второго начала термодинамики.

§ 6,4. Постулат Томсона и его некоторые следствия

1. [6-А] Постулат Томсона. *При наличии одного только источника тепла неосуществимы циклы, в которых внешняя работа отрицательна, а полученное от источника тепло положительно.*

Значительно позже это положение было высказано и использовано также и М. Планком.

Прежде чем перейти к следствиям постулата, покажем на примере цикла, рассмотренного в § 6,3,1°, роль числа источников.

Предположим, что в нашем распоряжении два источника, температуры которых τ и τ' соответственно равны:

$$\tau = t_D \text{ и } \tau' = t_B.$$

Пользуясь источником τ, можно осуществить обратимое изотермическое расширение AD (см. рис. 34). Чтобы совершить изохорный процесс DB, нужно заменить источник τ источником τ'; отключив источник τ' можно завершить цикл $ADBA$ обратимо-адиабатным сжатием BA.

Таким образом, имея два источника, температуры которых соответственно выбраны, можно осуществить цикл $ADBA$, в котором $W_e < 0$, $Q > 0$. При одном же источнике τ можно осуществить только цикл $ABDA$, в котором $W_e > 0$, $Q < 0$. Следовательно, при одном только источнике циклам присущи особенности, которых нет при большем числе источников.

Наконец, следует еще раз упомянуть, что по (6,3,2) знаком W_e вполне определяется знак Q. Поэтому в действительности положение [6-А] содержит не два, а одно условие. В [6-А] приводятся оба условия ($W_e < 0$, $Q > 0$) неосуществимости только по той причине, что, смотря по обстоятельствам, более удобным в применении оказывается то одно из условий, то другое.

2°. Из постулата Томсона вытекает, что возможны только такие циклы с одним источником, в которых [см. (6,3,3) и (6,3,4)]

или $$W_e = 0,\ Q = 0, \tag{6,4,1}$$

или $$W_e > 0,\ Q < 0. \tag{6,4,2}$$

Теорема:

[6-Б] *Во всяком обратимом цикле с одним источником внешняя работа и теплота в отдельности равны нулю*:

$$W_e = 0,\ Q = 0.$$

Доказательство этой теоремы основано на том, что при изменении направления обратимого цикла изменяются знаки внешней работы и теплоты, абсолютные же величины их остаются неизменными.

Пусть внешняя работа и теплота обратимого цикла с одним источником будут W_e и Q; те же величины при изменении направления этого цикла на противоположное обозначим через W'_e и Q'.

Согласно только что сказанному $W'_e = -W_e$, $Q' = -Q$. Циклы с одним источником должны удовлетворять одному из требований (6,4,1) и (6,4,2). Предположим, W_e и Q удовлетворяют (6,4,2); тогда для W'_e и Q' мы бы имели:

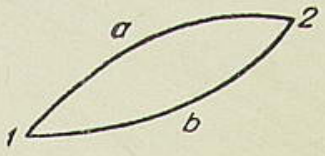


Рис. 36

$$W'_e < 0,\ Q' > 0.$$

Это означает, что если бы были возможны обратимые циклы с одним источником, в которых $W_e > 0$ и $Q < 0$, то были бы осуществимы и такие, в которых $W'_e < 0$, $Q' > 0$. Но это противоречит (6,4,2).

Таким образом, неравенства (6,4,2) не могут иметь места и возможны только такие обратимые циклы с одним источником, в которых выполнено требование (6,4,1) $W_e = 0$, $Q = 0$ (6,4,1). Это и есть теорема [6-Б].

Отсюда в свою очередь вытекает, что неравенства (6,4,2) могут относиться только к необратимым циклам с одним источником, т. е.:

[6-В] *Во всяком необратимом цикле с одним источником внешняя работа положительна, а тепло, полученное от источника, отрицательно.*

Циклы, рассмотренные в § 6,3, иллюстрируют положения [6-В] и [6-Б]. Как было сказано в § 6,2,2°, обратимые циклы с одним источником должны быть изотермическими. Поэтому формулировку теоремы [6-Б] можно несколько упростить:

[6-Б′] *Во всяком обратимом изотермическом цикле* $W_e = 0$, $Q = 0$.

3°. Из существования изотермических обратимых циклов вытекает существование различных обратимых изотермических процессов, имеющих общее начало и общий конец.

Мысленно разобьем обратимый изотермический цикл *1a2b1* (рис. 36) на части *1a2* и *2b1*; вследствие обратимости всего цикла обратимым будет и процесс *2b1*. Следовательно, переменив направление, можно осуществить обратимый изотермический процесс *1b2*; процессы *1a2* и *1b2* имеют общее начало (*1*) и общий конец (*2*).

Легко показать, что $W_{e1a2} = W_{e1b2}$; $Q_{1a2} = Q_{1b2}$. Действительно, теплота цикла *1a2b1*

$$Q_{1a2b1} = Q_{1a2} + Q_{2b1} = Q_{1a2} - Q_{1b2}.$$

Но по [6-Б'] $Q_{1a2b1} = 0$, следовательно, $Q_{1a2} = Q_{1b2}$. Таким же образом $W_{e1a2} = W_{e1b2}$.

Обобщая эти результаты на случай любого числа обратимых изотермических процессов, имеющих общие начало и конец, приходим к теореме:

[6-Г] *Если одно и то же изменение состояния можно осуществить посредством различных обратимых изотермических процессов, то во всех этих процессах скрытые теплоты одинаковы, а также одинаковы внешние работы.* Эта теорема имеет многочисленные и очень важные применения в химической термодинамике.

4°. Рассмотрим цикл *1b2a1* с одним источником, в предположении, что процесс *2a1* обратимый и изотермический, а процесс *1b2* необратим и в общем случае может не быть изотермическим. (Так, если газ, близкий к идеальному, расширяется в пустоту, причем сразу происходит конечное увеличение объема, то термометр сначала показывает падение температуры, и только по прошествии некоторого времени температура возвращается к начальному значению.)

Воспользуемся тем, что, переменив направление обратимого процесса *2a1*, мы имеем $Q_{1a2} = -Q_{2a1}$. Поэтому

$$Q_{1a2b1} = Q_{1a2} + Q_{2b1} = Q_{1b2} - Q_{1a2}.$$

Но цикл *1b2a1* с одним источником необратим, и по [6-В] $Q_{1b2a1} < 0$. Отсюда находим:

$$Q_{1b2} - Q_{1a2} < 0;\ Q_{1a2} > Q_{1b2}.$$

Этот результат представляет теорему:

[6-Д] *Когда начальная и конечная температуры системы одинаковы и при одном и том же источнике можно осуществить изменение состояния обратимым изотермическим способом (1a2) и каким-нибудь необратимым способом (1b2), то в обратимом переходе теплота больше (а внешняя работа меньше), чем в необратимом, т. е.:*

$$Q_{1a2} > Q_{1b2},\ W_{e1a2} < W_{e1b2}. \qquad (6,4,3)$$

Необходимо помнить, что здесь речь идет не об абсолютных, а об алгебраических значениях внешних работ и теплот. Поэтому, например, если теплота Q_{1a2} обратимого процесса *1a2* отрицательна, то и теплота Q_{1b2} необратимого процесса *1b2* тоже отрицательна, причем $|Q_{1b2}| > |Q_{1a2}|$.

Если же $Q_{1a2} > 0$, то Q_{1b2} может быть и положительной и отрицательной.

Здесь для общности необратимый процесс рассматривался как неизотермический; в отдельных случаях он может быть и изотермическим.

5°. В последующем нам понадобится знание взаимного расположения обратимых адиабаты и изотермы, проведенных из одной точки.

Известны случаи, когда обратимые адиабата и изотерма имеют общий участок или точку касания; это не противоречит постулату Томсона. Если же обратимые адиабата и изотерма пересекаются, то можно показать, что

[6-Е] *В координатной системе $p - V$ обратимая адиабата круче обратимой изотермы, и поэтому в точке их пересечения* (*рис.* 37)

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_s : \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_t > 1,$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_s : \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_t < 1.$$

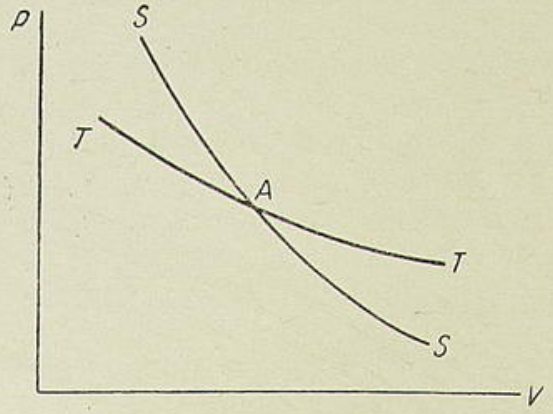


Рис. 37

На этом рисунке SAS — адиабата, TAT — изотерма.

Чтобы убедиться в правильности [6-Е], рассмотрим циклы $ABDA$ и $AB'D'A$ (см. рис. 34). В каждом цикле $W_e > 0$. Для этого необходимо, чтобы в цикле $ABDA$ линия AB обратимо-адиабатного расширения была под изотермой AD, а в цикле $AB'D'A$ линия AB' обратимо-адиабатного сжатия была над изотермой AD'.

Таким образом, обратимая адиабата $B'AB$ круче изотермы $D'AD$. На рис. 34 обратимая адиабата и изотерма спускаются слева направо. Иногда же эти кривые поднимаются слева направо. Так, если x — длина стержня, а X — сила, растягивающая стержень, то в координатной системе $X - x$ обратимые адиабата и изотерма поднимаются слева направо.

Однако согласно (9,12,12) и (9,12,13) в координатной системе $p - V$ обратимая адиабата всегда опускается слева направо, а изотерма или спускается слева направо или оказывается отрезком прямой, параллельной оси OV.

§ 6,5. Энтропия

1°. Согласно теореме [6-Г] в любом обратимом изотермическом процессе *12* теплота Q_{12} и внешняя работа W_{e12} зависят только от начального (1) и конечного (2) состояний. Из этого следует (см. [4-Г′], [4-Г]), что W_{e12} равна приращению некоторого признака F:

$$W_{e12} = F_2 - F_1. \qquad (6,5,1)$$

Q_{12} равна приращению некоторого другого признака Z:

$$Q_{12} = Z_2 - Z_1, \tag{6,5,2}$$

где F_2, Z_2 и F_1, Z_1, значения этих признаков в состояниях 2 и 1. Однако нетрудно убедиться, что существуют и другие признаки, связанные с признаками F и Z.

Обозначим через θ некоторую, пока неизвестную, но одинаковую для всех систем функцию температуры: $\theta = \theta(T)$. Любая функция признаков является в свою очередь также признаком, поэтому отношение $Z : \theta$ — также признак. Обозначив этот новый признак через S, имеем:

$$\frac{Z}{\theta} = S; \quad \frac{Z_2}{\theta_2} = S_2, \quad \frac{Z_1}{\theta_1} = S_1. \tag{6,5,3}$$

Но так как в изотермическом процессе 12

$$T = \text{const}, \quad \theta = \theta(T) = \text{const},$$

то $\theta_2 = \theta_1$ и (6,5,2) и (6,5,3) дают:

$$S_2 - S_1 = \frac{Z_2 - Z_1}{\theta} = \frac{Q_{12}}{\theta}. \tag{6,5,4}$$

В элементарном обратимом изотермическом процессе количество теплоты и приращение признака S будут бесконечно малыми

$$Q_{12} = D_t Q, \quad S_2 - S_1 = dS;$$

(6,5,4) примет вид:

$$\frac{D_t Q}{\theta} = dS. \tag{6,5,5}$$

Зависимость (6,5,5) справедлива (с точностью до бесконечно малых величин второго и высшего порядков) в общем случае любого обратимого элементарного изотермического или неизотермического процесса:

$$\frac{DQ}{\theta} = dS. \tag{6,5,6}$$

Здесь отсутствие индекса t указывает на то, что процесс может быть и не изотермическим.

2°. Чтобы определить функцию $\theta(T)$, выведем для идеального газа выражение, аналогичное (6,5,6). Для этого, имея в виду обратимые процессы, напишем первое начало так:

$$DQ = dU + p\,dV. \tag{6,5,7}$$

Согласно (5,8,8) в случае идеального газа

$$dU = C_v\,dT = nc_v\,dT,$$

где n — число молей, считаемое постоянным, $c_v = c_v(T)$ — мольная теплоемкость, а $p\,dV = \frac{nRT}{V}\,dV = nRT\,d\ln V$.

Таким образом, из (6,5,7) следует:

$$\frac{DQ}{T} = n\left(\frac{c_v}{T}\,dT + R\,d\ln V\right). \qquad (6,5,8)$$

Так как $c_v = c_v(T)$, то $\frac{c_v}{T}\,dT$ является дифференциалом некоторой функции $\omega = \omega(T)$

$$\frac{c_v}{T}\,dT = d\omega.$$

Учтя, кроме того, что $R\,d\ln V = d(R\ln V)$, получаем из (6,5,8)

$$\frac{DQ}{T} = n\,d(\omega + R\ln V) = d[n(\omega + R\ln V)], \qquad (6,5,9)$$

так как $n = \text{const}$.

Здесь $n\omega + nR\ln V$ — сумма двух функций состояния и поэтому является функцией состояния, а $d[n(\omega + R\ln V)]$ — полный дифференциал.

Ввиду того, что $\theta = \theta(T)$ — одинаковая для всех систем функция температуры, зависимость (6,5,6) также применима к идеальному газу. Но согласно известной теореме $\frac{DQ}{T}$ и $\frac{DQ}{\theta(T)}$ могут быть одновременно полными дифференциалами только при условии, что

$$\theta(T) = aT, \text{ т. е. } \theta = aT, \text{ где } a = \text{const}. \qquad (6,5,10)$$

Функция $\theta(T)$ называется *термодинамической температурой*. Из (6,5,10) видно, что термодинамическая температура прямо пропорциональна абсолютной температуре T. Отсюда вытекает и существенное обстоятельство: нуль термодинамической шкалы совпадает с абсолютным нулем ($T = 0$).

В качестве коэффициента пропорциональности a может быть принято любое постоянное число. Цена градуса термодинамической шкалы в a раз меньше цены градуса абсолютной шкалы. Коэффициент a принимают равным единице, и тогда из (6,5,10) следует, что $\theta = T$, т. е. термодинамическая температура совпадает с абсолютной.

Признак S, определяемый зависимостью (6,5,6),

$$dS = \frac{DQ}{T} = \frac{DQ}{\theta} \qquad (6,5,11)$$

называется *энтропией*.

3°. Итак:

[6-Ж] *Энтропия S — признак системы, поэтому в каждом состоянии значение S определяется значениями параметров системы; в свою очередь энтропия может служить одним из параметров.*

При переходе из состояния 1 в состояние 2 приращение энтропии вполне определяется этими состояниями и должно быть одинаковым во всех — обратимых и необратимых — процессах, начинающихся в состоянии 1 и кончающихся в состоянии 2.

В обратимых процессах:

$$dS = \frac{DQ}{T}, \quad DQ = T\,dS; \tag{6,5,11}$$

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{DQ}{T} = \int_{1a2} \frac{DQ}{T} = \int_{1b2} \frac{DQ}{T}, \quad Q_{1a2} = \int_{1a2} T\,dS. \tag{6,5,12}$$

В обратимых изотермических процессах:

$$S_2 - S_1 = \frac{Q_{12}}{T}, \quad Q_{12} = T\,(S_2 - S_1) \tag{6,5,13}$$

В необратимых процессах:

$$dS \neq \frac{DQ}{T}, \quad S_2 - S_1 \neq \int_1^2 \frac{DQ}{T}. \tag{6,5,14}$$

Знак неравенств (6,5,14) будет определен несколько дальше.

5°. Зависимость между энтропией системы и энтропиями ее частей можно установить следующим образом. Представим термически однородную систему, состоящую из n частей. Пусть в обратимом процессе k-тая часть системы получила количество DQ_k тепла ($k = 1, 2, 3, \ldots, n$). Согласно (6,5,11) приращения энтропий частей будут:

$$dS_1 = \frac{DQ_1}{T}, \quad dS_2 = \frac{DQ_2}{T}, \ldots, dS_n = \frac{DQ_n}{T}. \tag{6,5,15}$$

С другой стороны, все тепло, полученное системой, равно:

$$DQ = DQ_1 + DQ_2 + \ldots + DQ_n = \sum_1^n DQ_k;$$

поэтому приращение энтропии всей системы по (6,5,11)

$$dS = \frac{DQ}{T},$$

или согласно предыдущему равенству

$$dS = \frac{DQ_1 + DQ_2 + \ldots + DQ_n}{T}.$$

На основании (6,5,15)

$$dS = dS_1 + dS_2 + \ldots + dS_n = \sum_1^n dS_k. \tag{6,5,16}$$

Исходя из этого, принимают, что

$$S = S_1 + S_2 + \ldots + S_n = \sum_1^n S_k. \tag{6,5,17}$$

Так, например, энтропия системы жидкость — пар будет: $S=S'+S''$, где S' и S'' — энтропии жидкости и пара.

Принимают также, что соотношение (6,5,17) справедливо и для систем, не являющихся термически однородными, как, скажем, в том случае, если бы температуры частей 1, 2, ..., n не были бы одинаковы: $T_1 \neq T_2 \neq \ldots \neq T_n$.

Таким образом, мы приходим к результату

[6-З] *Энтропия любой системы равна сумме энтропий частей, занимающих различные участки пространства, как это имеет место в системах, состоящих из нескольких фаз.*

Положение [6-З] неприменимо вообще к смесям, так как каждый участник смеси занимает весь ее объем.

Заметим, что зависимость (6,5,17) вполне аналогична зависимостям:

$$V = V_1 + V_2 + \ldots + V_n = \sum_1^n V_k,$$

$$U = U_1 + U_2 + \ldots + U_n = \sum_1^n U_k,$$

в которых V и U — объем и внутренняя энергия всей системы, а V_k и U_k — те же величины k-той части системы, причем предполагается, что части системы занимают различные участки пространства. Таким образом, энтропия, как V и U, тоже является экстенсивным признаком системы.

Пусть m_r и n_r — масса и число молей r-той однородной части системы. Очевидно,

$$S_r = m_r s_r, \text{ или } S_r = n_r s_r,$$

причем в левом равенстве s_r — удельная энтропия r-той части, а в правом равенстве s_r — мольная энтропия этой части системы. Таким образом,

$$S = m_1 s_1 + m_2 s_2 + m_k s_k = \sum_1^k m_r s_r;$$

$$S = n_1 s_1 + n_2 s_2 + \cdots + n_k s_k = \sum_1^k n_r s_r.$$

Из выражений $DQ = TdS$, $DQ = Cdt$ (где C — теплоемкость) следует, что размерность энтропии совпадает с размерностью теплоемкости.

6°. В термически неоднородной системе положение [6-З], как уже сказано, сохраняет силу, но зависимость (6,5,11), в которой DQ, S и T относятся ко всей системе, уже неприменима, так как в различных точках системы температуры различны. Если термически неоднородная система состоит из термически однородных частей 1, 2, ..., n, температуры которых соответственно равны

$T_1, T_2, \ldots, T_n$, то для каждой такой части

$$\left.\begin{aligned} &dS_1 = \frac{DQ_1}{T_1}\ ,\ dS_2 = \frac{DQ_2}{T_2}\ ,\ \ldots,\ dS_n = \frac{DQ_n}{T_n}\ , \\ &\text{а для системы } dS = \sum_1^n \frac{DQ_k}{T_k}\ . \end{aligned}\right\} \qquad (6,5,18)$$

§ 6,6. Некоторые свойства энтропии

1°. Зависимость

$$DQ = T\,dS \qquad (6,6,1)$$

выведена только для обратимых процессов.

В этом параграфе рассматриваются изменения энтропии в необратимых процессах, и для таких процессов устанавливается неравенство: $DQ < T\,dS$.

2°. Пусть в состояниях 1 и 2 $t_2 = t_1$.

Предположим, изменение 12 можно осуществить посредством обратимого изотермического процесса $1a2$ и посредством необратимого процесса $1b2$, который может быть и не изотермическим.

По (6,5,13) и (6,4,3) $S_2 - S_1 = \frac{Q_{1a2}}{T}$

$$Q_{1b2} < Q_{1a2}$$

откуда следует

$$\left.\begin{aligned} &S_2 - S_1 > \frac{Q_{1b2}}{T}\ , \\ &T\,(S_2 - S_1) > Q_{1b2} \end{aligned}\right\}. \qquad (6,6,2)$$

Если состояния 1 и 2 бесконечно близки, то неравенства (6,6,2) примут вид:

$$d_i S > \frac{DQ_{\text{необр}}}{T}\ ,\quad T d_i S = d_i\,(TS) > DQ_{\text{необр}}. \qquad (6,6,3)$$

3°. Рассмотрим адиабатные процессы. Из (6,6,1) следует, что в обратимом адиабатном процессе ($DQ = 0$)

$$dS = 0. \qquad (6,6,4)$$

Процессы, в течение которых энтропия не изменяется, называются *изэнтропическими*. Поэтому мы можем сказать, что обратимые адиабатные процессы являются и изэнтропическими.

Теперь покажем, что в необратимых адиабатных процессах энтропия всегда возрастает. Сначала рассмотрим термически однородную систему, а затем термически неоднородную.

Пусть в термически однородной системе совершен цикл 1231, в котором *12* — необратимая адиабата, *23* — обратимая изотерма, *31* — обратимая адиабата (рис. 38). Очевидно, это цикл с одним источником. С другой стороны, теплота за весь цикл $Q = Q_{23}$.

Таким образом, по (6,4,2) $Q_{23} < 0$, или $Q_{32} > 0$. Так как *31* — обратимая адиабата, то по (6,6,4) $S_1 = S_3$; вследствие же обратимости изотермы *23* (или 32)

$$S_2 - S_3 = \frac{Q_{32}}{T} > 0, \quad S_2 - S_3 > 0,$$

или (так как $S_1 = S_3$)

$$S_2 - S_1 > 0, \tag{6,6,4'}$$

т. е. необратимый адиабатный процесс вызывает увеличение энтропии термически однородной системы.

Перейдем к термически неоднородным системам. Предположим, система состоит из двух частей — 1 и 2, температуры которых различны. Величины, относящиеся к частям 1 и 2, условимся обозначать соответственно индексам 1 и 2: T_1, S_1, dS_1, DQ_1; T_2, S_2, dS_2, dQ_2. Величины, относящиеся ко всей системе, будем писать без индексов: S, dS, DQ. Сделаем следующие допущения:

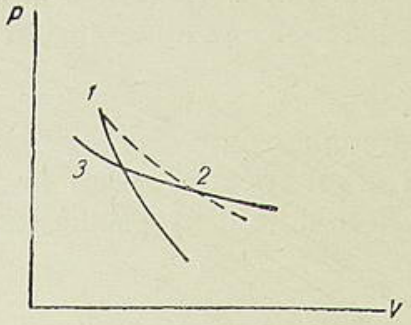


Рис. 38

а) система изолирована от окружающей среды жесткой адиабатной оболочкой;

б) $T_1 > T_2$;

в) каждая из частей 1 и 2 вполне характеризуется тремя параметрами; например, пусть 1 и 2 — куски одного и того же металла или пусть 1 и 2 химически неодинаковы, но отделены диатермической диафрагмой, вовсе непроницаемой для материи;

г) объемы V_1, V_2 частей постоянны.

Согласно *а* и *б*

$$DQ_1 < 0, \quad DQ_2 > 0, \quad DQ = DQ_1 + DQ_2 = 0. \tag{6,6,5}$$

Согласно *в*, *г* и тому, что сказано в [5-И'], при переходе теплоты от 1 к 2 приращения dS_1 и dS_2 их энтропий будут такими же, как если бы количества DQ_1 и DQ_2 теплоты были сообщены обратимым образом:

$$dS_1 = \frac{DQ_1}{T_1} < 0, \quad dS_2 = \frac{DQ_2}{T_2} > 0.$$

По (6,5,24)

$$S = S_1 + S_2, \quad dS = dS_1 + dS_2.$$

Таким образом,

$$dS = \frac{DQ_1}{T_1} + \frac{DQ_2}{T_2},$$

а по (6,6,5)

$$dS = DQ_2\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) > 0, \qquad (6,6,6)$$

так как $DQ_2 > 0$ и $\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} > 0$.

Итак, в термически однородных и в термически неоднородных системах необратимые адиабатные процессы приводят к увеличению энтропии.

[6-И] *Нет адиабатных процессов, могущих вызвать уменьшение энтропии системы. Обратимые адиабатные процессы являются изэнтропическими; в необратимых адиабатных процессах энтропия возрастает.*

Исходя из [6-И], будем в последующем обратимые адиабатные процессы обозначать индексом s, а необратимые адиабатные — индексом a. Согласно [6-И]

$$d_a S > 0.$$

4°. Мы видели в (6,6,3), что в необратимых изотермических процессах

$$DQ < T\,dS. \qquad (6,6,7)$$

Это неравенство справедливо и в случае необратимых адиабатных процессов в термически однородных системах, так как по [6-И]

$$dS > 0 \quad \text{при } DQ = 0,$$

т. е. опять $DQ < T\,dS$. Исходя из этого, принимают, что неравенство (6,6,7) применимо ко в с е м необратимым (т. е. и к неадиабатным, и к неизотермическим) процессам.

Представим обратимый и необратимый процессы, имеющие общее начало и общий конец. Обозначим индексами о и н теплоту и внешнюю работу этих процессов. Тогда по (6,5,11) и (6,4,3)

$$DQ_о = T\,dS, \quad DQ_н < DQ_о. \qquad (6,6,8)$$

А так как в обоих этих процессах приращение dU внутренней энергии одно и то же, то

$$dU = DQ_о + DW_{eо} = DQ_н + DW_{eн},$$

и из (6,6,8) следует, что

$$DW_{eо} < DW_{eн}. \qquad (6,6,9)$$

Таким образом, когда одно и то же изменение можно осуществить как обратимым, так и необратимым способом, то в необратимом способе количество теплоты меньше, а внешняя работа больше, чем в обратимом.

В § 3,6 было на примерах показано, что в обратимых процессах внешняя работа оказывается наименьшей.

5°. Уже сказано (6,5,3), что *энтропия — признак системы*. Поэтому, если она не находится в числе параметров $t, x, y, z \ldots$ то должна рассматриваться как функция состояния:

$$S = S(t, x, y, z \ldots). \qquad (6,6,10)$$

Однако эта функция неизвестна. Действительно, свойства энтропии устанавливаются вторым началом термодинамики, на основании которого можно определить только приращение энтропии по теплоте обратимого процесса. Это значит, что без каких-нибудь новых допущений термодинамика не дает возможности определить значение энтропии в каком-нибудь состоянии какой-либо системы. Но мы увидим в следующем параграфе, что частные производные энтропии можно определить в ряде случаев.

§ 6,7. Применения выражения $DQ = T\,dS$

1°. В этом параграфе рассматриваются термически однородные системы и предполагается, что все процессы обратимы, поэтому

$$DQ = T\,dS, \qquad (6,7,1)$$

или по (6,6,10)

$$DQ = T\left(\frac{\partial S}{\partial t}\right)_{x,y,z} dt + T\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_{t,y,z} dx + \\ + T\left(\frac{\partial S}{\partial z}\right)_{t,x,y} dy + T\left(\frac{\partial S}{\partial z}\right)_{x,y,z} dz. \qquad (6,7,2)$$

Согласно (3,9,1) и аналогично (3,10,3) имеем, обозначив скрытые теплоты буквой r с соответствующими индексами:

$$C_{x,y,z} = T\left(\frac{\partial S}{\partial t}\right)_{x,y,z} \qquad (6,7,3)$$

$$r_{t,y,z} = T\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_{t,y,z} \qquad (6,7,4)$$

Здесь $C_{x,y,z}$ — теплоемкость системы при постоянных параметрах; x, y, z, а $r_{t,y,z}$ — скрытая теплота изменения параметра x при постоянных t, y, z.

Рассмотрим систему, определяемую тремя параметрами: $m = \text{const}$, t и V. Из (6,7,1), (3,9,2) и (3,10,3) получаем

$$C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial t}\right)_V, \quad l = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_t, \qquad (6,7,5)$$

а (6,7,2) напишется так:

$$DQ = C_V\,dt + l\,dV. \qquad (6,7,6)$$

При параметрах $m = \text{const}$, t и p получим из (6,7,1), (3,9,2) и (3,10,4):

$$C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial t}\right)_p, \quad b = T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_t, \tag{6,7,7}$$

а (6,7,1) примет вид:

$$DQ = C_p\,dt + b\,dp. \tag{6,7,8}$$

2°. Зависимости между теплоемкостями различных обратимых процессов в одной и той же системе. Обозначим через C теплоемкость некоторого обратимого процесса, график которого дан в координатной системе $V - t$ (рис. 39). По (3,9,1) и (6,7,6)

$$DQ = C\,dt = C_V\,dt + C\,dV$$

или

$$C = C_V + l\,\frac{dV}{dt}$$

Здесь $\frac{dV}{dt} = \operatorname{tg}\alpha$, а по (6,7,5) $l = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_t$. Следовательно,

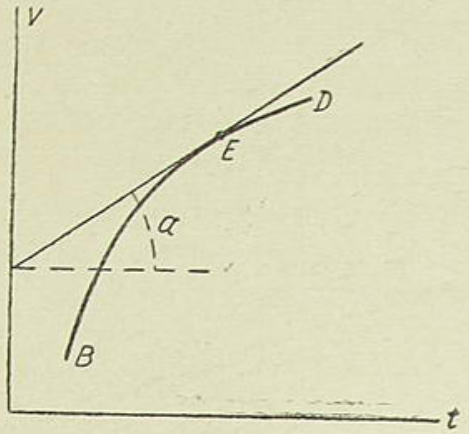


Рис. 39

$$C = C_V + l\operatorname{tg}\alpha = C_V + T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_t \frac{dV}{dt}. \tag{6,7,9}$$

Аналогично этому

$$C = C_p + b\,\frac{dp}{dt} = C_p + T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_t \frac{dp}{dt}, \tag{6,7,10}$$

где $\frac{dp}{dt}$ определяется по графику рассматриваемого обратимого процесса в координатной системе $p - t$.

Зависимости (6,7,9) и (6,7,10) будут преобразованы дальше.

§ 6,8. Соединение первого и второго начал

1°. Когда работу совершает только внешнее давление и рассматриваются только обратимые процессы, первое начало согласно (5,6,1) и (6,7,1) принимает вид:

$$dU = T\,dS - p\,dV, \tag{6,8,1}$$

а (5,6,4) дает

$$dH = T\,dS + V\,dp \tag{6,8,2}$$

[6-К] *Выражения* (6,8,1), (6,8,2) *применимы к любым обратимым изменениям термически однородной материально изолированной системы, характеризуемой любым числом параметров, когда работу может совершать только внешнее давление.*

2°. Из (6,8,1) и (6,8,2) выводятся так называемые *законы взаимности*, находящие самое широкое применение.

Пусть

$$dz = A\,dx + B\,dy, \tag{6,8,3}$$

где A и B — функции x и y, т. е. $A = A(x, y)$, $B = B(x, y)$. Если dz — полный дифференциал, то, как известно,

$$\left(\frac{\partial A}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial B}{\partial x}\right)_y. \tag{6,8,4}$$

U и H — функции состояния, поэтому dU и dH — полные дифференциалы. Из U и H могут быть получены еще два полных дифференциала. В самом деле, $d(TS) = T\,dS + S\,dT$, следовательно, согласно (6,8,1) и (6,8,2)

$$d(U - TS) = -S\,dt - p\,dV, \quad (dt = dT); \tag{6,8,5}$$

$$d(H - TS) = -S\,dt + V\,dp. \tag{6,8,6}$$

Так как U, H и TS — функции состояния, то $d(U - TS)$ и $d(H - TS)$ — полные дифференциалы.

Каждая из зависимостей (6,8,1), (6,8,2), (6,8,5), (6,8,6) приводит к соотношению, аналогичному (6,8,4). Положив $x = S$, $y = V$, $A = T$, $B = -p$, имеем из (6,8,1):

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V. \tag{6,8,7}$$

Приняв $x = S$, $y = p$, $A = T$, $B = V$, получим из (6,8,2):

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p. \tag{6,8,8}$$

Наконец, пусть $x = T$, $y = V$, $A = -S$, $B = -p$ и $x = T$, $y = p$, $A = -S$, $B = V$; тогда (6,8,5) и соответственно (6,8,6) дают (т. к. $dT = dt$):

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_t = \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_V; \tag{6,8,9}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_t = -\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p. \tag{6,8,10}$$

Зависимости (6,8,7) — (6,8,10) — это *законы взаимности*, которые называются *соотношениями Максвелла*, впервые вывед-шего их.

3°. Значение соотношений Максвелла двоякое: они очень полезны во всех аналитических преобразованиях; к тому же, если известно численное значение одной из частных производных, например $\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_V$, то согласно (6,8,9) мы знаем и численное значение частной производной $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_t$. Это относится ко всем соотноше-

ниям Максвелла. Нужно отметить и другую их особенность: в каждом из них имеется частная производная энтропии, например $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_t$; умножением на T получаем $\left(\frac{\partial Q}{\partial V}\right)_t$.

Таким образом, из четырех соотношений (6,8,7) — (6,8,10) получаем

$$l=\left(\frac{DQ}{\partial V}\right)_t=T\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_V; \qquad (6,8,11)$$

$$b=\left(\frac{DQ}{\partial p}\right)_t=-T\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p; \qquad (6,8,12)$$

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial p}\right)_V=-T\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_S;$$

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial V}\right)_p=T\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_S.$$

Эти четыре выражения применимы к любым системам.

В случае идеального газа (6,8,11) и (6,8,12) приводят к следующим результатам:

$$l=p,\ b=-V. \qquad (6,8,13)$$

Предположим, мы хотим определить разность C_p-C_V теплоемкостей в одном и том же состоянии системы. Следовательно, процесс, теплоемкость которого обозначена через C, будет изобарным; поэтому в (6,7,9)

$$\frac{dV}{dt}=\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p,\quad C=C_p.$$

Воспользовавшись (6,8,9), находим из (6,7,9):

$$C_p-C_V=T\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_V\left(\frac{dV}{\partial t}\right)_p. \qquad (6,8,14)$$

4°. Предполагая систему термически однородной, согласно (6,5,11) и (6,6,8) имеем:

$DQ=T\,dS$ в обратимых процессах;

$DQ<T\,dS$ в необратимых процессах.

Эти два выражения можно соединить в одно, если ввести величину Δ, которая оказывается положительной бесконечно малой величиной в элементарных необратимых процессах и равна нулю в обратимых процессах. Таким образом, приходим к равенству

$$DQ=T\,dS-\Delta, \qquad (6,8,15)$$

в котором

$$\left.\begin{aligned}&\Delta=0,\text{ если процесс обратим,}\\&\Delta>0,\text{ если процесс необратим.}\end{aligned}\right\} \qquad (6,8,16)$$

Первое начало для любого процесса выражается равенством:

$$dU = DQ + DW_e,$$

в котором DW_e означает внешнюю работу, совершаемую какими угодно силами. Воспользовавшись (6,8,15), получаем:

$$dU = T\,dS + DW_e - \Delta. \qquad (6,8,17)$$

Зависимость (6,8,17) имеет исключительно важное применение в теории равновесия (см. § 9,4 и дальше).

§ 6,9. Энтропия идеального газа и смеси идеальных газов

1°. Обозначим через v, u, s мольные объем, внутреннюю энергию и энтропию. Согласно (6,5,18) в обратимом изотермическом процессе в системе, содержащей 1 моль,

$$d_i s = \frac{d_i q}{T},$$

а в идеальном газе по (6,5,8) (при $dt = 0$, $n = 1$, $V = v$) $d_r q : T = R d \ln v$. Таким образом,

$$d_i s = R d \ln v, \qquad (6,9,1)$$

или по интегрировании

$$s = R \ln v + \varphi(t), \qquad (6,9,2)$$

где $\varphi(t)$ — произвольная функция температуры.

Зависимость (6,9,2) — общее выражение энтропии одного моля идеального газа.

О физическом смысле функции $\varphi(t)$ легко составить представление, имея в виду, что по (6,7,2)

$$c_v = T\left(\frac{\partial s}{\partial t}\right)_v.$$

При $v = \text{const}$ из (6,9,2) находим:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial t}\right)_v = \frac{d\varphi(t)}{dt},$$

$$c_v = T\frac{d\varphi(t)}{dt}, \quad \text{или} \quad d\varphi(t) = \frac{c_v(dt)}{T}. \qquad (6,9,3)$$

Интегрированием получаем:

$$\varphi(t) = \int \frac{c_v\,dt}{T} + a, \qquad (6,9,4)$$

где a — константа интегрирования.

Считая c_v постоянной, имеем:

$$\varphi(t) = c_v \ln T + a; \qquad (6,9,5)$$

в этом случае (6,9,2) и (6,9,5) дают:

$$s = R \ln v + c_v \ln T + a. \tag{6,9,6}$$

Положив в (6,9,6) $v = 1$, $T = 1$, получаем:

$$s = a.$$

Таким образом, константа a равна значению мольной энтропии идеального газа, абсолютная температура и мольный объем которого равны единице.

Можно также установить связь между мольной внутренней энергией u газа и функцией $\varphi(t)$. Для этого достаточно вспомнить, что по (5,8,8) мольная теплоемкость идеального газа

$$c_v = \frac{du}{dt}, \quad c_v\, dt = du.$$

Заменив в (6,9,3) $c_v\, dt$ на du, получим:

$$d\varphi(t) = \frac{du}{T}. \tag{6,9,7}$$

Так как $d \ln v = \frac{dv}{v}$, то из (6,9,1) следует, что $d_t s$ и dv имеют один и тот же знак, т. е. что изотермическое изменение объема вызывает одинаковое по знаку изменение энтропии идеального газа. Пользуясь тем, что $S = ns$ и $V = nv$, из (6,9,2) получаем для энтропии n молей идеального газа:

$$\left.\begin{aligned} &S = n[R \ln v + \varphi(t)] = n\left[R \ln \frac{V}{n} + \varphi(t)\right], \\ \text{или} \\ &S = n[R \ln V - R \ln n + \varphi(t)]. \end{aligned}\right\} \tag{6,9,8}$$

При изотермическом изменении объема идеального газа от V_1 до V_2 его энтропия изменяется от S_1 до S_2; приращение энтропии по (6,9,8) равно:

$$S_2 = S_1 = nR \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = nR \ln\left(\frac{v_2}{v_1}\right). \tag{6,9,9}$$

Замена объемов газа мольными объемами возможна при неизменном числе n молей; тогда

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{nv_2}{nv_1} = \frac{v_2}{v_1}.$$

Согласно (6,9,9) приращение энтропии вполне определяется отношением конечного и начального объема, вовсе не зависит от температуры (и от того, обратим процесс или нет).

2°. Чтобы выразить энтропию идеального газа через давление, заменим в (6,9,8) $\ln\frac{V}{n}$ на $\ln\frac{RT}{p}$; тогда

$$S = n\left[R\ln\frac{RT}{p} + \varphi(t)\right] = n[R\ln R + R\ln T - R\ln p + \varphi(t)].$$

Положив

$$R\ln R + R\ln T + \varphi(t) \equiv \psi(t), \qquad (6,9,10)$$

получаем:

$$S = n[-R\ln p + \psi(t)]. \qquad (6,9,11)$$

Так как в идеальном газе $c_p = c_v + R$, то при $c_v = \text{const}$ согласно (6,9,5) находим:

$$\psi(t) = c_p \ln T + a + R\ln R$$

или, вводя обозначение $b = a + R\ln R$,

$$S = n[-R\ln p + c_p \ln T + b]. \qquad (6,9,12)$$

Очевидно, b равняется мольной энтропии идеального газа при $T = 1$, $p = 1$.

3°. Определим энтропию смеси идеальных газов. Начнем с двух газов A_1 и A_2. Пусть они имеют одинаковую температуру t, а их числа молей, объемы и энтропии соответственно равны n_1, V_{01}, S_{01}, n_2, V_{02}, S_{02}.

Таким образом, до смешения объем и энтропия системы будут:

$$V = V_{01} + V_{02} = \text{const}, \quad S_0 = S_{01} + S_{02}. \qquad (6,9,13)$$

По удалении непроницаемой диафрагмы, отделяющей газы друг от друга, образуется смесь, температура, объем и энтропия которой будут:

$$t,\ V,\ S = S_0 + \Delta S, \qquad (6,9,14)$$

где ΔS приращение энтропии, вызванное изотермическим смешением при $V = V_{01} + V_{02} = \text{const}$.

ΔS можно определить, исходя из того, что по [5-М] каждый идеальный газ ведет себя так, как если бы другие газы отсутствовали. Это дает нам право считать, что при удалении диафрагмы газ A_1 изотермически расширяется от V_{01} до V, а газ A_2 от V_{02} до V. Согласно (6,9,9) эти расширения сопровождаются изменениями энтропии:

$$\Delta S_1 = n_1 R\ln\frac{V}{V_{01}}, \quad \Delta S_2 = n_2 R\ln\frac{V}{V_{02}}. \qquad (6,9,15)$$

Следовательно:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2. \qquad (6,9,16)$$

На основании (6,9,8) имеем для S_{01} и S_{02}:

$$S_{01} = n_1 [R \ln V_{01} - R \ln n_1 + \varphi_1 (t)],$$

$$S_{02} = n_2 [R \ln V_{02} - R \ln n_2 + \varphi_2 (t)]. \quad (6,9,17)$$

Выражения (6,9,14), (6,9,13), (6,9,16), (6,9,15) и (6,9,17) дают:

$$S = n_1 [R \ln V - R \ln n_1 + \varphi_1 (t)] + n_2 [R \ln V - R \ln n_2 + \varphi_2 (t)]. \quad (6,9,18)$$

Правая часть (6,9,18) состоит из двух слагаемых; эти слагаемые представляют собой соответственно энтропии газов A_1 и A_2, каждый из которых занимает объем V смеси и имеет ее температуру t.

Если бы нужно было смешать не два, а несколько газов, то мы снова пришли бы к зависимости (6,9,18) с тем отличием, что в ее правой части было бы не два, а столько слагаемых, сколько различных газов. Таким образом, результат, выражаемый формулой (6,9,18), означает:

[6-Л] *Энтропия смеси идеальных газов равна сумме энтропий составляющих газов, каждый из которых имеет температуру смеси и занимает объем, равный ее объему.*

Чтобы получить выражения (6,9,15) для ΔS_1 и ΔS_2, нет необходимости пользоваться положением [5-М], принятым нами без доказательства, а можно представить обратимое смешение идеальных газов A_1 и A_2 посредством полупроницаемых поршней.

Пусть газы A_1 и A_2 занимают соответственно левую и правую части цилиндра (см. рис. 23). Поршни B_1 и B_2, придвинутые друг к другу, таковы: B_1 вполне проницаем для газа A_1 и вовсе не пропускает газа A_2. Поршень B_2, наоборот, совершенно не пропускает A_1 и вполне проницаем для A_2. Ввиду этого B_1 испытывает только давление p_2 со стороны газа A_2, а B_2 — давление p_1 со стороны газа A_1. Если позволить поршням двигаться, то B_1 придвинется вплотную к крышке D_1, B_2 — к крышке D_2; при этом в цилиндре окажется однородная смесь газов A_1 и A_2. Для обратимости процесса смешения необходимо, чтобы давление системы на каждый поршень равнялось внешнему давлению, т. е.

$$p_{e1} = p_2, \quad p_{e2} = p_1.$$

При изотермическом смешении объем газа A_1 увеличивается от V_{01} до V, объем газа A_2 — от V_{02} до V; соответствующие внешние работы, по (3,3,5), будут:

$$W_{e1} = -n_1 RT \ln \frac{V}{V_{01}}, \quad W_{e2} = -n_2 RT \ln \frac{V}{V_{02}},$$

а вся внешняя работа

$$W_e = W_{e1} + W_{e2}.$$

Согласно [5-Н] и (6,5,13) вызванное смешением приращение энтропии будет:

$$\Delta S = -\frac{W_e}{T} = n_1 R \ln \frac{V}{V_{01}} + n_2 R \ln \frac{V}{V_{02}} = \Delta S_1 + \Delta S_2,$$

что согласуется с (6,9,15) и (6,9,16).

4°. Предположим, смешиваются k идеальных газов, числа молей и объемы которых n_1, V_{01}; n_2, V_{02}; ..., n_k, V_{0k}; все газы имеют одну и ту же температуру t. Если объем смеси $V = V_{01} + V_{02} + \ldots + V_{0k}$, то приращение энтропии, вызванное изотермическим смешением, по (6,9,16)

$$\Delta S = \Delta S_{01} + \Delta S_{02} + \ldots + \Delta S_{0k}, \qquad (6,9,19)$$

где

$$\Delta S_{01} = n_1 R \ln \frac{V}{V_{01}}, \quad \Delta S_{02} = n_2 R \ln \frac{V}{V_{02}} \ldots \qquad (6,9,20)$$

В том частном случае, когда до смешения все газы имеют одно и то же давление p, оказывается возможным выразить ΔS посредством мольных долей газов в смеси. В самом деле,

$$\frac{V_{01}}{n_1} = \frac{RT}{p}, \quad \frac{V_{02}}{n_2} = \frac{RT}{p}, \ldots, \frac{V_{0k}}{n_k} = \frac{RT}{p}, \quad \frac{V}{n} = \frac{RT}{p},$$

т. е.

$$\frac{V_{01}}{n_1} = \frac{V_{02}}{n_2} = \ldots = \frac{V_{0k}}{n_k} = \frac{V}{n},$$

где $n = n_1 + n_2 + \ldots + n_k$. Отсюда

$$\frac{V}{V_{01}} = \frac{n}{n_1} = \frac{1}{x_1}, \quad \frac{V}{V_{02}} = \frac{n}{n_2} = \frac{1}{x_2}, \ldots, \frac{V}{V_{0k}} = \frac{n}{n_k} = \frac{1}{x_k},$$

где $x_1, x_2, \ldots, x_k$ — мольные доли газов $A_1, A_2, \ldots, A_k$ в смеси.

Таким образом,

$$\Delta S_{01} = n_1 R \ln\left(\frac{1}{x_1}\right) = -n_1 R \ln x_1,$$

$$\Delta S_{02} = -n_2 R \ln x_2, \ldots, \Delta S_{0k} = n_k R \ln x_k,$$

$$\Delta S = -(n_1 R \ln x_1 + n_2 R \ln x_2 + \ldots + n_k R \ln x_k).$$

Умножив и разделив на n, получаем:

$$\Delta S = -nR(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2 + \ldots + x_k \ln x_k). \qquad (6,9,21)$$

В (6,9,21) каждая из мольных долей меньше единицы, их натуральные логарифмы, а следовательно и сумма в скобках, отрицательны; поэтому $\Delta S > 0$.

5°. $\Delta S > 0$ и в том случае, когда давления газов до смешения неодинаковы. Это следует из (6,9,19) и (6,9,20), так как $V =$

$= V_{01} + V_{02}$, т. е. отношения $\frac{V}{V_{01}}$ и $\frac{V}{V_{02}}$ больше единицы, а их логарифмы положительны.

В (6,9,21) и (6,9,19) бросается в глаза, что приращение ΔS энтропии, вызванное изотермическим смешением, вполне определяется числами молей газов и их объемами до смешения. Ни от чего другого ΔS не зависит; в частности, ΔS вовсе не зависит от химической природы смешиваемых газов. Так, при изотермическом смешении 4 *молей* H_2 и 1 *моля* Cl_2 приращение энтропии будет таким же, как и при смешении 4 *молей* одного изотопа Cl_2 с 1 *молем* другого изотопа Cl_2 (в предположении, что *4 моля* H_2 и *4 моля* изотопа Cl_2 занимают один и тот же объем V_{01}, а 1 *моль* Cl_2 и 1 *моль* второго изотопа Cl_2 занимают один и тот же объем V_{02}).

Итак, когда смешиваемые газы различны, степень различия нисколько не влияет на приращение энтропии при их изотермическом смешении. Поэтому может показаться, что и в том случае, когда смешиваемые газы вовсе не отличаются друг от друга, т. е. когда смешиваются различные количества одного и того же газа, изотермическое смешение должно привести к приращению энтропии. Однако это не так. Рассмотрим этот случай.

Представим, что газ A разделен диафрагмой на две части, причем давление и температура в одной части те же, что и давление и температура — в другой. Удаление диафрагмы не внесет никаких изменений: общий объем, температура, давление останутся неизменными; система, бывшая однородной при диафрагме, останется однородной и после ее удаления. Очевидно, при неизменном состоянии системы не может изменяться и ее энтропия: $\Delta S = 0$.

Как бы мало ни было различие между газами A_1 и A_2, при наличии отделяющей их диафрагмы система неоднородна и состоит из двух однородных частей A_1, A_2. После смешения система становится однородной. Этому переходу неоднородной системы в однородную и соответствует приращение ΔS-энтропии.

(Об изменении энтропии при смешении идеальных газов см. еще § 7,4,4.°)

Примечание. Из (6,5,10) (стр. 120) следует, что термодинамическая температура в зависимости от знака коэффициента a может быть или только отрицательной, или только положительной; при $a=1$ $\theta = T \gg 0$. В самые последние годы новые факты привели к заключению о существовании отрицательных термодинамических температур, Ни эти факты, ни вопрос существования отрицательных термодинамических температур здесь не затрагиваются. (Вопрос рассмотрен в книге: Захаров И. П. Термодинамика. Москва, 1961.)

Глава седьмая

ЭНТРОПИЯ КАК МЕРА БЕСПОРЯДКА

§ 7,1. Понятия *порядок* и *беспорядок*

1°. В ряде простых случаев можно составить правильное представление об изменениях энтропии по изменению степени порядка в системе. Сначала мы познакомимся с понятиями *порядок* и *беспорядок*, разберем ряд примеров, а затем, высказав связь между энтропией и беспорядком, рассмотрим несколько случаев, когда по изменению порядка можно установить знак изменения энтропии.

2°. Понятия порядок и беспорядок отчасти хорошо известны из обихода. Пусть, например, какая-нибудь книга имеется в библиотеке в большом числе экземпляров. Можно представить следующие случаи:

а) в каждой из комнат библиотеки находится по несколько экземпляров;

б) все экземпляры находятся в одной комнате, по несколько экземпляров на каждой полке;

в) все экземпляры книги стоят на одной полке в перемежку с другими книгами;

г) все экземпляры книги стоят на одной полке, но не в перемежку, а один за другим.

Очевидно, найти какой-нибудь один экземпляр этой книги легче всего в случае *г* и труднее всего в случае *а*.

[7-А] *Обыкновенно, оценивая порядок в размещении большого числа предметов, среди которых некоторые совершенно одинаковы, лучшим считают тот, при котором легче найти один какой-либо из одинаковых предметов.*

Таким образом, порядок в размещении книг в *г* является наилучшим и постепенно ухудшается от *г* к *а*.

В последующем мы будем говорить не *лучший*, или *худший*, *порядок*, а *бóльшая степень порядка*, *меньшая степень порядка*, или короче: *бóльший порядок*, *меньший порядок*. Уменьшение порядка будем рассматривать как увеличение *беспорядка*.

3°. Пусть n белых и n черных шариков расположены на квадратной доске; доска разбита на $2n$ одинаковых квадратов и в каждом из них находится один шарик. Из всех возможных размещений шариков по квадратам рассмотрим два:

α) шарики расположены по квадратам так, что ближайшими соседями каждого шарика являются шарики другого цвета (рис. 40),

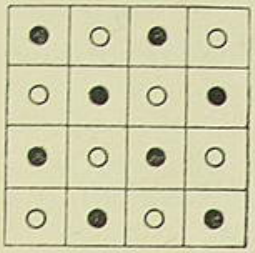


Рис. 40

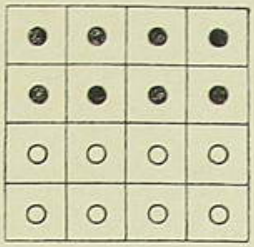


Рис. 41

т. е. каждый белый шарик окружен черными, а каждый черный — белыми;

β) n квадратов передней части доски заняты n белыми шариками, а n квадратов задней части доски заняты n черными шариками (рис. 41).

На основании [7-А] легко убедиться, что случаю β соответствует бóльшая степень порядка, чем случаю α. Действительно, в случае β гораздо легче, не нацеливаясь и не выбирая, взять с доски один из шариков заданного цвета, чем в случае α. Например, чтобы взять белый шарик, достаточно протянуть руку к переднему краю доски; а чтобы взять один из черных шариков, нужно протянуть руку к заднему краю доски.

Обратим внимание на следующее: хотя в обоих случаях в каждом квадрате находится по одному шарику, но в случае β белые шарики занимают половину доски и в каждом квадрате этой половины содержится по одному белому шарику, т. е. на каждый белый шарик приходится площадь одного квадрата. В случае же α белые шарики расположены по всей доске, в обеих ее половинах, но не в каждом квадрате доски: теперь белый шарик находится в каждой паре двух соседних квадратов, взятых параллельно сторонам доски.

То же самое можно повторить относительно черных шариков.

Таким образом, в случае β, соответствующем большему порядку, на каждый шарик одного цвета приходится меньшая площадь, чем в случае α.

Очевидно, вместо квадрата, разделенного на квадраты, можно представить куб, разбитый на $2n$ одинаковых кубов, и в центре каждого из них по одному — белому или черному — шарику.

И здесь в случае β (когда в одной половине большого куба находятся только белые шарики, а в другой половине — только шарики черного цвета) порядок в расположении больше, а объем, приходящийся на каждый белый (или каждый черный) шарик, меньше, чем

в случае α (когда расположение шариков такое, что каждый шарик одного цвета окружен шариками другого цвета).

Это заключение имеет вполне общий характер:

(7-Б) *Чем меньше объем, приходящийся на каждый из одинаковых предметов, тем больше порядок в их расположении.*

4°. Степень порядка определяется не только удобством нахождения одного экземпляра желаемого предмета, но и другими особенностями их расположения. Так, в α и β каждый шарик касается доски в центре того квадрата, где он находится. Теперь представим случаи α' и β', отличающиеся от α и β тем, что каждый шарик касается доски не в центре квадрата, где он находится, а в какой-нибудь другой его точке (рис. 42 и 43). Очевидно, в α' меньше порядка, чем в α; в β' меньше порядка, чем в случае β.

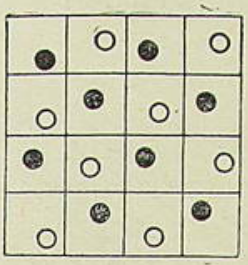


Рис. 42

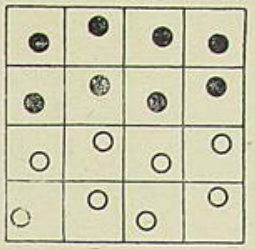


Рис. 43

Таким же образом, если одно и то же тело может быть и в аморфном состоянии и в кристаллическом, то в последнем больше порядка, чем в первом. Действительно, в кристалле частицы (молекулы, ионы, атомы) располагаются в узлах соответствующей кристаллической решетки и поэтому расстояния между ними вполне определяются этой решеткой; в аморфном же состоянии расстояния между частицами тела произвольны.

Рассмотрим, например, кристалл каменной соли, имеющий кубическую решетку; в узлах решетки расположены ионы Na^+ и Cl^-.

Пусть объем кристалла — V, а числа ионов натрия и ионов хлора равны n; тогда на каждый ион натрия и на каждый ион хлора приходится объем $v = \frac{V}{n}$.

Говоря, что частицы находятся в узлах решетки, мы представляем эти частицы неподвижными. В действительности неподвижных частиц нет. В кристалле каждая частица колеблется вокруг того узла, где мы представляем ее неподвижно находящейся. Колебания каждой частицы могут быть разложены на составляющие колебания в направлениях, параллельных осям Ox, Oy, Oz. Если амплитуды составляющих колебаний соответственно равны $\frac{a}{2}$, $\frac{b}{2}$, $\frac{c}{2}$, то каждая частица будет находиться внутри параллелепипеда, центром которого является узел решетки; объем параллелепипеда

abc. Очевидно, колебания частиц уменьшают порядок в кристалле: чем больше амплитуды $\frac{a}{2}$, $\frac{b}{2}$, $\frac{c}{2}$, тем больше объем abc параллелепипеда, внутри которого должна находиться частица.

Здесь, конечно, нужно отличать объем $v = \frac{V}{n}$, приходящийся на один положительный или один отрицательный ион, от объема abc, внутри которого должна находиться эта частица. С увеличением температуры объем v увеличивается гораздо медленнее, чем объем abc. Обычно abc составляет часть v.

5°. Электронейтральная молекула, в которой центр C положительных зарядов не совпадает с центром D отрицательных зарядов,

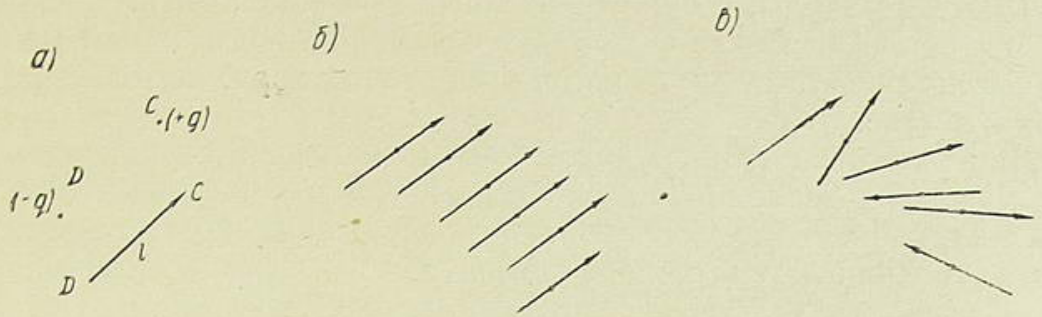


Рис. 44

называется *диполем* (рис. 44, *а*). Произведение положительного заряда q на расстояние $\overline{DC}$ является вектором и называется *электрическим моментом* $\overline{l}$ диполя: $\overline{l} = q\overline{DC}$. Каждый диполь вполне характеризуется электрическим моментом $\overline{l}$, т. е. величиной и направлением этого вектора, и своим геометрическим центром, т. е. серединой отрезка $\overline{DC}$. Диполи, величина электрического момента которых неизменна, называются *твердыми*.

Любой диэлектрик можно представить состоящим из диполей. В диэлектрике на степень порядка влияют два не связанных между собой обстоятельства:

а) расположение центров диполей; это расположение может напоминать расположение частиц в аморфном теле или быть таким, как расположение частиц в узлах кристаллизационной решетки;

б) направление электрических диполей.

Очевидно, если электрические моменты всех диполей будут прямо параллельны друг другу, то степень порядка будет больше, чем при произвольных, образующих между собою различные углы, направлениях этих моментов (рис. 44, *б* и 44, *в*).

В отсутствии электростатического поля моменты диполей диэлектрика имеют все возможные направления и не бывают прямо параллельны друг другу. Но представим, что диполи могут поворачиваться вокруг своих центров. Тогда в электростатическом поле каждый диполь повернется так, чтобы угол между направлением

поля и направлением момента $\overline{l}$ уменьшился; таким образом, направления моментов диполей в электростатическом поле меньше отклоняются друг от друга, чем в отсутствии поля. Чем сильнее поле, тем ближе к параллельности направления моментов диполей.

Следовательно, электрическое поле и увеличение его напряжения увеличивают степень порядка в теле, состоящем из диполей. Такое же влияние на порядок имеет магнитное поле в случае тел, состоящих из элементарных магнитов.

6°. В настоящее время принимают, что в каучуке и высокополимерных соединениях молекулы имеют нитевидное строение, причем каждая нить представляет ломаную линию, направления отрезков которой могут как угодно отличаться друг от друга и от направления хорды, соединяющей начало и конец нити. Чем меньше отклоняется каждая ломаная от своей хорды и чем меньше отклоняются друг от друга направления этих хорд, тем больше порядка в теле.

При растяжении каучуковой ленты уменьшаются как отклонения каждой ломаной от своей хорды, так и углы между различными хордами. Таким образом, при растяжении каучуковой ленты в ней увеличивается степень порядка.

§ 7,2. Порядок и беспорядок в движении

1°. Рассмотренные в предыдущем параграфе случаи относятся к *порядку в расположении*. Помимо этого, имеется еще *порядок в движении*. Очевидно, если бы при движении скорости всех частей были совершенно одинаковыми по величине и направлению, т. е. если бы совокупность движений всех частиц образовала поступательное движение тела, порядок был бы наибольшим. Всякое отклонение от одинаковости в направлении и численном значении скоростей частиц уменьшает степень порядка в движении.

Рассматривая молекулы не как материальные точки, а как маленькие тела, состоящие из некоторого числа частиц, можно движение каждой молекулы разложить на поступательное, вращательное и на колебания ее отдельных частиц. В поступательном хаотическом движении молекул газа встречаются все направления скоростей, величины же их тем больше отличаются друг от друга, чем выше температура. Поэтому с повышением температуры возрастает беспорядок в движении. Это справедливо в отношении к хаотическому поступательному движению не только молекул газа, но и молекул жидкости, частиц в аморфном и кристаллическом твердых телах. Во вращении имел бы место наибольший порядок, если бы угловые скорости и по величине, и по направлению были бы строго одинаковы. С увеличением температуры увеличивается различие в величине и направлении угловых скоростей, следовательно уменьшается степень порядка. К такому же заключению мы пришли бы, рассмотрев все другие виды движения.

Итак, с повышением температуры беспорядок в движении увеличивается. При постоянной температуре *степень порядка* в движении оказывается постоянной. Понятно, что:

[7-В] *Результирующий порядок в системе составляется из порядка в расположении и порядка в движении. При увеличении каждого из порядков увеличивается общий порядок в системе; при тех изменениях, которые оставляют неизменными общий порядок, порядок в движении и порядок в расположении должны изменяться в противоположных направлениях.*

Определение [7-В] результирующего порядка недостаточно для его численного выражения и для установления знака его изменения в общем случае. Поэтому далеко не всегда можно установить, в каком из двух состояний степень порядка больше. Рассмотрим, например, следующие состояния:

а) геометрические центры диполей расположены в узлах кристаллической решетки, электрические же моменты диполей образуют друг с другом произвольные углы,

б) геометрические центры диполей расположены как частицы в аморфном теле, а электрические моменты диполей прямо параллельны друг другу.

Мы не можем сказать, в каком из состояний — *а* или *б* — степень порядка больше, так как неизвестно, что́ больше влияет на результирующий порядок: параллельность электрических моментов диполей или правильное расположение их геометрических центров?

Если же состояния таковы:

в) геометрические центры диполей расположены в узлах кристаллической решетки, а электрические моменты диполей прямо параллельны друг другу,

г) геометрические центры диполей расположены, как частицы в аморфном теле, и электрические моменты диполей образуют друг с другом произвольные углы,

то, очевидно, в случае *в* степень порядка больше, чем в случае *г*.

Нужно иметь в виду, что здесь описаны далеко не все особенности расположения частиц, влияющие на степень порядка. Неполнота сведений в этой области лишает нас возможности давать исчерпывающие объяснения относительно изменения степени порядка в расположении.

Наконец, определяя направление изменения степени порядка в расположении или в движении, мы предполагаем число частиц тела постоянным. Сказать что-нибудь об изменении порядка в случаях, когда число частиц системы (например число молекул) изменяется, мы не можем.

§ 7,3. Связь между энтропией и беспорядком

Из всего изложенного следует, что *степень порядка* и *степень беспорядка* являются признаками состояния и могут рассматри-

ваться как параметры или как функции состояния. Оказывается, два признака — степень беспорядка и энтропия — тесно связаны друг с другом. Эта связь может быть выражена так:

[7-Г] *Энтропия системы есть мера беспорядка в ней.*

Это положение означает, что энтропия системы является возрастающей функцией степени беспорядка: при увеличении степени беспорядка возрастает также и энтропия системы. Вид функции неизвестен.

Таким образом, при неизменной степени порядка (или беспорядка) и энтропия должна остаться неизменной; наоборот, в изэнтропических процессах степень порядка должна остаться неизменной. Обычно в изэнтропических процессах изменяется температура; следовательно, изменяется степень порядка в движении, а поэтому степень порядка в расположении должна измениться в противоположном направлении.

В общем случае положение [7-Г] позволяет по знаку изменения степени беспорядка судить о знаке изменения энтропии. Для установления знака изменения степени беспорядка можно пользоваться тем, что степень беспорядка есть функция состояния; поэтому ее изменение вполне определяется начальным и конечным состояниями и должно быть одинаковым для всех процессов, имеющих общее начало и общий конец.

Сопоставив [7-Г] с зависимостью $DQ = TdS$, справедливой для всех обратимых процессов, мы видим, что DQ и изменение степени беспорядка имеют один и тот же знак, т. е. знак теплоты всех обратимых процессов совпадает со знаком изменения степени беспорядка.

§ 7,4. Применение положения [7-Г] к определению знака приращения энтропии

1°. Рассмотрим какой-нибудь идеальный или реальный газ постоянного состава. Пусть n молекул его при температуре t занимает объем V. Ввиду постоянства состава $n = \text{const}$. Несмотря на хаотическое тепловое движение, молекулы расположены в среднем равномерно по всему объему.

Объем, приходящийся на одну молекулу:

$$\omega = \frac{V}{n} \qquad (7,4,1)$$

Так как $n = \text{const}$, то

$$d\omega = \frac{dV}{n}. \qquad (7,4,2)$$

Следовательно, $d\omega$ и dV по знаку одинаковы.

Но согласно [7-Б] чем больше ω, тем больше степень беспорядка в расположении. Поэтому:

[7-Д] *При всяком расширении газа* ($dV > 0$) *степень беспорядка в расположении возрастает; при изотермическом расширении поря-*

док в движении не изменяется и поэтому результирующее изменение степени беспорядка совпадает с изменением степени беспорядка в расположении.

Таким образом, [7-Г] и [7-Д] приводят к следующему результату: изотермическое расширение всякого газа постоянного состава увеличивает его энтропию; если это расширение обратимо, то его скрытая теплота должна быть положительной:

$$d_t S > 0, \text{ если } d_t V > 0. \qquad (7,4,3)$$

Положение [7-Д] и результат (7,4,3) обычно справедливы также в случае твердых и жидких тел при условии, что изотермическое изменение объема не вызывает изменения числа молекул. Но хорошо известно, что иногда скрытая теплота изотермического расширения оказывается отрицательной; поэтому $d_t S < 0$ при $d_t V > 0$. Это означает, что в этих случаях при изотермическом расширении происходят еще какие-то изменения, ускользающие от нас и уменьшающие степень беспорядка.

2°. Пусть двухфазная система, образованная одним веществом, находится в равновесии при определенных значениях давления и температуры. Предположим, одна фаза жидкая, другая — паровая. Так как при одной и той же температуре удельный объем пара во много раз больше удельного объема жидкости, то и объем, приходящийся на одну молекулу, в паре во много раз больше, чем в жидкости. Вследствие этого при изотермическом парообразовании степень беспорядка в расположении возрастает (степень же беспорядка в движении остается постоянной), и поэтому энтропия системы жидкость — пар должна увеличиваться.

Таким образом, скрытая теплота обратимого изотермического парообразования должна быть положительной. То же самое относится к скрытой теплоте сублимации, так как объем, приходящийся на одну молекулу в твердой фазе, значительно меньше, чем в паре. Если твердая фаза — кристалл, то при сублимации степень беспорядка в расположении возрастает по двум причинам: вследствие увеличения объема, приходящегося на каждую молекулу, и вследствие замены кристаллического расположения частиц твердого тела некристаллическим расположением в паре.

Скрытая теплота перехода из твердого состояния в жидкое всегда положительна, т. е. этот переход всегда связан с возрастанием энтропии. Здесь также происходит двоякое изменение степени беспорядка: изменение объема, приходящегося на одну молекулу, вызванное различием удельных объемов жидкой и твердой фаз, и изменение вследствие замены дальнего порядка ближним.

Термины *дальний и ближний порядок* означают следующее: в каждом весьма малом объеме жидкости расположение частиц кристаллическое, но это правильное расположение сохраняется только на расстояниях, соответствующих нескольким узлам решетки. В твердом же кристалле отклонения от правильного расположе-

ния наблюдаются только на расстояниях, соответствующих значительно большему числу узлов.

Таким образом, *дальний порядок* относится к твердому кристаллу, а *ближний порядок* — к жидкости.

Замена дальнего порядка ближним всегда увеличивает степень беспорядка в расположении; в случаях же (например, лед и вода), когда удельный объем жидкой фазы меньше удельного объема твердой, объем, приходящийся на 1 молекулу, уменьшается при переходе из твердого в жидкое состояние. Однако влияние замены дальнего порядка ближним всегда больше влияния уменьшения объема, приходящегося на одну молекулу. Поэтому во всех случаях при плавлении энтропия возрастает; скрытая теплота плавления всегда положительна.

3°. Рассмотрим изохорное повышение температуры однородной системы, например, газа постоянного состава. Вследствие постоянного объема постоянен и объем, приходящийся на одну молекулу; изменение степени результирующего порядка равно изменению степени порядка в движении; и так как при повышении температуры степень беспорядка увеличивается, то должна возрастать и энтропия.

Таким образом при $d_V t > 0$

$$d_V S > 0, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial t}\right)_V > 0;$$

$$C_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial t}\right)_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial t}\right)_V > 0,$$

т. е. теплоемкость C_V должна быть положительной.

Покажем, что во всякой однородной системе постоянного состава $C_p > C_V$.

Пусть система—газ, DB — изотерма, AD—изохора, AB — изобара (рис. 45). Так как степень беспорядка — признак системы, то ее изменение в процессах AB и ADB одинаково.

Как выше сказано, в процессе AD степень беспорядка увеличивается; в изотермическом процессе DB объем возрастает, должна возрасти и степень беспорядка. Таким образом, увеличение степени беспорядка в изобарном процессе AB больше изменения степени беспорядка в процессе AD, т. е. в процессе AB изменение энтропии больше, чем в процессе AD; между тем в обоих этих процессах повышение температуры одно и то же. Следовательно,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial t}\right)_p > \left(\frac{\partial S}{\partial t}\right)_V.$$

Но

$$\left(\frac{\partial S}{\partial t}\right)_p = \frac{C_p}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial t}\right)_V = \frac{C_V}{T}.$$

Поэтому

$$\frac{C_p}{C_V}=\left(\frac{\partial S}{\partial t}\right)_p:\left(\frac{\partial S}{\partial t}\right)_V>1.$$

Заметим, что всегда $C_p > C_V$. Между тем в некоторых системах (см. § 7, 1, 6°) изотермическое увеличение объема приводит к уменьшению степени беспорядка. Можно показать, что приведенное только что доказательство сохраняет силу во всех случаях.

Пользуясь положением [7-Д], можно объяснить существование отрицательных теплоемкостей и показать, в каких процессах теплоемкости могут быть отрицательными.

Рассмотрим два обратимых процесса AbB и AeE (рис. 46), о которых известно, что от A к B и от A к E температура

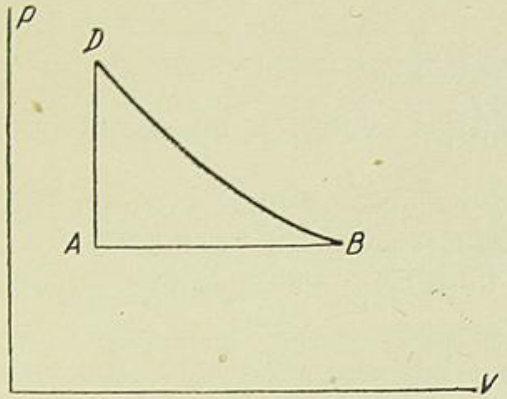


Рис. 45

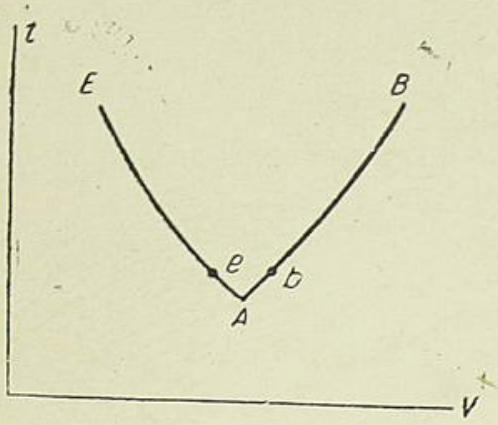


Рис. 46

повышается. На элементарном участке Ab имеем: $dt > 0$, $dV > 0$; следовательно, одновременно увеличивается степень беспорядка в движении и в расположении; $dS > 0$. Таким образом, на этом участке

$$dt>0,\ dS>0,\ \frac{\partial S}{\partial t}>0,\ T\frac{\partial S}{\partial t}=C>0.$$

На элементарном участке Ae

$$dt>0,\ dV<0,$$

т. е. возрастает степень беспорядка в движении, а уменьшается степень беспорядка в расположении. Очевидно, на линии AE приращения dt и dV могут оказаться такими, что на участке Ae степень результирующего беспорядка уменьшается. Тогда

$$dS<0 \text{ при } dt>0,\ \frac{\partial S}{\partial t}<0,\ T\frac{\partial S}{\partial t}=C<0.$$

4°. Представим, что цилиндр разделен непроницаемой диафрагмой на две части; в левой части содержится идеальный газ A, в правой — идеальный газ B; давление и температура газов оди-

наковы ($t_A = t_B$; $p_A = p_B$); объемы их — V_A, V_B. Газы не способны вступить в реакцию.

По удалении диафрагмы образуется смесь C газов той же температуры и того же давления ($t_C = t_A = t_B$, $p_C = p_A = p_B$); объем смеси $V_C = V_A + V_B$. Покажем, что энтропия смеси больше суммы энтропий газов до их смешения:

$$S_C > S_A + S_B.$$

В самом деле, пусть числа молекул газов равны n_A и n_B. Тогда до смешения на молекулу газа A и молекулу газа B приходятся объемы:

$$\omega_A = \frac{V_A}{n_A}, \quad \omega_B = \frac{V_B}{n_B}.$$

После смешения объемы станут:

$$\omega'_A = \frac{V_C}{n_A}, \quad \omega'_B = \frac{V_C}{n_B},$$

так как молекулы газов A и B распределяются по всему объему V_C смеси.

Ввиду неизменности температуры изменение степени беспорядка вполне определяется изменением степени беспорядка в расположении. Это же изменение положительно для каждого из газов, так как

$$\omega'_A > \omega_A \text{ и } \omega'_B > \omega_B.$$

Следовательно, при смешении энтропия должна возрасти. Более точно этот результат можно формулировать так:

[7-Е] *Если температуры и давления идеальных газов и их смеси одинаковы, а объем смеси равен сумме объемов газов до смешения, то энтропия смеси больше суммы энтропий газов до смешения.*

Здесь рассмотрен случай смешения идеальных газов как наиболее простой. При изотермическом смешении других тел, например двух жидкостей, кроме изменения объемов, приходящихся на одну молекулу каждой жидкости, могут быть и другие причины, влияющие на изменение степени беспорядка. Но во всех случаях увеличение объемов, приходящихся на молекулу каждого из смешиваемых тел, является главной причиной увеличения энтропии.

Теперь рассмотрим тот частный случай, когда одинаковы как объемы газов A, B и их смеси C, так и их температуры, т. е.

$$V_A = V_B = V_C,$$
$$t_A = t_B = t_C.$$

Из [7-Д] следует, что изменение степени порядка при изотермическом смешении полностью определяется изменением степени порядка в расположении, а условие $V_A = V_B = V_C$ дает:

$$\omega'_A = \omega_A, \quad \omega'_B = \omega_B,$$

т. е. при смешении степень порядка в расположении не изменяется ни в газе A, ни в газе B. Это означает, что степень порядка в системе отделенных друг от друга газов A и B одинакова со степенью порядка в их смеси, и, следовательно, смешение не изменяет энтропии. Этот весьма важный результат можно формулировать так: *энтропия смеси идеальных газов равна сумме энтропий этих газов, каждый из которых занимает объем смеси и имеет ее температуру.*

§ 7,5. Применения положения [7-Г] (продолжение)

1°. В § 7,3 было сказано, что в обратимо-адиабатном, т. е. в изэнтропическом, процессе изменения степени беспорядка в расположении и в движении должны быть различных знаков. Так как при повышении температуры увеличивается степень беспорядка в движении, то должна уменьшиться степень беспорядка в расположении. Следовательно, если беспорядок в расположении зависит только от объема ω, приходящегося на одну молекулу, то ω должен уменьшиться. Но по (7,4,2) $d\omega$ и dV — одного знака; таким образом, в обратимо-адиабатном процессе температура и объем системы должны изменяться в противоположных направлениях.

В большинстве случаев так и бывает. Но бывают случаи, когда в течение обратимо-адиабатного процесса температура и объем изменяются в одном направлении, т. е.

$$d_S t > 0, \text{ если } d_S V > 0 \text{ и } d_S t < 0, \text{ если } d_S V < 0.$$

Это означает, что на степень их беспорядка в расположении влияет не только объем ω, приходящийся на одну молекулу, но и какие-то другие обстоятельства.

Сравним полученные только что результаты с (7, 4, 3). Зависимость

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_t \left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_S \left(\frac{\partial t}{\partial S}\right)_V = -1$$

можно переписать так:

$$-\left(\frac{\partial t}{\partial V}\right)_S = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_t : T\left(\frac{\partial S}{\partial t}\right)_V = l : C_V.$$

Так как $C_V > 0$ всегда, то l и $\left(\frac{\partial t}{\partial V}\right)_S$ должны быть различных знаков. Чаще всего $l > 0$, поэтому $\left(\frac{\partial t}{\partial V}\right)_S < 0$. Но в тех немногих случаях, когда $l < 0$, должно быть $\left(\frac{\partial t}{\partial V}\right)_S > 0$.

Последний случай встречается тогда, когда объем ω, приходящийся на одну молекулу, — не единственный или не превалирующий признак в определении степени порядка в расположении.

2°. Рассмотрим какое-нибудь парамагнитное тело D в магнитном поле, напряжение которого H. Пусть H изменится на d_tH при постоянной температуре. Аналогично тому, что было сказано относительно диполей в § 7, 1, 5°, при увеличении интенсивности магнитного поля (т. е. при $d_tH > 0$) элементарные магниты становятся более параллельными направлению магнитного поля, вследствие этого степень беспорядка в расположении уменьшается; между тем при $t = \text{const}$ степень беспорядка в движении не изменяется. Таким образом, при $t = \text{const}$

$$d_tS < 0, \text{ если } d_tH > 0;$$
$$d_tS > 0, \text{ если } d_tH < 0.$$

Отсюда следует, что при обратимом изменении интенсивности магнитного поля

$$d_tQ < 0, \text{ если } d_tH > 0 \text{ и } d_tQ > 0, \text{ если } d_tH < 0, \text{ т. е. } \left(\frac{\partial Q}{\partial H}\right)_t < 0.$$

Скрытая теплота обратимого изотермического увеличения интенсивности магнитного поля отрицательна; эта теплота положительна при обратимом изотермическом уменьшении интенсивности поля.

Очевидно, при изменении магнитного поля энтропия тела D может остаться постоянной только при условии одновременного изменения температуры этого тела. В самом деле, при постоянной энтропии степень результирующего беспорядка по [7-Г] должна остаться неизменной; между тем изменение интенсивности поля вызывает изменение степени беспорядка в расположении. Следовательно, необходимо, чтобы степень порядка в движении изменилась в противоположном направлении. Для этого должна измениться температура. Так, например, при обратимо-адиабатном увеличении H (т. е. $d_SH > 0$) степень беспорядка в расположении уменьшается, поэтому степень беспорядка в движении должна увеличиться ($d_St > 0$). Таким образом,

$$d_St > 0, \text{ если } d_SH > 0, \left(\frac{\partial t}{\partial H}\right)_S > 0.$$

Различие знаков частных производных

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial H}\right)_t \text{ и } \left(\frac{\partial t}{\partial H}\right)_S$$

легко проверить, исходя из зависимости типа (1,6,2):

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_t \left(\frac{\partial H}{\partial t}\right)_S \left(\frac{\partial t}{\partial S}\right)_H = -1 \text{ или}$$
$$T\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_t \cdot \left(\frac{\partial H}{\partial t}\right)_S \frac{1}{T} \left(\frac{\partial t}{\partial S}\right)_H = -1. \qquad (7,5,1)$$

Отсюда (так как $T\,dS = DQ$)

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial H}\right)_t = -C_H\left(\frac{\partial t}{\partial H}\right)_S, \qquad (7,5,2)$$

где C_H — теплоемкость парамагнитного тела D при постоянной напряженности H магнитного поля.

Эксперименты убеждают, что $C_H > 0$; поэтому $\left(\frac{\partial t}{\partial H}\right)_S$ и $\left(\frac{DQ}{\partial H}\right)_t$ должны быть противоположными по знаку, как мы это и получили.

Заметим, что, пользуясь (7,5,2), можно только прийти к неодинаковости знаков $\left(\frac{DQ}{\partial H}\right)_t$ и $\left(\frac{\partial t}{\partial H}\right)_S$. Зависимость же [7-Г] позволяет определить знак каждой из этих производных и на основании (7,5,2) установить знак $C_н$.

Результат $\left(\frac{\partial t}{\partial H}\right)_S > 0$ имеет существенное применение. На этом неравенстве основано получение низких температур, близких к абсолютному нулю. Поступают так: мгновенно доводят до нуля интенсивность магнитного поля, в котором расположено парамагнитное тело D, имеющее низкую температуру. Вследствие того, что $\left(\frac{\partial t}{\partial H}\right)_S > 0$, при $d_S H < 0$ будет $d_S t < 0$. Поэтому значительному уменьшению интенсивности магнитного поля должно соответствовать ощутительное понижение температуры тела D. Этим способом получены самые низкие температуры, очень близкие к $0_{абс}$.

3°. Все, что сказано выше о парамагнитных телах в магнитном поле, можно повторить об образованных диполями диэлектриках, находящихся в электростатическом поле. Создание вокруг диэлектрика электростатического поля или усиление этого поля уменьшает степень беспорядка в расположении диполей и, следовательно, уменьшает (при постоянной температуре) его энтропию.

Обозначив через E интенсивность электростатического поля, имеем аналогично (7,5,1):

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_t < 0, \quad \left(\frac{DQ}{\partial E}\right)_t < 0, \quad \left(\frac{\partial t}{\partial E}\right)_S > 0.$$

Здесь предполагалось, что весь диэлектрик находится в электростатическом поле.

Теперь представим другой случай. Пусть жидкий диэлектрик, состоящий из твердых диполей, является растворителем, а растворимым служат ионы, например ионы какого-нибудь металла. Каждый ион создает вокруг себя электростатическое поле, очень сильное в непосредственной близости к иону и постепенно слабеющее с увеличением расстояния от него. Таким образом, каждый перешедший в диэлектрик ион уменьшает степень беспорядка в расположении некоторой части диполей растворителя. Если концентра-

ция ионов достаточна, то почти все диполи растворителя подвергнутся указанному влиянию ионов; при малой концентрации ионов будет уменьшена степень беспорядка в расположении только части диполей.

Так как всякое уменьшение степени беспорядка уменьшает энтропию, то мы можем утверждать, что до растворения ионов энтропия системы больше, чем после растворения. А отсюда следует, что скрытая теплота изотермического растворения ионов в *дипольной* жидкости отрицательна, изэнтропическое же растворение ионов должно повысить температуру.

Глава восьмая

РАВНОВЕСИЕ СМЕСИ ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

§ 8, 1. Уравнения химических реакций

1°. В теории равновесия систем, в которых возможна химическая реакция, выражения ряда результатов зависят от уравнения этой реакции. Вот примеры таких уравнений:

а) $3O_3 = 2O_3$;

б) $3H_2 + 1N_2 = 2NH_3$,

или обозначая вещества через A_1, A_2, A_3, . . ., а стехиометрические числа через α_1, α_2, α_3 . . .,

в) $\alpha_1 A_1 + \alpha_2 A_2 = \alpha_3 A_3$;

г) $\alpha_1 A_1 + \alpha_2 A_2 = \alpha_3 A_3 + \alpha_4 A_4$.

Если, например, в качестве A_1, A_2, A_3 принять H_2, N_2, NH_3 и положить $\alpha_1 = 3$, $\alpha_2 = 1$, $\alpha_3 = 2$, то уравнение *в* преобразуется в *б*.

Вещества, вступающие в реакцию, называются *реактантами*; вещества же, получаемые в результате реакции, — *продуктами реакции*. Так, если количество FeO и H_2O уменьшаются, а количества Fe_3O_4 и H_2 увеличиваются, то первые два вещества будут реактантами, а вторые два — продуктами реакции:

$$3FeO + H_2O = Fe_3O_4 + H_2.$$

Это уравнение является частным случаем уравнения *г*.

2°. В термодинамике удобнее пользоваться уравнениями реакции в несколько ином виде:

д) $\alpha_1 A_1 + \alpha_2 A_2 + \alpha_3 A_3 = 0$,

или в наиболее общем случае:

$$\alpha_1 A_1 + \alpha_2 A_2 + \alpha_3 A_3 + \ldots + \alpha_k A_k = 0. \qquad (8,1,1)$$

В уравнениях *а*, *б*, *в*, *г* реактанты — в одной части, продукты реакции — в другой, стехиометрические же числа α_1, α_2 . . . все

положительны. В уравнениях *д* и (8,1,1) как реактанты, так и продукты реакции находятся в левой части, а стехиометрические числа положительны для продуктов реакции и отрицательны для реактантов. Так, если аммиак образуется из водорода и азота, то уравнение реакции должно быть написано так:

е) $-3H_2 - 1N_2 + 2NH_3 = 0.$

Если же, наоборот, аммиак разлагается на H_2 и N_2, то уравнение имеет вид:

ж) $3H_2 + 1N_2 - 2NH_3 = 0.$

При *изменении направления реакции*, когда реактанты становятся продуктами реакции, а эти последние — реактантами, все стехиометрические числа $\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_k$ изменяют свои знаки. Это обстоятельство приводит к следующему результату, которым мы будем пользоваться:

[8-А′] *Знак отношения двух каких-нибудь стехиометрических чисел или их произведения не зависит от направления реакции.*

Так, если индексы 1, 2, 3 отнести соответственно к H_2, N_2 и NH_3, то в уравнении *е*

$$\alpha_1 = -3, \quad \alpha_2 = -1, \quad \alpha_3 = 2,$$

а в уравнении *ж*

$$\alpha_1 = +3, \quad \alpha_2 = +1, \quad \alpha_3 = -2;$$

в обоих случаях

$$\frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \frac{-3}{-1} = \frac{3}{1} = 3,$$

$$\frac{\alpha_3}{\alpha_2} = \frac{-2}{1} = \frac{+2}{-1} = -2.$$

3°. Сведения о реакциях, которые приводятся в этом параграфе, нисколько не зависят от характера системы, в которой реакция происходит. Мы будем представлять систему смесью идеальных газов

$$A_1, A_2, \ldots, A_k, A_{k+1}, A_{k+2}, \ldots, A_l,$$

а уравнение реакции пусть будет:

$$\alpha_1 A_1 + \alpha_2 A_2 + \ldots + \alpha_k A_k = 0. \qquad (8,1,1)$$

Газы $A_1, A_2, \ldots, A_k$ будем называть *активными*, газы же $A_{k+1}, A_{k+2}, \ldots, A_l$, не принимающие участия в реакции, т. е. не являющиеся ни реактантами, ни продуктами реакции, — *нейтральными*.

Числа молей нейтральных газов можно изменить, внеся в смесь новые количества этих газов или частично удалив их. Числа же $n_1, n_2, \ldots, n_k$ активных газов могут измениться как вследствие

внесения в смесь новых их количеств или частичного их удаления, так и вследствие реакции.

Изменения чисел молей активных газов, вызванные реакцией, подчиняются очень простому закону. В самом деле, пусть $n_{01}, n_{02}, \ldots, n_{0k}$ — числа молей газов $A_1, A_2, \ldots, A_k$ перед реакцией, а $n_1, n_2, \ldots, n_k$ — числа молей тех же газов после реакции. Тогда изменения чисел молей, вызванные реакцией, будут:

$$\Delta n_1 = n_1 - n_{01},\ \Delta n_2 = n_2 - n_{02},\ \ldots,\ \Delta n_k = n_k - n_{0k}.$$

В качестве примера возьмем реакцию *е*: 2 *моля* NH_3 образуются из 3 *молей* H_2 и 1 *моля* N_2. Если индексы 3, 1, 2 отнести соответственно к H_2, N_2 и NH_3, то $\alpha_1 = -3$, $\alpha_2 = -1$, $\alpha_3 = 2$; при $\Delta n_3 = 2$ должно быть $\Delta n_1 = -3$, $\Delta n_2 = -1$. Если же образовалось 2λ *молей* NH_3, то должны были вступить в реакцию 3λ *молей* H_2 и λ *молей* N_2, т. е.:

$$\Delta n_1 = -3\lambda,\ \Delta n_2 = -1\lambda,\ \Delta n_3 = +2\lambda.$$

Отсюда в реакции образования аммиака

$$\frac{\Delta n_1}{\alpha_1} = \frac{\Delta n_1}{-3} = \lambda,\ \frac{\Delta n_2}{\alpha_2} = \frac{\Delta n_2}{-1} = \lambda,\ \frac{\Delta n_3}{\alpha_3} = \frac{\Delta n_3}{2} = \lambda;$$

$$\frac{\Delta n_1}{\alpha_1} = \frac{\Delta n_2}{\alpha_2} = \frac{\Delta n_3}{\alpha_3} = \lambda.$$

То же самое имеет место в случае общего уравнения реакции (8,1,1):

$$\text{причем}\quad \left.\begin{aligned} &\frac{\Delta n_1}{\alpha_1} = \frac{\Delta n_2}{\alpha_2} = \ldots = \frac{\Delta n_k}{\alpha_k} = \lambda, \\ &\Delta n_1 = n_1 - n_{01},\ \Delta n_2 = n_2 - n_{02},\ \ldots,\ \Delta n_k = n_k - n_{0k} \end{aligned}\right\} \quad (8,1,2)$$

— это приращения чисел молей активных газов вследствие реакции (8,1,1). Очевидно при этом $\Delta n_{k+1} = \Delta n_{k+2} = \ldots = \Delta n_l = 0$, так как нейтральные газы $A_{k+1}, A_{k+2}, \ldots A_l$ не участвуют в реакции. Коэффициент пропорциональности λ называется *степенью превращения*.

Продифференцируем (8,1,2), помня, что $\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_k$ и $n_{01}, n_{02}, \ldots, n_{0k}$ постоянны:

$$\text{или}\quad \left.\begin{aligned} &\frac{dn_1}{\alpha_1} = \frac{dn_2}{\alpha_2} = \ldots = \frac{dn_k}{\alpha_k} = d\lambda, \\ &dn_1 = \alpha_1 d\lambda,\ dn_2 = \alpha_2 d\lambda,\ \ldots,\ dn_k = \alpha_k d\lambda \end{aligned}\right\} \quad (8,1,3)$$

Пусть n — общее число молей в смеси газов:

$$n = n_1 + n_2 + \ldots + n_k + (n_{k+1} + n_{k+2} + \ldots + n_l);$$

так как в реакции (8,1,1)

$$dn_{k+1} = dn_{k+2} = \ldots = dn_l = 0,$$

то

$$dn = dn_1 + dn_2 + \ldots + dn_k = d\sum_1^k n_r = d\left(\sum_1^k n_r + \sum_{k+1}^l n_r\right),$$

или по (8,1,3)

$$\left.\begin{aligned} dn &= (\alpha_1 + \alpha_2 + \ldots + \alpha_k)\, d\lambda = \alpha d\lambda, \\ \text{где} \quad \alpha &= \alpha_1 + \alpha_2 + \ldots + \alpha_k = \sum_1^k \alpha_r. \end{aligned}\right\} \qquad (8,1,4)$$

Таким образом, при элементарном изменении $d\lambda$ степени превращения выражение изменения общего числа молей в смеси по форме совпадает с выражением элементарного изменения числа молей любого из активных газов.

Из (8,1,4) следует, что когда $\alpha = 0$, реакция не изменяет общего числа молей смеси.

Вот примеры:

$$-1H_2 - 1Cl_2 + 2HCl = 0;$$

здесь $\alpha_1 = -1$, $\alpha_2 = -1$, $\alpha_3 = 2$, $\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 = 0$, $\alpha = 0$.

$$-1CO_2 - 1H_2 + 1CO + 1H_2O = 0;$$

здесь $\alpha_1 = -1$, $\alpha_2 = -1$, $\alpha_3 = +1$, $\alpha_4 = +1$, $\alpha = 0$.

§ 8, 2. Вывод уравнения равновесия смеси идеальных газов. Константа равновесия

1°. Очевидно, равновесный процесс может происходить только в системе, находящейся в равновесии. Поэтому из [4-А] следует, что равновесие — необходимое условие обратимости. Это значит, что обратимый процесс есть последовательность состояний равновесия. Следовательно, условие, достаточное для обратимости, является вместе с тем условием равновесия. В гл. 9 будут сделаны дополнительные замечания к этому положению. Здесь же, пользуясь сказанным, мы определим условие равновесия смеси идеальных газов, в которой возможна реакция.

Удобно исходить из следующего: в изохорно-изотермическом процессе $D_{vt}Q = d_{vt}U$. Если процесс обратим, то $D_{vt}Q = Td_{vt}S$. Поэтому в обратимом изохорно-изотермическом процессе

$$d_{vt}U = Td_{vt}S. \qquad (8,2,1)$$

То состояние системы, в котором может возникнуть обратимый изохорно-изотермический процесс и имеет место (8,2,1), будет состоянием равновесия.

Определим U и S смеси идеальных газов, а затем $d_{vt}U$ и $d_{vt}S$.

2°. По (5,8,3) мольная внутренняя энергия каждого идеального газа — функция только температуры:

$$u_1 = u_1(t),\ u_2 = u_2(t),\ \ldots,\ u_l = u_l(t). \qquad (8,2,2)$$

Согласно (5,9,1) внутренняя энергия U смеси идеальных газов $A_1, A_2, \ldots, A_k, \ldots, A_l$, числа молей которых соответственно $n_1, n_2, \ldots, n_k, \ldots, n_l$, будет равна:

$$U = n_1u_1 + n_2u_2 + \ldots + n_lu_l = \sum_1^l n_ru_r. \qquad (8,2,3)$$

Смесь газов предполагается материально изолированной, поэтому $n_1, n_2, \ldots, n_k$ могут изменяться только вследствие реакции. Таким образом, в элементарной изохорно-изотермической реакции по (8,2,2) и (8,1,3)

$$d_{vt}(n_ru_r) = u_r dn_r = u_r\alpha_r d\lambda,$$

$$d_{vt}U = (\alpha_1u_1 + \alpha_2u_2 + \ldots + \alpha_ku_k)\,d\lambda = (\sum_1^k \alpha_ru_r)\,d\lambda, \qquad (8,2,3')$$

так как нейтральные газы в реакции не участвуют и $dn_{k+1} = dn_{k+2} = dn_l = 0$.

Как сказано в § 8,2,1°, $D_{vt}Q = d_{vt}\dot{U}$, и по (8,2,3′)

$$\frac{D_{vt}Q}{d\lambda} = \left(\frac{d\dot{U}}{d\lambda}\right)_{vt} = \sum_1^k \alpha_ru_r \equiv L_v. \qquad (8,2,4)$$

Здесь L_v — скрытая теплота изохорной реакции, при которой λ увеличивается на единицу. Из (8,2,4) следует, что кроме стехиометрических чисел $\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_k$ активных газов L_v зависит еще только от температуры; ни от числа молей $n_1, n_2, \ldots, n_l$ газов, образующих смесь, ни от того, обратима реакция или нет, L_v не зависит.

3°. Уравнение (6,9,18) выражает энтропию смеси двух идеальных газов; V — объем смеси. Если смесь образована l газами $A_1, A_2, \ldots, A_l$, то ее энтропия будет:

$$S = \sum_1^l n_r[R\ln V - R\ln n_r + \varphi_r(t)]. \qquad (8,2,5)$$

Приращение энтропии вследствие элементарной изохорно-изотермической реакции ($V = \text{const}$, $t = \text{const}$, $d\varphi_r(t) = 0$, $dn_{k+1} = dn_{k+2} = \ldots = dn_l = 0$) будет:

$$d_{vt}S = \sum_1^k [R\ln V - R\ln n_r + \varphi_r(t)]\,dn_r - \sum_1^k n_r\frac{R}{n_r}\,dn_r =$$

$$= \sum_1^k [R\ln V - R\ln n_r + \varphi_r(t) - R]\,dn_r,$$

или, так как $dn_r = \alpha_r\, d\lambda$, $\sum_1^k \alpha_r = \alpha$,

$$d_{vt}S = \left[\alpha R \ln V - R \sum_1^k \alpha_r \ln n_r + \sum_1^k \alpha_r \varphi_r(t) - \alpha R\right] d\lambda. \quad (8,2,6)$$

В этом выражении отсутствуют числа молей нейтральных газов. Сумму

$$\sum_1^k \alpha_r \ln n_r = \sum_1^k \ln n_r^{\alpha_r} = \ln\left(n_1^{\alpha_1} n_2^{\alpha_2} \ldots n_k^{\alpha_k}\right),$$

зависящую только от стехиометрических чисел $\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_k$ и чисел молей активных газов, обозначим через $\ln \Gamma_n$, т. е. положим

$$\left.\begin{aligned} \ln \Gamma_n &= \sum_1^k \alpha_r \ln n_r, \\ \Gamma_n &= n_1^{\alpha_1} n_2^{\alpha_2} \ldots n_k^{\alpha_k}. \end{aligned}\right\} \quad (8,2,7)$$

Тогда

$$d_{vt}S = \left(\alpha R \ln V - R \ln \Gamma_n + \sum_1^k \alpha_r \varphi_r(t) - \alpha R\right) d\lambda. \quad (8,2,8)$$

Мы видели, что $d_{vt}U$ зависит только от t и чисел $\alpha_1, \ldots, \alpha_k$; согласно (8,2,8) $d_{vt}S$ зависит не только от t и $\alpha_1, \ldots, \alpha_k$, но и от V и от $n_1, n_2, \ldots, n_k$ активных газов. Следовательно, при заданной температуре и заданном уравнении реакции можно так выбрать V и $n_1, n_2, \ldots, n_k$, чтобы

$$d_{vt}U = T d_{vt}S. \quad (8,2,1)$$

Обозначив через K_n значение Γ_n, удовлетворяющее условию (8,2,1) при заданных температуре и объеме, имеем по (8,2,3) и (8,2,8) (после сокращения на $d\lambda$):

$$\sum_1^k \alpha_r \mu_r = T\left(\alpha R \ln V - R \ln K_n + \sum_1^k \alpha_r \varphi_r(t) - \alpha R\right), \quad (8,2,9)$$

$$K_n = n_1^{\alpha_1} n_2^{\alpha_2} \ldots n_k^{\alpha_k}, \quad (8,2,7')$$

или по разделении на RT:

$$\ln K_n = \alpha \ln V + \frac{1}{R} \sum_1^k \alpha_r \left[\varphi_r(t) - \frac{u_r}{T}\right] - \alpha. \quad (8,2,10)$$

Наконец, положив

$$\frac{1}{R} \sum_1^k \alpha_r \left[\varphi_r(t) - \frac{u_r}{T}\right] - \alpha \equiv \omega(t), \quad (8,2,11)$$

где $\omega(t)$ — функция температуры и стехиометрических чисел $\alpha_1, \ldots, \alpha_k$, получаем:

$$\ln K_n = \alpha \ln V + \omega(t). \qquad (8,2,12)$$

Отсюда следует: $\ln K_n$ и K_n — функции объема и температуры.

4°. Уже было сказано, что (8,2,1) — условие обратимости процесса. Выражение (8,2,9) получено из (8,2,1) и также является условием обратимости изохорно-изотермической реакции. Но согласно 1° условие обратимости заключает в себе и условие равновесия. Таким образом, (8,2,10) или (8,2,12) — уравнения равновесия смеси идеальных газов, в которой возможна реакция (8,1,1).

Здесь $\ln K_n$ зависит только от V и t. При постоянных объеме и температуре $\ln K_n$ и K_n тоже будут постоянными; поэтому K_n и $\ln K_n$ называются *константами равновесия*.

§ 8,3. Некоторые следствия уравнения равновесия смеси идеальных газов

1°. Прежде чем перейти к следствиям уравнения равновесия, остановимся на свойствах Γ_n и константы равновесия K_n, роль которых очень важна. Очевидно, свойства Γ_n присущи также константе K_n, но последняя имеет и такие свойства, которых лишен Γ_n.

1) Выражение для $\ln \Gamma_n$ получается, если в левой части уравнения реакции (8,1,1) заменить газы $A_1, \ldots, A_k$ логарифмами их чисел молей: $\ln n_1, \ln n_2, \ldots, \ln n_k$.

2) При изменении направления реакции изменяются знаки всех стехиометрических чисел, поэтому Γ_n и K_n переходят в $\frac{1}{\Gamma_n}$ и $\frac{1}{K_n}$, а $\ln \Gamma_n$ и $\ln K_n$ — в $-\ln \Gamma_n$ и $-\ln K_n$. Например, в реакции $2NO - 1N_2 - 1O_2 = 0$ константа равновесия $K_n = n_1^{+2} n_2^{-1} n_3^{1}$. Если же NO разлагается, то уравнение реакции напишется так: $-2NO + 1N_2 + 1O_2 = 0$ и $K_n = n_1^{-2} n_2^{+1} n_3^{+1}$. Здесь индексы 1, 2, 3 отнесены соответственно к первому, второму и третьему слагаемым уравнения реакции. Это условие относительно индексов будет соблюдаться и в последующем.

3) В материально-изолированной смеси Γ_n неизбежно изменяется вследствие реакции. Рассмотрим $\ln \Gamma_n$. Пусть реакция вызвала приращение степени λ превращения на $d\lambda$. По (8,2,7) и (8,1,3)

$$d \ln \Gamma_n = \sum_1^k \frac{\alpha_r}{n_r} dn_r = \sum_1^k \frac{\alpha_r}{n_r} \alpha_r \, d\lambda,$$

или

$$d \ln \Gamma_n = \left(\sum_1^k \frac{\alpha_r^2}{n_r} \right) d\lambda. \qquad (8,3,1)$$

В (8,3,1) всегда $\sum_1^h \frac{\alpha_r^2}{n_r} > 0$. Следовательно, знаки приращений $d \ln \Gamma_n$ и $d\lambda$ совпадают. Совершенно так же, как $d \ln \Gamma_n$, выражается и $d \ln K_n$.

4) В смеси, материально не изолированной, можно изменить Γ_n и тогда, когда реакция не происходит; для этого нужно внести извне новые количества активных газов или отчасти удалить из смеси эти газы.

Условимся обозначать через δn_1, δn_2, ..., δn_h элементарные количества внесенных в смесь активных газов (очевидно, δn_1, δn_h будут отрицательными при удалении элементарных количеств активных газов из смеси), а через $\delta \ln \Gamma_n$ — соответствующее им приращение $\ln \Gamma_n$.

Тогда

$$\delta \ln \Gamma_n = \sum_1^h \frac{\alpha_r}{n_r} \delta n_r. \qquad (8,3,2)$$

В (8,3,2) приращения δn_r совершенно произвольны; можно, например, внести некоторое элементарное количество только газа A_1, так что $\delta n_1 \neq 0$, а $\delta n_2 = \delta n_3 = \ldots = \delta n_h = 0$.

Таким образом, зависимости (8,1,3) не имеют места, и (8,3,2) нельзя заменить зависимостью (8,3,1).

5) Числа молей нейтральных газов не входят в выражение (8,2,7) для Γ_n. Следовательно, ни присутствие нейтральных газов, ни изменение их количеств не могут влиять на численное значение Γ_n.

2°. По (8,2,12) при равновесии смеси идеальных газов должна существовать определенная связь между объемом, температурой и числами молей активных газов. Однако из (8,2,12) нельзя по данным V и t определить число молей каждого из активных газов; (8,2,12) и (8,2,7) устанавливают только одну зависимость между числами молей всех активных газов:

$$\ln K_n = \sum_1^h \alpha_r \ln n_r = \alpha \ln V + \omega(t).$$

В § 8,6,7° указаны данные, необходимые для определения численного значения $\ln K_n$; но и без этого уравнение равновесия (8,2,12) позволяет сделать несколько полезных заключений, опираясь на свойства Γ_n и K_n.

А. Числа n_r молей активных газов в равновесном состоянии смеси нисколько не зависят от природы и количеств нейтральных газов. При заданных значениях объема и температуры изменение количеств нейтральных газов не вызовет реакции, т. е. не нарушит существующего равновесия.

Б. Как уже сказано в начале 2°, по уравнению равновесия нельзя однозначно определить числа молей n_r активных газов в равновесном состоянии.

Пусть объем и температура постоянны, и равновесие имеет место при числах молей $n_1, n_2, \ldots, n_k$ активных газов; равновесие будет иметь место и при других числах молей

$$n_1', n_2', \ldots, n_k';$$
$$n_1'', n_2'', \ldots, n_k'',$$

если этим группам чисел соответствует одно и то же численное значение константы K_n. Так, если активными являются газы CO_2, CO и O_2, имеем уравнение реакции:

$$2CO_2 - 2CO - 1O_2 = 0.$$

Для нее

$$K_n = n_1^2 n_2^{-2} n_3^{-1}.$$

Допустим, равновесие имеет место при $n_1 = 5$, $n_2 = 4$, $n_3 = 2$. Тогда

$$K_n = 5^{+2} \cdot 4^{-2} \cdot 2^{-1} = \frac{25}{32}.$$

Возьмем другие числа молей:

$$n_1' = 5, \; n_2' = 2, \; n_3' = 8.$$

Так как

$$K_{n'} = 5^2 \cdot 2^{-2} \cdot 8^{-1} = \frac{25}{32} = K_n,$$

то и при этих числах молей смесь должна быть в равновесии. Равновесие будет иметь место и при $n_1'' = 10$, $n_2'' = 4$, $n_3'' = 8$.

Рассмотрим случай, когда в уравнении реакции два стехиометрических числа одинаковы, например $\alpha_1 = \alpha_2$. Тогда $n_1^{\alpha_1} n_2^{\alpha_2} = (n_1 n_2)^{\alpha_1}$ и равновесие не нарушится, если числа n_1 и n_2 заменить любыми другими n_1' и n_2', удовлетворяющими условию $n_1' n_2' = n_1 n_2$.

Пример:

$$2HCl - 1H_2 - 1Cl_2 = 0.$$

В этом уравнении $\alpha_2 = \alpha_3 = -1$. Поэтому если, скажем при $n_2 = 3$ для водорода и $n_3 = 8$ для хлора смесь находится в равновесии, то и при числах $n_2' = 8$, $n_3' = 3$ или $n_2'' = 6$, $n_3'' = 4$ смесь должна быть в равновесии.

Рассмотрим еще случай, когда в уравнении реакции сумма двух стехиометрических чисел равна нулю, скажем, $\alpha_3 = -\alpha_1$. При таком условии

$$n_1^{\alpha_1} n_3^{\alpha_3} = \left(\frac{n_1}{n_3}\right)^{\alpha_1}.$$

Поэтому, не нарушая равновесия, можно заменить n_1 и n_3 любыми другими числами: n_1' и n_3', n_1'' и n_3'', удовлетворяющими условию:

$$n_1' : n_3' = n_1'' : n_3'' = n_1 : n_3.$$

Вот два примера (индексы 1, 2, 3, 4 относятся соответственно к первому, второму, третьему и четвертому слагаемым в уравнении реакции):

а) $2H_2O - 1O_2 - 2H_2 = 0$;

б) $1CO_2 + 1H_2 - 1CO - 1H_2O = 0$.

В примере *а*, не изменяя числа молей O_2 и не нарушая равновесия при $V = \text{const}$, $t = \text{const}$, можно увеличивать в одинаковое число раз количества молей H_2O и H_2. В случае б

$$\alpha_1 + \alpha_3 = 1 - 1 = 0, \quad \alpha_1 + \alpha_4 = 0, \quad \alpha_2 + \alpha_3 = 0, \quad \alpha_2 + \alpha_4 = 0.$$

Поэтому равновесие не нарушится, если n_1, n_2, n_3, n_4 заменить числами:

$$2n_1,\ n_2,\ 2n_3,\ n_4;$$
$$2n_1,\ 2n_2,\ 2n_3,\ 2n_4;$$
$$2n_1,\ 2n_2,\ 4n_3,\ n_4,$$
$$n_1,\ 2n_2,\ n_3,\ 2n_4;$$
$$\sigma n_1,\ \sigma n_2,\ \sigma n_3,\ \sigma n_4,$$

где σ — произвольное положительное число.

В случае *б* $\alpha_1 = \alpha_2$, $\alpha_3 = \alpha_4$. Согласно сказанному выше, равновесие также не нарушается, если вместо n_1 и n_2 взять $n_1' = n_2$ и $n_2' = n_1$, или $n_1'' = \frac{n_1}{\sigma}$, $n_2'' = \sigma n_2$ и т. д.

Предположим, что между двумя стехиометрическими числами нет зависимостей типа $\alpha_1 = \alpha_3$, $\alpha_1 = \alpha_2$. Можно ли, не нарушая равновесия, при тех же объеме и температуре увеличить числа молей всех активных газов в одинаковое число раз? Чтобы ответить на этот вопрос, определим Γ_n и $\Gamma_{n'}$, соответствующие числам n_1, n_2, ..., n_k и $n_1' = \sigma n_1$, $n_2' = \sigma n_2$, ..., $n_k'' = \sigma n_k$:

$$\Gamma_n = n_1^{\alpha_1} n_2^{\alpha_2} \ \ldots \ n_k^{\alpha_k},$$

$$\Gamma_{n'} = n_1'^{\alpha_1} n_2'^{\alpha_2} \ \ldots \ n_k'^{\alpha_k} = (\sigma n_1)^{\alpha_1} \ \ldots \ (\sigma n_k)^{\alpha_k} =$$

$$= n_1^{\alpha_1} n_2^{\alpha_2} \ \ldots \ n_k^{\alpha_k} \sigma^{\alpha_1 + \alpha_2 + \ldots + \alpha_k}$$

т. е. $\Gamma_{n'} = \Gamma_n \sigma^{\alpha}$, так как по (8,1,4) $\alpha = \alpha_1 + \alpha_2 + \ldots + \alpha_k$.

По (8,2,7′) совершенно такая же связь была бы между $K_{n'}$ и K_n. Но согласно (8,2,12) при $V = \text{const}$ и $t = \text{const}$ также $K_{n'} = K_n$, т. е. $\sigma^{\alpha} = 1$, $\alpha = 0$. Таким образом, увеличение в одинаковое число раз чисел молей активных газов не нарушает равно-

весия при $V = \text{const}$ и $t = \text{const}$ только в тех случаях, когда $\alpha = 0$. Этому условию удовлетворяют, например, реакции

$$1Cl_2 + 1H_2 - 2HCl = 0,$$

$$1CO_2 + 1H_2 - 1CO - 1H_2O = 0.$$

Предположим, что смесь образована только активными газами (т. е. в ней вовсе нет нейтральных газов). Увеличение в одинаковое число раз чисел молей всех газов такой смеси не изменяет ее состава. Поэтому мы можем сказать: если $\alpha \neq 0$, то увеличение массы смеси идеальных газов при постоянном ее составе нарушает существовавшее равновесие.

Нужно помнить, что в этом параграфе, говоря об изменениях чисел молей активных газов, мы имели в виду изменения количеств этих газов вследствие внесения их извне или частичного удаления их из смеси.

§ 8,4. Следствия уравнения равновесия (продолжение)

1°. Теорема:

[8-А] *В материально изолированной смеси идеальных газов при постоянных объеме и температуре возможно только одно состояние равновесия.*

Смысл этого положения тот, что если равновесие имеет место при числах молей $n_1, n_2, \ldots, n_k$ активных газов, то ни при каких других числах $n_1', n_2', \ldots, n_k'$, которые могли бы быть получены из $n_1, n_2, \ldots, n_k$ вследствие реакции, равновесие невозможно.

Действительно, в материально изолированную систему новые количества газов поступить не могут. Поэтому переход от $n_1, n_2, \ldots, n_k$ к $n_1', n_2', \ldots, n_k'$ мог бы произойти только вследствие реакции. Но при реакции всегда изменяется степень λ превращения, а вместе с нею по (8,3,1) и $\ln \Gamma_n$, $\ln K_n$. Между тем согласно (8,2,12) при постоянных V и t всем равновесным состояниям смеси должно соответствовать одно и то же значение константы равновесия.

2°. Теорема:

[8-Б] *Изохорно-изотермическое внесение в смесь какого-нибудь активного газа, например A_s, нарушает равновесие и вызывает ту из двух возможных реакций, в которой A_s является реактантом; в реакцию вступает только часть внесенного количества A_s.*

Если в равновесную смесь газов CO, O_2 и CO_2 внести некоторое количество CO_2, то часть внесенного CO_2 разложится, следовательно, увеличатся числа молей O_2 и CO в смеси. Внесение же некоторого количества O_2 вызовет переход части CO и O_2 в CO_2; но когда установится равновесие, то в смеси окажется больше кислорода, чем было перед внесением.

Для доказательства положения [8-Б] представим, что в равновесную смесь внесено δn_s молей газа A_s.

Положив в (8, 3, 2) $\delta n_1 = \delta n_2 = \ldots = 0$ и считая отличным от нуля только δn_s, имеем:

$$\delta \ln K_n = \frac{\alpha_s}{n_s} \delta n_s. \qquad (8,4,1)$$

Изменение $\ln K_n$ при $V = \text{const}$ и $t = \text{const}$ нарушит равновесие и вызовет изохорно-изотермическую реакцию, во время которой $\ln K_n$ пусть изменится на $d \ln K_n$, причем по (8,3,1)

$$d \ln K_n = \left(\sum_1^k \frac{\alpha_r^2}{n_r} \right) d\lambda. \qquad (8,4,2)$$

Итак, $\ln K_n$ после внесения количества δn_s газа A_s и последующей реакции станет равным:

$$\ln K_n' = \ln K_n + \delta \ln K_n + d \ln K_n.$$

Но так как объем и температура постоянны, то константы равновесия до внесения газа A_s извне и после установления нового равновесия должны быть равны:

$$\ln K_n' = \ln K_n, \text{ поэтому } \delta \ln K_n + d \ln K_n = 0,$$

т. е. по (8,4,1) и (8,4,2)

$$\frac{\alpha_s}{n_s} \delta n_s + \left(\sum_1^k \frac{\alpha_r^2}{n_r} \right) d\lambda = 0. \qquad (8,4,3)$$

Но на основании (8,1,3)

$$d\lambda = \frac{dn_1}{\alpha_1} = \ldots = \frac{dn_s}{\alpha_s} = \ldots = \frac{dn_k}{\alpha_k}.$$

Приняв $d\lambda = \frac{dn_s}{\alpha_s}$, получим из (8,4,3):

$$dn_s = -\frac{\alpha_s^2}{n_s} \delta n_s : \sum_1^k \frac{\alpha_r^2}{n_r} = -\left(\frac{\alpha_s^2}{n_s} : \sum_1^k \frac{\alpha_r^2}{n_r} \right) \delta n_s. \qquad (8,4,4)$$

Из (8,4,4) и следует положение [8-Б]. В самом деле, выражение в скобках (8,4,4) положительно и поэтому знаки dn_s и δn_s различны: если $\delta n_s > 0$, то $dn_s < 0$. Значит, в реакции, происходящей после внесения в смесь нового количества A_s, этот газ является реактантом. Если бы вместо внесения мы удалили часть газа A_s, то $\delta n_s < 0$, $dn_s > 0$, т. е. произошла бы та реакция, в которой A_s является продуктом реакции.

Легко также показать, что в реакцию вступает только часть внесенного газа, т. е. что $|dn_s| < \delta n_s$. Это вытекает из того, что

в скобках (8,4,4) отношение $\frac{\alpha_s^2}{n_s}$ — одно из слагаемых суммы

$$\sum_1^k \frac{\alpha_r^2}{n_r} = \frac{\alpha_1^2}{n_1} + \frac{\alpha_2^2}{n_2} + \ldots + \frac{\alpha_s^2}{n_s} + \ldots + \frac{\alpha_k^2}{n_k};$$

поэтому

$$0 < \left(\frac{\alpha_s^2}{n_s} : \sum \frac{\alpha_r^2}{n_r} \right) < 1.$$

Отсюда

$$0 < |dn_s| : \delta n_s < 1,$$
$$n_s < (n_s + \delta n_s + dn_s) < (n_s + \delta n_s).$$

Положение [8-Б] полностью доказано.

3° В предыдущем параграфе рассмотрены случаи изменения количеств тех активных газов, стехиометрические числа которых или равны друг другу ($\alpha_1 = \alpha_2$) или одинаковы по абсолютному значению ($\alpha_1 + \alpha_2 = 0$). Теперь рассмотрим случай внесения новых количеств двух активных газов, стехиометрические числа которых произвольны, и покажем, что вносимые и удаляемые количества двух активных газов всегда можно подобрать так, чтобы это не вызвало последующей реакции, т. е. чтобы числа молей остальных газов смеси остались неизменными.

Пусть в равновесную смесь внесено δn_r и δn_s молей активных газов A_r и A_s. Тогда в сумме (8,3,2) будет только два слагаемых, и мы получим:

$$\delta \ln K_n = \frac{\alpha_r}{n_r} \delta n_r + \frac{\alpha_s}{n_s} \delta n_s;$$

новое значение логарифма константы равновесия будет:

$$\ln K_n' = \ln K_n + \delta \ln K_n.$$

Если мы хотим, чтобы эти количества газов A_r и A_s не вызвали последующей реакции, то должно быть

$$\ln K_n' = \ln K_n,$$

или

$$\delta \ln K_n = \frac{\alpha_r}{n_r} \delta n_r + \frac{\alpha_s}{n_s} \delta n_s = 0. \qquad (8,4,5)$$

Так как n_r и n_s — числа положительные, то (8,4,5) означает, что произведения $\alpha_r \delta n_r$ и $\alpha_s \delta n_s$ должны быть противоположных знаков. Поэтому, если знаки α_r и α_s одинаковы, т. е. если газы A_r и A_s или оба — реактанты, или оба — продукты реакции, то δn_s и δn_r будут иметь различные знаки; в этом случае нужно внести δn_r молей A_r и удалить δn_s молей газа A_s, или наоборот.

Если же α_r и α_s имеют различные знаки, т. е. один из газов — реактант, а другой — продукт реакции, то, чтобы равновесие не нарушалось, нужно или внести количества δn_r и δn_s обоих газов, или удалить эти количества.

Представляет интерес тот частный случай, когда вносимые количества газов A_r и A_s не только не нарушают равновесия, но и не изменяют общего числа молей смеси. При этом дополнительном условии

$$\delta n_r + \delta n_s = 0,$$

(8,4,5) принимает вид:

$$\left(\frac{\alpha_r}{n_r} - \frac{\alpha_s}{n_s}\right) \delta n_r = 0,$$

или, так как $\delta n_r \neq 0$:

$$\frac{\alpha_r}{n_r} = \frac{\alpha_s}{n_s}, \quad \frac{n_r}{\alpha_r} = \frac{n_s}{\alpha_s}. \tag{8,4,6}$$

Из (8,4,6) следует, что изохорно-изотермическое внесение одного из активных газов и удаление такого же числа молей другого активного газа только тогда не нарушает равновесия (т. е. не вызывает последующей реакции), если эти газы или оба — реактанты или оба — продукты реакции и если числа молей газов прямо пропорциональны их стехиометрическим числам. Допустим, NO, O_2, NO_2 — активные газы смеси; их индексы — соответственно 1, 2, 3. Согласно уравнениям реакций

$$2NO + 1O_2 - 2NO_2 = 0,$$

или

$$-2NO - 1O_2 + 2NO_2 = 0,$$

не нарушая равновесия и чисел молей смеси, можно ввести небольшое количество NO и удалить такое же количество O_2, или наоборот, внести O_2 и удалить NO, только при условии, что $\frac{n_1}{2} = \frac{n_2}{1}$, т. е. если число молей NO в два раза больше числа молей O_2.

§ 8,5. Влияние изменения объема и температуры смеси идеальных газов на ее равновесный состав. Теплоемкости C_v и $C_{v\lambda}$

1°. Рассмотрим влияние изменения объема и температуры на равновесный состав материально изолированной смеси идеальных газов.

2°. Из (8,2,12) следует, что при $\alpha = 0 \ln K_n = \omega(t)$, т. е. K_n не зависит от объема. Таким образом, равновесный состав смеси, определяемый численным значением K_n, будет зависеть только

от температуры, а изотермическое изменение объема нисколько не отразится на составе.

Примерами реакций, в которых $\alpha = 0$, могут служить:

$$2HJ - 1H_2 - 1J_2 = 0,$$
$$1CO + 1H_2O - 1CO_2 - 1H_2 = 0.$$

В общем случае, когда $\alpha \neq 0$, влияние изотермического изменения объема на равновесный состав смеси легко установить, пользуясь тем, что по (8,3,1)

$$d \ln K_n = \left(\sum_1^k \frac{\alpha_r^2}{n_r} \right) d\lambda. \qquad (8,5,1)$$

Тогда изотермическому изменению объема на $d_t V$ соответствует по (8,2,12) и (8,5,1) изменение $\ln K_n$:

$$d_t \ln K_n = \left(\sum_1^k \frac{\alpha_r^2}{n_r} \right) d_t\lambda = \alpha d_t \ln V; \qquad (8,5,2)$$

индекс t указывает на то, что все приращения имеют место при изотермическом изменении состояния.

Согласно (8,1,4), если n — общее число молей в смеси, то

$$\alpha = \frac{dn}{d\lambda} = \frac{d_t n}{d_t \lambda}.$$

Введя выражение α в (8,5,2) и умножив обе части на $d_t\lambda$, получим:

$$\left(\sum_1^k \frac{\alpha_r^2}{n_r} \right) (d_t\lambda)^2 = d_t n \cdot d_t \ln V. \qquad (8,5,3)$$

В левой части (8,5,3) оба множителя положительны, следовательно, оба множителя правой части должны иметь один и тот же знак, так что или

$$d_t \ln V > 0 \quad \text{и} \quad d_t n > 0,$$

или

$$d_t \ln V < 0 \quad \text{и} \quad d_t n < 0.$$

Этот результат можно формулировать так:

[8-В] *Если в смеси идеальных газов возможна реакция, изменяющая общее число молей, то изотермическое увеличение объема равновесной смеси вызывает ту из двух противоположных реакций, которая увеличивает общее число молей.*

Очевидно, при изотермическом уменьшении объема произойдет та реакция, в результате которой уменьшается общее число молей смеси. Наконец, как уже сказано в начале параграфа, если в смеси возможна только реакция, не изменяющая общего

числа молей, то изотермическое изменение объема не вызывает реакции, т. е. не изменяет равновесного состава смеси.

Примеры.

В смеси идеальных газов, содержащей CO_2 CO и O_2, при изотермическом увеличении объема часть CO_2 разложится, так как при этом увеличивается общее число молей.

Изотермическое уменьшение объема смеси, в которой активными являются газы NH_3, H_2 и N_2, вызывает увеличение количества NH_3, так как при этом уменьшается общее число молей.

Нужно иметь в виду, что изотермическое изменение объема всегда сопровождается противоположного знака изменением давления (см. [1-Ж]). Поэтому в теореме [8-В] и ее применениях изотермическое увеличение объема можно заменить изотермическим уменьшением давления.

3°. Чтобы определить влияние изохорного изменения температуры на равновесный состав смеси идеальных газов, продифференцируем $\ln K_n$ при постоянном объеме. По (8,5,1)

$$d_v \ln K_n = \Big(\sum_1^k \frac{\alpha_r^2}{n_r} \Big) d_v \lambda, \tag{8,5,4}$$

а по (8,2,10)

$$d_v \ln K_n = \frac{1}{R} \sum_1^k \alpha_r \Big[d\varphi_r(t) - d\Big(\frac{u_r}{T} \Big) \Big]. \tag{8,5,5}$$

Здесь в правой части $\varphi_r(t)$ и u_r — функции только температуры, причем согласно (6,9,7) $d\varphi_r = \frac{du_r}{T}$; поэтому на основании (8,2,4)

$$\frac{1}{R} \sum \alpha_r \Big[d\varphi_r(t) - d\Big(\frac{u_r}{T} \Big) \Big] = \frac{\Sigma \alpha_r u_r}{RT^2} dt = \frac{L_v}{RT^2} dt. \tag{8,5,6}$$

Таким образом,

$$d_v \ln K_n = \Big(\sum_1^k \frac{\alpha_r}{n_r} \Big) d_v \lambda = \frac{L_v}{RT^2} d_v t = \frac{d\omega(t)}{dt} dt \tag{8,5,7}$$

или

$$\Big(\frac{\partial \ln K_n}{\partial t} \Big)_v = \frac{L_v}{RT^2}, \tag{8,5,8}$$

$$\Big(\frac{\partial \ln K_n}{\partial t} \Big) = \Big(\sum_1^k \frac{\alpha_r^2}{n_r} \Big) \Big(\frac{\partial \lambda}{\partial t} \Big)_v. \tag{8,5,9}$$

Зависимость (8,5,8) называется *уравнением изохоры Вант-Гоффа.*

Внимательное рассмотрение одной из зависимостей (8,5,7)—(8,5,9) приводит к положению, аналогичному [8-В]:

[8-Г] *При изохорном увеличении температуры состав равновесной смеси идеальных газов изменяется — происходит та из двух*

противоположных реакций, скрытая теплота которой положительна.

В самом деле, предположим, что реакция, вызвавшая изменение λ на $d_v\lambda$, произошла изотермически; тогда по определению (8,2,4) скрытой теплоты $D_tQ = L_v d_t\lambda$, причем $d_t\lambda = d_v\lambda$, так как по условию изотермическая реакция должна вызвать то же изменение $d_t\lambda$, что и изохорная. Умножив среднюю и правую части (8,5,7) на $d_v\lambda$ (или $d_t\lambda$), получим:

$$\left(\sum_1^k \frac{a_r^2}{n_r}\right)(d_v\lambda)^2 = \frac{D_tQ\, d_vt}{RT^2}. \qquad (8,5,10)$$

В этом выражении левая часть положительна, следовательно, произведение $D_tQ\, d_vt > 0$, т. е. должно быть:

$$D_tQ > 0 \quad \text{при} \quad d_vt > 0,$$
$$D_tQ < 0 \quad \text{при} \quad d_vt < 0.$$

Это и выражено в теореме [8-Г].

Например, скрытая теплота образования воды из H_2 и O_2 отрицательна (реакция экзотермическая). Поэтому из [8-Г] следует, что при изохорном повышении температуры в равновесной смеси газов H_2O, H_2 и O_2 должно уменьшится количество пара H_2O.

Скрытая теплота образования озона O_3 из кислорода O_2 положительна (реакция эндотермическая), поэтому при изохорном повышении температуры смеси газов O_2 и O_3 должно увеличиваться количество озона.

Реакция $2CO_2 - 2CO - 1O_2 = 0$ экзотермическая, поэтому при изохорном повышении температуры равновесной смеси $CO_2 + CO + O_2$ будет уменьшаться количество CO_2, а при изохорном понижении температуры будет увеличиваться количество CO_2.

Диссоциация молекулы на атомы, например $Cl_2 = 2Cl$, $J_2 = 2J$, всегда эндотермична. Поэтому совершенно незначительная при низких температурах, она становится все более заметной с повышением температуры.

Нередки случаи, когда скрытая теплота L_v реакции мало изменяется даже при значительном изменении температуры.

Например, скрытая теплота диссоциации H_2O равна 115 690 *кал* при 300° К и близка к 115 470 *кал* при температуре близкой к 0° К.

В предположении, что L_v мало изменяется с температурой, абсолютные значения производных $\left(\frac{\partial\lambda}{\partial t}\right)_v$, $\left(\frac{\partial \ln K_n}{\partial t}\right)_v$ должны быстро возрастать с понижением температуры — ввиду того, что знаменатель (8,5,8) содержит T^2 — и стремится к бесконечности при приближении T к 0° К. Так как λ — величина конечная,

из сказанного следует заключить, что масса продуктов, образование которых эндотермично, быстрее и быстрее уменьшается при понижении температуры и нередко практически обращается в нуль при температурах, далеких от абсолютного нуля. Так, при атмосферном давлении и 2000° С и выше в кислороде содержится некоторое количество озона; при медленном понижении температуры до 1000° С кислород практически не содержит озона.

Нередки случаи, когда скрытая теплота реакции, изменяясь при изменении температуры, обращается в 0 при некоторой температуре, которую обозначим T_m. Из (8,5,8) и (8,5,9) следует, что при температуре T_m константа K_n и степень превращения λ достигают экстремума.

Характер экстремума устанавливается следующим рассуждением: если при температурах ниже T_m реакция эндотермична (т. е. $L_v > 0$), то $\left(\frac{\partial\lambda}{\partial t}\right)_v > 0$, а при температурах выше $T_m L_v < 0$ и $\left(\frac{\partial\lambda}{\partial t}\right)_v < 0$. Это значит, что при температуре T_m λ и K_n достигают максимума. Итак в этом случае количество продуктов реакции возрастает при повышении температуры до T_m и убывает при дальнейшем повышении температуры.

4°. Теплоемкости C_v и $C_{v\lambda}$, C_p и $C_{p\lambda}$ при постоянном составе и при реакции. Зависимость (8,2,4) показывает, что скрытая теплота реакции в смеси идеальных газов вообще отлична от нуля и не зависит от того, обратима реакция или нет. Мы также знаем из § 4,1,2°, что при очень быстром изменении температуры смеси ее состав может оставаться неизменным. Таким образом, изохорное изменение температуры может сопровождаться реакцией или происходить при постоянном составе.

Обозначим теплоемкость в первом случае через C_v, а во втором — через $C_{v\lambda}$ (при $\lambda = \text{const}$ состав смеси не изменяется). Нетрудно показать, что $C_v > C_{v\lambda}$, т. е. что в одном и том же состоянии теплоемкость изохорного процесса, сопровождающегося реакцией, больше, чем в том случае, когда реакция не происходит.

Помня, что

$$\left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_{v\lambda} = C_{v\lambda}, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_v = C_v,$$

рассмотрим зависимость типа (1,6,6):

$$\left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_v = \left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_{v\lambda} + \left(\frac{\partial U}{\partial \lambda}\right)_{vt}\left(\frac{\partial \lambda}{\partial t}\right)_v. \qquad (8,5,11)$$

Здесь по (8,2,4)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \lambda}\right)_{tv} = L_v,$$

а по (8,5,8) и (8,5,9)

$$\left(\frac{\partial\lambda}{\partial t}\right)_v = \frac{L_v}{RT^2\sum\frac{\alpha_r^2}{n_r}}.$$

Поэтому

$$\left(\frac{\partial U}{\partial\lambda}\right)_{tv}\left(\frac{\partial\lambda}{\partial t}\right)_v = \frac{L_v^2}{RT^2\sum\frac{\alpha_r^2}{n_r}} > 0. \qquad (8,5,12)$$

Из (8,5,11) и (8,5,12) следует:

$$C_v - C_{v\lambda} = \frac{L_v^2}{RT^2\sum\frac{\alpha_r^2}{n_r}} > 0 \qquad (8,5,13)$$

Таким же образом, взяв H вместо U, можно показать, что

$$C_p - C_{p\lambda} > 0. \qquad (8,514)$$

§ 8, 6. Другие виды уравнения равновесия смеси идеальных газов

1°. Как уже сказано в § 8, 3, 2°, уравнение (8,2,12) показывает, какому условию должны удовлетворять числа молей активных газов в состоянии равновесия смеси при заданных значениях объема и температуры. Очевидно, можно спросить, какому условию должны при равновесии смеси удовлетворять парциальные давления активных газов или их мольные доли, их объемные концентрации. Таким образом, в уравнении (8,2,12) можно числа молей активных газов заменить их парциальными давлениями, мольными долями или объемными концентрациями.

2°. Пусть V — объем всей смеси, n — общее число молей активных и нейтральных газов, p — общее давление активных и нейтральных газов;

$$\left.\begin{aligned} n &= n_1 + n_2 + \ldots + n_k + n_{k+1} + \ldots + n_l = \sum_1^l n_r; \\ p &= p_1 + p_2 + \ldots + p_k + p_{k+1} + \ldots + p_l = \sum_1^l p_r. \end{aligned}\right\} \qquad (8,6,1)$$

При уравнении реакции

$$\alpha_1 A_1 + \alpha_2 A_2 + \ldots + \alpha_k A_k = 0$$

газы $A_1, A_2, \ldots, A_k$ являются активными, а газы $A_{k+1}, A_{k+2}, \ldots, A_l$ — нейтральными. Введем обозначения:

$\sigma_r = \frac{n_r}{V}$ — объемная концентрация газа A_r в смеси; (8,6,2)

$x_r = \frac{n_r}{n}$ — мольная доля газа A_r в смеси.

Рассмотрим величины

$$\Gamma_\sigma = \sigma_1^{\alpha_1}\sigma_2^{\alpha_2} \ldots \sigma_k^{\alpha_k},\ \Gamma_x = x_1^{\alpha_1}x_2^{\alpha_2} \ldots x_k^{\alpha_k},\ \Gamma_p = p_1^{\alpha_1}p_2^{\alpha_2} \ldots p_k^{\alpha_k}, \quad (8,6,3)$$

аналогичные $\Gamma_n = n_1^{\alpha_1}n_2^{\alpha_2} \ldots n_k^{\alpha_k}$. При равновесии смеси Γ_σ, Γ_x, Γ_p становятся соответственно константами равновесия K_σ, K_x, K_p.

3°. Γ_σ, Γ_x, Γ_p и Γ_n связаны друг с другом следующим образом. Согласно (8,6,2) $n_r = \sigma_r V$, поэтому

$$\Gamma_n = (\sigma_1 V)^{\alpha_1}(\sigma_2 V)^{\alpha_2} \ldots (\sigma_k V)^{\alpha_k} = \sigma_1^{\alpha_1}\sigma_2^{\alpha_2} \ldots \sigma_k^{\alpha_k} V^{\alpha_1+\alpha_2+\ldots+\alpha_k},$$

или, так как по (8,1,4) $\alpha_1 + \alpha_2 + \ldots + \alpha_k = \alpha$:

$$\Gamma_n = \Gamma_\sigma V^\alpha,\ \Gamma_\sigma = \Gamma_n V^{-\alpha}. \quad (8,6,4)$$

По (8,6,2) $n_r = x_r n$; отсюда

$$\Gamma_n = (x_1 n)^{\alpha_1}(x_2 n)^{\alpha_2} \ldots (x_k n)^{\alpha_k}$$

или на основании (8,6,3)

$$\Gamma_n = \Gamma_x n^\alpha,\quad \Gamma_x = \Gamma_n n^{-\alpha}. \quad (8,6,5)$$

Наконец,

$$\frac{p_r}{p} = \frac{n_r}{n} = x_r,\quad p_r = x_r p.$$

Следовательно, по (8,6,3)

$$\Gamma_p = (x_1 p)^{\alpha_1}(x_2 p)^{\alpha_2} \ldots (x_k p)^{\alpha_k} = x_1^{\alpha_1}x_2^{\alpha_2} \ldots x_k^{\alpha_k} p^\alpha,$$

или

$$\Gamma_p = \Gamma_x p^\alpha,\quad \Gamma_x = \Gamma_p p^{-\alpha}. \quad (8,6,6)$$

4°. Так как K_n, K_σ, K_x, K_p представляют значения Γ_n, Γ_σ, Γ_x и Γ_p в состоянии равновесия смеси, то из (8,6,4) следует:

$$\left.\begin{aligned} K_\sigma = K_n V^{-\alpha},\quad \text{или } \ln K_\sigma = \ln K_n - \alpha \ln V, \\ \text{или по (8,2,12)} \\ \ln K_\sigma = \omega(t). \end{aligned}\right\} \quad (8,6,7)$$

Выражения (8,6,4) и (8,6,5) дают:

$$\Gamma_x : \Gamma_\sigma = K_x : K_\sigma = \left(\frac{V}{n}\right)^\alpha = \left(\frac{RT}{p}\right)^\alpha.$$

Отсюда и из (8,6,7)

$$\ln K_x = \omega(t) + \alpha \ln RT - \alpha \ln p. \quad (8,6,8)$$

Согласно (8,6,6)

$$K_p = K_x p^\alpha, \quad (8,6,6')$$

или на основании (8,6,8)

$$\ln K_p = \omega(t) + \alpha \ln RT. \quad (8,6,9)$$

В последующем будем пользоваться обозначением:

$$\omega'(t) = \omega(t) + \alpha \ln RT. \tag{8,6,10}$$

Тогда

$$\ln K_p = \omega'(t). \tag{8,6,9'}$$

Из (8,2,12), (8,6,7) — (8,6,9) заключаем, что при $\alpha = 0$

$$K_n = K_\sigma = K_x = K_p = \omega(t),$$

и все константы равновесия равны друг другу, оказываются функциями только температуры.

В общем случае, когда $\alpha \neq 0$, численные значения константы равновесия различны; при этом:

$$\left.\begin{array}{l} K_n \text{ — функция температуры и объема,} \\ K_\sigma \text{ и } K_p \text{ — функции только температуры,} \\ K_x \text{ — функция температуры и давления.} \end{array}\right\} \tag{8,6,10'}$$

5°. Мы видели в (8,5,8), что $\left(\frac{\partial \ln K_n}{\partial t}\right)_v = \frac{L_v}{RT^2}$. Чтобы определить производную $\ln K_p$ по t, нужно иметь в виду, что $\ln K_p$ зависит только от t; таким образом, вместо частной производной $\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial t}\right)_p$ здесь будет полная производная $\frac{d \ln K_p}{dt}$. Согласно (8,6,9)

$$\frac{d \ln K_p}{dt} = \frac{d\omega(t)}{dt} + \frac{\alpha}{T}. \tag{8,6,11}$$

Но по (8,5,7) $\frac{d\omega(t)}{dt} = \frac{L_v}{RT^2}$, причем

$$L_v = \left(\frac{\partial U}{\partial \lambda}\right)_t. \tag{8,6,12}$$

Поэтому

$$\frac{d\omega(t)}{dt} + \frac{\alpha}{T} = \frac{1}{RT^2} \cdot (L_v + \alpha RT). \tag{8,6,13}$$

Легко показать, что

$$L_v + \alpha RT = L_p = \left(\frac{\partial H}{\partial \lambda}\right)_t. \tag{8,6,14}$$

Действительно, в смеси идеальных газов $H = U + nRT$; поэтому

$$\left(\frac{\partial H}{\partial \lambda}\right)_t = \left(\frac{\partial U}{\partial \lambda}\right)_t + RT\alpha, \tag{8,6,15}$$

так как на основании (8,1,4) $\frac{dn}{d\lambda} = \alpha$. С другой стороны, H не зависит от p; вследствие этого можно написать:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial \lambda}\right)_t = \left(\frac{\partial H}{\partial \lambda}\right)_{t,\,p} = \left(\frac{DQ}{\partial \lambda}\right)_{t,\,p} = L_p. \tag{8,6,16}$$

На основании (8,6,12), (8,6,16), (8,6,15), (8,6,14) и (8,6,11)

$$\frac{d \ln K_p}{dt} = \frac{L_p}{RT^2}, \quad L_p = \left(\frac{\partial H}{\partial \lambda}\right)_t. \tag{8,6,17}$$

6°. Константой K_x, являющейся функцией температуры и давления, пользуются часто; поэтому ее частные производные по t и по p представляют интерес. Определить эти производные можно, исходя из того, что K_p — функция только температуры, поэтому

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial p}\right)_t = 0, \tag{8,6,18}$$

и по (8,6,17)

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial t}\right)_p = \frac{d \ln K_p}{dt} = \frac{L_p}{RT^2}. \tag{8,6,19}$$

Согласно (8,6,6)

$$K_p = K_x p^{\alpha}, \text{ или } \ln K_p = \ln K_x + \alpha \ln p. \tag{8,6,20}$$

Из (8,6,20) следует:

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial t}\right)_p = \left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial t}\right)_p,$$

или на основании (8,6,19)

$$\left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial t}\right)_p = \frac{L_p}{RT^2}. \tag{8,6,21}$$

Перейдем к частным производным по p.
Выражения (8,6,20) и (8,6,18) дают:

$$\left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial p}\right)_t = -\frac{\alpha}{p}. \tag{8,6,22}$$

Правой части (8,6,22) можно придать другой вид, лучше вскрывающий ее смысл. Пусть V, n и v — объем, число молей и мольный объем смеси газов; $V = nv$, причем $v = v(p, t) = \frac{RT}{p}$:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial \lambda}\right)_{p,\,t} = \left[\frac{\partial (nv)}{\partial \lambda}\right]_{p,\,t} = v\frac{dn}{d\lambda} = \alpha v = \frac{\alpha RT}{p}. \tag{8,6,23}$$

Отсюда

$$\left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial p}\right)_t = -\frac{1}{RT}\left(\frac{\partial V}{\partial \lambda}\right)_{p,\,t}. \tag{8,6,24}$$

Здесь $\left(\frac{\partial V}{\partial \lambda}\right)_{p,\,t}$ означает изменение объема смеси при изобарно-изотермической реакции, увеличивающей λ на единицу.

7°. Согласно (8,2,4) $L_v = \left(\frac{\partial U}{\partial \lambda}\right)_t = \Sigma \alpha_r u_r$ и, как отмечено в § 8,2,2°, зависит от температуры; таким же образом L_p

также зависит от температуры. Предположим, что функции $L_v = L_v(t)$ и $L_p = L_p(t)$ известны. Тогда, умножив обе части (8,5,8) и (8,6,17) на dt и проинтегрировав, получим:

$$\left.\begin{aligned} \ln K_n &= \int \frac{L_v}{RT^2}\,dt + B(V); \\ \ln K_p &= \int \frac{L_p}{RT^2}\,dt + D(p). \end{aligned}\right\} \qquad (8,6,25)$$

Так как при интегрировании остается постоянным объем смеси в (8,5,8) и ее давление в (8,6,17), то интеграционная константа B должна быть функцией V, а константа D — функцией p.

Мы рассмотрим здесь обычные способы определения $\ln K_p$; все, что будет сказано, можно повторить и относительно $\ln K_n$, заменив p, C_p и L_p через V, C_v и L_v.

Обыкновенно L_p дается в виде степенного температурного ряда:

$$L_p = a_0 + a_1T^1 + a_2T^2 + \ldots + a_kT^k. \qquad (8,6,26$$

Тогда

$$\ln K_p = -\frac{a_0}{RT} + \frac{a_1 \ln T}{R} + \frac{a_2T}{R} + \frac{a_3T^2}{2R} + \ldots + D. \qquad (8,6,27)$$

Приняв, например, что скрытая теплота реакции

$$CO + H_2O - (CO_2 + H_2) = 0$$

$$L_p = -10232 + 0{,}1685T + 0{,}00101T^2,$$

получим:

$$\ln K_p = +\frac{10232}{RT} + \frac{0{,}1685}{R}\ln T + \frac{0{,}00505\,T}{R}$$

($R = 1{,}987$ *кал*).

Скрытая теплота образования аммиака из водорода и азота

$$(2NH_3 - 3H_2 - N_2 = 0)$$

$$L_p = 18{,}251 + 15{,}10T - 7{,}954 \cdot 10^{-3}T^2 + 1{,}34 \cdot 10^{-6}T^3.$$

Следовательно,

$$\ln K_p = -\frac{18{,}251}{RT} + \frac{15{,}10}{R}\ln T - \frac{7{,}954 \cdot 10^{-3}T}{R} + \frac{0{,}67 \cdot 10^{-6}T^2}{R} + D.$$

Для установления численного значения D достаточно знать значение $\ln K_p$ при одной какой-нибудь температуре. Когда предполагают пользоваться выражением для $\ln K_p$ в очень небольшом температурном интервале или когда L_p очень мало изменяется при изменении температуры, считают L_p постоянной. В этом случае

$$\int \frac{L_p}{RT^2}\,dt = -\frac{L_p}{RT},$$

и мы получаем

$$\ln K_p = -\frac{L_p}{RT} + D.$$

Следует помнить, что в свою очередь и L_p определяется интегрированием формулы Кирхгофа

$$\left(\frac{\partial L_p}{\partial t}\right)_p = \left(\frac{\partial C_p}{\partial \lambda}\right)_{t,\,p},$$

где C_p — теплоемкость всей смеси. Так как $C_p = \Sigma n_r c_{rp}$, где c_{rp} — мольная теплоемкость газа A_r, то аналогично тому, как из (8,2,3) получается (8,2,4), мы имеем:

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial \lambda}\right)_{t,\,p} = \Sigma \alpha_r c_{rp}.$$

Поэтому

$$L_p = \int (\Sigma \alpha_r c_{rp})\, dt + D'(p) \qquad (8,6,26')$$

и согласно (8,6,25)

$$\ln K_p = \int \frac{1}{RT^2} \int (\Sigma \alpha_r c_{rp})\, dt - \frac{D'(p)}{RT} + D(p). \qquad (8,6,27')$$

Здесь для определения значений констант $D'(p)$ и $D(p)$ придется установить посредством эксперимента значения $\ln K_p$ при двух различных температурах.

Нетрудно заметить, что (8,6,26′) совпадает с (8,6,26) а (8,6,27′) — с (8,6,27).

Нужно иметь в виду, что иногда экспериментальное определение скрытой теплоты реакции бывает связано с гораздо большими трудностями, чем экспериментальное определение $\ln K_p$ в функции температуры. В таких случаях, пользуясь зависимостью (8,6,17)

$$\frac{d \ln K_p}{dt} = \frac{L_p}{RT^2},$$

вычисляют L_p.

§ 8,7. Влияние нейтральных и активных газов на состав равновесной смеси идеальных газов при постоянных температуре и давлении

1°. В § 8,3 и 8,4 было показано, что при постоянных объеме и температуре внесение нейтральных газов совершенно не влияет на числа молей активных газов равновесной смеси, внесение же какого-нибудь активного газа вызывает ту реакцию, в которой внесенный газ является реактантом. Внесение же нейтрального

или активного газа при постоянных давлении и температуре оказывает на смесь другое влияние. Пользуясь константой равновесия K_p, можно установить это влияние.

2°. Условимся обозначать через $n_н$ число молей какого-нибудь нейтрального газа, через δ — изменения, вызванные внесением извне элементарного количества какого-нибудь газа (δn, δK_p, δK_n), а через d — изменения, вызванные элементарной реакцией (dn, dK_p, dK_n). Обозначения δ и d были приняты в § 8,3,1°.

Активными являются газы A_1, A_2, ..., A_k, т. е. уравнение реакции таково:

$$\alpha_1 A_1 + \alpha_2 A_2 + \ldots + \alpha_k A_k = 0.$$

По (8,6,6′) и (8,6,5)

$$K_p = K_x p^\alpha = K_n n^{-\alpha} p^\alpha, \quad \ln K_p = \ln K_n - \alpha \ln n + \alpha \ln p; \qquad (8,7,1)$$

поэтому при $p = \text{const}$

$$\delta \ln K_p = \delta \ln K_n - \alpha \delta \ln n. \qquad (8,7,1')$$

При внесении $\delta n_н$ какого-нибудь нейтрального газа

$$\delta n_1 = \delta n_2 = \ldots = \delta n_k = 0,$$

поэтому изменение общего числа молей смеси $\delta n = \delta n_н$, и $\delta \ln K_n = 0$.

Таким образом,

$$\delta \ln K_p = -\frac{\delta n}{n} \alpha = -\alpha \frac{\delta n_н}{n}. \qquad (8,7,2)$$

При $\alpha \neq 0$ также $\delta \ln K_p \neq 0$. Это означает, что внесение нейтрального газа извне нарушит равновесие смеси и вызовет реакцию, после которой наступит новое состояние равновесия.

Пусть приращения $\ln K_p$ и λ в течение реакции будут $d \ln K_p$ и $d\lambda$; тогда полное приращение $\ln K_p$ вследствие внесения нейтрального газа и последующей реакции должно равняться нулю, так как при неизменной температуре всем состоянием равновесия соответствует одно и то же значение $\ln K_p$ [см. (8,6,9)].

Итак, полное приращение

$$\delta \ln K_p + d \ln K_p = 0. \qquad (8,7,3)$$

По (8,7,1) и (8,5,1) при $p = \text{const}$ и $t = \text{const}$

$$d \ln K_p = d \ln K_n - \alpha \frac{dn}{n} = \left(\sum_1^k \frac{\alpha_r^2}{n_r} \right) d\lambda - \alpha \frac{dn}{n}.$$

Если воспользоваться (8,1,4): $d\lambda = \frac{dn}{\alpha}$, то

$$d \ln K_p = \left(\sum_1^k \frac{\alpha_r^2}{n_r} - \frac{\alpha^2}{n} \right) \frac{dn}{\alpha}. \qquad (8,7,4)$$

На основании (8,7,2), (8,7,3) и (8,7,4) имеем:

$$\left(\sum_1^k \frac{\alpha_r^2}{n_r} - \frac{\alpha^2}{n}\right) dn = \frac{\alpha^2}{n}\,\delta n_{\text{н}}, \qquad (8,7,5)$$

причем коэффициенты при dn и $\delta n_{\text{н}}$ положительны (можно строго математически доказать, что $\sum_1^k \frac{\alpha_r^2}{n_r} > \frac{\alpha^2}{n}$ и легко в этом убедиться на любом примере); поэтому $\delta n_{\text{н}}$ и dn имеют один и тот же знак.

Чтобы полностью формулировать полученный результат, нужно еще иметь в виду, что: 1) $\delta n_{\text{н}} > 0$, 2) по (8,7,5) при $\alpha = 0$ также $dn = 0$, 3) реакции, в которых $\alpha = 0$, не изменяют общего числа молей.

[8-Д] *Изобарно-изотермическое внесение в смесь идеальных газов нового количества нейтрального газа не нарушает равновесия, если реакция не изменяет общего числа молей смеси. Если же реакция изменяет общее число молей смеси, то изобарно-изотермическое внесение нового количества нейтрального газа вызывает ту из двух противоположных реакций, которая увеличивает общее число молей смеси.*

Например, изобарно-изотермическое внесение какого-нибудь нейтрального газа в смесь, активными газами которой являются H_2, Cl_2 и HCl (уравнение реакции $2HCl - 1H_2 - 1Cl_2 = 0$), совершенно не изменит количеств H_2, Cl_2 и HCl. Такое же внесение нейтрального газа в смесь, активными газами которой служат CO_2, CO, O_2 (уравнение реакции $2CO_2 - 2CO - 1O_2 = 0$), вызовет разложение части CO_2. Между тем изохорно-изотермическое внесение нейтрального газа ни в одной смеси идеальных газов не вызовет реакции.

3°. Теперь рассмотрим влияние внесения активных газов на состав смеси при постоянных давлении и температуре.

Вместо нейтрального газа внесем в смесь δn_r *молей* одного из активных газов A_r. Это увеличит на δn_r число молей n_r газа A_r при неизменных количествах всех остальных газов; поэтому общее число молей n тоже увеличится на $\delta n = \delta n_r$. Имея в виду, что изменяются только n_r и n и что давление постоянно, получим из (8,7,1) и (8,3,2):

$$\delta \ln K_p = \frac{\alpha_r}{n_v}\,\delta n_r - \frac{\alpha}{n}\,\delta n = \left(\frac{\alpha_r}{n_r} - \frac{\alpha}{n}\right)\delta n_r. \qquad (8,7,6)$$

Это выражение отличается от (8,7,2).

Как сказано выше, изобарно-изотермическое изменение $\ln K_p$ должно вызвать такую реакцию, чтобы сопряженное с нею изме-

нение $\ln K_p$

$$d\ln K_p = \left(\sum_1^k \frac{\alpha_r^2}{n_r}\right) d\lambda - \frac{\alpha}{n}\, dn$$

[см. (8,7,1), $p = \text{const}$] отвечало условию (8,7,3). Заменив согласно (8,1,3) и (8,1,4) dn на $\alpha\, d\lambda$ и приняв $d\lambda = \frac{dn_r}{\alpha_r}$, находим:

$$d\ln K_p = \left(\sum_1^k \frac{\alpha_r^2}{n_r} - \frac{\alpha^2}{n}\right)\frac{dn_r}{\alpha_r}\,; \qquad (8,7,7)$$

и по (8,7,6) и (8,7,3)

$$\left(\sum_1^k \frac{\alpha_r^2}{n_r} - \frac{\alpha^2}{n}\right) dn_r = \left(\frac{\alpha_r \alpha}{n} - \frac{\alpha_r^2}{n_r}\right)\delta n_r. \qquad (8,7,8)$$

В этом равенстве коэффициент при dn_r равен коэффициенту при dn в (8,7,5) и, следовательно, положителен, а коэффициент при δn_r может быть как положительным, так и отрицательным.

Действительно, если знаки α_r и α различны, то $\frac{\alpha_r \alpha}{n} < 0$ и независимо от чисел n и n_r коэффициент при δn_r окажется отрицательным. Если же знаки α_r и α одинаковы, то на знак разности $\frac{\alpha_r \alpha}{n} - \frac{\alpha_r^2}{n_r}$, кроме α_r и α, влияют и числа n, n_r. Таким образом, в зависимости от знака разности $\frac{\alpha_r \alpha}{n} - \frac{\alpha_r^2}{n_r}$ знаки dn_r и δn_r могут быть и одинаковыми и различными. Случаи одинаковых знаков наблюдались редко, случаи же различных знаков обычны.

Пусть в смеси активными являются газы NH_3, N_2 и H_2, которые обозначим соответственно индексами 1, 2, 3. Согласно уравнению реакции

$$2NH_3 - 1N_2 - 3H_2 = 0$$

$$\alpha_1 = 2, \quad \alpha_2 = -1, \quad \alpha_3 = -3, \quad \alpha = -2.$$

Внесем в смесь некоторое количество азота; положив в формуле (8,7,8) $r = 2$, имеем:

$$\alpha_r \alpha = (-1)\cdot(-2) = 2; \quad \alpha_r^2 = +1,$$

т. е. коэффициент при δn_r окажется

$$\frac{2}{n} - \frac{1}{n_2}\,.$$

Предположим, что число n_3 *молей* водорода очень мало; тогда в области температур, когда K_p не очень велика и не очень

мала, n_1 тоже должно быть малым, так как $K_p = \frac{n_1^2}{n_2^3 n_3}$. Следовательно, $n = n_1 + n_2 + n_3$ будет мало отличаться от n_2, и

$$\frac{2}{n} - \frac{1}{n_2} \cong \frac{1}{n_2} > 0.$$

Таким образом, в (8,7,8), коэффициенты при δn_2 и dn_2 положительны, $\delta n_2 > 0$. Значит $dn_2 > 0$, т. е. мы пришли к следующему результату: когда в смеси активными газами являются NH_3, N_2 и H_2 и числа молей водорода и аммиака малы, то внесение некоторого количества азота вызовет разложение аммиака, вследствие чего количество свободного азота еще более увеличится.

Теперь снова введем азот, так что в (8,7,8)

$$\frac{\alpha_r \alpha}{n} - \frac{\alpha_r^2}{n_r} = \frac{2}{n} - \frac{1}{n_2},$$

но относительно чисел молей n_1, n_2, n_3 сделаем другие предположения.

Допустим, что n_2 и n_3 почти одинаковы; тогда

$$n = n_1 + n_2 + n_3 = n_1 + 2n_2, \quad \text{т. е.} \quad n > 2n_2.$$

Следовательно,

$$\frac{2}{n} < \frac{2}{2n_2}, \quad \text{т. е.} \quad \frac{2}{n} < \frac{1}{n_2} \quad \text{и} \quad \frac{2}{n} - \frac{1}{n_2} < 0.$$

При этом в (8,7,8) знаки δn_2 и dn_2 будут различными. В этом случае внесение извне некоторого количества азота вызовет образование аммиака, вследствие чего часть внесенного азота вступит в реакцию.

Наконец, представим, что вносится в смесь не азот, а аммиак; тогда $r = 1$ (по условию индексом 1 отмечается аммиак). Отсюда

$$\alpha_1 \alpha = 2(-2) = -4 < 0, \quad \alpha_1^2 = 4,$$

и в левой части (8,7,8) будет:

$$\frac{\alpha_r \alpha}{n} - \frac{\alpha_r^2}{n_r} = \frac{\alpha_1 \alpha}{n} - \frac{\alpha_1^2}{n_1} = -4\left(\frac{1}{n} + \frac{1}{n_1}\right) < 0.$$

Поэтому независимо от чисел n и n_1 молей dn_1 и δn_1 будут иметь противоположные знаки: внесенный изобарно-изотермическим способом аммиак вызовет реакцию разложения аммиака.

Глава девятая

ТЕОРИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

§ 9,1. Различные виды равновесия

1°. Характер равновесия термодинамических систем, как и характер равновесия механических систем, может быть весьма различным. Мы начнем с рассмотрения различных случаев равновесия в механике.

Если шарик, покоящийся в наинизшей точке A гладкой полости (рис. 47, *а*) отклонить из A в бесконечно близкое положение B (или C), то на него начнет действовать сила, стремящаяся вызвать движение от B (или C) к A. Поэтому, как только причина, отклонившая шарик из положения A равновесия, будет устранена, начнется движение в направлении к A. Равновесие шарика в положении A называется *устойчивым*. Равновесие шарика в наивысшем положении D на жесткой поверхности (рис. 47, *б*) *неустойчиво*, так как при малейшем отклонении от положения D возникает сила, стремящаяся удалить шарик от положения D: в любом положении E (или F) шарик, предоставленный самому себе, скатится вниз.

Представим два одинаковых одноименных заряда e в неподвижных точках A и B и подвижный шарик, несущий заряд e'. Шарик будет в равновесии, если его центр находится в середине прямой AB. Это равновесие устойчиво, если знак заряда e' совпадает со знаком e неподвижных зарядов в A и B; в противном случае равновесие неустойчиво.

Действительно, предположим, шарик незначительно смещен из положения равновесия к точке A. При одинаковых знаках e и e' шарик отталкивается зарядами точки A и точки B; в новом положении он сильнее отталкивается зарядом точки A, чем зарядом точки B, поэтому предоставленный самому себе шарик начнет двигаться к средине — к положению равновесия. Если же знак e' противоположен знаку e, то в новом положении шарик притягивается зарядом точки A сильнее, чем зарядом точки B, и предоставленный

самому себе начнет двигаться в направлении к точке A; следовательно, в этом случае равновесие неустойчиво.

В окружающей среде происходят непрерывные изменения, которые влияют и на равновесную систему; в частности, всегда возможны совершенно незначительные смещения из положения равновесия. Если равновесие устойчиво, то система неизменно будет возвра-

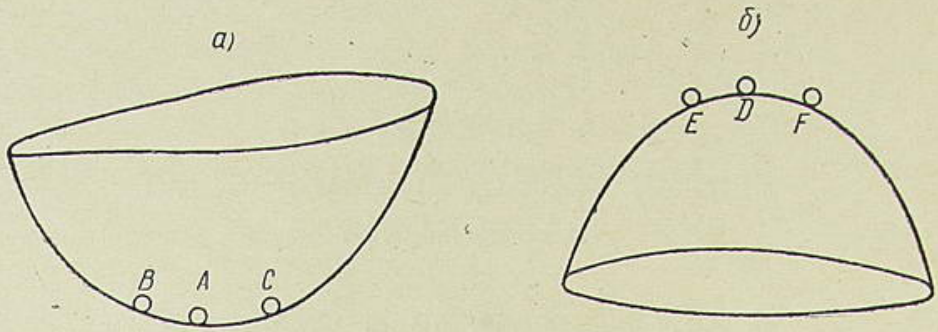


Рис. 47

щаться к равновесному положению. В случае же неустойчивого равновесия ничтожно малые смещения вызовут дальнейшие отклонения от состояния равновесия. Таким образом, неустойчивые равновесия не наблюдаются никогда.

Любое тело (шар, кубик, тело произвольной формы) оказывается в равновесии на горизонтальной идеально гладкой доске. Где бы на этой доске ни находилось тело, на него действуют его вес и реакция доски, уравновешивающие друг друга. Таким образом, равновесие не нарушается с изменением места на доске. Такое равновесие называется *безразличным*. Обратим внимание на то, что для выяснения вопроса, устойчиво равновесие или неустойчиво, рассматривают поведение тела в бесконечной близости от положения равновесия, т. е. рассматривают бесконечно малые перемещения. Имея в виду это, представим шарик на поверхности (рис. 48). Он будет в устойчивом равновесии как в точке A, так и в точке B. Однако, если шарик переместить влево от B на конечное, но малое расстояние, то он не вернется в B, а покатится вниз, и его новым положением равновесия будет A. Чтобы, наоборот, из равновесного положения A попасть в B, шарик должен быть перемещен на гораздо большее расстояние. Про это говорят, что равновесие в A более устойчиво, чем в B, или, иначе, что равновесие в B неустойчиво относительно равновесия в A.

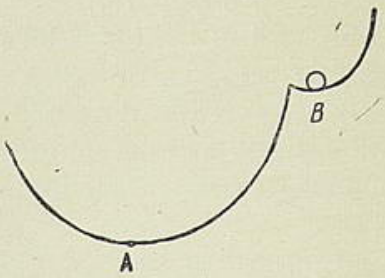


Рис. 48

Обыкновенно устойчивое равновесие называют *стабильным*, неустойчивое —*лабильным*, а менее устойчивое из двух стабильных состояний (см. рис. 48) — *метастабильным*.

2°. Равновесие термодинамических систем также бывает стабильное, метастабильное, лабильное (неустойчивое) и безразличное. Примеры безразличного равновесия будут рассмотрены в гл. 10 В гл. 16 будет установлен тот класс термодинамических систем, в которых равновесие может быть только безразличным (это — *моновариантные* системы, § 16, 6, 3°).

Приведем примеры стабильного и метастабильного равновесия. Пусть газ постоянного состава заключен в цилиндр с поршнем, причем трения между стенками цилиндра и поршня нет; цилиндр и поршень — диатермические. Если температура τ и давление p_e среды равны соответственно температуре t и давлению p газа, то газ будет в равновесии. При $\tau = \text{const}$ увеличим p_e на бесконечно малую величину dp_e; это нарушит равновесие, и поршень начнет опускаться. Но при изотермическом уменьшении объема газа его давление будет возрастать и достигнет значения $p + dp = p_e + dp_e$. С этого момента движение поршня прекратится и наступит новое состояние равновесия, бесконечно близкое к первоначальному состоянию.

Если внешнее давление довести до начального значения p_e, то поршень начнет подниматься; при постоянной температуре это приведет к уменьшению давления газа; когда оно станет равным p, поршень остановится, и газ вернется к начальному состоянию равновесия. Все эти рассуждения справедливы в предположении, что при выбранных p и t газ не может превратиться в жидкость.

Итак, здесь бесконечно малое изменение в окружающей среде привело к бесконечно малому изменению равновесного состояния; по устранении причины, вызвавшей изменение, система вернулась к начальному равновесному состоянию. Следовательно, равновесие газа постоянного состава — равновесие стабильное.

Другим примером стабильного равновесия может служить рассмотренное в гл. 8 равновесие смеси идеальных газов, в которой возможна реакция. Мы там видели, что бесконечно малым изменениям объема или температуры соответствуют бесконечно малые изменения состава и давления смеси, т. е. бесконечно малые изменения равновесного состояния. Введение бесконечно малого количества какого-нибудь активного или нейтрального газа тоже может вызвать только бесконечно малое изменение равновесного состояния. Следовательно, равновесие такой смеси идеальных газов устойчиво.

Если при постоянном давлении $p = 760$ *мм рт. ст.* отнимать постепенно теплоту у воды, то температура, понижаясь, дойдет до 0° С, после чего дальнейшее отнятие теплоты приводит обычно к превращению воды в лед. Однако при некоторых мерах предосторожности, продолжая отнимать теплоту после того, как температура достигла 0° С, можно понижать температуру так, чтобы вода осталась жидкой. Это состояние устойчиво, потому что небольшие изменения температуры в ту или другую сторону не изменяют агре-

гатного состояния воды; но оно не абсолютно устойчиво, так как если в такую воду внести кристаллик льда, температура весьма быстро поднимется до 0° С, и часть жидкости замерзнет.

Рассмотрим еще газовую смесь из 4 в. ч. водорода и 32 в. ч. кислорода. При комнатной температуре и давлении 760 *мм рт. ст.* эта смесь устойчива: небольшие изменения давления и температуры не вызывают изменения химического состава. Но достаточно электрической искры, чтобы превратить эту смесь почти целиком в воду.

В обоих рассмотренных случаях (вода при $p = 760$ *мм рт.ст.* и $t < 0°$ С; смесь водорода и кислорода) равновесие метастабильное, так как, оказываясь устойчивым относительно некоторых изменений, оно нарушается при других (введение кристаллика льда в воду, пропускание искры через смесь водорода и кислорода).

§ 9,2. Критерии обратимости в качестве критериев равновесия

Пользуясь тем, что в изохорно-изотермическом обратимом процессе $d_{vt} U = T d_{vt} S$, мы в § 8,2 вывели уравнение равновесия смеси идеальных газов. В этой главе мы выведем критерии равновесия произвольной термодинамической системы, основываясь, как и в § 8,2, на том, что равновесие — необходимое условие обратимости процесса и что, таким образом, каждое из состояний, через которые проходит система в обратимом процессе, оказывается состоянием равновесия.

Отсюда следует:

[9-А] *Критерии обратимости всегда являются вместе с тем критериями равновесия.*

Этим обстоятельством и пользуются в термодинамике: определяют состояния, в которых может происходить обратимый процесс, и каждое такое состояние считают состоянием равновесия.

В настоящее время в термодинамике нет других средств нахождения состояний равновесия. Однако, пользуясь критериями обратимости вместо критериев равновесия, нужно помнить, что равновесие — необходимое, но недостаточное условие обратимости, т. е, что, кроме равновесных состояний, в которых может начаться обратимый процесс, существуют и такие равновесные состояния, в которых обратимый процесс невозможен. Из этого явствует, что, применяя критерии обратимости в качестве критериев равновесия, можно определить не все состояния равновесия, а только часть их.

Этим объясняется тот хорошо известный факт, что все предсказанные термодинамикой состояния равновесия, действительно имеют место; но, кроме них, наблюдаются и такие состояния, которые термодинамикой не предсказываются. Так, в гл. 8 было показано, что в газовых смесях, в которых возможна химическая реакция, изменяющая общее число молей, равновесный состав зависит от температуры и объема (или давления). Между тем в некоторых

таких смесях в довольно значительном интервале температур при постоянном объеме равновесный состав также остается постоянным, т. е. имеется непрерывный ряд равновесий и только одно из них указывается термодинамикой.

§ 9,3. Критерий обратимости и равновесия в термически изолированных системах

1°. Системы, заключенные в адиабатную оболочку, называются также *термически изолированными*. Такие системы, следовательно, не получают теплоты от окружающей среды и не отдают ей теплоты. Положение [6-И] теперь может быть высказано так:

[9-Б] *Энтропия термически изолированной системы не может уменьшаться; она возрастает в необратимых процессах и остается неизменной в обратимых процессах.*

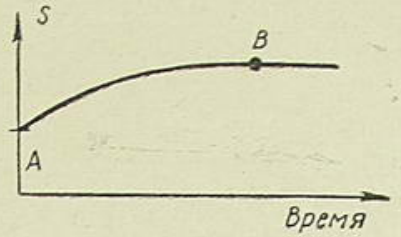


Рис. 49

Так как все неравновесные процессы необратимы, то согласно [9-Б] энтропия неравновесной термически изолированной системы должна возрастать. Возрастая, энтропия может достичь максимума и с этого момента перестанет изменяться. Действительно, пока в термически изолированной системе происходит неравновесный процесс, энтропия должна возрастать (участок AB, рис. 49). Так как после максимума (в точке B) увеличение энтропии невозможно, то правее B энтропия могла бы только уменьшаться. Но и это невозможно согласно [9-Б].

Таким образом, правее точки B максимума энтропия термически изолированной системы должна стать неизменной, а происходящий в системе процесс согласно [9-Б] обратим. А так как обратимые процессы возможны только при равновесии, то мы приходим к критерию равновесия:

[9-В] *В термически изолированной системе, энтропия которой достигла максимума, возможны только обратимые процессы, т. е. система должна быть в состоянии равновесия.*

2°. Положение [9-В] вполне общее, т. е. справедливо при любом процессе в термически изолированной системе. Отсюда ясно, что это положение окажется справедливым и при некоторых дополнительных условиях, характеризующих процесс в термически изолированной системе. Так, в [9-В] можно ввести условие постоянства объема или постоянства внутренней энергии.

Заметим, что в термически изолированных системах $DQ = 0$, и поэтому $dU = DW_e$. Отсюда следует, что условие $dU = 0$ эквивалентно условию $DW_e = 0$. В том случае, когда внешнюю работу может совершать только давление, $DW_e = -p_e dV$ и условие $DW_e =$

$= 0$ эквивалентно условию $dV = 0$. Таким образом, мы можем принять за критерий равновесия следующее положение:

[9-В′] *Термически изолированная система, энтропия которой достигла максимума, находится в равновесии, если объем или внутренняя энергия постоянны.*

Это положение — частный вид критерия [9-В].

§ 9,4. Критерий равновесия систем при постоянной температуре в отсутствии внешней работы

1°. Мы уже видели из (6,8,1) и § 6,8,1°, что в термически однородных системах

$$DQ = T\,dS - \Delta,$$
$$dU = T\,dS - \Delta + DW_e,$$

причем

$$\left.\begin{array}{l}\Delta > 0 \text{ в необратимых процессах,}\\ \Delta = 0 \text{ в обратимых процессах.}\end{array}\right\} \qquad (9,4,1)$$

В изотермических процессах

$$T\,dS = d_t(TS),$$

и поэтому

$$d_tU = d_t(TS) - \Delta + DW_e$$

или

$$d_t(U - TS) = D_tW_e - \Delta. \qquad (9,4,2)$$

Так как U, T, S — признаки системы, то и разность $U - TS$ также будет признаком системы. Этот признак называется *свободной энергией* и обозначается буквой F:

$$F = U - TS. \qquad (9,4,3)$$

По (9,4,2)

$$d_tF = D_tW_e - \Delta. \qquad (9,4,4)$$

Отсюда непосредственно вытекает:

$$d_tF = -\Delta, \quad \text{если} \quad D_tW_e = 0. \qquad (9,4,5)$$

Условившись называть *безработными* процессами* те, в любом элементарном участке которых внешняя работа равна нулю, можем результат (9,4,5) высказать так:

[9-Г] *В безработном изотермическом процессе свободная энергия системы не может увеличиваться. Если безработный изо-*

---

* Термин *безработный* нигде не принят и употребляется здесь с единственной целью кратко формулировать важное положение [9-Г].

термический процесс необратим, свободная энергия уменьшается; в безработном же изотермическом обратимом процессе свободная энергия не изменяется.

Когда внешняя работа совершается только давлением, всякий изохорный процесс оказывается безработным (но при наличии, кроме давления, других сил изохорный процесс может не быть безработным. Для этого случая [9-Г] можно формулировать так:

[9-Д] *При постоянных объеме и температуре систем, в которых изохорные процессы не сопровождаются внешней работой, свободная энергия не может увеличиваться; она уменьшается, если процесс необратим, и остается неизменной в обратимых процессах.*

2°. Положение [9-Д] приводит к критерию равновесия. В самом деле, пусть в некоторый момент состояние системы, объем и температура которой постоянны, не равновесно. Вследствие этого происходящий в системе изохорно-изотермический процесс окажется необратимым и будет сопровождаться уменьшением свободной энергии. Уменьшаясь, свободная энергия может достичь минимума, после чего она становится неизменной, так как за минимумом должно было бы наступить ее увеличение; это же согласно [9-Д] невозможно. При постоянной свободной энергии $d_{vt} F = 0$ и по (9,4,5) $\Delta = 0$, т. е. по (9,4,1) изохорно-изотермический процесс должен стать обратимым.

Итак, происходящий в неравновесной системе безработный изохорно-изотермический процесс уменьшает ее свободную энергию. Этот процесс превратится в обратимый как только свободная энергия достигнет минимума и станет постоянной.

Согласно [9-А] только что высказанный результат есть критерий равновесия:

[9-Е] *Система, объем и температура которой постоянны, а свободная энергия достигла минимума, находится в равновесии.* При этом, конечно, предполагается, что изохорный процесс оказался бы безработным.

Обратим внимание на то, что в гл. 8, рассматривая равновесие смеси идеальных газов, мы воспользовались равенством

$$D_{V_t} Q = d_{V_t} U = T d_{V_t} S = d_{V_t} (TS),$$

выражающим обратимость изохорно-изотермического процесса. Из этого равенства следует:

$$d_{tV} (U - TS) = d_{tV} F = 0.$$

Таким образом, там было принято, что в обратимом изохорно-изотермическом процессе $d_{tv} F = 0$, т. е. имеет место [9-Е]. Поэтому применение критерия [9-Е] к смеси идеальных газов привело бы к тем именно результатам, которые получены в гл. 8.

3°. Выскажем несколько замечаний.

а. Чтобы сопоставить два утверждения — (9,4,5) и [9-Е], сформулируем их кратко: *в неравновесных состояниях происходят*

только процессы, уменьшающие свободную энергию; когда свободная энергия достигает минимума, в системе наступает равновесие.

В процессе, уменьшающем свободную энергию, последняя приближается к своему минимальному значению. Следовательно, из сопоставления (9,4,5) и [9-Е] вытекает, что изотермические безработные процессы, происходящие в неравновесных системах, приближают их к состоянию устойчивого равновесия.

б. Из (9,4,5) следует, что во всяком безработном изохорно-изотермическом процессе $\Delta = 0$, если $d_{tV}F = 0$; но $\Delta = 0$ — это условие обратимости. Таким образом, по [9-А] всякое состояние, в котором $d_{tV}\,F = 0$, будет равновесным. Однако нужно помнить, что $d_{tv}\;F = 0$ как при максимуме свободной энергии, так и при ее минимуме.

Нетрудно убедиться, что только при минимуме свободной энергии равновесие будет устойчивым, а при ее максимуме равновесие неустойчиво. Действительно, обозначим значения свободной энергии в состояниях A и B через F_A и F_B. Пусть в состоянии $A\ \Delta = 0$, а B — какое-нибудь из состояний, которые бесконечно близки к A и в которых $\Delta \neq 0$. Тогда состояние B не будет равновесным, и согласно [9-Г] должен начаться такой безработный изохорно-изотермический процесс, который вызовет уменьшение свободной энергии. Следовательно, в результате этого процесса система может оказаться в состоянии A только тогда, когда $F_A < F_B$. Если же в состоянии A свободная энергия F_A имеет максимальное значение, то $F_A > F_B$, и система, отклоненная из состояния A в состояние B, не может вернуться в состояние A. Таким образом, при максимальном значении F_A— по определению — равновесие в A будет неустойчивым.

в. Как известно, наличие экстремума (максимума или минимума) выражается в том, что первая производная равна нулю, а вторая— отлична от нуля; если эта производная отрицательна, экстремум является максимумом, если производная положительна — мы имеем минимум. Но иногда при равенстве нулю первой производной обращаются в нуль не только вторая производная, но и третья, четвертая и т. д. Чтобы в таких случаях определить, существует ли экстремум и является ли он максимумом или минимумом, пользуются рядом Тейлора.

Предположим, что из четырех параметров m, V, t и λ три первые постоянны, а изменяется только λ. Тогда, если в состояниях A и B переменная λ имеет значения λ_a и $\lambda_a + d\lambda$, то бесконечно малая разность свободных энергий F_B и F_A выражается рядом Тейлора:

$$F_B - F_A = \left(\frac{\partial E}{\partial \lambda}\right) d\lambda + \frac{1}{2!}\left(\frac{\partial^2 F}{\partial \lambda^2}\right)(d\lambda)^2 + \frac{1}{3!}\left(\frac{\partial^3 F}{\partial \lambda^3}\right)(d\lambda)^3 + \\ + \cdots + \frac{1}{k!}\left(\frac{\partial^k F}{\partial \lambda^k}\right)(d\lambda)^k + \cdots \quad (9,4,6)$$

Если в состоянии A свободная энергия имеет экстремум, то

$$\frac{\partial F}{\partial \lambda} = 0 \quad \text{и обычно} \quad \frac{\partial^2 F}{\partial \lambda^2} \neq 0.$$

Мы теперь представим тот случай, когда не только $\frac{\partial F}{\partial \lambda} = 0$, но и $\frac{\partial^2 F}{\partial \lambda^2} = 0$, $\frac{\partial^3 F}{\partial \lambda^3} = 0$, ..., $\frac{\partial^{k-1} F}{\partial \lambda^{k-1}} = 0$, т. е. первой неравной нулю производной является $\frac{\partial^k F}{\partial \lambda^k}$. Тогда, имея в виду, что слагаемые, содержащие $(d\lambda)^{k+1}$, $(d\lambda)^{k+2}$ и т. д., будут более высокого порядка малости, чем слагаемое, содержащее $(d\lambda)^k$, можем в правой части (9,4,6) сохранить только член $\frac{1}{k!}\left(\frac{\partial^k F}{\partial \lambda^k}\right)(d\lambda)^k$; таким образом,

$$F_B - F_A = \frac{1}{k!}\left(\frac{\partial^k F}{\partial \lambda^k}\right)(d\lambda)^k.$$

Если k — нечетное число (3,5,7 ...), то значениям $\lambda_a + d\lambda$ и $\lambda_a - d\lambda$ соответствовали бы различного знака приращения F, т. е. экстремум не был бы ни максимумом, ни минимумом. Если же k — четное число (4,6 ...), то приращения F, соответствующие значениям $\lambda_a + d\lambda$ и $\lambda_a - d\lambda$, будут одного и того же знака, а именно:

положительными, если $\left(\frac{\partial^k F}{\partial \lambda^k}\right) > 0$,

отрицательными, если $\left(\frac{\partial^k F}{\partial \lambda^k}\right) < 0$.

В первом случае свободная энергия имеет минимум в состоянии A, и, следовательно, A является состоянием устойчивого равновесия. Во втором случае свободная энергия достигает в состоянии A максимума, и поэтому A будет состоянием неустойчивого равновесия.

§ 9,5. Некоторые свойства свободной энергии

1°. Мы приняли, что внутренняя энергия и энтропия системы, состоящей из частей (занимающих различные участки пространства), соответственно равны сумме внутренних энергий и сумме энтропий частей:

$$U = \sum_1^k U_r, \quad S = \sum_1^k S_r. \tag{9,5,1}$$

Здесь U и S — внутренняя энергия и энтропия системы, а U_r и S_r те же величины ее r-той части. Отсюда следует, что свободная энергия термически однородной системы также равна сумме свободных энергий частей.

Действительно свободные энергии части r и всей системы, по определению, равны:

$$F_r = U_r - TS_r, \quad F = U - TS.$$

Согласно (9,5,1)

$$F = \sum_1^k U_r - T \sum_1^k S_r = \sum_1^k (U_r - TS_r) = \sum_1^k F_r.$$

Таким образом,

$$F = \sum_1^k F_r. \tag{9,5,2}$$

Следовательно, свободная энергия — *экстенсивный признак*.

2°. Переписав (9,4,4) так:

$$d_t F + \Delta = D_t W_e$$

и помня, что приращение свободной энергии вполне определяется начальным и конечным состояниями, видим, что в необратимом изотермическом процессе ($\Delta > 0$) внешняя работа больше, чем в обратимом.

3°. В (6,8,5) показано, что при обратимых изменениях t и V в материально изолированных, характеризуемых любым числом параметров системах

$$dF = -S\,dt - p\,dV, \tag{9,5,3}$$

если внешняя работа совершается только давлением. Для таких систем из (9,5,3) имеем:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial t}\right)_V = -S; \tag{9,5,4}$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_t = -p. \tag{9,5,5}$$

В системах, не отвечающих приведенным условиям (например в случае фазы, масса и состав которой изменяются), выражение для dF оказывается более сложным.

4°. Следующее соотношение имеет широкую область применений. Согласно (9,5,4)

$$F = U - TS = U + T\left(\frac{\partial F}{\partial t}\right)_V,$$

или

$$U = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial t}\right)_V = -T^2\left[\frac{\partial\left(\frac{F}{T}\right)}{\partial t}\right]_V.$$

Отсюда

$$\left[\frac{\partial\left(\frac{F}{T}\right)}{\partial t}\right]_V = -\frac{U}{T^2}, \qquad (9,5,6)$$

или по интегрировании

$$\frac{F}{T} = -\int \frac{U}{T^2}\,dt + \omega(V), \qquad (9,5,7)$$

где $\omega(V)$ — произвольная функция объема, играющая роль константы интегрирования.

Окончательно

$$F = -T\int \frac{U}{T^2}\,dt + T\omega(V).$$

§ 9,6. Критерии равновесия при постоянной температуре и постоянном давлении или постоянных давлениях

1°. Рассмотрим изобарно-изотермический процесс в термически однородной системе при условии, что работу совершает только внешнее давление, равное давлению системы, $p_e = p$. По (9,4,4)

$$d_t F = DW_e - \Delta = -pdV - \Delta,$$

или

$$d_t F + pdV = -\Delta;$$

при $p = \text{const}$ $pdV = d_p(pV)$.
Поэтому при $t = \text{const}$, $p = \text{const}$

$$d_{tp}(F + pV) = -\Delta. \qquad (9,6,1)$$

Признак системы $F + pV$ называется *свободной энтальпией* и обозначается буквой G.

Итак,

$$G = F + pV$$

и по (9,6,1)

$$d_{tp}G = -\Delta. \qquad (9,6,2)$$

Из (9,6,2) следует, что $d_{tp}G$ и Δ обращается в нуль одновременно,

Так как $\Delta = 0$ или $\Delta > 0$, смотря по тому, обратим процесс или необратим, то смысл (9,6,2) таков:

[9-Ж] *Если система, давление и температура которой постоянны, не находится в равновесии, то в ней будет происходить необратимый (изобарно-изотермический) процесс, уменьшающий свободную энтальпию системы. По достижении свободной энтальпией минимума в системе станут возможными только обрати-*

мые изобарно-изотермические процессы, т. е. система придет в состояние равновесия.

Положение [9-Ж] — это критерий равновесия при постоянных давлении и температуре.

2°. Обратим внимание на то, что

$$F = U - TS, \quad H = U + pV.$$

Тогда

$$G = F + pV = U - TS + pV = H - TS. \tag{9,6,3}$$

Теперь понятно, что если разность $U - TS$ называется свободной энергией, то разность $H - TS$, т. е. G, нужно называть свободной энтальпией*.

3°. Пользуясь тем, что $G = H - TS$, или $G = F + pV$, можно показать (подобно тому, как это сделано в отношении свободной энергии в § 9,5,1°), что

$$G = \sum G_r, \tag{9,6,4}$$

где G — свободная энтальпия всей системы, а G_r — свободная энтальпия ее r-ной части. Отсюда следует, что *свободная энтальпия — экстенсивная величина.*

Однако нужно особо отметить случай неоднородной системы, давления на различные фазы которой различны. Пусть в фазах Φ^1, Φ^2 ... энтальпия, энтропия, давление и свободная энтальпия будут:

$$H^1,\ S^1,\ p_1,\ G^1 \text{ — в фазе } \Phi^1,$$

$$H^2,\ S^2,\ p^2,\ G^2 \text{ — в фазе } \Phi^2$$

и т. д., причем в общем случае $p^1 \neq p^2 \neq p^3 \neq \ldots$. Энтальпию, энтропию и свободную энтальпию всей системы обозначим через H, S, G.

Принимаем: $H = \sum_{i=1}^{i=\varphi} H^i$, где φ — число фаз; $S = \sum_{i=1}^{i=\varphi} S^i$. Поэтому

$$G = H - TS = \sum_{i=1}^{i=\varphi} (H^i - TS^i) = \sum_{i=1}^{i=\varphi} G^i, \tag{9,6,4}$$

т. е. свободная энтальпия термически однородной системы равна сумме свободных энтальпий фаз и в том случае, когда давления на фазы неодинаковы.

---

* В Советском Союзе функции F и G называются изохорным и изобарным потенциалами. Последние два десятилетия нашли широкое распространение термины: свободная энергия для F и свободная энтальпия для G.

4°. Некоторые из термически однородных систем с неодинаковыми давлениями на различные фазы представляют большой интерес. Выведем критерий равновесия таких систем, придерживаясь обозначений 3°.

Предположим, что внешнее давление на каждую фазу равно давлению самой фазы:

$$p_e^1 = p^1, \quad p_e^2 = p^2, \ \ldots, \ p_e^\varphi = p^\varphi. \tag{9,6,5}$$

Рассмотрим элементарный процесс, в котором p^1, p^2, ..., p^φ и t постоянны. Тогда по (6,8,15)

$$DQ = T\,dS - \Delta,$$

причем

$$T\,dS = d(TS).$$

Кроме того, из (9,6,5) и постоянства всех давлений следует, что

$$DQ = d_{p^1, p^2, \ldots, p^\varphi} H.$$

Итак,

$$d_{p^1, \ldots, p^\varphi, t} H = d_{p^1, \ldots, p^\varphi, t}(TS) - \Delta,$$

или

$$d_{p^1, \ldots, p^\varphi, t}(H - TS) = -\Delta,$$

т. е.

$$d_{p^1, \ldots, p^\varphi, t} G = -\Delta. \tag{9,6,6}$$

Очевидно, при $\Delta = 0$ процесс становится обратимым, и по (9,6,6) $d_{p^1, \ldots, p^\varphi, t} G = 0$, т. е. свободная энтальпия достигает минимума, и наоборот. Поэтому результат (9,6,6) можно формулировать так:

[9-З] *Пусть давления на различные фазы термически однородной системы неодинаковы; если эти давления и температура поддерживаются постоянными, то в неравновесном состоянии свободная энтальпия системы уменьшается; по достижении свободной энтальпией минимума система придет в состояние равновесия.*

Критерий [9-Ж] — частный вид критерия [9-З], когда все давления p^1, p^2, ..., p^φ одинаковы.

5°. Некоторые свойства свободной энтальпии: а) в общем случае, когда внешняя работа совершается не только давлением, но и другими силами, по (5,6,14) и (9,4,4)

$$DW_e = DW'_e - p_e\,dV,$$

$$d_t F = DW'_e - p\,dV - \Delta,$$

и согласно (9,6,3)

$$d_t G = DW'_e + V\ dp - \Delta.$$

Сопоставление двух последних формул показывает, что

$$d_{tV} F = d_{tp} G = DW'_e - \Delta. \qquad (9,6,8)$$

Это напоминает выведенную в (5,6,5), (5,6,6) зависимость:

$$d_{tV} U = d_{tp} H = DQ;$$

б) по (6,8,6) при обратимых изменениях t и p в материально изолированных системах с одним давлением, характеризуемых любым числом параметров,

$$dG = -S\,dt + V\,dp. \qquad (9,6,9)$$

Для таких систем

$$\left(\frac{\partial G}{\partial t}\right)_p = -S, \qquad (9,6,10)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_t = +V. \qquad (9,6,11)$$

В системах, не отвечающих выше приведенным условиям, например в случае фазы, масса и состав которой изменяются, выражение для dG сложнее [см. (15,6,1)];

в) из определения свободной энтальпии и свободной энергии следует, что F переходит в G при замене U на H. Согласно (9,5,4) и (9,6,10)

$$-S = \left(\frac{\partial F}{\partial t}\right)_V = \left(\frac{\partial G}{\partial t}\right)_p. \qquad (9,6,12)$$

Нетрудно убедиться (произведя простые выкладки) в правильности следующих соотношений:

$$\left[\frac{\partial\left(\frac{G}{T}\right)}{\partial t}\right]_p = -\frac{H}{T^2}, \qquad (9,6,13)$$

$$G = -\int \frac{H}{T^2}\,dt + \omega(p), \qquad (9,6,14)$$

где $\omega(p)$ — произвольная функция давления, играющая роль *константы интегрирования*. В правой части (9,6,14) интегрирование производится при постоянном p.

§ 9,7. Еще один критерий равновесия

1°. Представим термически однородную систему, в которой внешняя работа совершается только давлением. Тогда

$$DW_e = -p_e\,dV$$

и по (6,8,15)

$$dU = T\,dS - p_e\,dV - \Delta.$$

Если $dS = 0$ и $dV = 0$, то

$$d_{SV}U = 0. \tag{9,7,1}$$

Выражение (9,7,1) означает:

[9-И] *Если в термически однородной системе внешняя работа может совершаться только давлением, то в необратимом изохорно-изэнтропическом процессе внутренняя энергия уменьшается; в таком процессе внутренняя энергия, уменьшаясь, может достигнуть минимума, и тогда система придет в состояние равновесия.*

2°. Различных критериев равновесия много. Но для целей настоящей книги достаточно тех, которые здесь изложены.

§ 9,8. Эквивалентность различных критериев равновесия

В § 9,10 показано на одном примере, что различные критерии, примененные к одной и той же системе, приводят к одному и тому же состоянию равновесия, как и должно быть. Докажем, что это обстоятельство вполне общее, т. е. что различные критерии равновесия, примененные к одной и той же системе, должны приводить к одному и тому же результату. Для этого достаточно сопоставить зависимости (9,4,5), (9,6,2), (9,6,6) и (9,7,1)

$$d_{tV}F = -\Delta; \tag{9,8,1}$$

$$d_{tp}G = -\Delta,\ d_{t,\,p^1,\,p^2,\,\ldots,\,p^\varphi}G = -\Delta; \tag{9,8,2}$$

$$d_{SV}U = -\Delta. \tag{9,8,3}$$

Считая, что температуры всех частей термически изолированной системы одинаковы, мы имеем еще из (6,8,15):

$$dS = \frac{\Delta}{T}, \tag{9,8,4}$$

причем по свойству абсолютной температуры всегда $T > 0$. Кроме того, мы знаем, что $\Delta > 0$ — в необратимых процессах и $\Delta = 0$ — в обратимых процессах.

Таким образом, из (9,8,1) — (9,8,4) следует, что если один из процессов: изохорно-изотермический, изобарно-изотермический, изохорно-изэнтропический и адиабатный — будет необратимым ($\Delta > 0$), то и остальные три процесса также будут необратимыми. Если же один из них обратим ($\Delta = 0$), то и остальные три процесса должны быть обратимыми, т. е. если равновесие имеет место, например, когда в системе постоянны t и V, то равновесие будет иметь место и тогда, когда в этой системе постоянны t и p, S и V или если система термически изолирована.

§ 9,9. Свободная энергия и свободная энтальпия смеси идеальных газов

Рассмотрим смесь идеальных газов A_1, A_2, ..., A_k. Пусть u_r, s_r, h_r, f_r, g_r — мольная внутренняя энергия, мольная энтропия, мольная свободная энергия и мольная свободная энтальпия газа A_r, который при температуре смеси один занимает ее объем.

Пусть n_r — число молей газа A_r в смеси. Тогда

$$U_r = n_r u_r;\ S_r = n_r s_r;\ H_r = n_r h_r;\ F_r = n_r f_r;\ G_r = n_r g_r, \qquad (9,9,1)$$

где U_r — внутренняя энергия, S_r — энтропия, H_r — энтальпия F_r — свободная энергия и G_r — свободная энтальпия этого же газа. Обозначим через U, S, H, F, G те же величины смеси идеальных газов.

Как известно — (5,9,1), (5,9,3),[6-Л], —

$$U = \sum_1^k U_r,\ H = \sum_1^k H_r,\ S = \sum_1^k S_r.$$

Поэтому согласно (9,4,3) и (9,6,3)

$$\left.\begin{aligned} E = U - TS &= \sum_1^k (U_r - TS_r) = \sum_1^k F_r, \\ G = H - TS &= \sum_1^k (H_r - TS_r) = \sum_1^k G_r, \end{aligned}\right\} \qquad (9,9,2)$$

или на основании (9,9,1)

$$F = \sum_1^k n_r f_r;\ G = \sum_1^k n_r g_r. \qquad (9,9,3)$$

Зависимости (9,9,3) означают следующее: *свободная энергия смеси идеальных газов равна сумме тех свободных энергий, которые имели бы эти газы, занимая каждый в отдельности объем смеси при ее температуре; свободная энтальпия смеси идеальных газов равна сумме тех свободных энтальпий, которые имели бы эти газы, занимая каждый в отдельности объем смеси при ее температуре.*

Очевидно, мольные свободная энергия [и свободная энтальпия газа A_r будут:

$$f_r = u_r - Ts_r \text{ и } g_r = h_r - Ts_r.$$

Энтропия n_r молей газа A_r, занимающего объем V смеси, напишется так:

$$S_r = n_r [R \ln V - R \ln n_r + \varphi_r (t)].$$

Отсюда мольная энтропия газа A_r

$$s_r = \frac{S_r}{n_r} = R \ln V - R \ln n_r + \varphi_r (t),$$

и

$$f_r = u_r - Ts_r = u_r - T\varphi_r(t) - RT\ln V + RT\ln n_r.$$

В правой части последнего выражения u_r и $T\varphi_r(t)$ — функции только температуры (и природы газа A_r).

Положив

$$u_r - T\varphi_r(t) = \varepsilon_r(t),$$

получаем

$$f_r = \varepsilon_r(t) - RT\ln V + RT\ln n_r. \qquad (9,9,4)$$

Введя в (6,9,11) индекс r, получим мольную энтропию идеального газа A_r:

$$s_r = \omega_r(t) - R\ln p_r,$$

где p_r давление газа A_r, в отдельности занимающего объем V смеси, или *парциальное давление* газа A_r в смеси, объем которой V. Отсюда

$$g_r = h_r - Ts_r = h_r - T\omega_r(t) + RT\ln p_r,$$

где h_r и $\varphi_r(t)$ — функции только температуры. Поэтому, положив

$$h_r - T\omega_r(t) = \psi_r(t),$$

получим:

$$g_r = \psi_r(t) + RT\ln p_r. \qquad (9,9,5)$$

Выражения (9,9,3) и (9,9,4), (9,9,3) и (9,9,5) дают:

$$F = \sum_1^k n_r f_r = \sum^k n_r[\varepsilon_r(t) - RT\ln V + RT\ln n_r]; \qquad (9,9,6)$$

$$G = \sum_1^k n_r g_r = \sum_1^k n_r[\psi_r(t) + RT\ln p_r]. \qquad (9,9,7)$$

§ 9,10. Мембранное равновесие

1°. Представим две *фазы* Φ' и Φ'', каждая из которых образована несколькими *компонентами*. Если фазы отделены друг от друга полупроницаемой диафрагмой (*мембраной*), пропускающей один из компонентов, содержащихся в обеих фазах, то равновесие, которое может иметь место, называется *мембранным*. Температуры фаз, конечно, считаются одинаковыми и постоянными. Здесь мы воспользуемся критериями равновесия, чтобы установить условия мембранного равновесия в случае, когда обе фазы представляют смеси идеальных газов.

Сначала применим к решению этого вопроса положение [5-М]. Представим, что мембрана свободно пропускает газ A_1 (и вовсе

не пропускает остальные газы). Так как согласно [5-М] в смеси идеальных газов каждый ведет себя так, как будто все остальные газы вовсе отсутствуют, то, интересуясь газом A_1, мы можем принять, что по обе стороны присутствует только этот газ. Но ведь мембрана свободно пропускает газ A_1, т. е. при наличии мембраны и в ее отсутствии газ A_1 ведет себя совершенно одинаково. В отсутствии же мембраны газ A_1 будет в равновесии только тогда, если во всех точках его давление и мольная концентрация будут одинаковыми. Переходя от газа A_1 к фазам Φ' и Φ'', содержащим этот газ, мы должны заменить его давление парциальным давлением.

Таким образом, условием мембранного равновесия является одинаковость парциальных давлений и мольных концентраций газа A_1 в обеих фазах Φ', Φ''. Ниже этот же результат мы получим, применяя различные критерии равновесия.

2°. Условимся отмечать только индексом фазы величины, относящиеся ко всей фазе (например V', p' — объем и давление фазы Φ', S'' — энтропия фазы Φ''), и обозначать индексами фазы и компонента величины, относящиеся к данному компоненту в данной фазе (например p_1' — парциальное давление газа A_1 в фазе Φ', s_1'' — мольная энтропия газа A_1 в фазе Φ''). Величины, относящиеся ко всей системе, будут писаться без индексов (например, температура t, свободная энтальпия G всей системы).

Воспользуемся критерием [9-В′]. Согласно [6-Л] энтропии фаз Φ' и Φ'' и всей системы будут:

$$S' = \Sigma n_r' s_r', \quad S'' = \Sigma n_Q'' s_Q'', \quad S = S' + S'', \tag{9,10,1}$$

где n_r', n_Q'' — числа молей.

Представим систему заключенной в цилиндр с неподвижными крышками и неподвижной мембраной. Объемы V', V'', $V = V' + V''$ фаз и системы будут постоянными. Так как предполагается, что реакция между газами не может иметь места, то числа молей всех газов постоянны. Температура также считается постоянной. Следовательно, внутренняя энергия газов, зависящая только от температуры и чисел молей, тоже будет постоянной, даже если газы переходят из одной фазы в другую. Таким образом, согласно критерию [9-В′] при постоянных объеме и внутренней энергии система будет в равновесии, если энтропия достигла максимума.

Мы примем, что диафрагма проницаема только для газа A_1 и пусть δn_1 *молей* A_1 перешло из фазы Φ' в Φ''. Приращения чисел молей газа A_1 в фазах Φ' и Φ'' будут:

$$\delta n_1' = -\delta n_1, \quad \delta n_1'' = +\delta n_1, \text{ т. е. } \delta n_1' = -\delta n_1''. \tag{9,10,2}$$

Согласно (6,9,8)

$$s_r' = R \ln V' - R \ln n_r' + \varphi_r(t). \tag{9,10,3}$$

Поэтому при постоянных V', n'_r и t энтропия газа A_r не изменится.

Таким образом, в фазах Φ' и Φ'' при переходе δn_1 молей газа A_1 изменится только энтропия этого газа:

$$\delta S' = \delta (n'_1 s'_1), \quad \delta S'' = \delta (n''_1 s''_1).$$

Заменив индекс r индексом 1, имеем из (9,10,3)

$$\delta s'_1 = -\frac{R}{n_1}\delta n_1 \text{ (так как } V' = \text{const}, \ t = \text{const}):$$

$$\delta S' = s'_1 \delta n'_1 + n'_1 \delta s'_1 = s'_1 \delta n'_1 - R\delta n'_1. \qquad (9,10,4)$$

Аналогично этому

$$\delta S'' = s''_1 \delta n''_1 - R\delta n''_1.$$

Так как $\delta n'_1 = -\delta n''_1$, то по (9,10,1) и (9,10,4)

$$\delta S = \delta S' + \delta S'' = (s''_1 - s'_1)\, \delta n''_1.$$

Если энтропия системы достигла максимума, то

$$\delta S = 0, \text{ т. е. } s''_1 - s'_1 = 0, \text{ так как } \delta n''_1 \neq 0.$$

По (9,10,3)

$$s'_1 = R \ln \frac{V'}{n'_1} + \varphi_1(t), \quad s''_1 = R \ln \frac{V''}{n''_1} + \varphi_1(t)$$

(функция $\varphi_1(t)$ зависит только от температуры и природы газа).

Итак, в случае равновесия согласно [9-В′]

$$\delta S = 0, \ s''_1 = s'_1, \text{ т. е. } \frac{V'}{n'_1} = \frac{V''}{n''_1},$$

или

$$c'_1 = c''_1, \qquad (9,10,5)$$

где c — объемная концентрация.

Результат (9,10,5) можно формулировать так: равновесие двух смесей идеальных газов, отделенных диафрагмой, пропускающей один из газов, будет иметь место при условии, что мольная концентрация этого газа в обеих смесях одна и та же.

3°. Переходя к критериям [9-Е], [9-З], прежде всего обратим внимание на то, что в случае идеальных газов при неизменном числе молей и при постоянной температуре эти критерии совпадают с критерием [9-В′].

В самом деле, по определению,

$$F = U - TS, \quad G = H - TS. \qquad (9,10,6)$$

Так как в случае идеальных газов U и H зависят только от температуры и чисел молей, то при постоянной температуре и постоянных числах молей каждого из газов U и H тоже будут постоянными. Поэтому изменения свободной энергии и свободной энтальпии, вызванные изотермическим переходом δn_1 молей газа A_1 из одной фазы в другую, будут:

$$\delta F = -T\delta S; \quad \delta G = -T\delta S,$$

так как $\delta U = 0$, $\delta H = 0$. Отсюда следует, что изменение F и G противоположны по знаку изменениям S; когда S достигнет максимума, F и G достигнут минимума. Нужно иметь в виду, что это совпадение трех критериев имеет место только в идеальных газах при постоянной температуре и постоянных числах молей каждого из газов.

Чтобы иметь случай поупражняться в применении критериев [9-Е], [9-З], определим выражения для δF и δG, исходя из (9,9,6), (9,9,7), а не из (9,10,6).

4°. Критерий [9-Е]. Свободная энергия F системы, состоящей из смесей Φ' и Φ'', очевидно, равна

$$\Sigma F'_r + \Sigma F''_Q,$$

где $\Sigma F'_Q$ и $\Sigma F''_Q$ соответственно равны свободным энергиям фаз Φ' и Φ''. При изохорно-изотермическом переходе δn молей газа A_1 изменяются только, как это видно из (9,9,3) и (9,9,4), свободные энергии F'_1 и F''_1 в фазах Φ' и Φ'', т. е. по (9,9,6)

$$\delta F = \delta F'_1 + \delta F''_1,$$

причем, так как $F'_1 = n'_1 f'_1$, то

$$\delta F'_1 = n'_1 \delta f'_1 + f'_1 \delta n'_1,$$

и по (9,9,4) при $V' = \text{const}$, $t = \text{const}$

$$\delta f'_1 = \frac{RT}{n'_1} \delta n'_1.$$

Таким же образом

$$\delta F''_1 = n''_1 \delta f''_1 + f''_1 \delta n''_1, \quad \delta f''_1 = \frac{RT}{n''_1} \delta n''_1.$$

По (9,10,2) $\delta n'_1 = -\delta n''_1$, поэтому

$$n'_1 \delta f'_1 + n''_1 \delta f''_1 = 0;$$

следовательно, при $V = \text{const}$, $t = \text{const}$

$$\delta F = (f''_1 - f'_1)\, \delta n''_1.$$

При равновесии, согласно критерию [9-Е], $\delta F = 0$; ввиду того, что $\delta n''_1 \neq 0$, должно быть:

$$f''_1 = f'_1,$$

$$\psi'_1(t) + RT \ln \frac{n'_1}{V'} = \psi''_1(t) + RT \ln \frac{n''_1}{V''}. \qquad (9,10,7)$$

Здесь $\psi''_1(t) = \psi'_1(t)$, так как эти функции зависят только от t; поэтому из (9,10,7) получаем:

$$\frac{n'_1}{V'} = \frac{n''_1}{V''}, \quad \text{или } c'_1 = c''_1, \qquad (9,10,8)$$

т. е. мольные концентрации газа A_1 в фазах Φ' и Φ'' должны быть одинаковы.

5°. Критерий [9-3]. Нужно иметь в виду, что давления p' и p'' фаз Φ' и Φ'' могут быть различными, поэтому можно воспользоваться только формой [9-3] критерия свободной энтальпии и считать p' и p'' постоянными. Для поддержания этих давлений постоянными при частичном переходе газа A_1 из фазы Φ' и Φ'' следует неподвижные крышки цилиндра заменить поршнями. Чтобы легче учесть постоянство p' и p'' при вычислениях, удобнее всего выразить мольные свободные энтальпии газов не через парциальные давления, а через давление p' (в фазе Φ') и давление p'' (в фазе Φ'').

По (9,9,3) свободная энтальпия фазы Φ' будет:

$$G' = \sum_1 n'_r g'_r,$$

где g'_r мольная свободная энтальпия газа A_r в фазе Φ'. Согласно 9,9,5)

$$g'_r = \psi_r(t) + RT \ln p'_r.$$

Но если x'_r — мольная доля A_r, то в фазе Φ' парциальное давление p'_r газа A_r

$$p'_r = x'_r p'. \qquad (9,10,9)$$

Таким образом,

$$g'_r = \psi_r(t) + RT \ln p' + RT \ln x'_r. \qquad (9,10,10)$$

Так как $G'_r = n'_r g'_r$, $G'' = \Sigma G'_r$, то

$$G' = \Sigma n'_r \psi_r(t) + RT \ln p' \Sigma n'_r + RT \Sigma n'_r \ln x'_r. \qquad (9,10,11)$$

Аналогично (9,10,11) свободная энтальпия фазы Φ'':

$$G'' = \Sigma n''_Q \psi''_Q(t) + RT \ln p'' \Sigma n''_Q + RT \Sigma n''_Q \ln x''_Q. \qquad (9,10,12)$$

Свободная энтальпия всей системы

$$G = G' + G''.$$

Пусть изобарно-изотермическому переходу δn_1 молей газа A_1 ($p' = \text{const}$, $p'' = \text{const}$, $t = \text{const}$) из фазы Φ' в Φ'' соответствуют изменения $\delta_{p'_t} G'$, $\delta_{p''_t} G''$, и $\delta_{p'p''_t} G = \delta_{p'_t} G' + \delta_{p''_t} G''$ Вычисляя эти приращения, нужно иметь в виду, что $\delta n'_1 = -\delta n''_1 \neq 0$, числа молей всех остальных газов в Φ' и Φ'', постоянны, мольные же доли всех газов изменяются вследствие изменений чисел n'_1, n''_1 молей газа A_1. В результате изменения $\delta n'_1$ числа молей A_1 и вызванных этим изменений мольных долей всех газов фазы Φ' приращение свободной энтальпии этой фазы выразится так:

$$\delta G' = [\psi_1(t) + RT \ln p' + RT \ln x'_1]\, \delta n'_1 + RT \Sigma n'_r \delta \ln x'_r. \qquad (9,10,13)$$

Но $n'_r = n' x'_r$, где n' число молей всех газов в фазе Φ'. Поэтому

$$RT \Sigma n'_r \delta \ln x'_r = RT n' \Sigma x'_r \delta \ln x'_r,$$

причем

$$\delta \ln x'_r = \frac{\delta x'_r}{x'_r}, \quad \Sigma x'_r \delta \ln'_r = \Sigma \delta x'_r = 0,$$

так как всегда $\Sigma x'_r = 1$.

Таким образом, правая часть (9,10,13) упрощается, и мы получаем:

$$\delta G' = [\psi_1 (t') + RT \ln p' + RT \ln x'_1] \delta n'_1$$

или по (9,10,10)

$$\delta G' = g'_1 \delta n'_1.$$

Аналогично этому приращение свободной энтальпии фазы Φ', вызванное изобарно-изотермическим изменением числа молей газа A_1 на $\delta n''_1$,

$$\delta G'' = g''_1 \delta n''_1.$$

Вследствие того, что $\delta n'_1 = -\delta n''_1$, приращение свободной энтальпии, вызванное переходом δn молей газа A_1 из фазы Φ' и Φ'' будет:

$$\delta G = (g''_1 - g'_1) \delta n'_1.$$

Если свободная энтальпия достигла минимума, то $\delta G = 0$, и при $\delta n''_1 \neq 0$ имеем

$$g''_1 = g'_1, \tag{9,10,14}$$

или по (9,9,5) и (9,10,9)

$$\psi_1 (t) + RT \ln p''_1 = \psi_1 (t) + RT \ln p'_1.$$

Отсюда

$$p''_1 = p'_1. \tag{9,10,15}$$

Очевидно, это условие совпадает с (9,10,8), так как

$$p'_1 V' = n'_1 RT, \quad p''_1 V'' = n''_1 RT,$$

и по (9,10,15)

$$\frac{n'_1}{V'} = \frac{n''_1}{V''}$$

§ 9,11. Константа равновесия смеси идеальных газов

1°. В гл. 8 были подробно рассмотрены условия равновесия смеси идеальных газов, и те изменения состава равновесной смеси, которые связаны с внесением извне новых количеств активных и нейтральных газов. Здесь будет только показано, что те же условия равновесия получаются при пользовании критериями

равновесия и будет установлена связь константы равновесия K_p с мольными свободными энтальпиями активных газов смеси. Так как чаще всего пользуются критерием [9-Ж], то мы тоже воспользуемся им.

2°. Согласно (9,9,3)

$$G = \Sigma n_r g_r,$$

где G — свободная энтальпия смеси, а n_r и g_r — число молей и мольная свободная энтальпия газа A_r. Согласно [9-Ж] при равновесии смеси $d_{tp}G = 0$, т. е.

$$\Sigma g_r dn_r + \Sigma n_r d_{tp} g_r = 0, \qquad (9,11,1)$$

где p — давление смеси. Обозначив парциальное давление газа A_r через p_r, имеем:

$$p = \Sigma p_r.$$

Нетрудно показать, что в (9,11,1) $\Sigma n_r d_{tp} g_r = 0$. Действительно, по (9,9,5)

$$g_r = \psi_r(t) + RT \ln p_r, \qquad (9,11,2)$$

поэтому

$$n_r d_{tp} g_r = \frac{n_r RT}{p_r} dp_r;$$

а так как

$$\frac{n_r}{n} = \frac{p_r}{p}, \quad \text{то} \quad \frac{n_r}{p_r} = \frac{n}{p}.$$

Таким образом,

$$\Sigma n_r d_{tp} g_r = \frac{RTn}{p} \Sigma dp_r.$$

Но при $p = \text{const}$

$$\Sigma p_r = p, \quad \Sigma dp_r = dp = 0.$$

Итак,

$$\Sigma n_r d_{tp} g_r = 0 \qquad (9,11,1')$$

и по (9,11,1) при равновесии

$$\Sigma g_r dn_r = 0. \qquad (9,11,3)$$

Помня, что изменения чисел молей dn_r активных газов вследствие реакции равны $\alpha_r d\lambda$ [см. (8,1,3)] и считая $d\lambda \neq 0$, получаем из (9,11,3):

$$\Sigma g_r \alpha_r = 0 \qquad (9,11,4)$$

В (9,11,4) g_r заменяют его выражением из (9,11,2), причем в (9,11,2) физический смысл функции $\psi_r(t)$ легко установить. Обозначив значение g_r при $p_r = 1$ через g_{r1}, имеем:

$$\psi_r(t) = g_{r1} = g_r(t, p_r = 1). \qquad (9,11,5)$$

Выражения (9,11,2), (9,11,4) и (9,11,5) дают:

$$RT \ln (p_1^{\alpha_1} p_2^{\alpha_2} \ldots p_k^{\alpha_k}) = -\sum_1^k g_{r1}\alpha_r, \qquad (9,11,6)$$

или, так как, по определению,

$$K_p = p_1^{\alpha_1} p_2^{\alpha_2} \ldots p_k^{\alpha_k}, \quad \ln K_p = \alpha_1 \ln p_1 + \alpha_2 \ln p_2 + \ldots + \alpha_k \ln p_k,$$

то

$$RT \ln K_p = -\Sigma g_{r1}\alpha_r = -\Sigma \alpha_r \psi_r(t). \qquad (9,11,7)$$

Зависимость (9,11,7) связывает константу K_p равновесия со стехиометрическими числами и мольными свободными энтальпиями активных газов, каждый из которых при температуре смеси находится под давлением 1 *атм*.

3°. Другую важную зависимость — (8,6,17)

$$\frac{d \ln K_p}{dt} = \frac{L_p}{RT^2}$$

можно получить, исходя из (9,6,13).

Представим систему, состоящую из n_1 молей газа A_1, n_2 молей газа A_2 и т. д., отделенных друг от друга, имеющих общую температуру t и общее давление $p = 1$ *атм*. Обозначим свободную энтальпию этой системы через G_1. Тогда

$$G_1 = \Sigma n_r g_{r1}.$$

Если газам будет дана возможность вступить в реакцию при $t = \text{const}$ и $p = \text{const} = 1$ *атм*, то G_1 изменится, и, следовательно, можно определить частную произвольную:

$$\left(\frac{\partial G_1}{\partial \lambda}\right)_{t,\, p\,(1\ атм)} = \left(\frac{\partial \Sigma n_r g_{r1}}{\partial \lambda}\right)_{t,\, p\,(1\ атм)}. \qquad (9,11,8)$$

Так как $g_{r1} = g_r\ (t,\ p = 1\ атм) = g_{r1}(t)$ то $\left(\frac{\partial g_{r1}}{\partial \lambda}\right)_{t,\, p\,(1\ атм)} = 0$ и по (9,11,8)

$$\left(\frac{\partial G_1}{\partial \lambda}\right)_{t,\, p\,(1\ атм)} = \Sigma g_{r1} \frac{dn_r}{d\lambda} = \Sigma g_{r1}\alpha_r. \qquad (9,11,9)$$

Из (9,11,7) и (9,11,9) следует:

$$\ln K_p = -\frac{1}{R}\left(\frac{\partial G_1}{\partial \lambda}\right)_{t,\, p\,(1\ атм)} : T. \qquad (9,11,10)$$

Правую часть (9,11,9) можно выразить через L_p. Действительно, при $p = 1$ *атм* (9,6,13) перепишется так:

$$\left[\frac{\partial (G_1 : T)}{\partial t}\right]_{t,\, p\,(1\ атм)} = -\frac{H_1}{T^2} = -\frac{H}{T^2}, \qquad (9,11,11)$$

где H_1 — энтальпия всей системы отделенных друг от друга газов при давлении каждого из них в 1 *атм*. Но, как известно энталь-

ния идеальных газов не зависит от давления, поэтому $H_1 = H$. Так как $\left(\frac{\partial H}{\partial \lambda}\right)_{t,\,p} = L_p$ [см. (8,6,16)], то частное дифференцирование (9,11,11) по λ при $t = \text{const}$, $p = \text{const}$ ($= 1$ *атм*) приводит к результату:

$$\left\{\frac{\partial}{\partial t}\left[\frac{1}{R}\left(\frac{\partial G_1}{\partial \lambda}\right)_{t,\,p=1\ атм} : T\right]\right\}_{p=1\ атм} = -\frac{L_p}{RT^2}. \quad (9,11,12)$$

Сопоставив (9,11,10) с (9,11,12) и помня, что K_p зависит только от t, вследствие чего частная производная $\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial t}\right)_p$ заменяется полной производной $\frac{d \ln K_p}{dt}$, получаем:

$$\frac{d \ln K_p}{dt} = \frac{L_p}{RT^2}. \quad (9,11,13)$$

§ 9,12. Некоторые условия устойчивости равновесия

1°. Сначала выведем условия устойчивости равновесия простейших (т. е. однородных, имеющих постоянный состав) систем, затем распространим эти условия на другие системы и одновременно увидим, что устойчивость равновесия присуща не всем системам. Удобно рассмотреть две одинаковые системы и вызывать в них противоположные изменения. Эти системы будем считать частями, а их совокупность — системой.

Рассмотрим систему A, состоящую из двух одинаковых частей A' и A'', отделенных диатермической диафрагмой, непроницаемой для материи. Предположим, что система находится в устойчивом равновесии; тогда, очевидно, каждая из ее частей также будет в устойчивом равновесии. Обозначим индексом 0 значения признаков в состоянии устойчивого равновесия. Внутренняя энергия, объем и энтропия частей A', A'' и системы A в этом состоянии будут записаны так:

$$U_0', \ V_0', \ S_0', \ U_0'', \ V_0'', \ S_0'';$$
$$U_0 = U_0' + U_0'', \quad V_0 = V_0' + V_0'', \quad S_0 = S_0' + S_0''.$$

Вызовем в частях A' и A'' изохорные изменения энтропии на бесконечно малые величины $(+\delta S)$ и $(-\delta S)$. Если значения признаков после изменений писать без индекса 0, то будем иметь:

$$V' = V_0', \quad V'' = V_0'', \quad V = V_0;$$
$$S' = S_0' + \delta S, \quad S'' = S_0'' - \delta S, \quad S = S' + S'' = S_0.$$

Внутреннюю энергию каждой части можно рассматривать как функцию объема и энтропии: $U' = U'(V', S')$; $U'' = U''(V'', S'')$. При постоянных объемах частей изменения их внутренних энергий

будут зависеть только от изменений энтропии. Поэтому, ограничиваясь двумя членами ряда Тейлора, можем написать:

$$\delta U' = U' - U'_0 = \left(\frac{\partial U'}{\partial S'}\right)_{V',0} \delta S + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 U'}{\partial S'^2}\right)_{V,0} (\delta S)^2;$$

$$\delta U'' = U'' - U''_0 = \left(\frac{\partial U''}{\partial S''}\right)_{V'',0} (-\delta S) + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 U''}{\partial S''^2}\right)_{V'',0} (-\delta S)^2.$$

Так как A' и A'' одинаковы и одинаковы их состояния устойчивого равновесия (индекс 0), то

$$\left(\frac{\partial U'}{\partial S'}\right)_{V',0} = \left(\frac{\partial U''}{\partial S''}\right)_{V'',0}; \qquad (9,12,1)$$

$$\left(\frac{\partial^2 U'}{\partial S'^2}\right)_{V',0} = \left(\frac{\partial^2 U''}{\partial S''^2}\right)_{V'',0}; \qquad (9,12,2)$$

поэтому приращение внутренней энергии всей системы будет:

$$\delta U = U - U_0 = \delta U' + \delta U'' = \left(\frac{\partial^2 U'}{\partial S'^2}\right)_{V',0} (\delta S)^2. \qquad (9,12,3)$$

Теперь понятно, почему мы прибегли к ряду Тейлора: если бы мы ограничились членами первого порядка малости, т. е. написали бы

$$\delta U' = \frac{\partial U'}{\partial S'} \delta S, \quad \delta U'' = \frac{\partial U''}{\partial S''} (-\delta S),$$

то оказалось бы, будто приращение внутренней энергии всей системы равно нулю, тогда как оно в действительности не нуль.

Приращение δU внутренней энергии системы изохорно и изэнтропично, так как объемы частей постоянны, а изменения их энтропий на $(+\delta S)$ и $(-\delta S)$ не изменяют энтропии системы. Согласно же критерию [9-И] в устойчивом равновесии, имевшем место до изменения энтропий A' и A'', при $V = \text{const}$ и $S = \text{const}$ внутренняя энергия должна иметь минимальное значение. Следовательно,

$$U > U_0, \quad \text{т. е.} \quad \left(\frac{\partial^2 U'}{\partial S'^2}\right)_{V',0} (\delta S)^2 > 0.$$

Отсюда следует, что

$$\left(\frac{\partial^2 U'}{\partial S'^2}\right)_{V',0} > 0. \qquad (9,12,4)$$

Прежде чем раскрыть смысл (9,12,4), выведем еще одно аналогичное неравенство.

2°. Снова предполагая систему A в устойчивом равновесии, вызовем в частях A' и A'' изэнтропические изменения объемов на $(+\delta V)$ и $(-\delta V)$. Повторим предыдущие выкладки, заменив S, δS и $(-\delta S)$ соответственно величинами V, δV, $(-\delta V)$. Тогда, пользуясь тем, что при постоянных объеме и энтропии системы A в состоянии ее устойчивого равновесия внутренняя энергия дости-

гает минимума, получим:

$$\left(\frac{\partial^2 U'}{\partial V'^2}\right)_{S',0} > 0. \qquad (9,12,5)$$

3°. В (9,12,1)

$$\left(\frac{\partial U'}{\partial S'}\right)_{V',0} = T', \quad \left(\frac{\partial U''}{\partial S''}\right)_{V'',0} = T'' \qquad (9,12,6)$$

[см. (6,8,)1].

Поэтому (9,12,1) означает, что $T' = T''$, т. е. что при равновесии системы A, состоящей из частей A', A'', отделенных друг от друга диатермической диафрагмой, температуры обеих частей должны быть одинаковы.

Согласно (9,12,6) и (9,12,4)

$$\left(\frac{\partial^2 U'}{\partial S'^2}\right)_{V',0} = \left(\frac{\partial T'}{\partial S'}\right)_{V',0} > 0. \qquad (9,12,7)$$

Но тогда также

$$\left(\frac{\partial S'}{\partial t'}\right)_{V',0} > 0.$$

Следовательно, при $T' \neq 0$ всегда

$$C'_{V'} = T'\left(\frac{\partial S'}{\partial t'}\right)_{V',0} > 0. \qquad (9,12,8)$$

Перейдем к неравенству (9,12,5). Согласно (6,8,1)

$$\left(\frac{\partial U'}{\partial V'}\right)_{S',0} = -p' \qquad (9,12,9)$$

и по (9,12,9) и (9,12,5)

$$\left(\frac{\partial^2 U'}{\partial V'^2}\right)_{S',0} = -\left(\frac{\partial p'}{\partial V'}\right)_{S',0} > 0,$$

или всегда

$$\left(\frac{\partial p'}{\partial V'}\right)_{S',0} < 0. \qquad (9,12,10)$$

Результаты (9,12,8) и (9,12,10) называются *условиями устойчивости равновесия при постоянном объеме и при постоянной энтропии.*

Имея в виду, что части A' и A'' сами являются системами, можно эти результаты формулировать так:

[9-К] *В состоянии устойчивого равновесия теплоемкость* C_V *однородной системы положительна.*

Иными словами: при изохорном сообщении положительной теплоты температура однородной системы в устойчивом равновесии повышается.

[9-Л] *В состоянии устойчивого равновесия однородной системы изэнтропическое увеличение давления сопровождается уменьшением объема, и наоборот.*

4°. Заменив величины U', S', V'; U'', S'', V''; U, S, V величинами F', V', t'; F'', V'', t''; F, V, t, относящимися к A', A'' и A,

и рассмотрев изменения $(+\delta V)$ и $(-\delta V)$ объемов частей A' и A'' при постоянной температуре $(t'=t''=t=\text{const})$, получим аналогично (9,12,3):

$$\delta F = F - F_0 = \left(\frac{\partial^2 F'}{\partial V'^2}\right)_t (\delta V)^2.$$

Так как F_0 относится к равновесному состоянию, а F — к неравновесному состоянию, имеющим одну и ту же температуру и одинаковые объемы $(V=V_0)$, то $F > F_0$. Следовательно,

$$\left(\frac{\partial^2 F'}{\partial V'^2}\right)_t > 0.$$

Но по (9,5,5)

$$\left(\frac{\partial F'}{\partial V'}\right)_t = -p',$$

и поэтому

$$\left(\frac{\partial^2 F'}{\partial V'^2}\right)_t = -\left(\frac{\partial p'}{\partial V'}\right)_t > 0$$

или

$$\left(\frac{\partial p'}{\partial V'}\right)_t < 0. \qquad (9,12,11)$$

Если принять во внимание, что часть A' сама является системой, то (9,12,11) означает:

[9-М] *В состоянии устойчивого равновесия однородной системы постоянного состава изотермическое уменьшение объема вызывает увеличение давления, и наоборот.*

5°. Исследование условий устойчивости равновесия более сложных (неоднородных, состоящих из любого числа фаз переменного состава) систем потребовало бы и более сложного математического аппарата, но привело бы в основном к тем же результатам. Чтобы их точно сформулировать, обратим внимание на то, что существуют системы, в которых давление зависит только от температуры, $p=p(t)$. Таким системам (см. § 9,1,2°) посвящена гл. 10; о них же говорится в гл. 16.

Очевидно, при $p=p(t)$ (см. § 10,2,3°)

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_t = 0 \quad \text{и} \quad C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial t}\right)_p = \infty.$$

В гл. 10 показано, что при $t=\text{const}$ равновесие этих систем оказывается не устойчивым, а безразличным.

Напишем два равенства типа (1,6,2):

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V = -1, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_t \left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p \left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_V = -1.$$

Разделив первое равенство на второе, получим:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S : \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_t = \left(\frac{\partial S}{\partial t}\right)_p : \left(\frac{\partial S}{\partial t}\right)_V = C_p : C_V.$$

Поэтому на основании [6-E] имеем:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S : \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_t > 1;\ C_p : C_V > 1.$$

Иногда в отдельных состояниях обратимая адиабата и изотерма имеют общую касательную. Тогда

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S : \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_t = 1, \qquad C_p = C_V.$$

Вот общее заключение, к которому мы пришли бы, рассмотрев равновесие произвольной системы:

[9-H] а) *Во всех системах, в которых давление зависит не только от температуры, равновесие может быть устойчивым*; условиями устойчивости равновесия являются

$$\left.\begin{aligned} \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S < 0, \qquad C_V > 0, \\ \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_t < 0, \qquad C_p > 0; \end{aligned}\right\} \tag{9,12,12}$$

б) *при этом обычно в координатной системе $p - V$ обратимая адиабата круче изотермы и $C_p > C_v$; если в отдельных равновесных состояниях обратимая адиабата и изотерма имеют общую касательную, то*

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_t \qquad C_p = C_V;$$

в) *в системах, в равновесных состояниях которых давление зависит только от температуры, относительно всех изотермических изменений равновесие оказывается безразличным*:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_t = 0, \qquad C_p = \infty; \tag{9,12,13}$$

относительно неизотермических изменений состояния равновесие будет устойчивым, если

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S < 0, \qquad C_V > 0 \tag{9,12,14}$$

6°. В системах, составы которых могут изменяться, представляют большой интерес условия устойчивости равновесия относительно изменения состава. Эти условия будут выведены и использованы в соответствующих местах книги.

Глава десятая

РАВНОВЕСИЕ НЕОДНОРОДНЫХ ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

§ 10,1. Однокомпонентные системы

1°. Газообразный йод состоит из двухатомных (J_2) и одноатомных (J) молекул. Если внести в сосуд только молекулы J_2, то равновесие невозможно; с течением времени часть этих молекул диссоциирует, и получится равновесная смесь J_2 и J. Если, наоборот, в сосуд внести только одноатомные молекулы J, то с течением времени часть их соединится в J_2, и снова образуется равновесная смесь J_2 и J. Из сказанного следует, что хотя газообразный йод представляет смесь молекул J_2 и J, но эту фазу можно образовать, имея или только J_2, или только J.

Принимают, что как в жидкой воде, так и во льду молекулы неодинаковы: H_2O, $(H_2O)_2$, $(H_2O)_3$. Однако, располагая только молекулами H_2O, можно построить обе фазы (воду и лед), так как, вызвав полимеризацию, мы получим из молекул H_2O требуемое количество молекул $(H_2O)_2$ и $(H_2O)_3$.

Смесь газов CO_2, CO, O_2 иногда можно получить, внеся в сосуд только молекулы CO_2. При этом часть молекул разложится:

$$2CO_2 = 2CO + O_2,$$

и на каждую молекулу O_2 получатся 2 молекулы CO (или на каждый моль O_2 — 2 *моля* CO). Таким образом, смесь CO_2, CO, O_2, в которой число молей CO в два раза больше числа молей O_2, может быть образована одними только молекулами CO_2. Если число молей CO не равно удвоенному числу молей O_2, то смесь CO_2, O_2, CO, очевидно, не может быть образована одними только молекулами CO_2. Такую смесь можно получить, имея, например, молекулы CO и O_2: по внесении в сосуд часть их соединится в CO_2.

Как видно из приведенных примеров, утверждение, что фаза может быть образована одинаковыми молекулами A вовсе не означает, что она состоит именно из молекул A, а только то, что

молекулы, из которых в действительности состоит фаза, получаются из A (в результате их диссоциации или полимеризации).

2°. Система, все фазы которой могут быть образованы молекулами одного рода, называется *однокомпонентной, или унарной.* В этом определении слова «молекулами одного рода» означают, что если одна из фаз может быть образована, например, молекулами A, то и каждая из других фаз может быть образована молекулами A.

Общее определение понятия компонент дано в § 16,1; о термине *унарный* см. § 19,1. Вот примеры унарных систем:

а) вода и ее пар образуют двухфазную унарную систему. В тех условиях, когда эти две фазы сосуществуют в равновесии, каждая состоит из молекул H_2O, $(H_2O)_2$, $(H_2O)_3$ ..., т. е. обе фазы могут быть образованы молекулами H_2O. Однако мольные доли H_2O, $(H_2O_2)_2$ ... в обеих фазах неодинаковы; при температурах, далеких от критической, в воде преобладают молекулы $(H_2O)_2$, а в паре — молекулы H_2O. При повышении температуры в воде уменьшается доля $(H_2O)_2$, в паре увеличивается доля $(H_2O)_2$; мольные доли H_2O, $(H_2O)_2$ ... в воде и паре становятся одинаковыми в критической точке;

б) очевидно, всякая система, фазы которой образованы одним и тем же химическим элементом, однокомпонентна, например: жидкий йод + газообразный йод; моноклинная сера + ромбическая сера + пар серы (в паре серы встречаются молекулы S_8, S_6, S_4, S_2);

в) в обычных условиях хлористый аммоний NH_4Cl — твердое вещество. В газообразном состоянии NH_4Cl в значительной мере разлагается на газообразный NH_3 и газообразный HCl по уравнению: $NH_4Cl = NH_3 + HCl$, т. е. из каждой молекулы NH_4Cl получается одна молекула NH_3 и одна молекула HCl. Если температура газовой фазы выше 500° С, NH_4Cl разлагается практически полностью; при значительно более низких температурах доля неразложившегося хлористого аммония более заметна, но она никогда не превышает 20%. При комнатной температуре парциальное давление NH_4Cl не превышает 0,1 *мм рт. ст.*

Итак, газообразная смесь $NH_4Cl + NH_3 + HCl$ может быть образована молекулами NH_4Cl, если в смеси числа молей NH_3 и HCl одинаковы. В этом случае двухфазная система: твердый хлористый аммоний + газовая смесь $NH_3 + HCl$ — является унарной, так как твердая фаза образуется молекулами NH_4Cl, а газообразная может быть образована также только молекулами NH_4Cl. Если же в газовой смеси числа молей NH_3 и HCl различны, то газовая смесь не может быть образована только молекулами NH_4Cl; следовательно, эта двухфазная система не будет однокомпонентной;

г) аналогично сказанному в *в* молекулы Hg_2Cl_2 также разлагаются в паровой фазе почти полностью на Hg и $HgCl_2$. Поэтому твердая фаза Hg_2Cl_2 и паровая фаза, представляющая смесь газов Hg, $HgCl_2$ и Hg_2Cl_2, вместе образуют унарную систему, если числа молей Hg и $HgCl_2$ одинаковы.

3°. Теперь рассмотрим случай, когда система в целом может быть образована одинаковыми молекулами и в то же время не может, на основании определения, считаться однокомпонентной.

При невысоких температурах $CaCO_3$ и CaO — твердые тела, не дающие пара. Поэтому в трехфазной системе $CaCO_3 + CaO + CO_2$ пар состоит из CO_2. Согласно уравнению

$$CaCO_3 = CaO + CO_2$$

$CaCO_3$, разлагаясь, дает одинаковые числа молей CaO и CO_2. Следовательно, если в системе $CaCO_3 + CaO + CO_2$ числа молей CaO и CO_2 одинаковы, то вся система может быть образована молекулами $CaCO_3$. Тем не менее эта система не будет однокомпонентной, так как в определении сказано, что все фазы должны быть образованы молекулами одного рода, а здесь одна из твердых фаз образуется только молекулами $CaCO_3$, другая — только молекулами CaO, а паровая фаза состоит из CO_2.

Разберем еще один пример системы, которая не может быть унарной: две твердые фазы — Ag_2O и Ag, одна фаза газовая — O_2. Окись серебра Ag_2O разлагается согласно уравнению:

$$2Ag_2O = 4Ag + O_2$$

Следовательно, если число грамм-атомов Ag в фазе Ag в четыре раза больше числа молей O_2 в газовой фазе, то вся система может быть образована молекулами Ag_2O. Но, как и в системе $CaCO_3 + CaO + CO_2$, здесь продукты распада молекулы Ag_2O (а именно Ag и O_2) образуют не однородную смесь, а две фазы различного химического состава (одна фаза состоит из Ag, другая из O_2).

В системе же тв. NH_4Cl + газ ($NH_4Cl + HCl + NH_3$), которая может быть однокомпонентной, продукты распада молекулы NH_4Cl образуют однородную (однофазную) смесь $NH_3 + HCl$, содержащую также некоторое количество газа NH_4Cl.

4°. В унарной фазе могут быть только такие образования (молекулы, ионы, атомы), которые получаются вследствие распада или полимеризации молекул, которыми она образована. Так, в фазе, образованной молекулами H_2O, например в воде, могут быть молекулы H_2O, $(H_2O)_2$, ..., ионы OH^-, H^+, H_3O^+, причем мольные доли этих образований изменяются при изменении температуры и давления, а атомные доли, (т. е. отношение числа атомов водорода или кислорода к общему числу всех атомов) постоянны.

Утверждая, что составы всех фаз унарной системы одинаковы, имеют в виду одинаковость атомных долей одного и того же элемента во всех фазах; между тем мольные доли одного и того же образования в различных фазах различны.

§ 10,2. Теория равновесия двухфазных однокомпонентных систем

1°. Рассмотрим условия равновесия однокомпонентных двухфазных систем. Система считается материально-изолированной и, как было указано в § 1,3,4°, должна быть термически однородной. Кроме того, мы будем предполагать давление на обе фазы одинаковым. Случай неодинаковых давлений на фазы будет исследован в § 10,9. Фазы назовем Φ' и Φ''. Будем обозначать величины, относящиеся к этим фазам, соответственно одним и двумя штрихами, величины же, относящиеся ко всей системе, будем писать без индексов.

Объем всей системы, ее энтропия и свободная энтальпия выразятся так:

$$\left.\begin{aligned} V = m'v' + m''v'', \quad S = m's' + m''s'', \\ G = m'g' + m''g''. \end{aligned}\right\} \qquad (10,2,1)$$

Здесь m' и m'' — массы фаз, а v', v'', s', s'', g', g'' — их удельные объемы, удельные энтропии и удельные свободные энтальпии. Ввиду материальной изолированности системы

$$m' + m'' = \text{const} \quad \text{и} \quad dm' + dm'' = 0, \qquad (10,2,2)$$

т. е. если масса одной фазы увеличивается, то масса другой должна уменьшаться («масса одной фазы переходит в другую»).

Как уже было сказано в § 10,1,4°, составы обеих фаз неизменны, поэтому все удельные величины будут функциями только давления и температуры; в частности:

$$\left.\begin{aligned} v' = v'(p, t), \quad v'' = v''(p, t), \quad s' = s'(p, t), \quad s'' = s''(p, t), \\ g' = g'(p, t) \quad g'' = g''(p, t). \end{aligned}\right\} \qquad (10,2,3)$$

Таким образом, в изобарно-изотермическом изменении масс фаз все удельные величины будут постоянными и по (10,2,1)

$$d_{p,t}V = v'\,dm' + v''\,dm'', \quad d_{p,t}S = s'\,dm' + s''\,dm'',$$
$$d_{p,t}G = g'\,dm' + g''\,dm'',$$

или согласно (10,2,2)

$$\left.\begin{aligned} d_{p,t}V = (v'' - v')\,dm'', \quad d_{p,t}S = (s'' - s')\,dm'', \\ d_{p,t}G = (g'' - g')\,dm''. \end{aligned}\right\} \qquad (10,2,4)$$

2°. В неравновесной системе могут протекать только необратимые процессы; тогда по (9,6,2)

$$d_{p,t}G < 0, \text{ или } (g'' - g')\,dm'' < 0, \qquad (10,2,5)$$

т. е. множители $g'' - g'$ и dm'' противоположны по знаку:

$$\text{если} \quad g'' > g', \quad \text{то} \quad dm'' < 0;$$
$$\text{если} \quad g'' < g', \quad \text{то} \quad dm'' > 0.$$

Это показывает, что в неравновесной двухфазной однокомпонентной системе при постоянных давлении и температуре масса фазы с большей удельной свободной энтальпией должна переходить в фазу с меньшей удельной свободной энтальпией. Так как g'' и g' суть функции только p и t, которые постоянны, то указанное изменение масс фаз не может изменить знак разности $g'' - g'$, и поэтому уменьшение массы с большей удельной свободной энтальпией будет происходить до полного исчезновения этой фазы.

Таким образом:

[10-А] *Неравновесная однокомпонентная двухфазная система, в которой давление и температура поддерживаются постоянными, не может остаться двухфазной: масса фазы с большей удельной свободной энтальпией будет неизменно уменьшаться до полного исчезновения этой фазы; система станет однофазной.*

Скорость перехода массы одной фазы в другую бывает весьма различной; известны случаи, когда скорость крайне мала. Интересен пример олова, имеющего две разновидности: белое и серое (порошкообразное). Последнее устойчиво при $t < 19°$ С; поэтому можно было бы ожидать, что зимой оловянные предметы будут превращаться в порошок. Основная причина, почему это не происходит,— крайне малая скорость превращения.

3°. Предположим, что в системе возможен обратимый изобарно-изотермический переход массы одной фазы в другую; тогда по (10, 2,4)

$$d_{p,\,t}G = (g'' - g')\,dm'' = 0.$$

Так как $dm'' \neq 0$, то $g'' = g'$, или по (10,2,3)

$$g''(p,\ t) = g'(p,\ t). \qquad (10,2,6)$$

Но обратимый процесс возможен только в случае равновесия системы.

[10-Б] *При равновесии однокомпонентной двухфазной системы давление и температура связаны зависимостью* (10,2,6); *одна из этих переменных (давление или температура) — однозначная функция другой*:

$$p = p(t) \text{ или } t = t(p). \qquad (10,2,7)$$

График этой функции называется *линией равновесия* однокомпонентной двухфазной системы.

Из (10,2,7) следует, что $\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p = \infty$, $\left(\frac{DQ}{\partial t}\right)_p = \infty$. Поэтому в однокомпонентной двухфазной системе коэффициенты $\alpha_p = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p$, $\gamma_t = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_t$ и теплоемкость C_p бесконечно велики.

Согласно (10,2,7) при равновесии однокомпонентной двухфазной системы каждой температуре соответствует вполне определенное давление.

В зависимости от агрегатного состояния или кристаллических форм фаз, образующих однокомпонентную систему, вид функций $p = p(t)$ и $t = t(p)$ весьма разнообразен. Этот вопрос удобно обсуждать, пользуясь формулой Клапейрона.

4°. Из условия равновесия (10,2,6) вытекает еще одно важное обстоятельство. Действительно, в это условие входят только удельные свободные энтальпии, совершенно не зависящие от масс фаз. Следовательно, равновесие также совершенно не зависит от масс фаз, и при давлении и температуре, соответствующих (10,2,7), равновесие будет иметь место при любых массах фаз. Таким образом, изобарно-изотермическое изменение этих масс (внесение новых масс извне или переход массы одной фазы в другую) не нарушают равновесия. Так как при одинаковости удельных свободных энтальпий, необходимой для равновесия, другие удельные признаки обеих фаз обычно не становятся одинаковыми ($v'' \neq v'$, $s'' \neq s'$ и т. д.), то согласно (10,2,4)переход массы одной фазы в другую обычно сопровождается изменением всех экстенсивных признаков системы (объема, энтропии, энтальпии, внутренней энергии, свободной энергии...); неизменной должна остаться только свободная энтальпия.

Вопрос о возможности и характере изменений экстенсивных величин разобран более подробно в гл. 13.

§ 10,3. Формула Клапейрона

1°. Эта формула устанавливает зависимость удельной скрытой теплоты обратимого изобарно-изотермического перехода единицы массы из одной фазы в другую от удельных объемов фаз и производной $\frac{dp}{dt}$ функции $p = p(t)$ однокомпонентной двухфазной системы. Дальше мы увидим (гл. 16), что формула Клапейрона применима ко всем *моновариантным* системам, независимо от числа фаз.

Пусть в обратимом изотермическом процессе 12 массы фаз Φ' и Φ'' изменяются соответственно от $m'_н$ до $m'_к$ и от $m''_н$ до $m''_к$ (причем $m''_к - m''_н = m'_н - m'_к$), а энтропия и объем всей системы — от $S_н$ до $S_к$ и от $V_н$ до $V_к$. Тогда теплота процесса

$$Q_{нк} = T(S_к - S_н). \qquad (10,3,1)$$

Приращение энтропии можно выразить посредством приращения объема, воспользовавшись зависимостью (6,8,9):

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_t = \frac{d_t S}{d_t V} = \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_V. \qquad (10,3,2)$$

Но в унарной двухфазной системе по (10,2,7) $p = p(t)$, и поэтому частная производная $\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_V$ равна полной производной:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_V = \frac{dp}{dt} = \psi(t), \qquad (10,3,3)$$

где $\psi(t)$ — функция только температуры.

Таким образом, (10,3,2) можно переписать так:

$$d_t S = \psi(t)\, d_t V.$$

Интегрируя при $t = \text{const}$ [следовательно, и при $\psi(t) = \text{const}$], получим:

$$S_к - S_н = \psi(t)\,(V_к - V_н) = (V_к - V_н)\frac{dp}{dt}. \qquad (10,3,4)$$

Выражения (10,3,1) и (10,3,4) дают:

$$Q_{нк} = T\,(V_к - V_н)\frac{dp}{dt}. \qquad (10,3,5)$$

Это и есть формула Клапейрона в самом общем виде. При выводе нами использовано то свойство однокомпонентной системы, что $p = p(t)$. Значит, (10,3,5) применима ко всем системам, в которых p зависит только от t.

Зависимость (10,3,5) показывает:

[10-В] *В системах, давление которых зависит только от температуры, скрытая теплота обратимого изотермического изменения объема равна приращению объема, умноженному на* $T\frac{dp}{dt}$.

2°. В (10,3,5) приращение объема можно заменить разностью удельных объемов фаз, помня, что по (10,2,4)

$$\left(\frac{\partial V}{\partial m''}\right)_t = \frac{d_t V}{d_t m''} = v'' - v'.$$

Здесь v'' и v' — удельные объемы фаз $Ф''$ и $Ф'$; по (10,2,3) и (10,2,7) v'' и v' являются функциями температуры.

По интегрировании при $t = \text{const}$ получаем:

$$V_к - V_н = (v'' - v')\,(m''_к - m''_н);$$

на основании (10,3,5)

$$\frac{Q_{кн}}{m''_к - m''_н} = T\,(v'' - v')\frac{dp}{dt}.$$

Здесь левая часть равна скрытой теплоте L увеличения на единицу массы фазы $Ф''$ и называется *удельной скрытой теплотой перехода массы из фазы* $Ф'$ *в* $Ф''$; в правой части $\frac{dp}{dt}$, v'' и v' — функции температуры.

[10-В′] *Удельная скрытая теплота перехода массы из фазы* $Ф'$ *в фазу* $Ф''$ *унарной двухфазной системы*

$$L = T\,(v'' - v')\frac{dp}{dt} \qquad (10,3,6)$$

зависит только от температуры и вовсе не зависит от масс фаз.

Зависимость (10,3,6) — обычный вид формулы Клапейрона

Если линия равновесия, т. е. график функции $p = p(t)$, дана в координатной системе $p - t$ (рис. 50) и C — состояние равновесия, соответствующее температуре T, то $\frac{dp}{dt} = \operatorname{tg}\alpha$. Когда молекулярный вес обеих фаз одинаков, можно вместо перехода единицы массы рассматривать переход одного моля. Формула Клапейрона сохранит свой вид (10,3,6), но только L, v'' и v' теперь будут мольными величинами (а не удельными).

3°. Когда одна из двух фаз унарной системы газообразна (другая — жидкая или твердая), часто оказывается очень удобной приближенная формула, вытекающая из (10,3,6). Примем фазу Φ'' за газообразную и предположим, что при рассматриваемых давлении и температуре мольный объем v' фазы Φ' пренебрежимо мал по сравнению с мольным объемом газообразной фазы. Тогда (10,3,6) примет вид:

$$L = Tv'' \frac{dp}{dt},$$

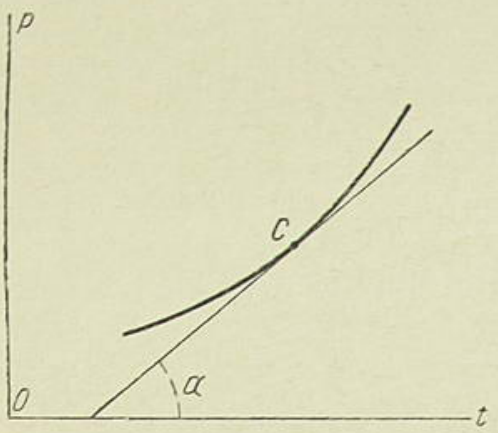


Рис. 50

где L — мольная скрытая теплота перехода в газообразную фазу. Допустим еще, что газообразную фазу можно рассматривать как идеальный газ, т. е. $v'' = \frac{RT}{p}$, тогда $L = \frac{RT^2}{p}\frac{dp}{dt}$, или

$$L = RT^2 \frac{d \ln p}{dt}. \qquad (10,3,7)$$

Иногда удобно (10,3,7) представлять в виде:

$$\frac{L}{RT} = \frac{dp}{dt} : \frac{p}{T}. \qquad (10,3,8)$$

Нужно помнить, что (10,3,7) и (10,3,8) применимы только в той области температур и давлений, в которой можно пренебречь v' по сравнению с v'' и можно пар рассматривать как идеальный газ. По данным эксперимента в этой области

$$\frac{L}{RT} > 1. \qquad (10,3,9)$$

§ 10,4. Применения формулы Клапейрона к установлению характера функции $p = p(t)$

1°. В этом параграфе рассматриваются унарные двухфазные системы: Φ^1, Φ^2 и Φ^3 — твердая, жидкая и паровая фазы; L^{12}, L^{13} и L^{23} — удельные или мольные скрытые теплоты перехода из

Φ^1 в Φ^2, из Φ^1 в Φ^3 и из Φ^2 в Φ^3; p^{12}, p^{13}, p^{23} — давления двухфазных систем, фазы которых Φ^1 и Φ^2, Φ^1 и Φ^3, Φ^2 и Φ^3.

Экспериментально установлено, что

$$L^{12} > 0 \text{ всегда, } L^{13} > 0 \text{ всегда, } L^{23} > 0 \text{ всегда.} \quad (10,4,1)$$

Что же касается разностей удельных или мольных объемов, то

$$\left.\begin{array}{l} v^3 - v^1 > 0 \text{ всегда,} \\ v^3 - v^2 > 0 \text{ (за исключением критической точки).} \end{array}\right\} \quad (10,4,2)$$

Разность $v^2 - v^1$ может иметь любой знак, но в громадном большинстве случаев $v^2 - v^1 > 0$.

2°. Согласно принятым обозначениям в унарных двухфазных системах с паровой фазой (Φ^3) формула Клапейрона напишется так:

$$L^{13} = T(v^3 - v^1)\frac{dp^{13}}{dt} \text{ или } L^{23} = T(v^3 - v^2)\frac{dp^{23}}{dt}.$$

По (10,4,1) и (10,4,2) имеем:

$$\frac{dp^{13}}{dt} > 0; \quad \frac{dp^{23}}{dt} > 0,$$

т. е. в унарных двухфазных системах, одна фаза которых паровая, давление — возрастающая функция температуры. Из (10,3,9) следует, что

$$\frac{dp}{dt} : \frac{p}{T} > 1; \quad \frac{dp}{dt} > \frac{p}{T},$$

т. е. p^{23} и p^{13} возрастают быстрее температуры. Эксперименты подтверждают, что это имеет место на всем протяжении кривой $p = p(t)$.

Таким образом, во всех однокомпонентных двухфазных системах с паровой фазой кривая $p = p(t)$ на всем протяжении обращена выпуклостью к оси температур (рис. 51).

3°. В однокомпонентных системах, состоящих из твердой и жидкой фаз, по (10,4,1) $L^{12} > 0$, знак разности $v^2 - v^1$ может быть любым, а абсолютное значение отношения $\frac{L^{12}}{v^2 - v^1}$ велико. Поэтому [см. (10,3,6)] абсолютное значение производной $\frac{dp^{12}}{dt}$ тоже велико. В подавляющем числе случаев $(v^2 - v^1) > 0$, и по (10,3,6) производная $\frac{dp^{12}}{dt}$ положительна и велика, кривая $p^{12} = p^{12}(t)$ поднимается слева направо, образуя с осью температур угол, близкий к прямому (рис. 52, кривая I).

Иногда, в частности в однокомпонентных системах твердое тело — жидкость, образованных водой, висмутом, галлием, $(v^2 - v^1) < 0$ и производная $\frac{dp^{12}}{dt} < 0$, т. е. кривая $p^{12} = p^{12}(t)$

поднимается справо налево, образуя с осью абсцисс тупой угол, близкий к прямому (см. рис. 52, кривая *II*).

4°. Возьмем унарную систему, состоящую из двух твердых фаз Φ^α, Φ^β. Давление этой системы и скрытую теплоту обозначим через $p^{\alpha\beta}$ и $L^{\alpha\beta}$, а удельные объемы фаз — через v^α, v^β. В этом

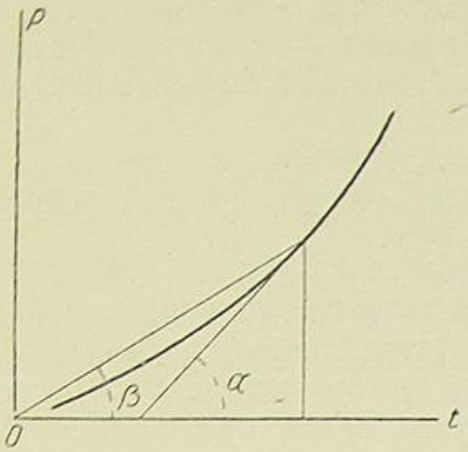


Рис. 51

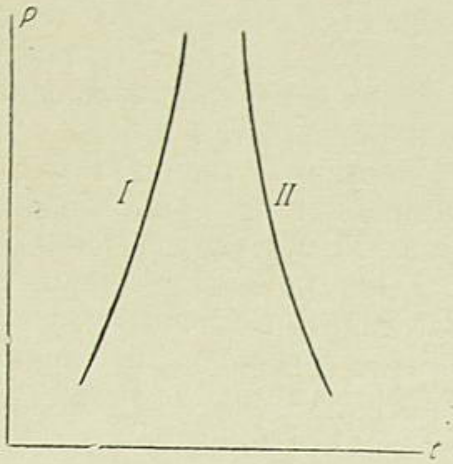


Рис. 52

случае формула Клапейрона не дает никаких указаний о характере линии равновесия, так как ни знак $L^{\alpha\beta}$, ни знак разности $v^\beta - v^\alpha$ заранее неизвестны. Согласно экспериментальным данным в таких системах производная $\frac{dp^{\alpha\beta}}{dt}$ может быть как положительной, так и отрицательной; ее абсолютное значение может быть и очень большим, так что линия равновесия кажется прямой параллельной оси Op, и очень малым, равным нулю.

§ 10,5. Критическое состояние и метастабильные состояния системы жидкость — пар

1°. Однокомпонентная система жидкость — пар интересна двумя особенностями:

из всех однокомпонентных систем только ей присуще критическое состояние;

в ней легко осуществляются метастабильные состояния и переход от метастабильных к стабильным состояниям.

2°. Чтобы понять суть и особенности критического состояния, удобно рассмотреть семейство изотерм в координатной системе $p - V$. Вспомним, что в этой координатной системе линия насыщения $a'b'd'kd''b''a''$ (см. рис. 11, стр. 36) состоит из двух ветвей: $a'b'd'k$ и $a''b''d''k$, которые сходятся в точке k, имея общую касательную, параллельную оси OV. Левая ветвь представляет график функции $v' = v'(p)$, правая — график функции $v'' = v''(p)$; в точке k $v' = v''$.

Если изотермическое сжатие газа начинать при различных температурах, то можно убедиться в существовании трех типов изотерм (см. рис. 11). Каждая из изотерм типа *I* (*eb″b′b*, *cd″d′d*) состоит из трех частей; крайние криволинейны и поднимаются справа налево, средняя (*b″b′*, *d″d′*), прямолинейна, параллельна оси *OV*; один ее конец лежит на ветви пара, другой — на ветви жидкости. Чем выше температура изотермы, тем короче прямолинейный участок; и так как касательная к линии насыщения в точке *k* параллельна оси *OV*, то на изотерме *hkl* средний участок обращается в точку.

Изотермы типа *III* (*fg*, *mn*) не имеют общих точек с линией насыщения и прямолинейных участков, а являются плавными кривыми без горизонтальных касательных.

Единственная изотерма типа *II* (*hkl*) — переходная между изотермами *I* и *III*: на ней нет среднего участка, но криволинейные участки сходятся в точке *k*, имея касательную, параллельную оси *OV*. В точке *k* $v' = v''$; *k* называется *критической точкой*, а значения признаков в этой точке — *критическими* (критические температура, давление, удельный объем, энтропия, энтальпия и т. д.). Изотерма *II* (температура которой равна критической температуре) называется критической.

Нетрудно понять, что, если при одинаковых *p* и *t* удельные объемы обеих фаз также одинаковы, то должны быть одинаковыми также и все их остальные интенсивные признаки. Поэтому более полное определение критического состояния системы таково:

[10-Г] *Состояние любой (однокомпонентной или многокомпонентной) системы называется критическим, если какие-либо две ее фазы становятся одинаковыми, т. е. если все интенсивные признаки обеих фаз совпадают.*

4°. Легко показать, что на критической изотерме системы жидкость — пар в критической точке

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_t = 0, \qquad (10,5,1)$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_t = 0. \qquad (10,5,2)$$

Правильность утверждения (10,5,1) непосредственно следует из того, что в точке *k*, рис. 11, касательная к критической изотерме должна быть параллельной оси объемов. Утверждение же (10,5,2) может быть доказано следующими простыми рассуждениями.

В окрестности точки *K*, в которой $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_t = 0$, линия может иметь вид *DKG*, *EKH* или *FKL* (рис. 53). Если эта линия — изотерма, то для устойчивости равновесия по обе стороны от *K* необходимо, чтобы $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_t < 0$. На рис. 53, *a* этому условию не удовлетворяют *KG* и *EK*. Следовательно, ни *DKG*, ни *EKH* не

могут быть критической изотермой. А обе части FK и KL линии FKL рис. 53, *б* удовлетворяют условию $\left(\frac{(\partial p)}{dV}\right)_t < 0$ по обе стороны от K. Но линия FKL имеет перегиб в точке K; следовательно, на этой линии в точке K должно быть $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_t = 0$.

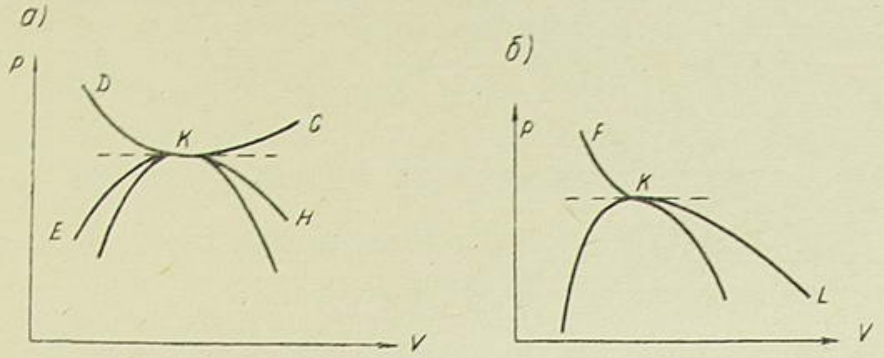


Рис. 53

3°. Рассмотрим, каким образом можно в системе жидкость — пар осуществить метастабильные состояния. При изотермическом сжатии за участком AB обычно следует участок BC (рис. 54). Однако, приняв некоторые меры предосторожности, можно плавно продолжить участок AB по BE, причем на BE, как и на AB, с уменьшением объема увеличивается давление, а жидкость не образуется. Газ, состояние которого определяется точкой линии BE, называется *пересыщенным паром*. При изотермическом же расширении за участком DC обычно следует CB; но при некоторых мерах предосторожности можно получить плавную линию DCH, на которой пар не образуется. Жидкость в области CH называется *перегретой*.

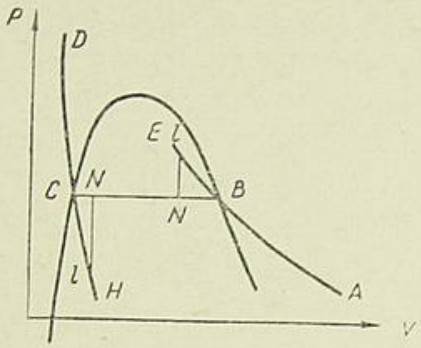


Рис. 54

Если считать, что ABE и HCD части одной непрерывной изотермы, то участок, соединяющий E с H, должен был бы иметь приблизительно вид EGH. Но этот участок неосуществим, так как в каждой его точке $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_t > 0$, т. е. этот участок представлял бы последовательность неустойчивых состояний. Так как участки BE и CH удовлетворяют условию устойчивости $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_t < 0$, то в каждой из их точек однородная система (жидкая на CH, газообразная на BE) может быть в равновесии. Но можно показать, что эти состояния равновесия не самые устой-

чивые и нарушаются, когда система может перейти к более устойчивым состояниям равновесия.

Пусть LN — изохора, $V_L = V_N$ (см. рис. 54). В состояниях L и N, кроме объемов, одинаковы и температуры системы: $t_L = t_N = t_B$. Рассмотрим свободные энергии F_L и F_N. При изотермическом переходе из B в L или из B в N приращения свободной энергии равны работе внешнего давления [так как процессы BL, BN обратимы и в (9,44) $\Delta = 0$]:

$$F_L - F_B = W_{eBL}, \quad F_N - F_B = W_{eBN},$$

или

$$F_L - F_N = W_{eBL} - W_{eBN}.$$

Но при сжатии работа внешнего давления положительна, поэтому

$$W_{eBL} > W_{eBN} \text{ и } F_N > F_L.$$

Таким образом, изохорно-изотермический процесс LN, если бы он произошел, вызвал бы уменьшение свободной энергии системы. Следовательно, этот процесс, ведущий к переходу однородной газообразной системы в систему жидкость — пар, возможен.

Изохорно-изотермический процесс NL привел бы к увеличению свободной энергии и поэтому невозможен (см. [9-Д]). Обратный же процесс LN вызвал бы уменьшение свободной энергии и поэтому возможен.

Следовательно, однородная газообразная система, равновесное состояние которой изображается одной из точек (L) линии BE, может превратиться в систему жидкость — пар, состояние которой изображается одной из точек (N) прямой BC. Сотрясения или введение в пересыщенный пар ничтожного количества жидкости способствуют этому переходу или вызывают его.

Тот же самый результат мы получили бы, рассмотрев изохору LN, пересекающую линию CH (см. рис. 54). Здесь

$$F_L - F_N = W_{eCL} - W_{eCN},$$

причем

$$W_{eCL} < 0, \; W_{eCN} < 0, \; |W_{eCL}| < |W_{eCN}|;$$

следовательно, $F_L > F_N$.

Аналогично предыдущему это означает, что хотя равновесие переохлажденной жидкости в точке L устойчиво, но равновесие системы жидкость — пар (в точке N) более устойчиво; следовательно, переход из L в N может совершиться и имеет место.

6°. В 5° мы видели пример того, что если при одинаковых температурах и одинаковых объемах система может быть в двух равновесных состояниях, то состоянию с меньшей свободной энергией соответствует стабильное равновесие, а состоянию с большей свободной энергией — метастабильное. В параграфе 10,8,3° мы увидим аналогичный пример: если при одинаковых температурах

и одинаковых давлениях система может быть в двух равновесных состояниях, то состоянию с меньшей свободной энтальпией соответствует стабильное равновесие, а состоянию с большей свободной энтальпией — метастабильное равновесие.

§ 10,6. Тройная точка

1°. В координатной системе $p - t$ каждой точке соответствует одно значение давления и одно значение температуры. *Тройной точкой* (диаграммы $p - t$) называют ту точку A, при давлении p_A и температуре t_A которой однокомпонентная трехфазная система находится в равновесии (рис. 55). В § 10,1,4° приведены примеры таких систем.

Среди однокомпонентных систем, образованных химическими элементами или химическими соединениями, очень много таких, которые состоят из твердой (аморфной или кристаллической), жидкой и паровой фаз, например: твердый йод + жидкий йод + газообразный йод; лед + вода + пар воды.

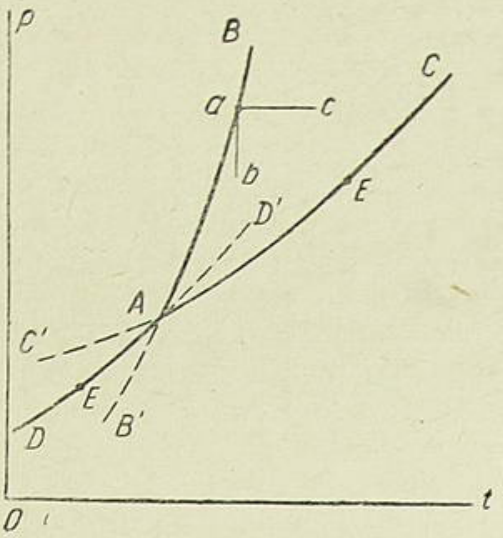


Рис. 55

Часто встречаются однокомпонентные системы, состоящие из паровой или жидкой фазы и из двух твердых фаз, представляющих различные кристаллические формы одного и того же вещества (например моноклинная сера, ромбическая сера и пар серы или жидкая сера; графит, алмаз и жидкий углерод).

Наконец, имеются унарные системы, образованные тремя кристаллическими формами одного и того же компонента (например любые три из шести кристаллических разновидностей льда). Равновесие каждой такой системы представляется (на диаграмме $p - t$) тройной точкой.

2°. Существование тройной точки и условия равновесия в ней вытекают из условий равновесия однокомпонентных двухфазных систем.

Пусть однокомпонентная трехфазная система находится в равновесии при p_A и t_A, которым соответствует точка A на диаграмме $p - t$ (см. рис. 55). Обозначим фазы через Φ^α, Φ^β, Φ^γ. (До сих пор через Φ^1, Φ^2, Φ^3 мы отмечали твердую, жидкую и паровую фазы. В настоящем параграфе рассматриваются унарные системы, фазы которых совершенно произвольны. Чтобы подчеркнуть это, назовем фазы — Φ^α, Φ^β, Φ^γ, или более кратко α, β, γ, трехфазную систему — $\alpha\beta\gamma$, а двухфазные системы — $\alpha\beta$, $\beta\gamma$, $\alpha\gamma$).

Очевидно, систему фаз α, β, γ можно представить как совокупность двух двухфазных систем $\alpha\beta$, $\beta\gamma$. Также очевидно, что равно-

весие трехфазной системы возможно только при равновесии обеих мысленно выделенных двухфазных систем $\alpha\beta$, $\beta\gamma$. Пусть BB' и CC' — линии равновесия систем $\alpha\beta$ и $\beta\gamma$. Тогда равновесие системы фаз $\alpha\beta$ возможно только на линии BB'; следовательно, точка A должна лежать на линии BB'. Таким же образом точка A должна лежать на линии равновесия CC' системы $\beta\gamma$.

Итак, тройная точка A — это точка пересечения линий BB' и CC' равновесия тех двухфазных систем $\alpha\beta$, $\beta\gamma$, на которые можно мысленно разбить трехфазную систему $\alpha\beta\gamma$. Но трехфазную систему можно разбить и на другую пару двухфазных систем; $\alpha\beta$ и $\alpha\gamma$. Поэтому через тройную точку должна пройти и линия равновесия DD' системы $\alpha\gamma$.

Мы можем сделать следующие заключения:

а) если однокомпонентная трехфазная система $\alpha\beta\gamma$ находится в равновесии при давлении p_A и температуре t_A, т. е. если существует тройная точка A, то через нее проходят линии равновесия трех двухфазных систем: $\alpha\beta$, $\beta\gamma$ и $\alpha\gamma$;

б) линиям равновесия однокомпонентных двухфазных систем соответствует в однокомпонентной трехфазной системе *точка равновесия*, т. е. тройная точка. Это означает, что трехфазная однокомпонентная система может быть в равновесии только при одном вполне определенном давлении (p_A) и одной вполне определенной температуре (t_A). При каких-либо других давлениях и температурах р а в н о в е с и е н е в о з м о ж н о.

В системе твердый йод + жидкий йод + газообразный йод температура и давление тройной точки равны: $t_A = 114°$ С, $p_A = 90$ *мм рт. ст.* В тройной точке системы лед + вода + пар воды $t_A = 0{,}0098°$ С, $p_A = 4{,}59$ *мм рт. ст.*

Нет никаких оснований утверждать, что линии равновесия унарных двухфазных систем, например $\alpha\beta$ и $\beta\gamma$, должны обязательно пересекаться. Если эти линии не пересекаются, трехфазная система $\alpha\beta\gamma$ не может быть в равновесии ни при каких значениях p и t: тройная точка не существует. Это имеет место у гелия: на линии равновесия твердого и жидкого гелия при $T = 1°$ К давление p приблизительно равно 25 *атм*, а на линии равновесия жидкого и газообразного гелия при $T = 1°$ К давление немного меньше 0,6 *мм рт. ст.*, эти две линии не пересекаются, и равновесие трех фаз гелия — твердого, жидкого и газообразного — не наблюдалось никогда.

3°. Общая теория равновесия также приводит к результатам, полученным выше. Пусть в однокомпонентной системе, состоящей из трех фаз α, β, γ, массы фаз равны m^α, m^β, m^γ, а давление p и температура t — одинаковые во всех точках системы. Тогда удельные свободные энтальпии

$$g^\alpha = g^\alpha(p, t), \quad g^\beta = g^\beta(p, t), \quad g^\gamma = g^\gamma(p, t); \qquad (10{,}6{,}1)$$

свободная энтальпия

$$G = m^\alpha g^\alpha + m^\beta g^\beta + m^\gamma g^\gamma; \qquad (10,6,2)$$

масса

$$m = m^\alpha + m^\beta + m^\gamma = \text{const};$$

поэтому

$$dm^\alpha = -(dm^\beta + dm^\gamma), \qquad (10,6,3)$$

причем dm^β и dm^γ должны рассматриваться как независимые бесконечно малые величины.

Согласно [9-Ж] (10,6,2) и (10,6,1) в изобарно-изотермическом обратимом процессе

$$dG = g^\alpha\, dm^\alpha + g^\beta\, dm^\beta + g^\gamma\, dm^\gamma = 0$$

или на основании (10,6,3)

$$(g^\beta - g^\alpha)\, dm^\beta + (g^\gamma - g^\alpha)\, dm^\gamma = 0. \qquad (10,6,4)$$

Из независимости величин dm^β и dm^γ следует, что (10,6,4) может иметь место только при условии

$$g^\beta - g^\alpha = 0,\ g^\gamma - g^\alpha = 0. \qquad (10,6,5)$$

(10,6,1) показывает, что равенства (10,6,5) представляют два уравнения с двумя неизвестными p и t. Таким образом, равенства (10,6,5) определяют те значения p и t, при которых однокомпонентная трехфазная система будет в равновесии, т. е. определяют тройную точку. Это и есть результат, полученный выше.

4°. Рассмотрев однокомпонентную систему, состоящую из четырех фаз α, β, γ, δ, мы бы получили вместо двух уравнений (10,6,5) три уравнения

$$g^\beta - g^\alpha = 0,\ g^\gamma - g^\alpha = 0,\ g^\delta - g^\alpha = 0. \qquad (10,6,6)$$

Но обычно три уравнения с двумя неизвестными (p, t) оказываются несовместимыми, т. е. нельзя найти такие значения p и t, которые удовлетворили бы всем трем уравнениям. Это означает, что однокомпонентная система, состоящая из четырех фаз, подверженных одному и тому же давлению, не может быть в равновесии ни при каких значениях p и t. Это же справедливо при любом числе фаз, большем трех.

5° Вернемся к тройной точке, в которой давление и температура системы равны p_A и t_A; обозначим внешнее давление и температуру среды в тройной точке через p_{eA} и τ_A. Очевидно, если система помещена в сосуд с гибкими и теплопроводящими стенками, то равновесие возможно только при условии, что $p_{eA} = p_A$ и $\tau_A = t_A$. Изменим внешнее давление и температуру среды и пусть новые значения будут p_e и τ. При этом изменении равновесие системы нарушится и начнется необратимый процесс, который будет продолжаться до тех пор, пока давление и температура системы не станут соответственно равными p_e и τ, т. е. $p = p_e$ и $t = \tau$.

В координатной системе $p - t$ назовем точкой E ту точку, координаты которой $p = p_e$, $t = \tau$. Трехфазная система может быть в равновесии только в тройной точке, когда давление и температура суть p_A и t_A.

Следовательно, при равновесии в точке E система будет уже не техфазной, а двухфазной или однофазной.

Если точка E окажется расположенной на одной из линий BB', CC', DD' равновесия двухфазных систем (см. рис. 55), то в новом состоянии равновесия система будет двухфазной; если же точка E не находится на одной из этих линий, то в новом состоянии равновесия будет состоять из одной фазы.

§ 10,7. О расположении линий равновесия систем жидкость—пар, твердое тело—пар

Вернемся к старым обозначениям (Φ^1, Φ^2, Φ^3) твердой, жидкой и паровой фаз (§ 10,4). L^{12}, L^{13}, L^{23} будут означать удельные (или мольные) скрытые теплоты перехода массы из Φ^1 в Φ^2, из Φ^1 в Φ^3 и из Φ^2 в Φ^3; p^{12}, p^{13}, p^{23} — давления двухфазных систем Φ^1, Φ^2; Φ^1, Φ^3; Φ^2, Φ^3, линиями равновесия которых соответственно являются BB', CC', DD' (рис. 56). Мы уже знаем, что эти линии пересекаются в тройной точке (A). Мы также знаем, что линии CC' и DD' систем $\Phi^1\Phi^3$ и $\Phi^2\Phi^3$ наклонены под острым углом к оси Ot диаграммы $p - t$, а линия BB' равновесия системы $\Phi^1\Phi^2$ почти параллельна оси давления, образуя в большинстве случаев с осью температур угол немного меньше прямого, а иногда немного больше прямого.

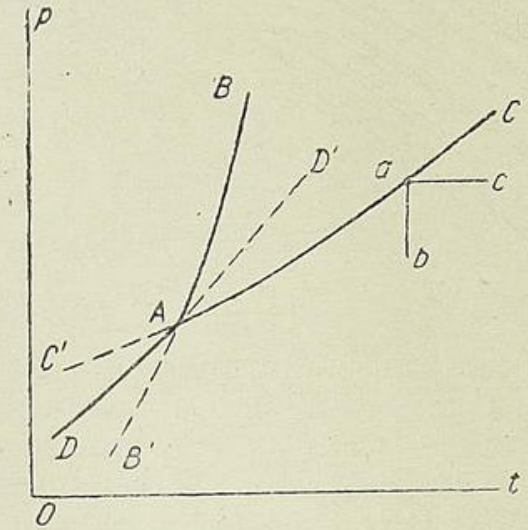


Рис. 56

Теперь нам нужно показать, что в тройной точке линия DD' равновесия системы твердое тело — пар круче линии CC' равновесия системы жидкость — пар. Для этого можно воспользоваться формулами Клапейрона:

$$L^{13} = T(v^3 - v^1)\frac{dp^{13}}{dt}, \quad L^{23} = T(v^3 - v^2)\frac{dp^{23}}{dt}, \qquad (10,7,1)$$

относя все величины к тройной точке. В этой точке переход из твердого состояния в пар можно осуществить в два приема: сначала из твердого в жидкое, а затем из жидкого в пар. Следовательно, согласно закону Гесса

$$L^{13} = L^{12} + L^{23},$$

причем все скрытые теплоты положительны, и поэтому

$$L^{13} - L^{23} = L^{12} > 0. \qquad (10,7,2)$$

С другой стороны, в тройной точке удельный объем v^3 пара значительно (иногда во много тысяч раз) превосходит удельные объемы v^1 и v^2, а v^1 и v^2 весьма мало отличаются друг от друга; например, в системе лед — вода — водяной пар. $v^3 = 206000$ *см*^{3}, а $v^1 - v^2 = 0{,}0905$ *см*^{3}.

Таким образом, в формулах (10,7,1) можно отбросить v^1 и v^2, и тогда (10,7,1) и (10,7,2) дадут:

$$L^{13} - L^{23} = L^{12} = Tv^3\left(\frac{dp^{13}}{dt} - \frac{dp^{23}}{dt}\right). \qquad (10,7,3)$$

Ввиду того, что T и v^3 положительны,

$$\frac{dp^{13}}{dt} - \frac{dp^{23}}{dt} > 0. \qquad (10,7,3)$$

В свою очередь, производные $\frac{dp^{13}}{dt}$ и $\frac{dp^{23}}{dt}$ также положительны, так как кривые DD' и CC' поднимаются слева направо; следовательно,

$$\frac{dp^{13}}{dt} > \frac{dp^{23}}{dt}, \qquad (10,7,4)$$

т. е. в тройной точке линия DD' равновесия системы твердое тело — пар круче линии CC' равновесия системы жидкость — пар. Однако разница в наклонах настолько мала, что ее экспериментальное обнаружение представляет значительные трудности.

§ 10,8. Об устойчивости различных однокомпонентных систем

1°. Мы уже видели, что один и тот же компонент может образовать паровую, жидкую, твердую аморфную и различные кристаллические фазы. Если во всех точках системы давление одинаково, то однокомпонетная система, состоящая более чем из трех фаз, не может быть в равновесии (см. § 10,6,4°). При трех фазах равновесие возможно только в тройной точке — при вполне определенных значениях давления и температуры. В двухфазной однокомпонентной системе каждой паре фаз соответствует своя линия равновесия; эти линии (например BB', CC' и DD' на рис. 55 и 56) пересекаются в тройной точке.

Однако твердо установлено, что тройная точка делит каждую из линий равновесия (BB', CC', DD') на две части: на одной равновесие двухфазной системы вполне устойчиво (стабильно), на другой — метастабильно. Так (рис. 57), если состояние системы вода — пар изображается точкой E, расположенной выше тройной точки A, то кристаллик льда, введенный в эту систему, превратится в воду или пар, и система будет продолжать состоять из воды и пара.

Если же точка F, изображающая состояние системы вода — пар, ниже тройной точки, то по введении кристаллика льда вода и пар исчезнут, и система будет состоять только из льда.

Наконец, если точка, изображающая давление и температуру, не совпадает с тройной точкой и не лежит на одной из линий равновесия двухфазных систем, то ей соответствует равновесие однофазной системы. Геометрическими местами таких точек являются области, заключенные между соседними линиями равновесия двухфазных систем.

Цель настоящего параграфа — установить, какая именно однокомпонентная система будет в устойчивом равновесии в заданной — и не лежащей на кривых равновесия — точке диаграммы $p - t$.

2°. Начнем с двухфазной системы и предположим, что она находится в равновесии при давлении p и температуре t. Какой будет равновесная система при том же давлении p и другой температуре $t + dt$ или же при той же температуре t, но другом давлении $p + dp$? К ответу на эти вопросы приводят совершенно простые рассуждения.

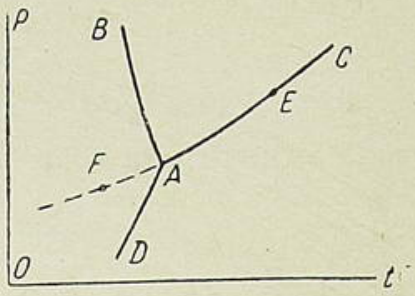


Рис. 57

Предположим, что внешнее давление и температура среды равны p_e и τ, а двухфазная система заключена в сосуд с гибкими и теплопроводящими стенками. Тогда равновесие возможно только при условии, что $p_e = p$ и $\tau = t$. При неизменном внешнем давлении увеличим температуру среды на $d\tau (d\tau > 0)$. В этом случае p останется неизменным, а так как по (10,2,7) t — функция p, то не изменится и температура. Таким образом, температура среды окажется выше температуры системы ($\tau + d\tau > t$), и система станет получать положительное тепло от среды ($DQ > 0$). Вследствие этого в системе начнется изобарно-изотермическое увеличение массы той фазы, скрытая теплота образования которой положительна. (Так, в системе лед — вода при поступлении тепла извне началось бы изобарно-изотермическое увеличение массы воды за счет массы льда). Это поступление тепла будет продолжаться до тех пор, пока одна из фаз исчезнет; система окажется однофазной и станет возможным изменение температуры при постоянном давлении p, и новое количество тепла поднимает температуру однофазной системы от t до температуры среды; таким образом, установится новое равновесие при давлении p и температуре $t + dt$.

Полученный нами результат таков:

[10-Д] *Изобарное повышение температуры равновесной однокомпонентной двухфазной системы приводит к исчезновению одной из фаз. Остается та фаза, скрытая теплота обратимого образования которой из другой фазы при* $p = \text{const}$ *и* $t = \text{const}$ *положительна.*

При изобарном понижении температуры будет иметь место обратное. Так, при изобарном повышении температуры в системе, состоящей из твердой и жидкой фаз, сохранится жидкая фаза, в системе, состоящей из жидкой и паровой фаз, сохранится паровая.

Теперь предположим, что при неизменной температуре среды ($\tau = t$) внешнее давление увеличено от p_e до $p_e + dp_e$. В этом случае температура t системы останется постоянной, поэтому не изменится и давление [$p = p(t)$]. Следовательно, так как $p_e + dp_e > p$, равновесие нарушится и начнется изобарно-изотермическое уменьшение объема системы. В этом процессе согласно § 10,2,1° удельные объемы фаз постоянны и

$$d_{t,\,p}V = (v'' - v')\,dm'' < 0 \qquad (10,8,1)$$

(v'' и v' — удельные объемы фаз Φ'' и Φ'; m'' — масса фазы Φ'').

Поэтому должна уменьшаться масса фазы с большим удельным объемом; уменьшение массы будет происходить до исчезновения этой фазы, а затем в оставшейся однофазной системе давление может изменяться при постоянной температуре и повысится до значения $p + dp = p_e + dp_e$.

Итак, [10-Д'] *Изотермическое повышение давления равновесной однокомпонентной двухфазной системы приводит к исчезновению одной из фаз; остается та фаза, удельный объем которой меньше. При изотермическом понижении давления остается фаза с бóльшим удельным объемом.*

[10-Д] и [10-Д'] можно соединить в следующую теорему (см. рис. 55, 56, 57):

[10-Е] *Если линия равновесия двухфазной системы поднимается слева направо (например $B'B$, $C'C$ на рис. 55 и 56), то правее этой линии устойчива фаза с положительной скрытой теплотой образования и с бóльшим удельным объемом; если же линия равновесия двухфазной системы поднимается справа налево (например AB на рис. 57), то правее этой линии устойчива фаза с положительной скрытой теплотой образования и с меньшим удельным объемом.*

В самом деле, рассмотрим линию BB' (рис. 55). На изотерме ab $dp < 0$, на изобаре ac $dt > 0$; точки c и b лежат правее BB'. Применив к изобаре ac положение [10-Д], а к изотерме ab положение [10-Д'], получим первую часть [10-Е]. Таким же образом можно подтвердить справедливость второй части теоремы [10-Е], рассмотрев на линии AB изотерму ab и изобару ac (рис. 57).

§ 10,9. Равновесие при различных давлениях на фазы

1°. До сих пор предполагалось, что давление на обе фазы унарной системы одинаково. Возможно ли равновесие унарной системы при различных давлениях на фазы?

Чтобы ответить на этот вопрос, представим унарную двухфазную систему в равновесии при одном и том же давлении на фазы и изотермическим образом изменим на dp' и dp'' давления на фазы Φ' и Φ''. Это вызовет приращения $d_t g'$ и $d_t g''$ удельных свободных энтальпий фаз, причем по (9,6,11)

$$\left.\begin{aligned} d_t g' &= v'\,dp'; \\ d_t g'' &= v''\,dp''. \end{aligned}\right\} \qquad (10,9,1)$$

Если новое состояние также равновесно, то

$$d_t g' = d_t g'',$$

или

$$v' d_t p' = v'' d_t p''.$$

Так как $v' \neq v''$, то также $dp' \neq dp''$, т. е., как мы уже знаем, при одинаковом приращении давления на фазы ($dp' = dp''$) равновесие нарушится, и система станет однофазной. Новое состояние окажется состоянием равновесия только при условии, что

$$\frac{d_t p''}{d_t p'} = \left(\frac{\partial p''}{\partial p'}\right)_t = \frac{v'}{v''} \qquad (10,9,2)$$

Из (10,9,2), которая называется формулой Пойнтинга, следует, что для сохранения равновесия необходимо, чтобы элементарные изотермические приращения давлений dp' и dp'' были обратно пропорциональны удельным объемам фаз. Таким образом, если фаза Φ' — жидкая, а Φ'' — пар, то приращение давления на Φ' должно быть во много раз больше приращения давления пара. В случае воды и льда ($v_л > v_в$) увеличение давления на воду должно быть больше увеличения давления на лед.

Обратим внимание на то, что удельные объемы всегда положительны, поэтому в (10,9,1) и (10,9,2) приращения dp' и dp'' давлений должны быть или оба положительными или оба отрицательными.

2°. Случаи, в которых давления на две фазы унарной системы неодинаковы, нередки. Так, при неплоской поверхности раздела жидкой и паровой фаз давление изменяется скачком при переходе через эту поверхность. Это имеет место, например, когда пар и жидкость находятся в капиллярной трубке, или в случае пара над жидкой каплей. Если поверхность раздела плоская, то в унарной системе жидкость — пар можно оказать на жидкость дополнительное давление инертным газом, не вступающим в реакцию ни с паром, ни с жидкостью и не растворяющимся в последней. При этом согласно (10,9,2) парциальное давление пара (рассматриваемого как идеальный газ) становится несколько больше давления пара до введения газа.

Приближенную зависимость между увеличением давления на жидкость и увеличением давления пара легко установить, считая жидкость совершенно несжимаемой, а пар — идеальным газом.

Рассматривая v' и v'' как мольные объемы жидкости и пара, имеем:

$$v'' = \frac{RT}{p''} .$$

Поэтому интегрирование зависимости (10,9,1) приводит к результату:

$$v'(p' - p_0) = RT \ln \frac{p''}{p_0} . \qquad (10,9,3)$$

Здесь T — температура, при которой унарная система жидкость — пар находится в равновесии как при одинаковом на обе фазы давлении p_0, так и тогда, когда давления p' и p'' на жидкость и пар неодинаковы и больше p_0.

Определим p'' для системы вода — пар при $T = 373°$ K и $p' = 1001$ *атм*. Как известно, при $T = 373°$ K ($t = 100°$ C) $p_0 = 1$ *атм*, и поэтому $p' - p_0 = 1000$ *атм*. Приняв мольный объем воды $v' = 18$ *см*$^3 = 0{,}018$ *л*, имеем согласно (10,9,3):

$$0{,}018 \cdot 1000 = 18 \text{ л} \cdot \text{атм} = 0{,}082 \cdot 373 \ln\left(\frac{p''}{1}\right) = 30{,}6 \ln p'' \text{л} \cdot \text{атм}.$$

или $\ln p'' = \sim 0{,}6$, откуда $p'' = 1{,}618$ *атм*. Таким образом, увеличение давления на воду на 1000 *атм* приводит при $t = 100°$ C к увеличению давления пара меньше чем на 1 *атм*.

3°. Из (10,9,1) следует, что при $t = \text{const}$ одно давление зависит от другого. Легко показать, что один из трех признаков t, p', p'' зависит от остальных двух.

В самом деле, по (9,6,9)

$$dg' = -s'dt + v'dp', \qquad dg'' = -s''dt + v''dp''.$$

Предположим, что рассматриваемая унарная двухфазная система находится в равновесии как при значениях p', p'', t так и при значениях $p' + dp'$, $p'' + dp''$, $t + dt$. Тогда $dg' = dg''$, или

$$(s'' - s')\, dt + v'dp' - v''dp'' = 0. \qquad (10,9,4)$$

Зависимость (10,9,4) означает, что дифференциалы dt, dp', dp'' связаны одним условием, т. е. имеет место зависимость $f(p', p'', t) = 0$, которую можно представить в одном из трех видов:

$$p'' = p''(p', t), \quad \text{или} \quad p' = p'(p'', t), \quad \text{или} \quad t = t(p', p''). \qquad (10,9,5)$$

Зависимость (10,9,4) позволяет определить частные производные $\left(\frac{\partial p''}{\partial t}\right)_{p'}$ и $\left(\frac{\partial p'}{\partial t}\right)_{p''}$. В самом деле, положим $dp' = 0$; тогда по (10,9,4)

$$\left(\frac{\partial p''}{\partial t}\right)_{p'} = \frac{s'' - s'}{v''} . \qquad (10,9,6)$$

Так как энтропия всей системы

$$S = s'(p', t)\, m' + s''(p'', t)\, m'',$$

то при $p' = \text{const}$, $p'' = \text{const}$ и $t = \text{const}$ имеем:

$$d_{p'p''t} S = s'(p', t)\, dm' + s''(p'', t)\, dm''$$

или, имея в виду, что $dm' = -dm''$,

$$d_{p'\,p''\,t} S = (s'' - s')\, dm'';$$

$$s'' - s' = \left(\frac{\partial S}{\partial m''}\right)_{p',\, p'',\, t} = \frac{L}{Tv''}\,, \qquad (10,9,7)$$

где L — удельная скрытая теплота перехода массы из фазы Φ' в Φ'' при постоянных p', p'', t.

Выражения (10,9,6) и (10,9,7) дают

$$\left(\frac{\partial p''}{\partial t}\right)_{p'} = \frac{L}{Tv''}\,. \qquad (10,9,8)$$

Аналогично этому, положив в (10,9,4) $dp'' = 0$, получим:

$$\left(\frac{\partial p'}{\partial t}\right)_{p''} = -\frac{L}{Tv'}\,, \qquad (10,9,9)$$

где $(-L)$ — удельная скрытая теплота перехода массы из Φ'' в Φ' при постоянных p', p'', t.

Заметим, что зависимости (10,9,8) и (10,9,9) похожи на формулу Клапейрона

$$\frac{dp}{dt} = \frac{L}{T}(v'' - v'),$$

но проще ее, так как и (10,9,8), и (10,9,9) содержат удельный объем одной из фаз; в формуле же Клапейрона мы встречаем разность удельных объемов обеих фаз.

Глава одиннадцатая

РАВНОВЕСИЕ ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ С ГАЗОВОЙ ФАЗОЙ

§ 11,1. Примеры систем, подлежащих исследованию

В гл. 8 мы подробно рассмотрели равновесие смеси идеальных газов, в которой возможна химическая реакция. Теория, на которую мы при этом опирались, недостаточна для исследования случаев, когда химическая реакция происходит в неоднородной системе. В настоящей главе предполагается, что реакция может иметь место в неоднородной системе с газовой фазой, причем *составы жидких и твердых фаз постоянны*, состав же газовой фазы может быть и постоянным и переменным.

В дальнейшем жидкие и твердые фазы будут также называться конденсированными. Вот примеры таких систем.

Трехфазная система, фазы которой окись меди CuO, закись меди Cu_2O и кислород O_2. При не очень высоких температурах первые две фазы твердые, O_2— газ; таким образом, составы всех фаз постоянны, а уравнение реакции таково:

$$O_2 + 2Cu_2O - 4CuO = 0.$$

Другая система: твердая фаза — карбамат аммония $H_2N—CO—ONH_4$, газовая фаза — смесь газов CO_2 и NH_3; реакция происходит по уравнению:

$$1CO_2 + 2NH_3 - 1NH_2CONH_4O = 0.$$

При переходе из твердой фазы в газовую молекула карбамата аммония распадается на одну молекулу CO_2 и две молекулы NH_3. Поэтому, если в некоторый момент отношение чисел молекул CO_2 и NH_3 в газовой фазе равно $^1/_2$, то реакция будет изменять число молекул в газовой фазе, не изменяя указанного отношения; состав газовой фазы окажется постоянным. Если же в начале реакции отношение отлично от $^1/_2$, то оно при реакции должно изменяться; следовательно, состав газовой фазы будет переменным.

Примером системы, в которой при постоянных составах конденсированных фаз реакция изменяет состав газовой фазы, является трехфазная система $FeO + Fe + H_2 + H_2O$. Здесь FeO и Fe — твердые фазы, газовая же фаза является смесью H_2 и паров H_2O; реакция происходит по уравнению:

$$Fe + H_2O - FeO - H_2 = 0,$$

согласно которому при реакции число молекул газовой фазы остается постоянным; взамен исчезнувшей молекулы водорода появляется молекула пара воды.

§ 11,2. Свободная энтальпия и ее производная по λ

1°. Каждый из газов и образованную ими смесь будем считать идеальными, а составы конденсированных фаз, как уже сказано в § 11,1, постоянными. Для простоты записей условимся не вводить верхних индексов; индексы $1, \ldots, k$ будем относить к газам, а индексы $k+1, \ldots, l$ — к конденсированным фазам. Таким образом, $A_1, A_2, \ldots, A_k$ — это газы, а $A_{k+1}, A_{k+2}, \ldots, A_l$ — конденсированные фазы. Например, в системе $CuO + Cu_2O + O_2$ — один газ — O_2; следовательно индекс 1 должен относиться к O_2, а индексами 2 и 3 будут соответственно обозначены твердые фазы Cu_2O и CuO. Таким образом, в уравнении реакции

$$O_2 + 2Cu_2O - 4CuO = 0$$

стехиометрические числа $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ равны: $\alpha_1 = 1$, $\alpha_2 = 2$, $\alpha_3 = -4$.

В системе $H_2N - CO - ONH_4$ два газа — CO_2 и NH_3; их индексы — 1 и 2; индекс же 3 будет относиться к твердой фазе $H_2N - CO - ONH_4$.

2°. Пусть g_r и n_r — мольный термодинамический потенциал и число молей газа A_r, а g_s и n_s — те же величины конденсированной фазы A_s. Согласно (9,9,5)

$$g_r = \omega_r(t) + RT \ln p_r = g_{1r} + RT \ln p_r, \qquad (11,2,1)$$

где p_r — парциальное давление газа A_r; $g_{1r} = \omega_r(t)$ — тот мольный термодинамический потенциал, который имел бы газ A_r, если бы при t его давление равнялось 1 *атм*, а g_s, как известно, функция t и общего давления p, т. е.

$$g_s = g_s(t, p). \qquad (11,2,2)$$

Термодинамические потенциалы n_r молей газа A_r и всей смеси газов $A_1, A_2, \ldots, A_k$ соответственно равны

$$G_r = n_r g_r, \qquad (11,2,3)$$

$$\sum_1^k G_r = \sum_1^k n_r g_r. \qquad (11,2,4)$$

Термодинамические потенциалы конденсированной фазы A_s и всех конденсированных фаз $A_{k+1}, A_{k+2}, \ldots, A_l$ соответственно равны:

$$G_s = n_s g_s, \tag{11,2,5}$$

$$\sum_{k+1}^{l} G_s = \sum_{k+1}^{l} n_s g_s. \tag{11,2,6}$$

Наконец, термодинамический потенциал всей системы

$$G = \sum_{1}^{k} G_r + \sum_{k+1}^{l} G_s = \sum_{1}^{k} n_r g_r + \sum_{k+1}^{l} n_s g_s. \tag{11,2,7}$$

Согласно (11,2,2) при изобарно-изотермических изменениях чисел молей конденсированных фаз

$$g_s = \text{const},$$

поэтому

$$d_{tp} \sum_{k+1}^{l} n_s g_s = \sum_{k+1}^{l} g_s dn_s.$$

Хотя g_r зависит от n_r $\left(\text{так как } p_r = \frac{n_r}{n} p, \text{ где } n = \sum_{1}^{k} n_r\right)$, но по (9,11,1′)

$$d_{tp} \sum_{1}^{k} n_r g_r = \sum_{1}^{k} g_r \, dn_r.$$

Таким образом, по (11,2,7)

$$d_{tp} G = \sum_{1}^{k} g_r \, dn_r + \sum_{k+1}^{l} g_s dn_s. \tag{11,2,8}$$

3°. Предположим, что изменения чисел молей произошли вследствие химической реакции, увеличившей λ на $d\lambda$ (λ — «степень превращения химической реакции»); тогда согласно (8,1,3)

$$dn_r = \alpha_r \, d\lambda, \quad dn_s = \alpha_s \, d\lambda$$

и по (11,2,8)

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \lambda}\right)_{tp} = \sum_{1}^{k} \alpha_r g_r + \sum_{k+1}^{l} \alpha_s g_s \tag{11,2,9}$$

или по (11,2,1)

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \lambda}\right)_{tp} = RT \sum_{1}^{k} \alpha_r \ln p_r + \sum_{1}^{k} \alpha_r g_{1r} + \sum_{k+1}^{l} \alpha_s g_s. \tag{11,2,10}$$

Введем обозначения:

$$\sum_{1}^{k} \alpha_r \ln p_r = \ln K_p, \qquad p_1^{\alpha_1} p_2^{\alpha_2} \ldots p_k^{\alpha_k} = K_p. \tag{11,2,11}$$

Тогда окончательно получаем из (11,2,10) зависимость:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \lambda}\right)_{t,\,p} = RT \ln K_p + \sum_{1}^{k} \alpha_r g_{1r} + \sum_{k+1}^{l} \alpha_s g_s. \qquad (11,2,12)$$

Совершенно таким же способом, как (11,2,9), мы бы получили:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial \lambda}\right)_{tp} = \sum_{1}^{k} \alpha_r h_r + \sum_{k+1}^{l} \alpha_s h_s, \qquad (11,2,13)$$

где H — полная энтальпия всей системы, а h_r и h_s — мольные энтальпии газа A_r и конденсированной фазы A_s.

§ 11,3. Константа равновесия и ее зависимость от t и p

1°. В состоянии равновесия $\left(\frac{\partial G}{\partial \lambda}\right)_{tp} = 0$. Показатель K_p называется *константой равновесия*: логарифм K_p согласно (11,2,11) и (11,2,12) выражается так:

$$\ln K_p = -\left(\sum_{1}^{k} \alpha_r g_{1r} + \sum_{k+1}^{l} \alpha_s g_s\right) \frac{1}{RT}. \qquad (11,3,1)$$

Вспомним, что g_{1r} зависит только от t, а g_s — от t и p; тогда ясно, что смысл (11,3,1) таков:

в выражение константы равновесия входят только парциальные давления тех газов, которые фигурируют в уравнении реакции. K_p зависит только от t и p, и если t и p постоянны, различным группам значений парциальных давлений

$$p_1,\ p_2,\ \ldots,\ p_k,\quad p_1',\ p_2',\ \ldots,\ p_k',\quad p_1'',\ p_2'',\ \ldots,\ p_k''\ldots$$

должно при равновесии соответствовать одно и тоже значение K_p, т. е. по (11,2,11)

$$\sum \alpha_r \ln p_r = \sum \alpha_r \ln p_r' = \sum \alpha_r \ln p_r'' = \ldots,$$

или в развернутом виде

$$\alpha_1 \ln p_1 + \alpha_2 \ln p_2 + \ldots + \alpha_k \ln p_k = \alpha_1 \ln p_1' + \alpha_2 \ln p_2' + \ldots +$$
$$+ \alpha_k \ln p_k' = \alpha_1 \ln p_1'' + \alpha_2 \ln p_2'' + \ldots + \alpha_k \ln p_k'' = \ldots$$

2°. Выясним, какова в рассматриваемой нами неоднородной системе зависимость K_p от температуры и давления. Продифференцируем обе части (11,3,1) по давлению p при $t = \text{const}$. При этом нужно помнить, что g_{1r} — это мольный термодинамический потенциал газа A_r при t и при постоянном давлении, рав-

ном 1 *атм*. Следовательно, g_{1r} зависит только от t и нисколько не зависит от p; ввиду этого

$$\left(\frac{\partial g_{1r}}{\partial p}\right)_t = 0, \quad \left[\frac{\partial (\Sigma \alpha_r g_{1r})}{\partial p}\right]_t = 0. \tag{11,3,2}$$

С другой стороны, по (11,2,2) g_s — функция t и p; а по (9,6,11)

$$\left(\frac{\partial g_s}{\partial p}\right)_t = v_s,$$

где v_s мольный объем конденсированной фазы A_s;

$$\left[\frac{\partial (\Sigma \alpha_s g_s}{\partial p}\right]_t = \Sigma \alpha_s v_s. \tag{11,3,3}$$

Очевидно, $n_s v_s$ — объем всей фазы A_s, а $\sum_{k+1}^{l} n_s v_s$ — объем всех конденсированных фаз неоднородной системы;

$$\left[\frac{\partial \left(\sum_{k+1}^{l} n_s v_s\right)}{\partial \lambda}\right]_{tp} = \Sigma v_s \frac{\partial n_s}{\partial \lambda} = \Sigma \alpha_s v_s, \tag{11,3,4}$$

так как по (8,1,3) $\frac{\partial n_s}{\partial \lambda} = \alpha_s$, т. е. правая часть (11,3,3) — это изменение объема всех конденсированных фаз при изобарно-изотермической реакции, увеличивающей степень превращения реакции на единицу.

Таким образом, зависимости (11,3,1) — (11,3,4) приводят к результату:

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial p}\right)_t = -\frac{\Sigma \alpha_s v_s}{RT} \tag{11,3,5}$$

Заметим, что в однородной смеси идеальных газов K_p — функция t и $\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial p}\right)_t = 0$ [см. (9,11,7)].

В обычных условиях вызванное реакцией изменение объема всех конденсированных фаз системы очень мало. Пренебрегая этим изменением, получаем:

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial p}\right)_t = 0$$

во всех равновесных состояниях; это означает, что можно считать K_p вовсе не зависящей от p и зависящей только от t:

$$\ln K_p = \sum_{1}^{k} \alpha_r \ln p_r = f(t). \tag{11,3,6}$$

3°. Эта зависимость определяется частной производной $\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial t}\right)_p$, которая может быть заменена полной производной

$\frac{d \ln K_p}{dt}$, если рассматривать K_p как функцию только температуры. Продифференцировав (11,3,1) по t при $p = \text{const}$, получаем:

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial t}\right)_p = \frac{1}{RT^2}\left(\sum_1^k \alpha_r g_{1r} + \sum_{k+1}^l \alpha_s g_s\right) - \frac{1}{RT}\left[\sum_1^k \alpha_r \left(\frac{\partial g_{1r}}{\partial t}\right)_p + \right.$$

$$\left. + \sum_{k+1}^l \alpha_s \left(\frac{\partial g_s}{\partial t}\right)_p\right]. \qquad (11,3,7)$$

Но по (9,6,13)

$$g_{1r} - T\left(\frac{\partial g_{1r}}{\partial t}\right)_p = h_{1r}, \quad g_s - T\left(\frac{\partial g_s}{\partial t}\right)_p = h_s,$$

где h_s — мольная энтальпия конденсированной фазы A_s, а h_{1r} — мольная энтальпия газа A_r при температуре t и давлении 1 *атм*.

Согласно [5-Л] мольная энтальпия идеального газа зависит только от температуры (и вовсе не зависит от давления); поэтому можно выбросить индекс 1, указывающий на то, что давление равно единице, т. е. положить $h_{1r} = h_r$.

Таким образом, приняв во внимание (11,2,13), имеем из (11,3,7)

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial t}\right)_p = \frac{1}{RT^2}(\Sigma \alpha_r h_r + \Sigma \alpha_s h_s) = \frac{1}{RT^2}\left(\frac{\partial H}{\partial \lambda}\right)_{tp}. \qquad (11,3,8)$$

Как известно, $\left(\frac{\partial H}{\partial \lambda}\right)_{tp} = L_p$ — это скрытая теплота изобарно-изотермической реакции, увеличивающей степень λ продвижения реакции на единицу. Поэтому, пользуясь выше показанной возможностью замены частной производной $\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial t}\right)_p$ полною производной $\frac{d \ln K_p}{dt}$, можем (11,3,8) переписать так:

$$\frac{d \ln K_p}{dt} = \frac{1}{RT^2}\left(\frac{\partial H}{\partial \lambda}\right)_{tp} = \frac{L_p}{RT^2}. \qquad (11,3,9)$$

4°. До сих пор рассматривались такие неоднородные системы, в газовой фазе которых нет молекул конденсированных фаз. Например, предполагалось, что газовая фаза системы $CuO + Cu_2O + O_2$ состоит только из O_2, а в газовой фазе системы $NH_2COONH_4 + NH_3 + CO_2$ нет вовсе молекул NH_2COONH_4. Однако известно много случаев, когда в газовую фазу входят и молекулы конденсированных фаз. Так, в системе $NH_4Cl + HCl + NH_3$ твердую фазу образует NH_4Cl, молекулы которого участвуют в газовой фазе.

К этому заключению приводят различные факты и соображения.

Рассмотрим например, график, представленный на рис. 58. По оси абсцисс отложим при $t = \text{const}$ мольную долю NH_3 в газовой фазе, а по оси ординат — экспериментально определенные парциальные давления газов NH_3, HCl, NH_4Cl и общее давление. Этим

давлениям соответствуют линии ABC, DBE, AFD и KLN, причем AFD и KLN симметричны относительно вертикали BL, проведенной через точку, в которой мольные доли NH_3 и HCl одинаковы. Общее давление достигает минимума, а парциальное давление NH_4Cl — максимума, когда в газовой фазе мольные доли NH_3 и HCl одинаковы. Отсюда следует заключить, что и в других системах, например в системе $NH_2CONH_4O + CO_2 + NH_3$, молекулы конденсированной фазы (конденсированных фаз) могут содержаться в газовой фазе, иногда в ничтожно малых, а иногда и в заметных количествах. Таким образом, может казаться, что выражение (11,3,1) для $\ln K_p$ неприменимо в тех случаях, когда газовая фаза содержит молекулы конденсированных фаз.

Покажем, что и в случаях, когда в газовой фазе содержатся молекулы конденсированных фаз, уравнение равновесия (11,3,1) сохраняет силу. В самом деле, пусть в уравнении реакции

$$\alpha_1 A_1 + \alpha_2 A_2 + \ldots + \\ + \alpha_s A_s + \alpha_{s+1} A_{s+1} + \ldots = 0$$

вещества A_1, A_2, ... находятся в газовой фазе и не образуют конденсированных фаз, а A_s, A_{s+1}, ... — пары конденсированных фаз. Например, в уравнении

$$1O_2 + 2Cu_2O - 4CuO = 0$$

A_1 — это O_2; $A_s = A_2$ есть Cu_2O, а $A_{s+1} = A_3$ есть CuO.

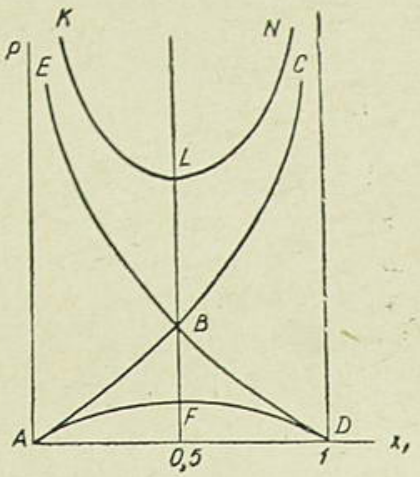


Рис. 58

При равновесии такой системы каждая из конденсированных фаз должна быть в равновесии со своим паром, а, кроме того, смесь газов должна быть в равновесии со всеми конденсированными фазами. Согласно (10,2,7) условие равновесия пара A_s со своей конденсированной фазой состоит в том, что давление p_s является определенной функцией t: $p_s = p_s(t)$, если паровая фаза состоит только из A_s. Присутствие других газов увеличивает несколько давление p_s. Однако весьма большому общему давлению всех других газов соответствует очень малое увеличение давления пара A_s. Считая это общее давление не очень большим, можно пренебречь ничтожно малым увеличением давления p_s пара и считать выполненными условия:

$$p_s = p_s(t),\ p_{s+1} = p_{s+1}(t), \ldots \qquad (11,3,10)$$

Так как мы рассматриваем все газообразные вещества как идеальные газы, то аналогично (11,3,1), учитывая присутствие A_s, A_{s+1}, ... в газовой фазе, получим константу равновесия в виде:

$$\ln K'_p = \alpha_1 \ln p_1 + \alpha_2 \ln p_2 + \ldots + \alpha_k \ln p_k + \\ + \alpha_{k+1} \ln p_{k+1} + \ldots + \alpha_l \ln p_l = f'(t). \qquad (11,3,11)$$

Между тем, если бы A_s, A_{s+1}, ... образовали только конденсированные фазы, то по (11,3,1) мы бы имели:

$$\ln K_p = \alpha_1 \ln p_1 + \alpha_2 \ln p_2 + \ldots + \alpha_k \ln p_k = f(t) \qquad (11,3,6)$$

Нетрудно убедиться, что выражение (11,3,6) справедливо и тогда, когда вещества A_s, A_{s+1}, ... не только образуют конденсированные фазы, но находятся также в газовой фазе. Для этого воспользуемся (11,3,10). Тогда

$$\ln K'_p = \alpha_1 \ln p_1 + \alpha_2 \ln p_2 + \ldots + \alpha_s \ln p_s(t) + \\ + \alpha_{s+1} \ln p_{s+1}(t) + \ldots = f'(t). \qquad (11,3,11)$$

Сопоставление показывает, что (11,3,11) получается из (11,3,11′), если принять, что

$$f(t) = f'(t) - \alpha_s \ln p_s(t) - \alpha_{s+1} \ln p_{s+1}(t). \qquad (11,3,12)$$

Таким образом, в общем случае, когда часть веществ существует и в конденсированном, и в газообразном виде, одновременно справедливы и (11,3,11), и (11,3,6); но только функции $f'(t)$ и $f(t)$ не независимы: между ними существует зависимость (11,3,12).

В ряде случаев уравнение равновесия (11,3,6) оказывается весьма полезным и тогда, когда функция $f(t)$ неизвестна. Примеры такого применения уравнения (11,3,6) даны в последующих параграфах этой главы.

§ 11,4. Примеры применения уравнения (11,3,6)

1°. В этом параграфе мы рассмотрим применение уравнения (11,3,6) к равновесию неоднородных систем с газовой фазой; полученные результаты в последующем будем сопоставлять со следствиями *правила фаз* (см. § 16,7).

Нужно иметь в виду, что (11,3,6) позволяет рассматривать в качестве реакций и такие процессы, в которых составы всех фаз неоднородной системы постоянны и изменяются только их массы или массы фаз, имеющих одинаковые составы. Первый из этих случаев встречается, например, в системе $CuO + Cu_2O + O_2$: при разложении CuO составы фаз не изменяются. Вообще же, так как по условию составы конденсированных фаз постоянны, то этот случай должен иметь место всегда, когда газовая фаза представляет не смесь, а химически чистый газ. Второй случай имеет место во всех однокомпонентных системах, например *ж*-H_2O + *п*-H_2O или лед (H_2O) + пар (H_2O).

2°. Сначала рассмотрим системы, газовая фаза которых образована одним химически чистым газом, а затем системы с любой газовой фазой. Разберем, например, систему $CuO + Cu_2O + O_2$, в которой CuO и Cu_2O — твердые фазы, O_2 — газ, а уравнение реакции $O_2 + 2Cu_2O - 4CuO = 0$. По нашему условию (§ 11,2, 1°) индекс 1 относится к кислороду; индексами 2 и 3 будем отмечать соответ-

ственно Cu_2O и CuO : $\alpha_1 = 1$, $\alpha_3 = +2$; $\alpha_3 = -4$. По (11,3,6)

$$\ln K_p = \alpha_1 \ln p_1 = \ln p' = \ln p = f(t). \qquad (11,4,1)$$

Таким образом, по (11,3,6) при равновесии давление кислорода является функцией только температуры.

Выражения (11,4,1) и (11,3,9) приводят к зависимости:

$$\frac{d \ln p_1}{dt} = \frac{L_p}{RT^2}, \qquad (11,4,2)$$

где $L_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial \lambda}\right)_{t,p}$ — скрытая теплота изобарно-изотермического образования 1 *моля* O_2 при разложении 4 *молей* CuO на Cu_2O и O_2.

Систем, аналогичных системе $CuO + Cu_2O + O_2$, очень много, например:

а) $CaCO_3 + CaO + CO_2$,

в которой фазы $CaCO_3$ и CaO в обычных условиях твердые, CO_2 — газ;

б) $CuSO_4 \cdot H_2O + CuSO_4 + H_2O$,

в которой также первые две фазы в обычных условиях твердые, H_2O — газ.

3°. Рассмотрим теперь такие неоднородные системы, в которых газовая фаза представляет смесь двух (или нескольких) газов.

Пусть система состоит из твердых фаз Fe, FeO и смеси газов H_2 и H_2O; уравнение реакции:

$$Fe + H_2O - FeO - H_2 = 0. \qquad (11,4,3)$$

Обозначим индексами 1, 2, 3, 4 соответственно H_2O, H_2, Fe и FeO; тогда стехиометрические числа в уравнении реакции (11,4,3) будут: $\alpha_1 = 1$, $\alpha_2 = -1$, $\alpha_3 = 1$, $\alpha_4 = -1$, а парциальные давления H_2O и H_2 в газовой фазе и их мольные доли p_1, p_2, x_1, $x_2 = 1 - x_1$.

По (11,3,6)

$$\ln K_p = \alpha_1 \ln p_1 + \alpha_2 \ln p_2 = \ln p_1 - \ln p_2 = f(t) \qquad (11,4,4)$$

Но

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{x_1}{x_2} = \frac{x_1}{1 - x_1},$$

поэтому (11,4,4) можно переписать так:

$$\ln \frac{x_1}{x_2} = \ln \frac{x_1}{1 - x_1} = f(t). \qquad (11,4,5)$$

Отсюда вытекает, что состав газовой смеси (определяемый мольной долей x_1 — функция только температуры и совсем не зависит от давления; увеличение давления в k раз приводит к увеличению парциальных давлений в k раз, а их отношение $p_1 : p_2$ не изменяется.

Этот же результат получится, если ввести K_x вместо K_p. Как и в (8,6,6′), чтобы перейти от K_p к K_x, нужно в выражении K_p заменить парциальные давления соответствующими мольными долями. Положив $p_1 = x_1 p$, $p_2 = x_2 p$, получим:

$$K_p = K_x p^{\alpha_1 + \alpha_2} = K_x p^{\alpha'} \qquad (11,4,5')$$

В отличие от (8,6,6′), здесь α' есть сумма стехиометрических чисел, входящих в выражение K_p; а в (8,6,6′) α равно сумме стехиометрических чисел уравнения реакции. В нашем случае

$$\alpha' = \alpha_1 + \alpha_2 = 0 \text{ и } \ln K_x = \ln K_p = f(t).$$

4°. В системах

а) $Fe_3O_4 + FeO + H_2O + H_2$;

б) $FeO + Fe + H_2O + H_2$

газовые фазы состоят из H_2O и H_2, а уравнения реакций (в которых α_1 и α_2 — стехиометрические числа H_2O и H_2) таковы:

$$3FeO + 1H_2O - 1Fe_3O_4 - 1H_2 = 0;$$

$$1Fe + 1H_2O - 1FeO - 1H_2 = 0,$$

т. е. в обоих уравнениях стехиометрические числа $\alpha_1 = 1$ и $\alpha_2 = -1$ одинаковы, и их сумма $\alpha' = \alpha_1 + \alpha_2 = 0$. Отсюда следует, что уравнение равновесия (11,3,6) системы *б* должно совпадать по форме с уравнением равновесия системы *а*. Введя индексы *б* и *а*, можем уравнение (11,4,5) переписать так:

$$\ln \left(\frac{x_1}{x_2} \right)_б = f_б(t),$$

а уравнение равновесия системы *а* будет:

$$\ln \left(\frac{x_1}{x_2} \right)_a = f_a(t).$$

В системах *а* и *б* из одинаковых газов состоят газовые фазы, в целом же системы различны, поэтому вообще $f_б(t) \neq f_a(t)$, и при одной и той же произвольной температуре составы газовых фаз двух систем будут различными, т. е. $x_{1a} \neq x_{1б}$. Однако возможно, что при одной определенной температуре $t = t_{аб}$, $f_a(t) = f_б(t)$; тогда при температуре $t_{аб}$ составы газовых фаз обеих систем будут одинаковыми: $x_{1a} = x_{1б} = x_{1аб}$. Обозначив при $t = t_{аб}$ мольную долю x_1 через $x_{1аб}$, имеем:

$$\ln K_{xa} = \ln K_{xб} = \ln \left(\frac{x_{1аб}}{1 - x_{1аб}} \right).$$

Эти соображения приобретают интерес при рассмотрении четырехфазной системы:

в) $Fe_3O_4 + FeO + Fe + H_2O + H_2$,

которую можно представить как совокупность систем *а* и *б*. Но

при произвольной общей температуре равновесия составы газовых фаз систем *а* и *б* различны. А при равновесии системы *в* газовая фаза не может иметь два различных состава. Поэтому единственно возможным является заключение: система *в* может быть в равновесии только при $t = t_{аб}$, которой вполне определяется и состав газовой фазы ($x_{1в} = x_{1аб} = x_{1а}$). Равновесие и равновесный состав газовой фазы системы *в* совершенно не зависят от давления: когда температура системы равна $t_{аб}$, равновесие возможно при любом давлении.

К такому же результату приводит и применение (11,3,9) к системам *а* и *б*. Так как в этих системах $K_p = K_x$, то по (11,3,9) имеем:

$$\frac{d \ln K_{pa}}{dt} = \left(\frac{\partial \ln K_{xa}}{\partial t}\right)_p = \frac{L_{pa}}{RT^2};$$

$$\frac{d \ln K_{pб}}{dt} = \left(\frac{\partial \ln K_{xб}}{\partial t}\right)_p = \frac{L_{pб}}{RT^2}.$$

Экспериментально установлено, что $L_{pa} \neq L_{pб}$. Отсюда следует, что если при некоторой температуре $t = t_{аб}$ $K_{xa} = K_{xб}$ и $x_{1а} = x_{1б} = x_{1аб}$, то при всех других температурах K_{xa} и $K_{xб}$ не будут одинаковыми, и $x_{1а} \neq x_{1б}$.

Таким образом, еще раз убеждаемся, что одинаковость составов газовых фаз систем *а* и *б* возможна только при одной температуре $t_{аб}$; при этой только температуре и возможно равновесие системы *в*.

§ 11,5. Определение состава газовой фазы, представляющей смесь

1°. Двухфазная система, газовая фаза которой образуется из конденсированной без участия каких-либо других веществ, будет однокомпонентной. Когда конденсированная фаза такой системы является химическим соединением, то о составе газовой фазы можно сделать три предположения:

а) газовая фаза состоит из таких же молекул, как и конденсированная. Пример: система лед — пар;

б) в газовой фазе имеются только молекулы, образующиеся в результате распадения молекул конденсированной фазы, например системы $Hg_2Cl_2 + HgCl_2 + Hg$ и $HgO + Hg + O_2$. Конденсированная фаза первой из них — Hg_2Cl_2 — распадается на $HgCl_2$ и Hg по уравнению

$$HgCl_2 + Hg - Hg_2Cl_2 = 0.$$

Газовая фаза практически состоит только из одинакового числа молей $HgCl_2$ и Hg. Конденсированная фаза второй системы — окись ртути HgO, — которая распадается на O_2 и Hg по уравнению

$$O_2 + 2Hg - 2HgO = 0$$

O_2 и Hg образуют газовую фазу; при этом число молей O_2 в два раза меньше числа грамматомов Hg;

в) газовая фаза представляет смесь молекул конденсированной фазы с продуктами их диссоциации. Пример: система NH_4Cl + + NH_3 + HCl, в которой NH_4Cl — твердая фаза, а газовая состоит из NH_3, HCl и NH_4Cl; NH_3 и HCl получаются в результате реакции:

$$NH_3 + HCl - NH_4Cl = 0.$$

2°. Свойства константы равновесия позволяют определять, к какой из групп — *а* или *б* — принадлежит однокомпонентная система. Этот способ мы рассмотрим на примере двухфазной системы, образованной хлористым аммонием NH_4Cl. Через M обозначим газ, составляющий газовую фазу однокомпонентной системы, и через π — его давление; как известно, $\pi = \pi(t)$ [см. (10,2,7)].

Введем в газовую фазу равновесной системы нейтральный газ C, парциальное давление которого p_c не очень велико. Тогда можно пренебречь тем очень малым увеличением (§ 10,9) давления π, вызываемого газом C, и считать общее давление

$$p = \pi + p_c \qquad (11,5,1)$$

Отмеченное здесь влияние нейтральный газ оказывает и на системы *а*, и на системы *б*. Однако один и тот же газ C, нейтральный в случае *а*, может не оказаться нейтральным в случае *б*. Так, если бы система, конденсированная фаза которой NH_4Cl, относилась к группе *а*, то газом M должен был быть NH_4Cl, и в этом случае газы NH_3 и HCl были бы нейтральными. Если же эта система принадлежит к группе *б* (что и имеет в действительности место выше 500° С), то M — это эквимолярная смесь газов NH_3 и HCl; теперь каждый из газов NH_3 и HCl является активным (а не нейтральным).

Влияние активного газа совершенно отлично от влияния нейтрального. Чтобы установить, как изменяются состав и давление газовой фазы после изотермического введения одного из активных газов, например HCl, приравняем друг другу константу K_p равновесия до введения активного газа и константу K'_p равновесия, которое установится после введения HCl. Индексы 1, 2 отнесем к HCl и NH_3. Так как до введения HCl равновесная смесь газов NH_3 и HCl эквимолярна, то парциальные давления p_1, p_2 одинаковы:

$$p_1 = p_2 = \frac{\pi}{2},$$

а константа равновесия

$$K_p = p_1 p_2 = \left(\frac{\pi}{2}\right)^2 \qquad (11,5,2)$$

(π — полное давление смеси).

Предположим, что парциальное давление введенного количества HCl равно p_c. Тогда непосредственно после введения

HCl парциальные давления NH_3 и всего количества HCl соответственно будут $\frac{\pi}{2}$ и $\frac{\pi}{2}+p_c$. Их произведение:

$$\left(\frac{\pi}{2}+p_c\right)\frac{\pi}{2}>\left(\frac{\pi}{2}\right)^2,$$

поэтому равновесие нарушится, и некоторое количество NH_3, соединившись с таким же числом молей HCl, образует NH_4Cl и перейдет в конденсированную фазу, после чего установится новое состояние равновесия. Пусть при этом парциальные давления NH_3 и HCl и константа равновесия бу ут: $\frac{\pi'}{2}$, $\frac{\pi'}{2}+p_c$ и K'_p. Тогда

$$K'_p=\left(\frac{\pi'}{2}+p_c\right)\frac{\pi'}{2}. \qquad (11,5,3)$$

Положив $K'_p=K_p$, из (11,5,1) и (11,5,2) имеем:

$$\left(\frac{\pi'}{2}+p_c\right)\frac{\pi'}{2}=\left(\frac{\pi}{2}\right)^2,$$

или (умножив на 4 и прибавив к обеим частям p_c^2)

$$\pi'+p_c=\sqrt{\pi^2+p_c^2}. \qquad (11,5,4)$$

Здесь $\pi'+p_c=\frac{\pi'}{2}+\left(\frac{\pi'}{2}+p_c\right)$ — полное давление равновесной смеси после введения HCl, парциальные же давления NH_3 и HCl будут

$$\frac{\pi'}{2}=\frac{\sqrt{\pi^2+p_c^2}-p_c}{2};$$

$$\frac{\pi'}{2}+p_c=\frac{\sqrt{\pi^2+p_c^2}+p_c}{2},$$

в мольные доли HCl и NH_3 окажутся равными:

$$x'_1=\left(p_c+\frac{\pi'}{2}\right):(\pi'+p_c)=\frac{1}{2}+\frac{1}{2}\frac{p_c}{\sqrt{\pi^2+p^2}};$$

$$x'_2=\frac{\pi'}{2}\left(\pi'+p_c\right)=\frac{1}{2}-\frac{1}{2}\frac{p_c}{\sqrt{\pi^2+p_c^2}}.$$

Полученные результаты представляют двоякий интерес. Во-первых, мы видим, что после введения некоторого количества HCl полное давление выражается формулой (11,5,1) в системе группы *а* и формулой (11,5,4) в системе группы *б*.

Выражения (11,5,1) и (11,5,4) заметно отличаются друг от друга и дают возможность экспериментально определить, относится ли двухфазная система, образованная NH_4Cl, к группе *а* или к группе *б*. Очевидно, зависимость, соответствующую

(11,5,4), можно вывести и применительно к другим таким системам: $HgO + Hg + O_2$; $Hg_2Cl_2 + HgCl_2 + Hg$; $NH_2CONH_4O + CO_2 + NH_3$ и т. д.

Во-вторых, так как после введения HCl смесь газов NH_3 и HCl становится неэквимолярной, то из (11,5,4) можно сделать заключение: при одной и той же температуре давление двухфазной системы $NH_4Cl + NH_3 + HCl$ при различных мольных долях NH_3 и HCl в газовой смеси больше, чем если смесь эквимолярна. Иными словами: при изотермическом изменении состава смеси NH_3 и HCl давление достигает минимума, когда эта смесь эквимолярна, т. е. когда система может быть образована только молекулами NH_4Cl.

Это утверждение, как потом увидим, является частным случаем очень общей теоремы.

§ 11,6. Обобщение предыдущего результата

1°. Заключение, к которому мы пришли в конце § 11,5,2°, справедливо для всякой системы с газовой фазой из двух газов A_1 и A_2 и конденсированной фазой A_3; последняя представляет собой химическое соединение газов A_1 и A_2, образующееся по уравнению:

$$\alpha_1 A_1 + \alpha_2 A_2 + \alpha_3 A_3 = 0, \qquad (11,6,1)$$

в котором α_1 и α_2 имеют один и тот же знак, а α_3 — противоположный знак.

Обозначим через x_{1k} и x_{2k} мольные доли A_1 и A_2 в химическом соединении A_3. Очевидно,

$$x_{1k} = \frac{\alpha_1}{\alpha_1 + \alpha_2}, \quad x_{2k} = \frac{\alpha_2}{\alpha_1 + \alpha_2}, \quad \frac{x_{1k}}{x_{2k}} = \frac{\alpha_1}{\alpha_2}. \qquad (11,6,2)$$

Парциальные давления p_1 и p_2, числа молей n_1 и n_2 и мольные доли x_1 и x_2 A_1 и A_2 в газовой фазе связаны отношениями:

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{n_1}{n_2} = \frac{x_1}{x_2}. \qquad (11,6,3)$$

В реакции или A_3 распадается, увеличиваются n_1, n_2 в газовой фазе, или, наоборот, A_1 и A_2 соединяются, n_1 и n_2 уменьшаются, масса конденсированной фазы увеличивается.

Мольные доли x_1 и x_2 в реакции всегда изменяются, за одним исключением. Чтобы это показать, представим себе элементарную реакцию, изменяющую степень λ превращения на $d\lambda$; тогда числа молекул станут [см. (8,1,3)]:

$$n_1 + \alpha_1 d\lambda, \quad n_2 + \alpha_2 d\lambda;$$

мольные доли останутся прежними, если

$$\frac{n_1 + \alpha_1 d\lambda}{n_2 + \alpha_2 d\lambda} = \frac{n_1}{n_2} \left(= \frac{x_1}{x_2} \right),$$

т. е. если

$$\frac{n_1}{n_2}=\frac{a_1}{a_2},$$

или по (11,6,2) и (11,6,3) если

$$\frac{x_1}{x_2}=\frac{a_1}{a_2}=\frac{x_{1k}}{x_{2k}},\ \text{то}\ \frac{a_1}{x_1}=\frac{a_2}{x_2}. \qquad (11,6,4)$$

В этом случае газовая фаза может быть образована молекулами A_2, система будет однокомпонентной (см. § 10,1), и можно говорить, что составы газовой и конденсированной фаз одинаковы.

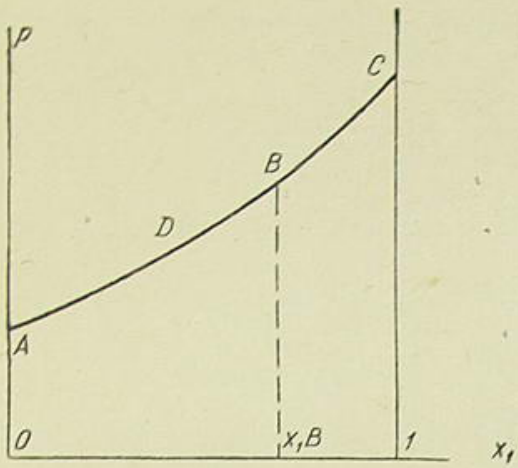


Рис. 59

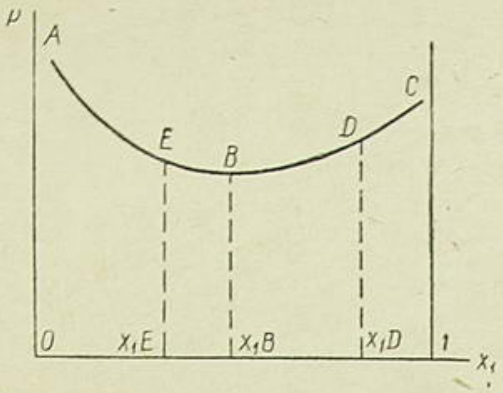


Рис. 60

Предположим, условие (11,6,4) не выполнено, и в некотором состоянии

$$\frac{x_1}{x_2}>\frac{x_{1k}}{x_{2k}}\ \text{или}\ \frac{x_1}{x_2}<\frac{x_{1k}}{x_{2k}}. \qquad (11,6,5)$$

Реакция будет изменять состав газовой фазы, но, так, что знак неравенства (11,6,5) сохранится.

Пусть в координатной системе $p-x_1$ (рис. 59) ABC — изотерма равновесных состояний газовой фазы нашей системы и абсцисса точки B $x_{1B}=x_{1k}$, т. е. в B состав обеих фаз одинаков. Утверждение, что при реакции знак неравенства (11,6,5) не изменяется, означает: если в некоторый момент состояние газовой фазы изображается точкой, расположенной на левом участке изотермы (например точкой D), то при реакции эта точка может приближаться к B или удаляться от точки B, но не может через нее перейти с одного участка на другой.

Покажем, что изотерма имеет вид, изображенный на рис. 60: в точке B — минимум, а по обе стороны от нее — монотонный подъем.

2°. Установить зависимость между составом (мольной долей x_1) и общим давлением можно, исходя из уравнения (11,3,6)

и пользуясь тем, что согласно (11,4,5′) $K_p = K_x p^{\alpha'}$, где p — общее давление. Так как A_3 образует конденсированную фазу, то в уравнение равновесия входят только A_1 и A_2, поэтому $\ln K_p$ и $\ln K_x$ имеют вид:

$$\ln K_p = \alpha_1 \ln p_1 + \alpha_2 \ln p_2, \quad \ln K_x = \alpha_1 \ln x_1 + \alpha_2 \ln x_2,$$

и в выражении

$$\ln K_p = \ln K_x + \alpha' \ln p \qquad (11,6,6)$$

$$\alpha' = \alpha_1 + \alpha_2 \quad (\text{а не } \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3).$$

Согласно (11,3,6) $\ln K_p = f(t)$; поэтому, дифференцируя (11,6,6) при $t = \text{const}$, получаем:

$$d_t \ln K_p = \alpha_1 \frac{dx_1}{x_1} + \alpha_2 \frac{dx_2}{x_2} + \alpha' \frac{dp}{p} = 0.$$

Так как $x_1 + x_2 = 1$, $dx_2 = -dx_1$, то

$$\left(\frac{\alpha_1}{x_1} - \frac{\alpha_2}{x_2}\right) dx_1 + \alpha' \frac{dp}{p} = 0.$$

Перенеся p в правую часть, имеем:

$$\left(\frac{\alpha_2}{x_2} - \frac{\alpha_1}{x_1}\right) dx_1 = \alpha' \frac{dp}{p} \text{ при } t = \text{const}. \qquad (11,6,7)$$

Уже было сказано, что α_1 и α_2 имеют один и тот же знак, с которым совпадает и знак α'; ввиду этого выбор знаков α', α_1 и α_2 безразличен, и мы условимся их считать положительными. Тогда из (11,6,7) следует: при $dp > 0$ также $\left(\frac{\alpha_2}{x_2} - \frac{\alpha_1}{x_1}\right) dx_1 > 0$, т. е. $\left(\frac{\alpha_2}{x_2} - \frac{\alpha_1}{x_1}\right)$ и dx_1 должны иметь один и тот же знак. Согласно (11,6,4) при одинаковом составе $\left(x_1 = x_{1k} = \frac{\alpha_1}{\alpha_1 + \alpha_2}\right)$ обеих фаз $\frac{\alpha_2}{x_{2k}} - \frac{\alpha_1}{x_{1k}} = 0$; поэтому $\frac{\alpha_2}{x_2} - \frac{\alpha_1}{x_1} > 0$, если $x_1 > x_{1k}$ (на рис. 60 в точке D $x_1 > x_{1k}$, при этом $dx_1 > 0$). Если же $x_1 < x_{1k}$, то $\frac{\alpha_2}{x_2} - \frac{\alpha_1}{x_1} < 0$, и должно быть $dx_1 < 0$ при $dp > 0$. Это означает, что когда газовая фаза богаче газом A_1, чем конденсированная, то при изотермическом увеличении общего давления из двух возможных реакций происходит та, вследствие которой увеличивается мольная доля A_1 в газовой фазе.

Если же $x_1 < x_{1k}$, т. е. газовая фаза богаче газом A_2, то при изотермическом увеличении общего давления происходит та реакция, вследствие которой увеличивается мольная доля A_2.

В случае же, когда $\frac{\alpha_2}{x_2} - \frac{\alpha_1}{x_1} = 0$, т. е. когда $x_1 = x_{1k} = \frac{\alpha_1}{\alpha_1 + \alpha_2}$, то (так как $x_{1k} = \text{const.}$) $dx_1 = 0$, а по (11,6,7) $dp = 0$, т. е. в точке $x_1 = x_{1k} = \frac{\alpha_1}{\alpha_1 + \alpha_2}$ изотерма имеет экстремум. Этот экстремум

является минимумом, так как согласно только что полученным результатам

$$\text{правее } B \quad dx_1 > 0 \quad \text{при} \quad dp > 0,$$

$$\text{левее } B \quad dx_1 < 0 \quad \text{и} \quad dx_2 > 0 \quad \text{при} \quad dp > 0,$$

т. е. по обе стороны от B ветви изотермы поднимаются.

Полученные результаты можно формулировать так:

[11-А) *Обе ветви (AB и BC, см. рис. 60) изотермы понижаются при приближении состава газовой фазы к составу конденсированной фазы. Их общая точка B соответствует одинаковому составу обеих фаз; в точке B одна ветвь плавно переходит в другую, общая касательная параллельна оси Ox, изотерма имеет минимум.*

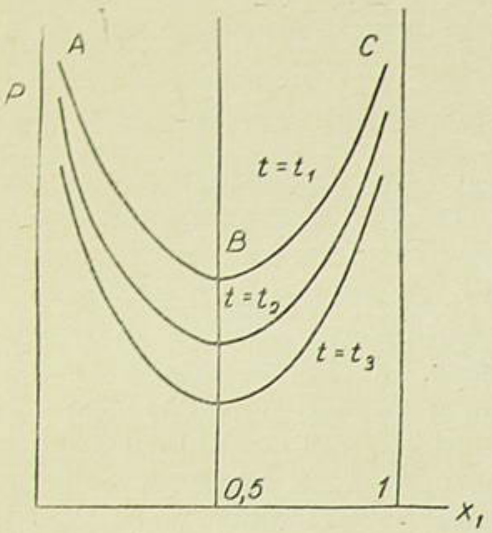


Рис. 61

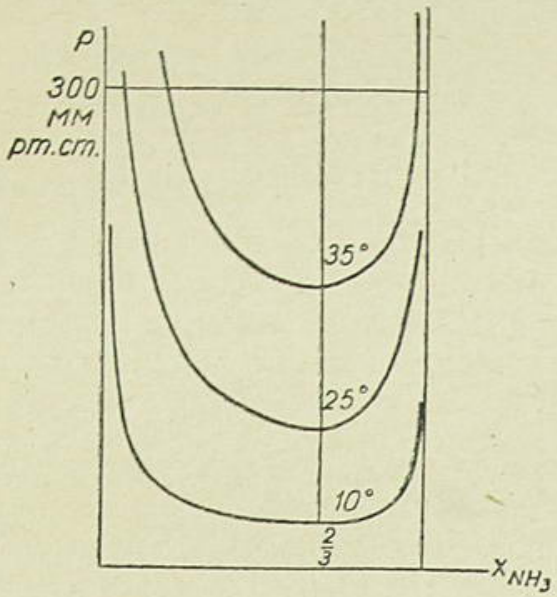


Рис. 62

На рис. 61 представлен график для смеси газов NH_3 и HCl. Здесь $\alpha_1 = \alpha_2$, $x_{1k} = 0{,}5$. На рис. 62 представлен график для системы с карбанатом аммония $H_2N - CO - ONH_4$ в твердой фазе и смесью NH_3 и CO_2 в газовой фазе. В системе имеет место реакция:

$$2NH_3 + 1CO_2 - 1NH_2 - CO - NH_4O = 0.$$

Здесь $\alpha_1 = 2$, $\alpha_2 = 1$.

Об экстремумах изотермы, когда составы двух фаз одинаковы, см. § 19, 10.

Глава двенадцатая

ЗАКОНЫ СМЕЩЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

§ 12,1. Сущность законов смещения равновесия

1°. Подразделяя признаки системы на параметры и функции состояния, мы только утверждаем, что в состоянии равновесия определенным значениям параметров соответствуют определенные значения каждой функции состояния. Однако в громадном числе случаев или неизвестен вид этих функций или наши знания недостаточно полны, и мы не в состоянии, пользуясь одними только термодинамическими соотношениями, установить численные значения изменений различных признаков по приращениям параметров. Чтобы пояснить эту мысль, приведем три примера.

а) По (8,2,12) логарифм константы равновесия смеси идеальных газов

$$\ln K_n = \alpha \ln V + \omega(t).$$

Отсюда

$$\left(\frac{\partial \ln K_n}{\partial \ln V}\right)_t = \alpha. \qquad (12,1,1)$$

Здесь α определяется уравнением реакции, см. (8,1,4); поэтому численное значение левой части (12, 1,1) оказывается известным без каких-либо дополнительных данных.

б) Согласно (8,2,12)

$$\left(\frac{\partial \ln K_n}{\partial t}\right)_v = \frac{L_v}{RT^2}, \qquad (12,1,2)$$

причем скрытая теплота L_v реакции оказывается иногда положительной, иногда отрицательной, а ее численные значения могут быть установлены только экспериментально. Следовательно, пользуясь только термодинамическим соотношением (12,1,2), нельзя определить не только численное значение производной $\left(\frac{\partial \ln K_n}{\partial t}\right)_v$, но даже ее знак.

в) Если в системе жидкость — пар давление p' на жидкость больше давления p'' пара, то при изотермическом изменении p' изменяется и p'':

$$\left(\frac{\partial p''}{\partial p'}\right)_t = \frac{v'}{v''}, \qquad (12,1,3)$$

где v'' и v' — удельные объемы насыщенного пара и насыщенной жидкости, см. (10,9,2).

В (12,1,3) численные значения v'' и v' могут быть установлены только на основании экспериментов; но удельные объемы всегда положительны. Поэтому, даже не зная численных значений v'' и v', мы можем утверждать, что производная $\left(\frac{\partial p''}{\partial p'}\right)_t$ всегда положительна.

Как выше сказано, случаи, аналогичные (12,1,1) и (12,1,3) редки. Чаще всего при желании установить численные значения изменений одних признаков по изменениям других количественные соотношения термодинамики не могут быть использованы из-за отсутствия необходимых дополнительных данных или оказываются недостаточными.

2°. При таком положении вещей представляет значительный интерес то обстоятельство, что для систем, находящихся в устойчивом равновесии, принципы и общие положения термодинамики дают возможность в ряде случаев определять знаки приращений одних признаков по знакам приращений других. Теоремы, служащие для этой цели, называются *законами смещения равновесия* и применимы к системам, находящимся в состоянии устойчивого равновесия.

В этой книге изложены только те законы смещения равновесия, которые представляют интерес для физической химии.

3°. Нам предстоит рассматривать различные процессы, переводящие систему из одного состояния устойчивого равновесия в другое такое же состояние. Целесообразно напомнить выведенные раньше условия устойчивого равновесия (см. § 9,10):

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S < 0, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S < 0; \qquad (12,1,4)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_t < 0, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_t < 0; \qquad (12,1,5)$$

$$C_V > 0; \qquad (12,1,6)$$

$$C_p > 0. \qquad (12,1,7)$$

Кроме того, мы установили, что

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S : \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_t > 1, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_t : \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S > 1; \qquad (12,1,8)$$

$$C_p : C_V > 1. \qquad (12,1,9)$$

Неравенства (12,18) означают, что в координатной системе $p - V$ обратимая адиабата круче изотермы.

§ 12,2. Термодинамическая связь

1°. Законы смещения равновесия можно выразить в наиболее общем виде, пользуясь понятием *термодинамическая связь*. Термодинамической связью называется постоянство всякого экстенсивного признака. Так, каждое из условий $V = \text{const}$, $S = \text{const}$, $n_r = \text{const}$, $m_r^i = \text{const}$ и т. д., где n_r число молей газа A_r в смеси, m_r^i — масса вещества A_r в i-ой фазе, является связью.

Нужно подчеркнуть, что условие постоянства какого-нибудь интенсивного признака (например $p = \text{const}$, $t = \text{const}$, $v = \text{const}$, где v — удельный объем) вовсе не является связью.

2°. Только что определенные связи могут быть названы *макросвязями*. Кроме них, существуют *микросвязи*. Приведем несколько примеров.

Представим, что i-тая молекула — диполь, электрический момент которой $\bar{l}_i$. Считать, что $\bar{l}_i$ постоянен как вектор, или что постоянны величина или направление этого вектора,— значит наложить на систему микросвязь.

Как известно, в кристаллах каждая частица совершает колебания вокруг занимаемого ею узла решетки. Представить прекращенными колебания какой-нибудь частицы — значит наложить микросвязь.

В настоящее время принимают, что молекулы или части молекул вращаются или совершают вращательные колебания. Требование, чтобы вращение какой-нибудь молекулы не происходило или чтобы угловая скорость оказалась постоянной, является микросвязью.

3°. В следующем параграфе будут рассматриваться процессы AB и AC. В процессе AC сохраняются все связи, которые были наложены на систему в процессе AB, и накладывается еще новая, дополнительная связь. Для краткости будем называть процесс AB *свободным*, а процесс AC — *процессом с дополнительной связью*.

В последующем экстенсивный признак, постоянство которого является дополнительной связью, обозначен буквой z.

§ 12,3. Единый закон смещения равновесия

1°. Кроме понятия *связь*, вывод законов смещения равновесия опирается на следующее положение, служащее определением устойчивости равновесия:

[12-А] *Система, бесконечно мало отклоненная от состояния устойчивого равновесия, может быть в равновесии только вследствие наложения связи (или приложения соответствующей силы). По удалении связи равновесие нарушается, и система должна вернуться к исходному состоянию устойчивого равновесия.*

2°. Для систем, в которых работу совершает только внешнее давление, как известно, имеем:

в изэнтропическом процессе $dU = DW_e - \Delta = -pdV - \Delta$; (12,3,1)

в изотермическом процессе $dF = DW_e - \Delta = -p\,dV - \Delta$; (12,3,2)

в изохорном процессе $dU = T\,dS - \Delta$; (12,3,3)

в изобарном процессе $dH = T\,dS - \Delta$, (12,3,4)

причем $\Delta = 0$ в обратимых процессах, $\Delta > 0$ в необратимых процессах.

3°. Пусть A — состояние устойчивого равновесия (рис. 63). Представим обратимые, изотермические элементарные процессы: свободный процесс AB и процесс с дополнительной связью AC. В координатной системе p — V изотермы спускаются слева направо; состояния B и C выберем так, чтобы $V_B = V_C$.

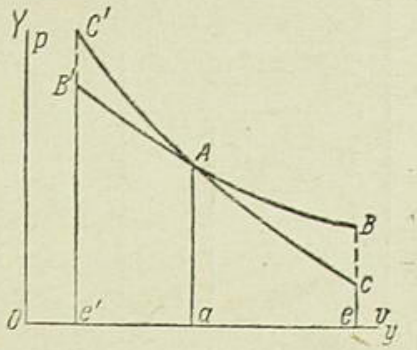


Рис. 63

Вследствие устойчивости равновесия в A и вследствие обратимости процессов AB и AC в каждой точке этих процессов система находится в устойчивом равновесии. Состояния B и C бесконечно близки, поэтому C может рассматриваться как состояние *бесконечно мало отклоненное* от B. По достижении системой состояния C удалим дополнительную связь; согласно [12-A] должен совершиться необратимый процесс CB, который будет изохорным, так как $V_B = V_C$.

Из сказанного следует, что из состояния A можно перевести систему в бесконечно близкое состояние B по обратимому пути AB и по линии ACB, состоящей из обратимого участка AC и необратимого участка CB. Так как F — признак системы, то

$$F_B - F_A = (F_B - F_C) + (F_C - F_A). \qquad (12,3,5)$$

Здесь все разности бесконечно малы (так как состояния A, B, C бесконечно близки друг к другу); поэтому каждая из разностей может быть определена на основании (12,3,2). Однако для сравнения работ давления в элементарных процессах AB и AC нельзя ограничиться одним членом ($-pdV$), а следует или ввести члены второго порядка малости, или выражать эти работы посредством площадей. Беря площади со знаком плюс при положительной внешней работе и со знаком минус, когда внешняя работа отрицательна, и обозначив площади $ABeaA$ и $ACeaA$ через σ_B и σ_C, имеем:

$$W_{eAB} = -\text{пл. } ABeaA = -\sigma_B, \quad W_{eAC} = -\text{пл. } ACeaA = -\sigma_C \qquad (12,3,6)$$

Ввиду обратимости процессов AB и AC $\Delta = 0$, и (12,3,2) дает:

$$F_B - F_A = -\sigma_B, \quad F_C - F_A = -\sigma_C.$$

В необратимом изохорном процессе CB $\Delta > 0$, $W_{eCB} = 0$, поэтому $F_B - F_C = -\Delta$.

Таким образом, (12,3,5) принимает вид

$$-\sigma_B = -\sigma_C - \Delta, \quad \text{или} \quad \sigma_B = \sigma_C + \Delta, \qquad (12,3,7)$$

т. е. $\sigma_B > \sigma_C$, а это может быть только, если AB лежит над AC (см. рис. 63).

Рассматривая вместо увеличения объема его уменьшение, следует заменить процессы AB и AC процессами AB' и AC' и иметь в виду, что теперь внешняя работа положительна. Следовательно, обозначив пл. $AB'e'a'A$ и пл. $ACe'a'A$ через $\sigma_{B'}$ и $\sigma_{C'}$, получим вместо (12,3,7):

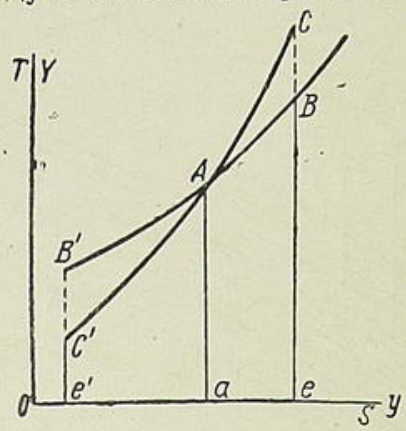


Рис. 64

$$\sigma_{B'} = \sigma_{C'} - \Delta, \qquad (12,3,7')$$

т. е. $\sigma_{B'} < \sigma_{C'}$; а это возможно, если AB' лежит под AC'. Имея в виду, что $B'AB$ и $C'AC$ — плавные линии, заключаем: линия $C'AC$ с дополнительной связью круче свободной линии $B'AB$.

Теперь предположим, что процессы AB и AC не изотермические, а изэнтропические и, следовательно, линии AB, AC также спускаются слева направо. Рассуждая так же, как перед этим, мы должны вместо (12,3,2) воспользоваться (12,3,1), тогда снова получим, как в (12,3,7′) и (12,3,7): $\sigma_B > \sigma_C$, $\sigma_{B'} < \sigma_{C'}$, т. е. снова $C'AC$ круче $B'AB$.

4°. Пусть процессы AB и AC или оба изохорные, или оба изобарные. Линии таких процессов в координатной системе $T - S$ поднимаются слева направо (рис. 64). Как и выше, A — состояние устойчивого равновесия, AB — свободный обратимый процесс, AC — обратимый процесс с дополнительной связью, которая удаляется в точке C. Согласно [12-А] по удалении связи начинается необратимый изэнтропический процесс (так как $S_C = S_B$). Если процессы AB и AC изохорные, то нужно воспользоваться (12,3,3).

Обозначив площади $ABeaA$ и $ACeaA$, выражающие количество теплоты в процессах AB и AC, через σ_B и σ_C, получим:

$$\sigma_B = \sigma_C - \Delta \text{ т. е. } \sigma_B < \sigma_C.$$

В процессах AB' и AC' получили бы:

$$-\sigma_{B'} = -\sigma_{C'} - \Delta, \text{ или } \sigma_{B'} = \sigma_{C'} + \Delta, \ \sigma_{B'} > \sigma_{C'},$$

т. е. в координатной системе $T - S$ линии $C'AC$ и $B'AB$ поднимаются слева направо, но $C'AC$ снова круче $B'AB$. К такому же результату

придем, предполагая оба процесса AB и AC изобарными. Только теперь пришлось бы воспользоваться (12,3,4).

5°. Этому одинаковому в четырех рассмотренных случаях результату можно придать единую, общую форму, применимую ко всем системам. Для этого обратим внимание на то, что в обоих процессах AB и AC:

а) изменяются p, V и или S, или T, т. е. в обоих процессах постоянна одна и та же величина: T или S;

б) изменяются T, S и или V, или p, т. е. в обоих процессах постоянна одна и та же величина: p или V.

Свободный обратимый процесс AB и обратимый процесс AC с дополнительной связью, одновременно удовлетворяющие условию *а* или условию *б*, назовем соответственно l- или l_z-процессами (помнить, что буквой z обозначается экстенсивная величина, постоянство которой является дополнительной связью). Две одновременно изменяющиеся в процессах AB и AC сопряженные величины (p, V на рис. 63, T, S на рис. 64) будем обозначать через Y и y (при $Y = p$ имеем $y = V$, при Y, равном T, $y = S$). Тогда единая формулировка полученных четырех результатов будет такой:

[12-Б] *Пусть A — состояние устойчивого равновесия системы; в координатной системе Y — y линия l_z процесса $C'AC$ с дополнительной связью круче линии l свободного процесса $B'AB$.*

§ 12,4. Другое выражение и следствие закона [12-Б]

1°. Линии $C'AC$ и $B'AB$ или обе спускаются слева направо, или обе поднимаются слева направо (см. рис. 63 и 64). Пусть касательные к этим кривым образуют соответственно углы γ и β с осью абсцисс Oy (рис. 65 и 66). На рис. 65 эти углы тупые, а на рис. 66— острые. Но так как $C'AC$ круче $B'AB$, то в обоих случаях

$$\operatorname{tg}\gamma : \operatorname{tg}\beta > 1. \qquad (12,4,1)$$

На линии $B'AB$ изменяются Y, y и экстенсивный признак z, постоянство которого является дополнительной связью. Поэтому $B'AB$ можно рассматривать как график функции $Y = Y(y, z)$; производную этой функции в точке A обозначим через $\frac{\partial Y}{\partial y}$. Аналогично этому линия $C'AC$, на которой $z = \text{const}$, может считаться графиком функции $Y = Y(z = \text{const}, y)$, и производная этой функции в точке A должна быть обозначена через $\left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_z$.

Таким образом,

$$\operatorname{tg}\gamma = \left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_z, \quad \operatorname{tg}\beta = \frac{\partial Y}{\partial y}.$$

и (12,4,1) напишется так:

$$\left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_z : \frac{\partial Y}{\partial y} > 1, \qquad (12,4,2)$$

Выражение (12,4,2) эквивалентно [12-Б]

2°. В координатной системе $Y-y$ (рис. 67 и 68) на отрезках CB и $C'B'$ $y=\text{const}$; возьмем на $C'AC$ еще такие точки D и D',

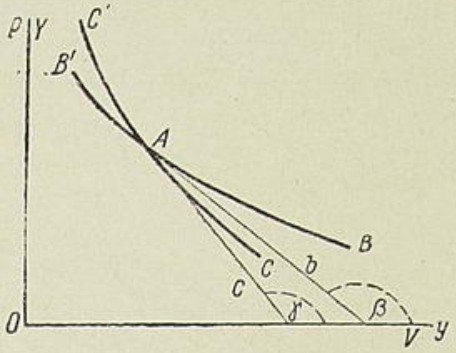


Рис. 65

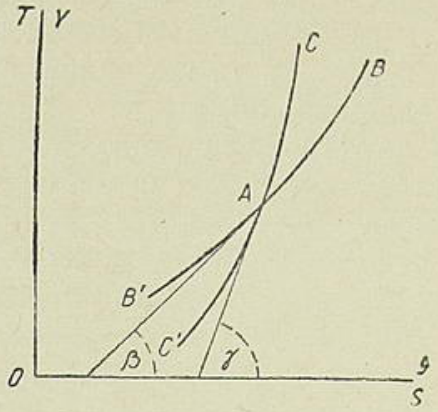


Рис. 66

что и на DB и $D'B'$ $Y=\text{const}$. Пусть E — произвольная точка линии $C'AC$. Если дополнительная связь состоит в постоянстве

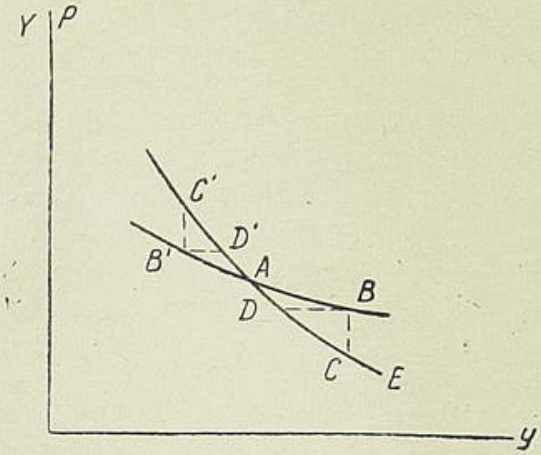


Рис. 67

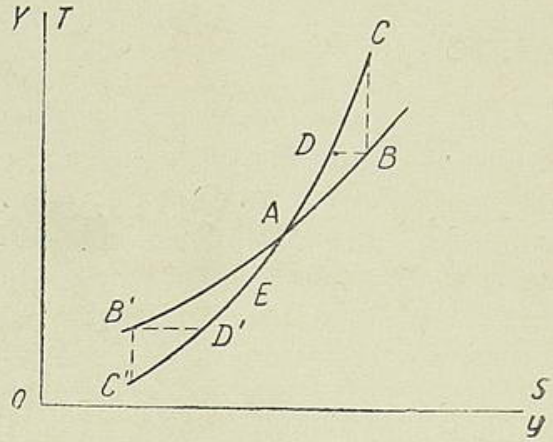


Рис. 68

экстенсивного признака z, то на линии $C'AC$ $z=\text{const}$, а на линии $B'AB$ z изменяется. Очевидно,

$$\left.\begin{aligned} &z_A = z_C = z_D = z_E, \\ &z_B - z_A = z_B - z_C = z_B - z_D = z_B - z_E. \end{aligned}\right\} \qquad (12,4,3)$$

В более общем виде можно сказать так:

[12-В] *В любом процессе, начинающемся в одной из точек линии $C'AC$ и кончающемся в точке B, экстенсивный признак z*

испытывает такое же изменение, как и в свободном обратимом процессе AB.

Нередко оказывается, что приращение z или знак этого приращения в каком-нибудь процессе известны и тогда, пользуясь [12-B], можно определить приращение z или знак этого приращения в свободном процессе AB (см. § 12,5 и § 12,6). Ввиду этого простое утверждение [12-B] имеет ряд полезных применений.

§ 12,5. Применения закона смещения равновесия

1°. Так как $\frac{\partial Y}{\partial y} = 1 : \frac{\partial y}{\partial Y}$, то неравенство (12,4,2) может быть написано так:

$$\left(\frac{\partial y}{\partial Y}\right) : \left(\frac{\partial y}{\partial Y}\right)_z > 1. \qquad (12,5,1)$$

Положим $y = S$, $Y = T$; вспомним, что теплоемкость $C = T\frac{\partial S}{\partial t}$. Тогда (12,5,1) примет вид:

$$C : C_z > 1. \qquad (12,5,2)$$

Здесь C и C_z — теплоемкости процессов $B'AB$ и $C'AC$ в точке A. Этот результат справедлив при любой связи $z = \text{const}$. Предположим признак z выбран так, что его постоянство означает постоянство состава. Тогда, имея в виду, что процессы $B'AB$ и $C'AC$ или оба изохорные, или оба изобарные и поэтому согласно (12,1,5),—(12,1,7) $C_z > 0$, приходим к заключению:

[12-Г] *Теплоемкость любого обратимого изохорного или изобарного изменения состава больше теплоемкости такого же процесса при постоянном составе, и поэтому положительна.*

Одним из подтверждений этого совершенно общего положения служат неравенства (8,5,13) и (8,5,14), согласно которым в смеси идеальных газов теплоемкости C_v и C_p при постоянном составе меньше тех же теплоемкостей при изменяющемся составе.

2°. Рассмотрим смесь идеальных газов $A_1, A_2, \ldots, A_k$, в которой возможна реакция, изменяющая общее число n молей. Положим $z = n$. Тогда при изотермическом расширении по линии AB n изменяется и $n_B \neq n_A$, а на линии AC $n = \text{const}$ и поэтому $n_C = n_A$; по (12,4,3)

$$n_B - n_A = n_B - n_C, \qquad (12,5,3)$$

В точках B и C имеем:

$$t_B = t_C, \quad V_B = V_C, \quad p_B > p_C.$$

Но при постоянных объеме и температуре давление смеси идеальных газов может возрасти только тогда, когда увеличится число молей, т. е. $n_B > n_C$ и по (12,5,3) $n_B > n_A$. Это означает:

[12-Д] *При обратимом изотермическом расширении равновесной смеси идеальных газов должна произойти та реакция, вследствие которой увеличивается общее число молей; обратное имеет место при изотермическом сжатии.*

Этот результат совпадает с [8-В] и справедлив также для смеси газов, незначительно отклоняющейся от идеальности. При значительных отклонениях от идеальности положение [12-Д] может оказаться неправильным, так как давление такой смеси зависит не только от T, V, n, но и от состава.

Замечая, что изменения давления в свободном процессе AB и в процессе CB различны по знаку, можно для произвольной смеси газов, как и для любой системы, утверждать следующее:

[12-Д′] *Обратимое изотермическое увеличение объема (уменьшение давления) вызовет то изменение состава, которое при* $V = \text{const}$ и $t = \text{const}$ *увеличило бы давление.*

3°. Предположим, на рис. 67 изотермы AB и AC принадлежат неоднородной системе, одна из фаз которой газовая (паровая), а остальные твердые или жидкие. Так как удельный объем газа значительно больше удельных объемов твердых и жидких фаз, то изобарно-изотермическое увеличение объема системы по DB может быть объяснено только увеличением массы газовой фазы. Поэтому, если за z принять массу $m_г$ газовой фазы, то по (12,4,3) $m_{гB} - m_{гA} = m_{гB} - m_{гD} > 0$.

Таким образом:

[12-Е] *Если в неоднородных системах с газовой фазой возможен переход вещества из других фаз в газовую и наоборот, то обратимое свободное изотермическое увеличение объема системы сопровождается увеличением массы газовой фазы и уменьшением давления* (12,1,5); *уменьшение давления не будет иметь места только в моновариантных и нонвариантных системах* (см. § 16,6).

Неоднородных систем с газовой фазой очень много; ввиду этого положение [12-Е] имеет широкую область применений.

4°. Пусть $Y = T$, $y = S$ (см. рис. 68). Тогда (12,4,3) означает: в свободном процессе AB изменение z таково же, как в необратимых процессах CB ($S = \text{const}$) и DB ($T = \text{const}$).

Этот результат обычно выражают несколько иначе, имея в виду, что в обратимом процессе AB при $dS > 0$ также $DQ > 0$ и $dt > 0$ и предполагая, что в необратимом процессе DB возрастанию энтропии ($dS > 0$) соответствует положительное количество теплоты. Таким образом приходим к выводу:

[12-Ж] *В свободном процессе* AB *сообщение системе положительного тепла (или, что то же самое, повышение температуры) вызывает такое же изменение экстенсивного признака* z, *как изотермическое сообщение тепла по* DB *и изэнтропическое понижение температуры по* CB.

Пусть $Y = T$, $y = S$ (см. рис. 68). Тогда CB — изэнтропический процесс, DB — изотермический процесс. В процессе AB

$dt > 0$, $dS > 0$, поэтому $DQ > 0$. Предположив, что в необратимом процессе DB увеличению энтропии соответствует сообщение положительного тепла DQ и помня, что изменения состава называются эндотермическими при $Q_{DB} > 0$, можем (12,4,3) формулировать для изменений состава следующим образом:

[12-З] *Повышение температуры в изобарном (или изохорном) свободном процессе AB способствует увеличению массы эндотермических образований; такое же понижение температуры способствует увеличению массы экзотермических соединений.*

В неоднородных системах с газовой фазой увеличение массы газа всегда эндотермично. Следовательно:

[12-И] *В неоднородных системах с газовой фазой повышение температуры в изобарном или изохорном свободном процессе AB всегда приводит к увеличению массы газовой фазы.*

§ 12,6. Применения закона смещения равновесия к исследованию растворимости

1°. Простейшие примеры неоднородных систем с газовой (паровой) фазой:

а) раствор нелетучего вещества в летучей жидкости + пар жидкости;

б) газ + нелетучая жидкость, поглотившая часть газа.

Согласно [12-Е] изотермическое увеличение давления уменьшает в системе *а* массу пара, в системе *б* — массу газа в газовой фазе. Таким образом, изотермическое повышение давления увеличивает растворимость газа в жидкости и уменьшает растворимость нелетучих тел в летучей жидкости. Согласно [12-И] изобарное повышение температуры увеличивает массу пара в системе *а* и массу газовой фазы системы *б*.

Таким образом, изобарное повышение температуры давления увеличивает растворимость нелетучих тел в летучих жидкостях и уменьшает растворимость газа в нелетучей жидкости.

2°. Рассмотрим вопрос о растворимости в системах, не содержащих газовой (паровой) фазы. Представим систему, состоящую из раствора нелетучего тела E в нелетучей жидкости L и твердой фазы E (см. рис. 68). Пусть A — состояние устойчивого равновесия системы. Отделим фазы друг от друга непроницаемой диатермической диафрагмой и начнем сообщать системе теплоту или отнимать ее. В первом случае по линии AC придем в точку D, во втором — по линии AC' в точку D'. В одной из этих точек (D или D') раствор окажется ненасыщенным; удалив диафрагму, можно осуществить изобарно-изотермическое растворение по DB или $D'B'$ (*дополнительное растворение*). Скрытая теплота процесса DB положительна, скрытая теплота процесса $D'B'$ отрицательна.

Согласно [12-В], если дополнительное изобарно-изотермическое растворение происходит по DB, то по линии AB тоже должно про-

исходить растворение. Таким образом, обратимое изобарное повышение температуры увеличивает растворимость; если *дополнительное растворение* происходит по $D'B'$, то растворимость, наоборот, увеличивается с понижением температуры. К первой группе тел E относится, например, соль $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, ко второй — безводная соль Na_2SO_4.

Важно иметь в виду следующее: предполагая в D или D' раствор ненасыщенным, нужно считать его весьма близким к состоянию насыщения, так как численное значение, а иногда и знак скрытой теплоты изобарно-изотермического растворения завится от состава. Например, изменяется знак скрытой теплоты растворения соли $CaSO_4$. Чтобы установить в такой же системе зависимость растворимости от давления, обратимся к рис. 67. Опять представим твердую фазу, отделенную от раствора непроницаемой диафрагмой. Раствор снова окажется ненасыщенным в точке D (линия AC) или в точке D' (линия AC'). Удалив непроницаемую диафрагму, вызовем «дополнительное» изобарно-изотермическое растворение по DB или по $D'B'$. В первом случае обратимое изотермическое растворение происходит по AB, во втором — по AB'. Это означает: если дополнительное изобарно-изотермическое растворение происходит с увеличением объема, то растворимость увеличивается при обратимом изотермическом увеличении объема (или уменьшении давления). Если изобарно-изотермическое растворение сопровождается уменьшением объема, то растворимость увеличивается при изотермическом увеличении давления. Последний случай имеет место для соли $Na_2SO_4 \cdot H_2O$.

Опять нужно помнить, что в D и D' раствор должен быть очень близок к насыщению. Так, при 15° С и $p < 1530$ *атм* изобарно-изотермическое растворение соли NH_4Cl в почти насыщенном водном растворе приводит к уменьшению объема системы (процесс $D'B'$); при 15° С и $p > 1530$ *атм* такое растворение вызывает увеличение объема (процесс DB); при 15° С и $p = 1530$ *атм* растворение при $p = \text{const}$, $t = \text{const}$ не изменяет объема. Следовательно, при 15° С изотермическое увеличение давления увеличивает растворимость NH_4Cl, если давление меньше 1530 *атм*, и не изменяет растворимости при 1530 *атм*.

§ 12,7. Замечания

1°. В этой главе были рассмотрены законы смещения равновесия только в случаях, когда $Y = T$, $y = S$ или $Y = p$, $y = V$. Но, очевидно, за Y и y могут быть приняты и другие сопряженные величины, удовлетворяющие условию:

$$Ydy = \text{элементарной работе.}$$

Например, за Y можно принять поверхностное натяжение, а за y — величину поверхности [см. (3,4,4), (3,4,5)].

Таким образом, содержание законов смещения равновесия гораздо шире, чем можно было бы заключить на основании этой главы.

2°. Законы смещения равновесия впервые были высказаны Ле-Шателье, который им придал единую форму, получившую название закона модерации. К этому закону можно прийти, рассмотрев рис. 63 и 64. Мы видим, что разности

$$Y_B - Y_A \text{ и } Y_B - Y_C \text{ различны по знаку;} \qquad (12,7,1)$$

$$z_B - z_A = z_B - z_C \quad [\text{см. } (12,4,3)]; \qquad (12,7,2)$$

$$y_B - y_A \text{ и } y_B - y_C \text{ одинаковы по знаку.} \qquad (12,7,3)$$

Из (12,7,1) и (12,7,2) следует:

[12-К] *Изменение экстенсивного признака z в свободном процессе AB может быть осуществлено при y* = const (*в процессе CB*) *только тогда, когда в обоих этих процессах приращения величины Y различны по знаку.*

Из (12,7,2) и (12,7,3) находим:

[12-Л] *Изменение экстенсивного признака z в свободном процессе AB может быть осуществлено при Y* = const (*в процессе DB*) *только тогда, если в обоих этих процессах приращения величины y одинаковы по знаку.*

Результат [12-К] есть закон модерации. На закон модерации было много несправедливых нападок, вызванных тем, что пытались к приращениям величины y также применить [12-К] (а не [12-Л]) и получали неправильные результаты.

Глава тринадцатая

ПЕРЕХОДЫ ВТОРОГО ПОРЯДКА

§ 13,1 Примеры и характеристика переходов второго порядка

1°. Вспомним изотерму $eb''b'b$ однокомпонентной системы (см. рис. 11, стр. 36), а также § 10,5,1°. Крайние криволинейные участки eb'' и $b'b$ изотермы относятся соответственно к однородному газу (пару) и однородной жидкости, а средний участок $b''b'$ — к двухфазной системе жидкость — пар; $b''b'$ — отрезок прямой, параллельной оси OV.

Таким образом, при переходе от однородной жидкости к системе жидкость — пар и от этой последней к однородному газу касательная к изотерме (в точках b'' и b') резко изменяет направление. То же имеет место с любой кривой, простирающейся от области жидкости к области газа через область жидкости и пара. Вид изотермы $eb''b'b$ вытекает из (9,10,12) и (9,10,13).

В некоторых случаях резкое изменение направления касательной непосредственно следует из законов смещения равновесия. В самом деле, рассматривая однофазную и двухфазную системы, образованные одним и тем же веществом, можем считать однофазную систему за систему с дополнительной связью $z = \text{const}$, где $z = m$ — масса фазы. В любой точке пограничной линии, отделяющей однофазную систему от двухфазной, например пар от системы жидкость — пар, имеем в координатной системе $Y - y$ согласно (12,4,2)

$$\left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_m : \left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right) > 1.$$

Если за Y и y принять T и S, то по (12,4,1)

$$C_V : C_{Vm} > 1,$$

т. е. в любой точке пограничной кривой теплоемкость C_V двухфазной системы больше теплоемкости $C_{V,m}$ однородной системы.

Рассмотрим более подробно этот результат. На рис. 69 cba — изохорный процесс, переводящий систему жидкость — пар в нена-

сыщенный пар. Вместе с повышением давления от c к b повышается температура и увеличивается масса пара; в точке b вся система состоит из пара; дальнейшее повышение давления от b к a сопровождается повышением температуры пара, масса которого постоянна.

Таким образом, в процессе cb теплоемкость C_V изменяется по двум причинам; вследствие повышения температуры и увеличения массы пара (т. е. теплота расходуется на повышение температуры и на превращение жидкости в пар), а в процессе ba теплоемкость изменяется вследствие повышения температуры при постоянной

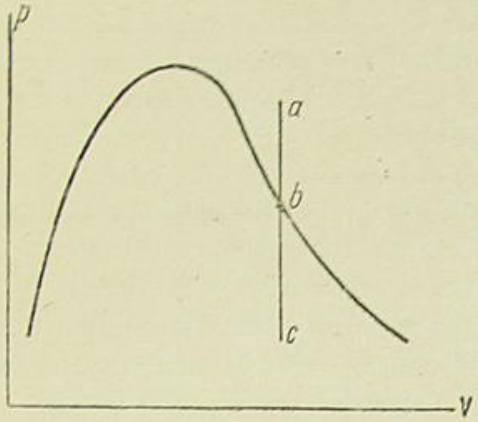


Рис. 69

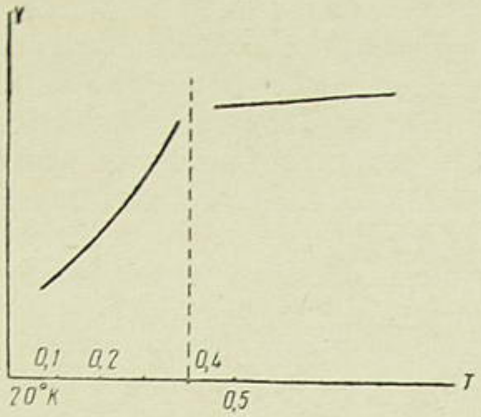


Рис. 70

массе пара. В точке b при переходе от cb к ba теплоемкость C_V уменьшается скачком.

За последние 20—30 лет установлено весьма большое число случаев скачкообразного изменения теплоемкостей C_V, C_p, коэффициента α_p изобарной расширяемости, коэффициента γ_t изотермической сжимаемости, диэлектрической постоянной, и ряда других величин при изменении температуры и тогда, когда однородная система остается однородной.

2°. Вот несколько примеров.

а. Метан. Под атмосферным давлением при низких температурах метан — кристаллическое тело, плавящееся при 90,5° К. Начав изобарное сообщение теплоты с 10—15° К, мы замечаем, что теплоемкость быстро увеличивается, при 20,4° К достигает максимума 81 *кал/град·моль*; непосредственно после 20,4° К она резко падает до 13 *кал/град·моль*; скачок равен —68 *кал/град·моль*.

На рис. 70 (на оси ординат отложен мольный объем метана, на оси абсцисс — абсолютная температура) видно, что в интервале от 20° до 20,4° К (приблизительно) с увеличением температуры мольный объем увеличивается гораздо быстрее, чем после 20,4° К (в непосредственной близости к 20,4° К данных нет, поэтому график распадается на два участка, не соединенных ничем). Таким образом, когда температура, повышаясь, приближается к 20,4° К, численное значение коэффициента α_p объемной изобарной расширяемости

гораздо больше, чем непосредственно после 20,4° К; при этой температуре коэффициент α_p падает скачком.

Интерпретация явления. Большинство авторов предполагает, что ниже 20,4° К молекулы метана совершают вращательные колебания; при постепенном повышении температуры все бóльшая часть молекул переходит от вращательных колебаний к вращению (в одном направлении); при 20,4° К и выше все молекулы вращаются; молекул, совершающих вращательные колебания, не остается.

б. При низких температурах метанол ($CH_3 — OH$) — твердое тело, состоящее из постоянных диполей. Аналогично метану в метаноле имеется скачкообразное уменьшение теплоемкости c_p при 161,1° К; при температуре плавления (171,1° К) имеет место скачкообразное повышение диэлектрической константы.

Особенностям метанола при 161,1° К и 171,1° К дают в настоящее время следующее объяснение. В жидком метаноле диполи свободно ориентируются, т. е. в электростатическом поле моменты всех диполей оказались бы параллельными направлению поля, если бы не было ударов диполей друг о друга. В твердом состоянии при постепенном понижении температуры, начиная от точки плавления, подвижность частиц все более и более уменьшается, поэтому свобода в ориентировке диполей (т. е. их повороты) понемногу затрудняется; диполи совершенно теряют способность поворачиваться при 161,1° К, и электростатическое поле уже не может влиять на направление их моментов.

в. Высокомолекулярные полимеры подразделяются на две группы в зависимости от воздействия на них повышения температуры. Представители одной группы твердеют при повышении температуры (вследствие дополнительной полимеризации). Представители другой группы, называемой *термопластической*, «плавятся» при повышении температуры.

Рассмотрим, например, полифен (полимеризованный ацетилен). Особенности, которыми сопровождается повышение температуры, таковы. Изобарное увеличение объема вместе с температурой (нормальное при температуре значительно ниже 118° С) становится все больше и больше при приближении к 118° С. При дальнейшем повышении температуры увеличение объема заметно замедляется. При 118° С полифен оказывается жидким.

Таким образом, коэффициент α_p изобарной расширяемости, возрастая все быстрее и быстрее при повышении температуры до 118° С, скачком падает непосредственно после 118° С. Удельная теплоемкость c_p также быстро возрастает с повышением температуры, достигает наибольшего значения при 118° С и затем скачком падает до заметно меньшего значения.

Высказано предположение (*Ubbelhode*), что при комнатной температуре и до 70° С 55% массы полифена состоит из микрокристаллов, а остальная часть — аморфна. Выше 70° С микрокристаллы

составляют все меньшую и меньшую долю массы и вовсе исчезают при 118° С; при этой температуре вся масса аморфна.

г. Рассмотренные выше три примера относятся к области однородных тел, образованных одним веществом. В качестве примера системы, образованной двумя веществами, разберем вкратце сплав двух металлов, например эквиатомные (т. е. образованные равными числами грамм-атомов) сплавы Cu и Au, Cu и Zn. Если при образовании сплава не приняты специальные меры, узлы кристаллической решетки оказываются беспорядочно занятыми атомами обоих металлов, получается случайное, незакономерное расположение их атомов. Однако, при известных мерах можно получить такой сплав, в расположении атомов которого соблюдается строгая закономерность. Так, в эквиатомном сплаве Cu и Au эта строгая закономерность будет выражаться в том, что каждый атом Au окружен атомами Cu, и, наоборот (рис. 71).

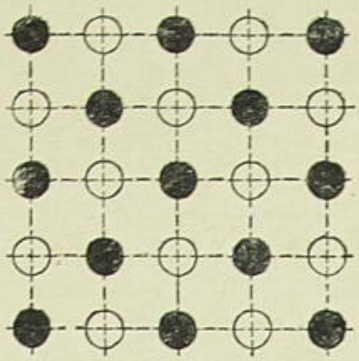


Рис. 71

Ввиду того, что при повышении температуры увеличиваются амплитуды колебаний атомов и они чаще ударяются друг о друга, порядок в расположении атомов понемногу нарушается с постепенным медленным повышением температуры; при достаточно высоких температурах расположение атомов становится совершенно беспорядочным: только половина атомов занимает «свои» места, а вторая половина атомов каждого металла обменивается местами с атомами другого металла.

Температура, при которой наступает указанное вполне беспорядочное расположение атомов, называется *критической температурой, точкой Кюри*, или *температурой перехода*. В эквиатомном сплаве Cu и Zn температура перехода равна 460° С. В этом сплаве постепенное поднятие температуры до температуры перехода и выше сопровождается: аномальным увеличением удельной теплоемкости c_p до наибольшего значения в точке перехода и последующим резким падением c_p; быстрым увеличением удельного объема, вследствие чего коэффициент α_p объемной расширяемости достигает при 460° С значения $55 \cdot 10^{-6}$ и затем резко падает до $30 \cdot 10^{-6}$; быстрым возрастанием удельного сопротивления вплоть до температуры перехода и заметным уменьшением скорости возрастания за этой температурой. Аналогичные явления имеют место при приближении к точке перехода и в других сплавах двух металлов.

3°. Изменения состояния, описанные в пунктах *а — г*, являются примерами так называемых *переходов второго порядка*. Их точное определение дано в § 13,3,4°.

Переходы второго порядка были впервые обнаружены при исследовании точки Кюри в железе, особенностей жидкого гелия (пере-

ход жидкого гелия I в жидкий гелий II) и явления сверхпроводимости (переход металла при низких температурах из обычного состояния в сверхпроводящее состояние в отсутствии магнитного поля; в присутствии магнитного поля переход в сверхпроводящее состояние не является переходом второго порядка). Перечисленные явления относятся к физике и здесь вовсе не рассматриваются.

§ 13,2. Фазовые превращения первого порядка

1°. В предыдущем параграфе мы познакомились с переходами второго порядка. В отличие от них обычные превращения одной фазы в другую называются *превращениями первого порядка*. В этом

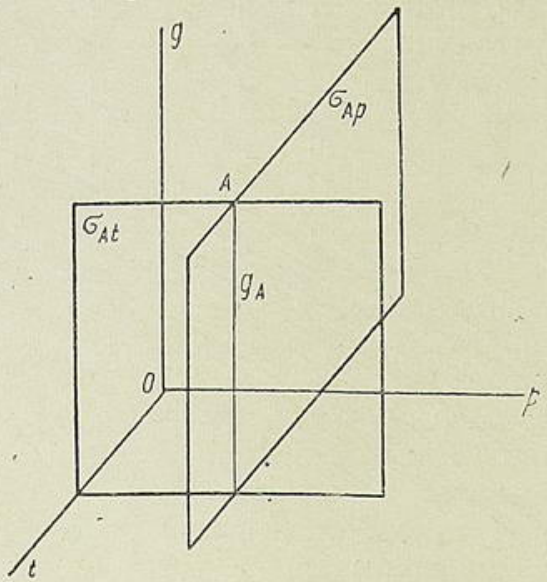


Рис. 72

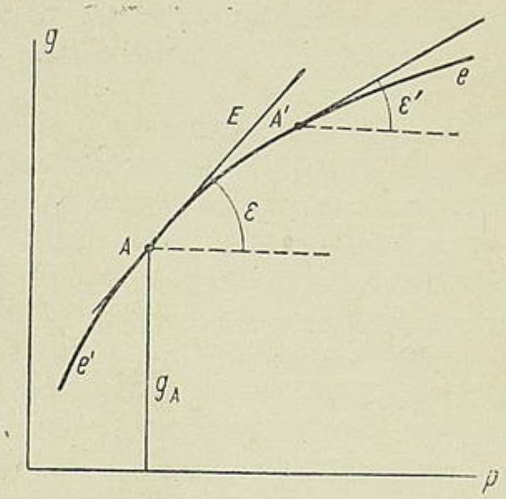


Рис. 73

параграфе дано такое определение превращений первого порядка, с которым можно сопоставить определение переходов второго порядка, а в следующем параграфе описаны различные особенности, связанные с переходами первого порядка, и дано определение переходов второго порядка.

Все разнообразные изменения чистого вещества и веществ с постоянным химическим составом (как выше рассмотренные сплавы Cu и Au, Cu и Zn) могут быть охарактеризованы и классифицированы посредством *удельной свободной энтальпии* g. Поэтому мы начнем с изучения некоторых свойств g.

2°. В системе с постоянным химическим составом $g = g(p, t)$; поэтому в координатной системе p, t, g (рис. 72) функция $g(p, t)$ в случае однофазной системы изобразится некоторой поверхностью σ.

Рассмотрим какую-нибудь точку A поверхности σ и проведем плоскость τ, касающуюся σ в точке A. Пересечем τ и σ плоскостью σ_{At}, параллельною координатной плоскости gOp; во всех точках σ_{At} температура постоянна ($t = \text{const}$). Пусть пересечение σ_{At} и τ даст

прямую $E'AE$, а пересечение σ_{At} и σ — кривую $e'Ae$ (рис. 73) $E'AE$ и $e'Ae$ проектируются без искажения на координатную плоскость gOp.

Мы можем показать, что кривая $e'Ae$ поднимается слева направо, а ее вогнутость обращена вниз. Действительно, пусть ε — угол, образованный $E'AE$ с осью Op. Тогда по (9,6,11)

$$\operatorname{tg}\varepsilon=\left(\frac{\partial g}{\partial p}\right)_t=v>0, \tag{13,2,1}$$

а с другой стороны,

$$\left(\frac{\partial \operatorname{tg}\varepsilon}{\partial p}\right)_t=\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_t<0 \tag{13,2,2}$$

согласно (9,10,12). Таким образом, кривая $e'Ae$ (изотерма) поднимается слева направо ($\operatorname{tg}\varepsilon>0$), но так, что с увеличением давления уменьшается угол ε; следовательно кривая $e'Ae$ должна иметь вид, изображенный на рис. 73.

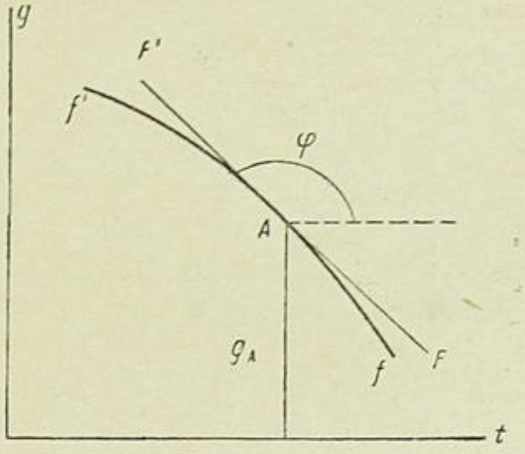


Рис. 74

Ввиду того, что точка A на поверхности σ выбрана произвольно, любая изотерма должна иметь в координатной системе gOp вид, напоминающий изотерму $e'Ae$, т. е. должна подниматься слева направо и обращена вогнутостью вниз — к оси Op.

3°. Если плоскость τ и поверхность σ пересечь не плоскостью σ_{At}, а плоскостью σ_{Ap}, параллельной координатной плоскости gOt, то получим прямую $F'AF$ и кривую $f'Af$, являющуюся изобарой (рис. 74). Чтобы определить характер кривой $f'Af$, воспользуемся (9,6,10):

$$\left(\frac{\partial g}{\partial t}\right)_p=-s=\operatorname{tg}\varphi, \tag{13,2,3}$$

где φ — угол, образованный касательной $F'AF$ с осью Ot. Считая энтропию положительной, имеем: $\operatorname{tg}\varphi<0$; по (9,12,12) $c_p>0$. Поэтому

$$\left(\frac{\partial \operatorname{tg}\varphi}{\partial t}\right)_p=-\left(\frac{\partial s}{\partial t}\right)_p=-\frac{c_p}{T}<0. \tag{13,2,4}$$

Из (13,2,3) и (13,2,4) следует, что кривая A спускается слева направо, причем тупой угол φ уменьшается с увеличением температуры (приближается к прямому). Ввиду произвольности выбора точки A мы должны заключить, что любая изобара в координатной системе gOt спускается слева направо и обращена вогнутостью вниз (к оси Ot)

4°. Предположим, фазы Φ' и Φ'' одного и того же вещества находятся в равновесии при одинаковом давлении p и одинаковой температуре t. Величины, относящиеся к Φ' и Φ'', будем отмечать соответственно одним и двумя штрихами. При равновесии обеих фаз удельные свободные энтальпии их должны быть равны: $g' = g''$. Отсюда следует, что в состоянии равновесного сосуществования обеих фаз поверхности σ' и σ'', изображающие функции $g'(p, t)$ и $g''(p, t)$, в координатной системе gpt должны иметь общие точки. Мы уже знаем, что равновесие имеет место не при одной только паре значений p и t, а в определенном интервале значений p и t. Отсюда следует, что общие точки

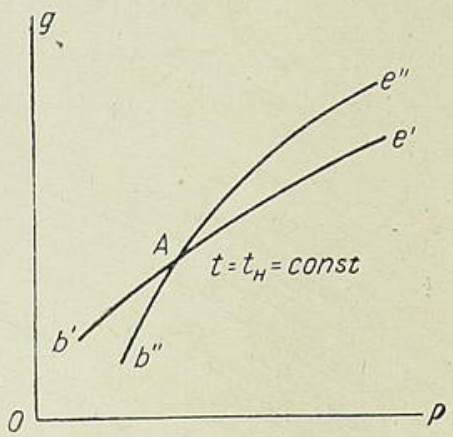


Рис. 75

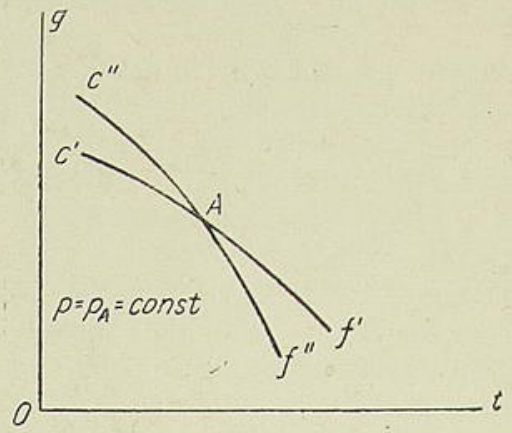


Рис. 76

поверхностей σ' и σ'' не дискретны, а образуют сплошную линию равновесия двух фаз одного и того же вещества.

Плоскость σ_{At}, проведенная через какую-нибудь точку A линии равновесия, пересечет обе поверхности σ' и σ'' по линиям $b'Ae'$ и $b''Ae''$, из которых первая — изотерма фазы Φ', а вторая — изотерма фазы Φ'' (рис. 75). Плоскость σ_{Ap}, параллельная координатной плоскости gOt, пересечет поверхности σ' и σ'' по линиям $c'Af'$ и $c''Af''$, соответственно являющимися изобарами фаз Φ' и Φ'' (рис. 76).

Покажем, что в общей точке A как две изотермы, так и две изобары не касаются, а пересекаются. В самом деле, в этой точке удельные свободные энтальпии фаз одинаковы

$$g' = g'', \tag{13,2,5}$$

а удельные объемы v' и v'' неодинаковы:

$$v' \neq v'', \text{ или по (13,2,1) } \left(\frac{\partial g'}{\partial p}\right)_t \neq \left(\frac{\partial g''}{\partial p}\right)_t; \tag{13,2,6}$$

неодинаковы также удельные энтропии фаз:

$$s' \neq s'', \text{ или по (13,2,3) } \left(\frac{\partial g'}{\partial t}\right)_p \neq \left(\frac{\partial g''}{\partial t}\right)_p. \tag{13,2,7}$$

Таким образом, равновесному сосуществованию фаз Φ' и Φ'' в точке A соответствуют одинаковые удельные энтальпии и неодинаковые их первые частные производные (исключение составляет критическая точка, которую мы рассмотрим несколько позже). При изобарно-изотермическом обратном превращении одной фазы в другую удельная свободная энтальпия неизменна, а ее первые производные (по p и по t) изменяются скачком.

5°. Мы уже знаем (см. § 13,2,4°), что в точке, не принадлежащей линии равновесия, равновесное сосуществование двух фаз невозможно, система должна стать однофазной; эту одну фазу называют устойчивой в рассматриваемых условиях. По [10-Д] и [10-Д']:

а) при изотермическом увеличении давления устойчива фаза с меньшим удельным объемом;

б) при изотермическом уменьшении давления устойчива фаза с бóльшим удельным объемом;

в) при изобарном повышении температуры устойчива фаза с большей удельной энтропией;

г) при изобарном понижении температуры устойчива фаза с меньшей удельной энтропией.

Итак, по *а* и *б* на диаграмме $g - p$ левее точки A устойчива одна из фаз, правее — другая. Чтобы выяснить, какая из фаз в какой части диаграммы устойчива, воспользуемся тем, что по одну сторону от A во всех точках устойчива одна и та же фаза; поэтому достаточно установить устойчивость фазы в непосредственной близости от точки A. В этой точке по (13,2,1)

$$\left(\frac{\partial g'}{\partial p}\right)_t : \left(\frac{\partial g''}{\partial p}\right)_t = v' : v''$$

На рис. 75 отношение $\left(\frac{\partial g'}{\partial p}\right)_t : \left(\frac{\partial g''}{\partial p}\right)_t < 1$, следовательно, по *а* и *б* в случае, изображенном на рис. 75, левее A устойчива фаза Φ'', правее A — фаза Φ' (например фаза Φ'' — пар, фаза Φ' — жидкость). Таким же образом на основании (13,2,3) находим:

$$\left(\frac{\partial g'}{\partial t}\right)_p : \left(\frac{\partial g''}{\partial t}\right)_p = s' : s''.$$

Из *в* и *г* следует, что на рис. 76 левее точки A устойчива фаза Φ', а правее A — фаза Φ'' (например, фаза Φ'' — пар, Φ' — жидкость).

Отметив на диаграммах $g - p$ и $g - t$ участки, изображающие устойчивые состояния фазы сплошной линией, а участки, соответствующие метастабильным состояниям фазы,— пунктиром, получим рис. 77 и 78, показывающие, что более крутой участок соответствует устойчивым состояниям в левой части диаграммы $g - p$ и в правой части диаграммы $g - t_0$ (p_0 и t_0 — давление и температура равновесной двухфазной системы).

6°. По диаграмме $g - p$ может быть построена диаграмма $v - p$, так как тангенс угла, образованного касательной к кривой на диаграмме $g - p$ и осью Op, равен удельному объему: $\left(\frac{\partial g}{\partial p}\right)_t = v$. Таким же образом, имея диаграмму $g - t$, можно построить линию,

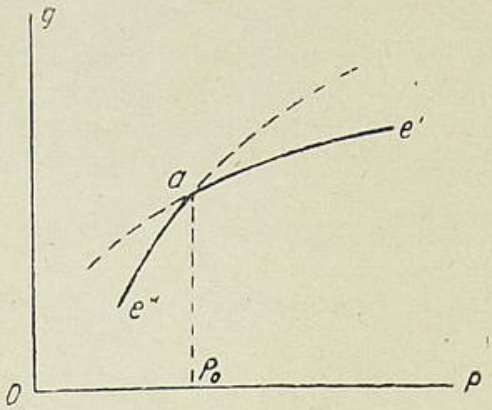


Рис. 77

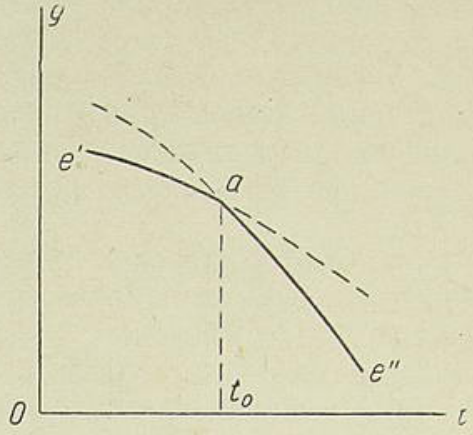


Рис. 78

соответствующую участкам устойчивого равновесия фазы Φ' и фазы Φ' на диаграмме $s - t$.

На диаграммах $v - p$ и $s - t$ (рис. 79 и 80) участки $e'a'$ и $e''a''$ соответствуют участкам $e'a$ и $e''a$ диаграмм $g - p$ и $g - t$. На диа-

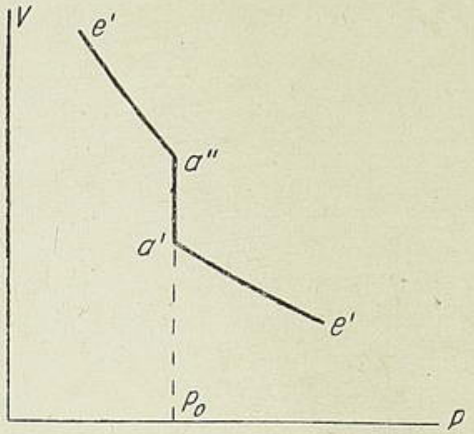


Рис. 79

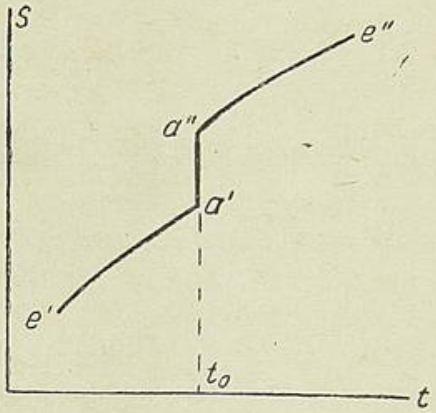


Рис. 80

граммах $g - p$ и $g - t$ точка a является переходной от $e'a$ к ae''; этой точке соответствуют скачки $a'a''$ на диаграммах $v - p$ и $s - t$:

на диаграмме $v - p$ $\quad a'a'' = v'' - v'$;

на диаграмме $s - t$ $\quad a'a'' = s'' - s'$.

Что же касается линий $e'a'$ и $a''e''$, то на диаграмме $v - p$ эти линии спускаются слева направо, как и должно быть в состояниях устойчивого равновесия (9,12,12); на диаграмме $s - t$ эти линии подни-

маются слева направо, так как $c_p > 0$ в состояниях устойчивого равновесия, и

$$\frac{c_p}{T} = \left(\frac{\partial s}{\partial t}\right)_p > 0.$$

Как сказано в § 10,2,3°, в двухфазной системе, образованной одним веществом, теплоемкость c_p, коэффициент изобарной расширяемости α_p и коэффициент изотермической сжимаемости γ_t бесконечно велики. В однофазных же областях устойчивого равно-

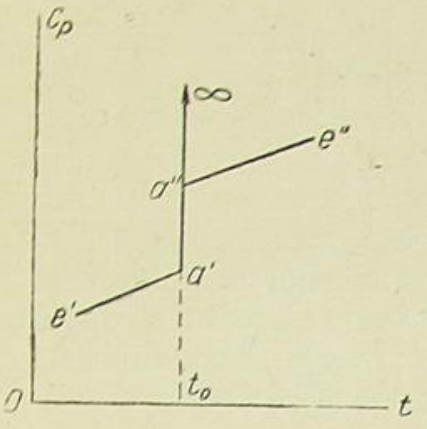


Рис. 81

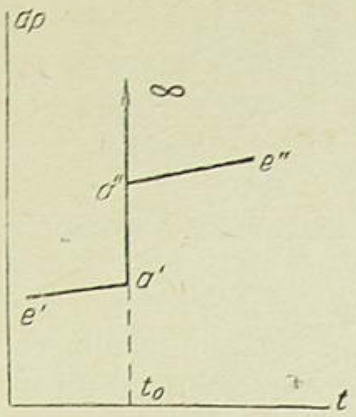


Рис. 82

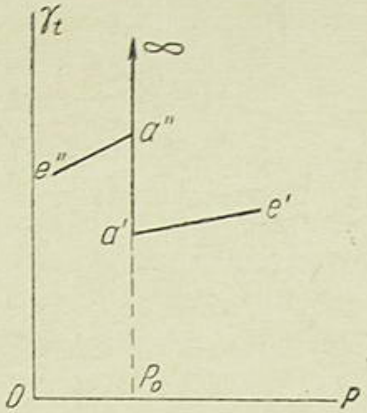


Рис. 83

весия $c_p > 0$, $\gamma_t > 0$, а α_p обычно (но не обязательно) бывают положительными. Поэтому изобары на диаграммах $c_p - t$, $\alpha_p - t$ и изотермы на диаграмме $\gamma_t - p$ выглядят, как на рис. 81, 82, 83.

§ 13.3. Особенности, связанные с превращениями первого порядка. Определение переходов второго порядка

1°. В этом параграфе описаны фазовые превращения (*переходы первого порядка*), несколько отличающиеся от тех, о которых шла речь в параграфе 13,2.

На рис. 79 и 80 представлен тот наиболее часто встречающийся случай, когда участки $e'a''$ и $e''a''$ таковы, что скачок $a'a''$ или $a''a'$ оказывается совершенно неожиданным, т. е. ход кривых $e'a'$ и $a''e''$ вовсе не предвещает наступления разрыва $a'a''$ или $a''a'$, не предвещает перехода фазы Φ' в фазу Φ'' или Φ'' в Φ'. Такие фазовые превращения можно назвать *внезапными*. Одним из *внезапных* фазовых превращений является, например, таяние льда или замерзание воды.

2°. Иногда же случается, что вместо линии $e'a'$ мы имеем линию $e'b'$ или вместо $e''a''$ имеем $e''b''$, или, наконец, вместо $e'a'a''e''$ имеем $e'b'b''e''$ (рис. 84, 85, 86). Например, согласно рис. 84, *б* при приближении к температуре скачка удельная энтропия начинает увеличи-

ваться быстрее, чем это можно было бы предположить по ходу кривой при более низких температурах. Это «ненормальное» увеличение энтропии, влекущее ряд последствий, наводит на мысль, что что-то происходит, должно произойти, предвещает наступление фазового превращения. Аналогичное объяснение можно дать линиям $e'b'$, $e''b''$ на остальных фигурах.

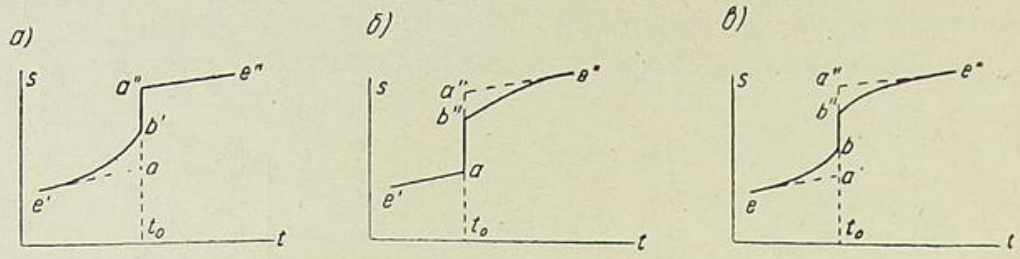


Рис. 84

Во всех случаях вследствие «ненормального» хода кривой $e'b'$ или $e''b''$ или обеих кривых $e'b'$ и $e''b''$ величина скачка уменьшается: $b'a'' < a'a''$, $a'b'' < a'a''$, $b'b'' < a'a''$. Такие фазовые переходы можно назвать *предвещаемыми*. Нетрудно видеть, что c_p и коэффициенты α_p, γ_t ненормально увеличиваются при приближении к скачку с той стороны, где имеется предвещание.

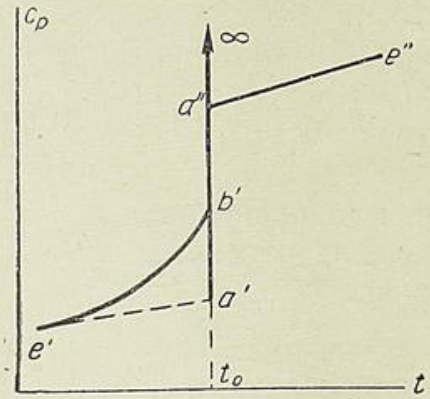


Рис. 85

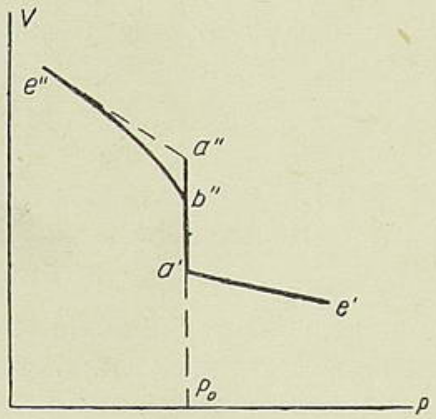


Рис. 86

Предвещаемым нередко бывает таяние. Так, при повышении температуры в непосредственной близости от температуры таяния коэффициент α_p объемной расширяемости у цинка и кадмия становится ненормально большим; перед таянием оказывается ненормально большой удельная теплоемкость трихлорэтана ($H_3C—CCl_3$). Еще за 15° до таяния углеводорода $C_{18}H_{38}$ становятся заметными различные отклонения, предвещающие таяние.

3°. Так как предвещающие отклонения всегда уменьшают величину скачка, то можно представить и такой случай, когда отклонения имеют место по обе стороны от скачка, и настолько значительны,

что скачок обращается в нуль, т. е. точки b' и b'' сливаются в одну точку b (рис. 87 и 88). Тогда, если вогнутости кривых обращены в противоположные стороны, то b окажется *точкой перегиба* с вертикальной касательной. При этом в точке b

$$v''-v'=\Delta v=0,\ s''-s'=\Delta s=0,\ L=T\Delta s=0;$$

$$\left(\frac{\partial v'}{\partial p}\right)_t=-\infty,\quad \left(\frac{\partial v''}{\partial p}\right)_t=-\infty,\quad \left(\frac{\partial s'}{\partial t}\right)_p=\infty,\quad \left(\frac{\partial s''}{\partial t}\right)_p=\infty,$$

$$\left(\frac{\partial v'}{\partial t}\right)_p=\infty,\quad \left(\frac{\partial v''}{\partial t}\right)_p=\infty.$$

Из первой строки следует, что при превращении удельный объем не изменяется, удельная энтропия не изменяется, и потому удельная

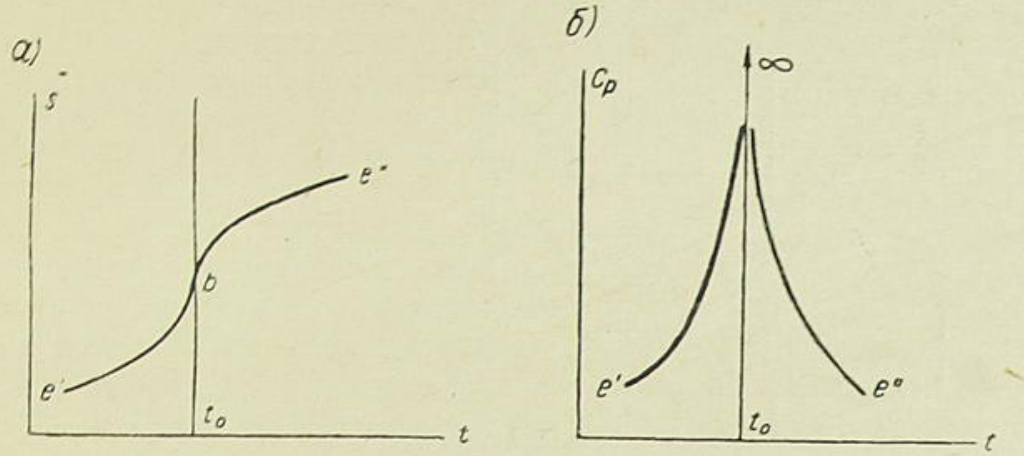


Рис. 87

скрытая теплота этого превращения равна нулю. Из второй строки заключаем, что в точке b

$$c_p=\infty,\quad \alpha_p=\infty,\quad \gamma_t=\infty.$$

Таким образом, в этом изменении состояния нет самых отличительных черт фазового превращения — скачка в удельном объеме и скрытой теплоты, но сохранились другие черты: — бесконечно большие значения удельной теплоемкости c_p и коэффициентов α_p и γ_t. По этим сохранившимся признакам можно изменение состояния в точке b называть *предельным фазовым превращением* (первого порядка). Признаки этого превращения вполне совпадают с тем, что имеет место в критической точке системы жидкость — пар, образованной одним веществом (см. § 10,5).

Следовательно, фазовое превращение в критической точке системы жидкость — пар можно рассматривать как частный вид предельного предвещаемого фазового превращения.

4°. Мы уже видели, что если Φ' и Φ'' образованы одним и тем же веществом, то при равновесном переходе одной фазы в другую:

1) разность $g'' - g'$ равна нулю;

2) первые производные этой разности $\frac{\partial (g'' - g')}{\partial t}$, $\frac{\partial (g'' - g')}{\partial p}$ конечны и в частном случае равны нулю;

3) вторые производные этой разности $\left[\frac{\partial^2 (g'' - g')}{\partial t^2}\right]_p$, $\left[\frac{\partial^2 (g'' - g')}{\partial p^2}\right]_t$ $\frac{\partial^2 (g'' - g')}{\partial p \, \partial t}$ бесконечно велики.

Эти три условия всегда выполняются при всех фазовых превращениях первого порядка.

Представим равновесное состояние A однородной системы и по обе стороны от него бесконечно близкие к нему состояния

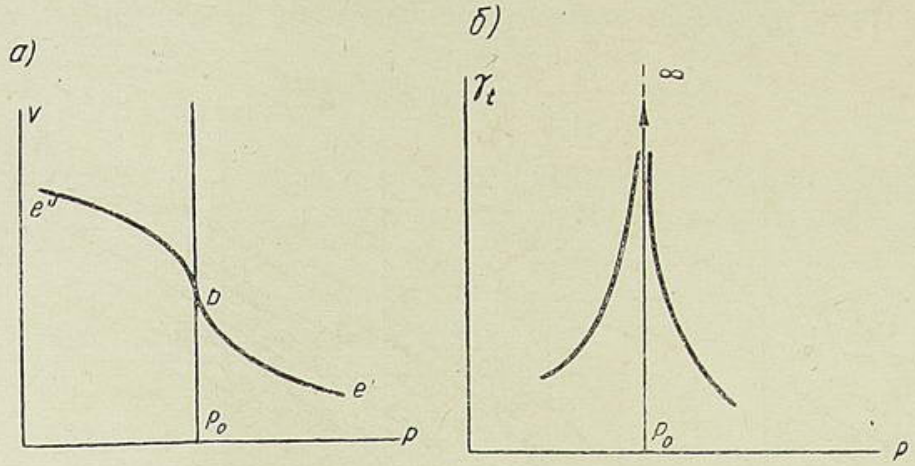


Рис. 88

A' и A'', удельные свободные энтальпии которых g' и g''. Так как A' и A'' бесконечно близки, то разности

$$g'' - g', \quad v'' - v', \quad s'' - s'$$

должны быть бесконечно малы. Пренебрегая бесконечно малыми величинами (т. е. приравнивая их нулю), имеем:

α) $$g'' - g' = 0;$$

β) первые производные этой разности равны нулю

$$\left[\frac{\partial (g'' - g')}{\partial p}\right]_t = v'' - v' = 0, \quad \left[\frac{\partial (g'' - g')}{\partial t}\right]_p = -(s'' - s') = 0;$$

γ) вторые же ее производные

$$\left[\frac{\partial^2 (g'' - g')}{\partial p^2}\right]_t = \left[\frac{\partial (v'' - v')}{\partial p}\right]_t \neq 0, \quad \left[\frac{\partial^2 (g'' - g')}{\partial t^2}\right]_p =$$

$$= -\left[\frac{\partial (s'' - s')}{\partial t}\right]_p \neq 0, \quad \left\{\frac{\partial}{\partial t}\left[\frac{\partial (g'' - g')}{\partial p}\right]_t\right\}_p = \left[\frac{\partial (v'' - v')}{\partial t}\right]_p \neq 0$$

конечны, а не бесконечно велики. Бесконечно малые изменения от состояния A' до состояния A'', удовлетворяющие условиям

α, β, γ, называются *переходами второго порядка*. Кроме переходов второго порядка, можно представить также переходы третьего и более высоких порядков.

Переходом n-ого ($n > 1$) порядка называется изменение состояния от A' до A'', удовлетворяющее тому условию, что разность $g''-g'$ и ее производные $(n-1)$ порядка равны нулю, а производные n-ого порядка отличны от нуля. Примеры переходов второго порядка были приведены в § 13,1,2°.

Здесь целесообразно сделать следующее замечание. При фазовых переходах первого порядка линией равновесия (см. § 13,2,4°) является линия пересечения поверхностей σ' и σ'', представляющих удельные свободные энтальпии g' и g'' фаз Φ' и Φ'' как функции p и t (поверхность σ' и σ'' касаются только в критической точке). В переходах второго порядка нет вовсе двух различных фаз, следовательно, нет и общей линии поверхностей σ' и σ''.

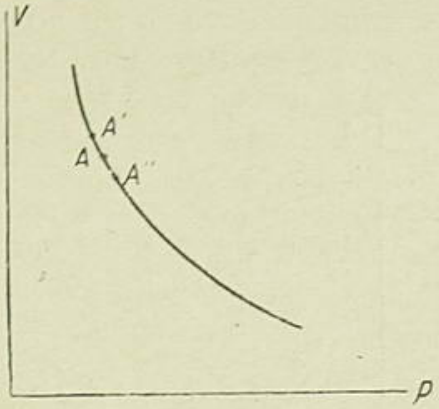


Рис. 89

Нам следует рассматривать однородную (т. е. однофазную) систему, ее удельную свободную энтальпию g как функцию p и t и поверхность σ, представляющую g в координатной системе gpt. В сечениях этой поверхности плоскостями σ_{At} и σ_{Ap} мы будем получать плавные кривые, касательные к которым нигде не испытывают резких изменений направления.

Чем же отличаются соответствующие переходу второго порядка бесконечно малые участки $A'AA''$ каждой из этих кривых от их других бесконечно малых участков? При переходе от A' к A'' в точке A направление касательной изменяется вполне постепенно, но в точке A кривизна претерпевает резкое изменение (рис. 89).

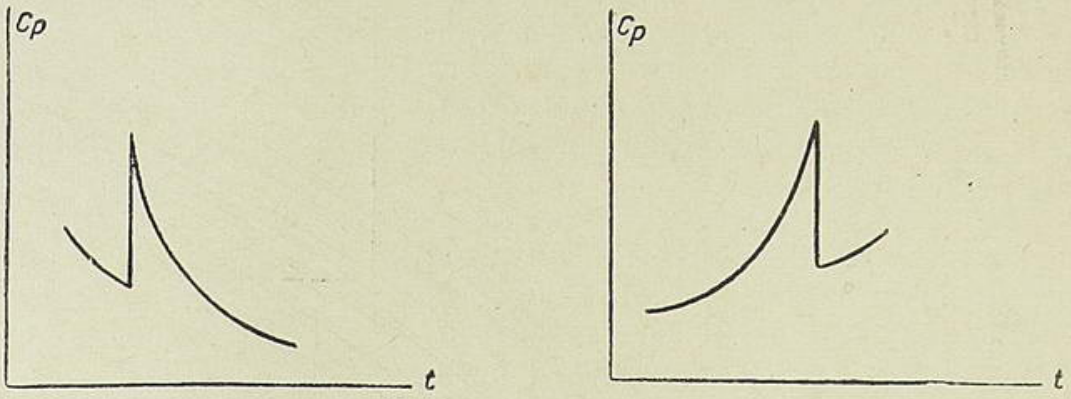
§ 13,4. Единая точка зрения на переходы второго и более высоких порядков

1°. Переходы второго порядка в самом начале их обнаружения рассматривались как единичные случаи непонятных аномалий. Однако по мере того, как раздвигались пределы температур и давлений, при которых возможно экспериментирование, число переходов второго и более высоких порядков быстро возрастало, и в настоящее время эти переходы стали рядовыми явлениями, весьма разнообразными по характеру; нередки тела, в которых совершается не один переход второго порядка, а два-три различных перехода второго порядка (при различных температурах).

2°. Условия α, β, γ (13,3,4) являются определением понятия *переход второго порядка*. Несмотря на то, что физическая природа

переходов второго порядка весьма различна, всем им присущи одинаковые характерные особенности. Так, например, в координатной системе $c_p - t$ по обе стороны от перехода второго порядка график может быть только таким, как на рис. 90, *а*; такой же график, как на рис. 90, *б*, никогда не встречается. Поэтому возникает вопрос, существует ли что-нибудь, объединяющее все переходы второго и высших порядков? К положительному ответу на этот вопрос можно прийти, рассмотрев еще раз примеры, приведенные в § 13,1,2°.

Примем, что в метане с повышением температуры увеличивается число молекул, в которых вращательные колебания заменены вращениями, и что переход второго порядка наступает в тот момент, когда вращательные колебания всех молекул переходят во вращения. Пусть в каждой молекуле микросвязью является воспрещение



а Рис. 90 *б*

перехода вращательного колебания во вращение. Тогда мы можем утверждать, что при повышении температуры метана микросвязи постепенно разрушаются и, температурой перехода второго порядка является та, при которой все микросвязи рассматриваемого типа разрушены. Аналогичное явление происходит и в метаноле. Очевидно, чем выше температура, тем большее число диполей получает возможность свободно поворачиваться; температура перехода второго порядка — это та температура, при которой все диполи могут свободно поворачиваться (т. е. свободно ориентироваться).

Таким образом, если в каждом диполе принять за микросвязь воспрещение поворачиваться, то с повышением температуры эти микросвязи постепенно разрушаются, и переход второго порядка наступает в том состоянии, когда все микросвязи этого типа разрушены.

3°. В однородной системе, химический состав которой неизменен, за параметры всегда могут быть приняты p, t и $m = \text{const}$. Таким образом, число n разрушенных микросвязей данного типа тоже должно зависеть от p и t; однако согласно экспериментальным данным зависимость n от t гораздо сильнее зависимости от p. Число n равно нулю в области низких температур от $0_{\text{абс.}}$ до некоторой

характерной для рассматриваемого типа микросвязей температуры T_0; от T_0 начиная, n возрастает все быстрее и быстрее с изобарным повышением температуры и становится равным числу N всех микросвязей рассматриваемого типа при температуре перехода; при дальнейшем повышении температуры $n = N = \text{const}$. Таким образом, график функции $n = n(t, p = \text{const})$ имеет вид, изображенный на рис. 91.

Рассмотрим какое-нибудь состояние A в том температурном интервале, в котором происходит разрушение микросвязей рассматриваемого типа. При изобарном очень малом повышении тем-

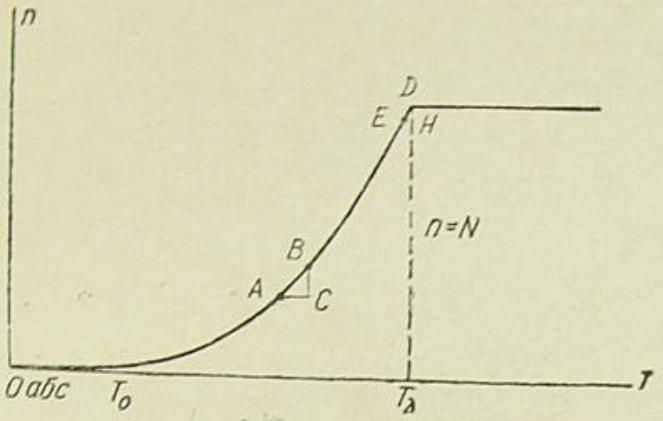


Рис. 91

пературы на ΔT происходит малый процесс AB, в течение которого разрушаются микросвязи в небольшой части молекул. Представим еще изобарный процесс AC, в котором при повышении температуры на ΔT ни одна микросвязь не разрушается, $n = \text{const}$.

В § 4,2 было отмечено влияние скорости процесса на вызываемые им изменения. Поэтому процесс AC не только мыслим, но и практически осуществим: необходимо только весьма быстрое повышение температуры на ΔT.

Очевидно, мы можем рассматривать процесс AB как свободный l-процесс, а AC-как l-процесс с дополнительными связями (см. § 12, 6,2°). Обозначив величины, относящиеся к процессу AC, индексом n, указывающим на постоянство числа разрушенных микросвязей, имеем по (12,8,3):

$$\text{в состоянии } A \quad c_p > c_{pn}, \tag{13,4,1}$$

т. е. в том температурном интервале,— в котором происходит разрушение микросвязей рассматриваемого типа, теплоемкость c_p изобарного процесса, сопровождаемого разрушением микросвязей, больше теплоемкости изобарного процесса, происходящего без разрушения микросвязей. Это вполне аналогично тому, что в газовой смеси, в которой возможна реакция, при изобарном повышении температуры происходит реакция; но изобарное повышение температуры можно осуществить и так, чтобы реакция не

произошла. Теплоемкость c_p в первом случае больше теплоемкости c_p во втором.

Таким же образом, как мы рассмотрели изобары на рис. 91, можно рассмотреть график функции $n = n\,(t = \text{const},\ p)$, т. е. изотермы в координатной системе $n - p$, а именно: элементарный участок AB изотермы, на которой происходит разрушение микросвязей, и элементарный участок AC изотермы, осуществляемой без разрушения микросвязей (при $n = \text{const}$).

Считая AB свободным l-процессом, а AC — l-процессом с дополнительными связями, мы на основании (12,8,5) можем утверждать:

$$\gamma_t > \gamma_{tn} \qquad (13,4,2)$$

т. е. коэффициент изотермической сжимаемости, когда изменение давления сопровождается разрушением микросвязей, больше коэффициента изотермической сжимаемости при изменении давления, происходящем без разрушения микросвязей.

4°. Одному и тому же изобарному повышению ΔT соответствует тем большее число разрушенных связей, чем выше температура начала интервала ΔT. Следовательно, разность $c_p - c_{pn}$ увеличивается при постепенном повышении температуры; таким образом, в точке D эта разность больше, чем в любой другой точке (например в точке A).

Пусть точки E и H лежат в непосредственной близости от D — одна слева, другая справа (см. рис. 91). Элементарный изобарный процесс EDH состоит из двух участков: ED, на котором разрушаются последние микросвязи, и DH, на котором разрушение микросвязей уже не происходит (так как в точке D уже разрушены все микросвязи рассматриваемого типа). Обозначим через c_{pE} и c_{pH} теплоемкости c_p в точках E и H. Ввиду того, что E и H бесконечно близки к D, разность $c_{pE} - c_{pH}$ может рассматриваться как скачок теплоемкости c_p при переходе по EDH через D. Аналогичным образом можем рассмотреть разность $\alpha_{pE} - \alpha_{pH}$ коэффициентов α_p изобарной расширяемости как скачок этого коэффициента при переходе по изобаре EDH через D.

Рассмотрим еще элементарный участок изотермы CDR, причем на участке CD разрушаются последние микросвязи рассматриваемого типа, и поэтому на участке DR разрушения этих микросвязей больше не происходит. Обозначим через γ_{tC} и γ_{tR} коэффициенты изотермической сжимаемости в точках C и R. Так как C и R бесконечно близки друг к другу, то разность $\gamma_{tC} - \gamma_{tR}$ может рассматриваться как скачок коэффициента γ_t сжимаемости при переходе по CDR через точку D.

Обратим внимание на то, что как в скачках $c_{pE} - c_{pH}$, $\alpha_{tE} - \alpha_{tH}$, так и в скачке $\gamma_{tc} - \gamma_{tR}$ точка D — одна и та же: это то состояние, в котором уже разрушены все микросвязи рассматриваемого типа. Но последний этап разрушения является изобарным (ED) в случае

теплоемкости c_p и коэффициента α_p, и изотермическим (CD) — в случае коэффициента γ_t сжимаемости. Из законов смещения равновесия следует, что, как и в (13,4,1), (13,4,2),

$$\left.\begin{aligned} c_{pE} - c_{pH} > 0, \\ \gamma_{tc} - \gamma_{tR} > 0. \end{aligned}\right\} \qquad (13,4,3)$$

Законы смещения равновесия не дают никаких указаний относительно знака разности

$$\alpha_{pE} - \alpha_{pH}. \qquad (13,4,4)$$

Все сказанное можно резюмировать следующим образом. В элементарных изобарном (EDH) и изотермическом (CDR) процессах перехода через состояние D, в котором все микросвязи рассматриваемого типа оказываются разрушенными, некоторые признаки системы (удельные объем, энтальпия, энтропия и др.) изменяются бесконечно мало, а другие (c_p, γ_t, α_p и др.) испытывают конечные скачки. Эти элементарные процессы называются переходами второго порядка, если признаки, испытывающие скачки, являются вторыми производными удельной свободной энтальпии.

§ 13,5. Зависимости между (13,4,3), (13,4,4). Формулы Эренфеста

1°. В § 13,4,3° было сказано, что в однородных системах, состав которых постоянен, число n разрушенных микросвязей рассматриваемого типа зависит от давления и температуры: $n = n(t, p)$. Отсюда следует существование частной производной $\left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_n$ и зависимости

$$\left(\frac{\partial n}{\partial p}\right)_t \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_n \left(\frac{\partial t}{\partial n}\right)_p = -1. \qquad (13,5,1)$$

Чтобы лучше понять смысл производной $\left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_n$ представим другую пару значений p' и t' давления и температуры, при которых число разрушенных микросвязей того же типа, также равно n;

$$\left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_n = \lim_{(p'-p)\to 0} \frac{t'-t}{p'-p}.$$

В точке D, как сказано в предыдущем параграфе, все микросвязи этого типа оказываются разрушенными: $n = N$. Поэтому в точке D производная $\left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_n$ должна писаться так: $\left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_{n=N}$, или, короче, $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_N$. Эта производная зависит от температуры и давления точки D, в которой все микросвязи рассматриваемого типа оказываются разрушенными.

2°. Между разностями (13,4,3) и (13,4,4), а также между этими тремя разностями и производной $\left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_N$ существуют зависимости, впервые установленные П. С. Эренфестом, создавшим общую термодинамическую теорию переходов различных порядков и их классификацию. Чтобы прийти к этим зависимостям, мы сначала выведем одно математическое соотношение.

Приняв за параметры однородной системы, химический состав которой постоянен, $m = \text{const}$, t и p, мы можем любой признак x системы, как и n, считать функцией p и t:

$$x = x(p,\ t). \tag{13,5,2}$$

Как показывают (13,4,1) и (13,4,2) в том интервале температур и давлений, в котором микросвязи рассматриваемого типа могут разрушаться, число разрушенных микросвязей влияет на численные значения ряда признаков. Относя x к таким признакам, мы должны заменить (13,5,2) следующим выражением:

$$x = x[p,\ t,\ n(p,\ t)]. \tag{13,5,3}$$

При $p = \text{const}$ из зависимости (13,5,2), в которой n не фигурирует, но должно считаться переменным, получаем:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial t}\right)_p = \left(\frac{\partial x}{\partial t}\right)_{p,n} + \left(\frac{\partial x}{\partial n}\right)_{p,t}\left(\frac{\partial n}{\partial t}\right)_p, \tag{13,5,4}$$

$$\text{или}\quad \left(\frac{\partial x}{\partial t}\right)_p - \left(\frac{\partial x}{\partial t}\right)_{p,n} = \left(\frac{\partial x}{\partial n}\right)_{p,t}\left(\frac{\partial n}{\partial t}\right)_p$$

Рассматривая вместо производных x по t производные x по p (т. е. переменив местами p и t), находим аналогично (13,5,4):

$$\left(\frac{\partial x}{\partial p}\right)_t - \left(\frac{\partial x}{\partial p}\right)_{t,n} = \left(\frac{\partial x}{\partial n}\right)_{p,t}\left(\frac{\partial n}{\partial p}\right)_t. \tag{13,5,5}$$

Разделив почленно (13,5,5) на (13,5,4), имеем согласно (13,5,1):

$$\frac{\left(\frac{\partial x}{\partial p}\right)_t - \left(\frac{\partial x}{\partial p}\right)_{t,n}}{\left(\frac{\partial x}{\partial t}\right)_p - \left(\frac{\partial x}{\partial t}\right)_{p,n}} = -\left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_n. \tag{13,5,6}$$

Как видим, правая часть (13,5,6) не зависит от x; это значит, что на численное значение производной $\left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_n$ вовсе не влияет выбор того признака, который обозначен буквой x. Основываясь на этом, мы по своему усмотрению можем за x принять v, s и другие удельные признаки.

3°. Производные $\left(\frac{\partial x}{\partial p}\right)_t$ и $\left(\frac{\partial x}{\partial t}\right)_p$ берутся при переменном n, а две другие производные $\left(\frac{\partial x}{\partial p}\right)_{t,n}$ и $\left(\frac{\partial x}{\partial t}\right)_{p,n}$ при постоянном n.

Зависимость (13,5,6) применима к любому состоянию в том интервале температур и давлений, где возможно разрушение микросвязей рассматриваемого типа. Следовательно, (13,5,6) применима и к точке D, в которой завершается разрушение микросвязей. В этом случае разности в числителе и знаменателе левой части (13,5,6) должны рассматриваться соответственно как скачки при переходе через D по элементарному участку CDR изотермы и по элементарному участку EDH изобары (см. § 13,4).

Будем помнить, что N — число всех микросвязей рассматриваемого типа. Применяя (13,5,6) к точке D, заменим n через N и введем для краткости обозначения:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial p}\right)_t - \left(\frac{\partial x}{\partial p}\right)_{tN} \equiv \Delta_D \left(\frac{\partial x}{\partial p}\right)_t;$$
$$\left(\frac{\partial x}{\partial t}\right)_p - \left(\frac{\partial x}{\partial t}\right)_{pN} \equiv \Delta_D \left(\frac{\partial x}{\partial t}\right)_p,$$

а вместо $\left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_n$ будем писать $\left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_N$. Тогда (13,5,6) примет вид:

$$\Delta_D \left(\frac{\partial x}{\partial p}\right)_t : \Delta_D \left(\frac{\partial x}{\partial t}\right)_p = -\left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_N. \qquad (13,5,7)$$

Пусть, например, $x = v$. Тогда, так как

$$-\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_t = \gamma_t \quad \text{и} \quad \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right) = \alpha_p,$$

то

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_t = -\gamma_t v, \quad \left(\frac{\partial v}{\partial t}\right) = \alpha_p v; \qquad (13,5,8)$$

поэтому

$$\Delta_D \left(\frac{\partial x}{\partial p}\right)_t : \Delta_D \left(\frac{\partial x}{\partial t}\right)_p = -\Delta_D \gamma_t : \Delta_D \alpha_p, \qquad (13,5,9)$$

и (13,5,7) дает:

$$\Delta_D \gamma_t : \Delta_D \alpha_p = \left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_N.$$

Теперь положим $x = s$. Так как

$$c_p = T\left(\frac{\partial s}{\partial t}\right)_p, \text{ то } \left(\frac{\partial s}{\partial t}\right)_p = \frac{c_p}{T} \text{ и } \Delta_D \left(\frac{\partial x}{\partial t}\right)_p = \Delta_D \frac{c_p}{T_N}, \qquad (13,5,10)$$

где T_N — абсолютная температура в точке D. Числитель (13,5,7) при $x = s$ напишется так: $\Delta_D \left(\frac{\partial s}{\partial t}\right)_t$. Но по (6,8,10)

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right) = -\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p,$$

а по (13,5,8)

$$\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p = v\alpha_p.$$

Таким образом, числитель (13,5,7) примет вид:

$$-v_N \Delta_D \alpha_p,$$

и из (13,5,7) и (13,5,10) мы получим:

$$T_N v_N \frac{\Delta_D \alpha_p}{\Delta_D c_p} = \left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_N. \tag{13,5,11}$$

Почленное умножение (13,5,9) на (13,5,11) дает:

$$\left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_N^2 = T_N v_N \frac{\Delta_D \gamma_t}{\Delta_D c_p}, \tag{13,5,12}$$

а почленное разделение (13,5,11) на (13,5,9) приводит к зависимости:

$$T_N v_N (\Delta_D x_p)^2 = \Delta_D c_p \cdot \Delta_D \gamma_t. \tag{13,5,13}$$

Каждая из зависимостей (13,5,9), (13,5,11) — (13,5,13) устанавливают связь между тремя из четырех величин:

$$\left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_N, \quad \Delta_D \alpha_p, \quad \Delta_D \gamma_t \text{ и } \Delta_D c_p.$$

Так как $T > 0$ и $v > 0$, то из (13,5,12) и (13,5,13) заключаем что $\Delta_D \gamma_t$ и $\Delta_D c_p$ должны иметь один и тот же знак; однако из (13,5,12) и (13,5,13) нельзя заключить положительны или отрицательны $\Delta_D c_p$ и $\Delta_D \gamma_t$.

Из законов смещения равновесия следует, что $\Delta_D \gamma_t$ и $\Delta_D c_p$ положительны (см. § 12,8). Там же было сказано, что знак скачка $\Delta_D \alpha_p$ может быть любым. Из (13,5,9) видно, что знак $\Delta_D \alpha_p$ совпадает со знаком производной $\left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_N$.

4°. Обычно полагают, что зависимости (13,5,9), (13,5,11) — (13,5,13) специфичны для переходов второго порядка, т. е. применимы только к этим переходам. Однако это не так. Приведенный в настоящем параграфе вывод зависимостей (13,5,9), (13,5,11) — (13,5,13) показывает, что они применимы в случаях, когда какое-нибудь изменение может осуществляться и *свободно*, и с дополнительными связями и микросвязями.

Глава четырнадцатая

ТЕОРЕМА НЕРНСТА

§ 14,1. Зависимости Гиббса—Гельмгольца

1°. *Теорема Нернста* исторически связана с соотношениями Гиббса—Гельмгольца, поэтому мы начнем с их вывода.

Пусть параметрами системы являются $m = \text{const}$, t, V, x. Из двух выражений

$$F = U - TS, \qquad -S = \left(\frac{\partial F}{\partial t}\right)_{V,\,x} \tag{14,1,1}$$

следует, что

$$U = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial t}\right)_{V,\,x}. \tag{14,1,2}$$

Непосредственной проверкой можно убедиться, что

$$F - T\left(\frac{\partial F}{\partial t}\right)_{V,\,x} = -T^2\left[\frac{\partial\left(\frac{F}{T}\right)}{\partial t}\right]_{V,\,x}$$

Таким образом

$$U = -T^2\left[\frac{\partial\left(\frac{F}{T}\right)}{\partial t}\right]_{V,\,x}, \tag{14,1,3}$$

$$\left.\begin{aligned} \frac{F}{T} &= -\frac{U}{T^2}\,dt + B, \\ F &= -T\int\frac{U}{T^2}\,dt + BT. \end{aligned}\right\} \tag{14,1,4}$$

где константа интегрирования B — функция x и V, которые оставались постоянными при интегрировании, т. е.

$$B = B\,(x,\ V). \tag{14,1,5}$$

2°. Предположим, параметр x характеризует состав системы; например, пусть x — масса одной из двух фаз унарной системы или x — степень λ превращения в системе, в которой происходит реакция. Обозначим через $\overline{Z}$ частную производную экстенсивного признака Z по x: $\overline{Z} = \left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right)_{t,\,V}$.

Тогда

$$\left.\begin{aligned} &\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_{t,V}=\bar{F},\quad \left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_{t,V}=\bar{U},\quad \left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_{t,V}=\bar{S},\\ &\left(\frac{\partial C_{Vx}}{\partial x}\right)_{V,t}=\bar{C}_{V,x},\quad \left(\frac{\partial B}{\partial x}\right)_{V}=\bar{B}. \end{aligned}\right\} \qquad (14,1,6)$$

Здесь $\bar{U}$ — скрытая теплота изохорно-изотермического изменения x на единицу, $\bar{C}_{V,x}$ — изменение теплоемкости при изохорно-изотермическом приращении x на единицу; аналогичный смысл имеют $\bar{F}$, $\bar{S}$, $\bar{B}$. В случае обратимости изохорно-изотермического изменения $x\bar{F}$ равна внешней работе при изменении x на единицу.

Для удобства словесных формулировок нередко $\bar{U}$, $\bar{S}$, $\bar{F}$, называют *внутренней энергией, энтропией, свободной энергией изохорно-изотермического изменения состава.*

3°. Взяв частные производные обеих частей (14,1,1), (14,1,3), (14,1,4) по x и помня, что

$$\frac{\partial}{\partial x}\left[\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{F}{T}\right)\right]_{V,x}=\frac{\partial}{\partial t}\left[\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{F}{T}\right)\right]_{V,t}=\left[\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\bar{F}}{T}\right)\right]_{V,x}, \qquad (14,1,1')$$

получим:

$$\bar{F}=\bar{U}-T\bar{S},\ -\bar{S}=\left(\frac{\partial \bar{F}}{\partial t}\right)_{V,x}$$

$$\bar{U}=\bar{F}-T\left(\frac{\partial \bar{F}}{\partial t}\right)_{V,x}; \qquad (14,1,2')$$

$$\bar{U}=-T^2\left[\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\bar{F}}{T}\right)\right]_{V,x}; \qquad (14,1,3')$$

$$\left.\begin{aligned} &\frac{\bar{F}}{T}=-\int\frac{\bar{U}}{T^2}\,dt+\bar{B},\\ &\bar{F}=-T\int\frac{\bar{U}}{T^2}\,dt+\bar{B}T. \end{aligned}\right\} \qquad (14,1,4')$$

4°. Определение свободной энтальпии и ее свойства. Зависимости

$$G=H-TS,\quad -S=\left(\frac{\partial G}{\partial t}\right)_{p,x} \qquad (14,1,7)$$

аналогичны определению и свойствам свободной энергии (14,1,1) Отсюда следует, что приняв за параметры $m=\text{const}$, t, p, x, получим:

$$H=G-T\left(\frac{\partial G}{\partial t}\right)_{p,x}; \qquad (14,1,8)$$

$$H=-T^2\left[\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{G}{T}\right)\right]_{p,x}; \qquad (14,1,9)$$

$$\frac{G}{T}=-\int\frac{H}{T^2}\,dt+D, \qquad (14,1,10)$$

где $D = D(p, x)$ — константа интегрирования. (14,1,11)

Введем обозначения:

$$\left.\begin{aligned} \left(\frac{\partial G}{\partial x}\right)_{p,t} &= \overline{\overline{G}}, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial x}\right)_{p,t} = \overline{\overline{H}}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_{p,t} = \overline{\overline{S}}, \\ \left(\frac{\partial C_{p,x}}{\partial x}\right)_{p,t} &= \overline{\overline{C}}_{px}, \quad \left(\frac{\partial D}{\partial x}\right)_{p} = \overline{\overline{D}}. \end{aligned}\right\} \qquad (14,1,12)$$

Аналогично (14,1,2) — (14,1,4) получим:

$$\overline{\overline{G}} = \overline{\overline{H}} - T\overline{\overline{S}}, \quad -\overline{\overline{S}} = \left(\frac{\partial \overline{\overline{G}}}{\partial t}\right)_{p,x}; \qquad (14,1,7')$$

$$\overline{\overline{H}} = \overline{\overline{G}} - T\left(\frac{\partial \overline{\overline{G}}}{\partial T}\right)_{p,x}; \qquad (14,1,8')$$

$$\overline{\overline{H}} = -T^2\left[\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\overline{\overline{G}}}{T}\right)\right]_{p,x}; \qquad (14,1,9')$$

$$\left.\begin{aligned} \frac{\overline{\overline{G}}}{T} &= -\int \frac{\overline{\overline{H}}}{T^2}\,dt + \overline{\overline{D}}, \\ G &= -T\int \frac{\overline{\overline{H}}}{T^2}\,dt + \overline{\overline{D}}T. \end{aligned}\right\} \qquad (14,1,10')$$

$\overline{\overline{H}}$, $\overline{\overline{G}}$, $\overline{\overline{S}}$, $C_{p,x}$, $\overline{\overline{D}}$ соответственно равны изменениям H, G, S, $C_{p,x}$, D при изобарно-изотермическом изменении x на единицу. $\overline{\overline{H}}$ — скрытая теплота изобарно-изотермического изменения x на единицу. Если этот процесс обратим, то $\overline{\overline{G}}$ — работа внешних сил за исключением работы внешнего давления. $\overline{\overline{H}}$, $\overline{\overline{S}}$, $\overline{\overline{G}}$ называют также энтальпией, энтропией и свободной энтальпией изобарно-изотермического изменения x.

Зависимости (14,1,2) — (14,1,4), (14,1,8) — (14,1,10) и вытекающие из них зависимости (14,1,2′) — (14,1,4′), (14,1,8′) — (14,1,10′) называются *соотношениями Гиббса — Гельмгольца.*

5°. Из четырех величин $\overline{U}$, $\overline{\overline{H}}$, $\overline{F}$, $\overline{\overline{G}}$ первые две (как и теплоемкости C_p, C_V и изменения теплоемкостей $\overline{\overline{C}}_{p,x}$, $\overline{C}_{V,x}$) измеряются гораздо легче, чем последние две. $\overline{F}$ и $\overline{\overline{G}}$ удобоизмеримы только в отдельных случаях, например, при обратимом изотермическом процессе в гальваническом элементе. $\overline{U}$, $\overline{\overline{H}}$ и теплоемкости обычно определяются посредством калориметрических измерений и вследствие этого называются *калорическими величинами.*

Из (14,1,2′) и (14,1,8′) следует, что если функции $\overline{F}$ ($V = \text{const}$, $x = \text{const}$, t) и $\overline{\overline{G}}$ ($p = \text{const}$, $x = \text{const}$, t) известны, то функции $\overline{U}$ ($V = \text{const}$, $x = \text{const}$, t) и $\overline{\overline{H}}$ ($p = \text{const}$, $x = \text{const}$, t) могут быть определены без каких-либо новых экспериментов.

Согласно (14,1,4′) и (14,1,10′), имея только функции $\overline{U}$ ($V=\text{const}$, $x=\text{const}$, t), $\overline{\overline{H}}$ ($p=\text{const}$, $x=\text{const}$, t), невозможно одним интегрированием определить функции $\overline{F}$ ($V=\text{const}$, $x=\text{const}$, t) и $\overline{\overline{G}}$ ($p=\text{const}$, $x=\text{const}$, t), так как для установления численных значений констант $\overline{B}$ и $\overline{\overline{D}}$ нужны специальные эксперименты. По экспериментальным данным, бывшим в его распоряжении, Нернст предугадал, что для большой группы систем константы интегрирования $\overline{B}$ и $\overline{\overline{D}}$ равны 0 и что таким образом функции $\overline{F}$ ($V=\text{const}$, $x=\text{const}$, t) и $\overline{\overline{G}}$ ($p=\text{const}$, $x=\text{const}$, t) могут быть определены по $\overline{U}$ ($V=\text{const}$, $x=\text{const}$, t) и $\overline{\overline{H}}$ ($p=\text{const}$, $x=\text{const}$, t), т. е. по одним только калорическим величинам.

Положение, сформулированное Нернстом в 1906 г. и приводящее к утверждению, что для систем определенного характера

$$\overline{B}=0,\quad \overline{\overline{D}}=0,$$

называется *гипотезой Нернста*, или *теоремой Нернста*, *тепловой теоремой*, *третьим принципом термодинамики*.

§ 14,2. Свойства систем, энтропия которых конечна при $T\to 0$

1°. Гипотеза Нернста, как будет видно в следующем параграфе, эквивалентна утверждению:

$$\text{при } T\to 0 \quad \overline{S}=0,\quad \overline{\overline{S}}=0.$$

Перед тем как рассмотреть гипотезу Нернста, целесообразно познакомиться со свойствами систем, энтропия которых конечна при $T\to 0$, т. е.

$$|S|\neq\infty \text{ при } T=0. \qquad (14,2,1)$$

Условимся отмечать индексом 0 значения величин при температуре $T=0$. Так S_0, V_0, x_0 означают энтропию, объем и значение параметра x при $T=0$; $\left(\frac{\partial S}{\partial t}\right)_{V,0}$ — частная производная S по t при $V=\text{const}$ и $T=0$; $\left(\frac{\partial S_0}{\partial x_0}\right)_t$ — частная производная S по x при постоянной температуре $T=0$; $\overline{S}_0$, $\overline{U}_0$, $\overline{F}_0$, $\overline{C}_{V,x,0}$, $\overline{\overline{S}}_0$, $\overline{\overline{H}}_0\overline{\overline{G}}_0$, $\overline{\overline{C}}_{p,x,0}$ представляют соответственно значения $\overline{S}$, $\overline{U}$, $\overline{F}$, $\overline{C}_{V,x}$, $\overline{\overline{S}}$, $\overline{\overline{H}}$, $\overline{\overline{G}}$, $\overline{\overline{C}}_{p,x}$ при $T=0$. При этих обозначениях условие (14,2,1) выразится так:

$$|S_0|\neq\infty. \qquad (14,2,1')$$

2°. По (14,1,1) и (14,1,7)

$$S_0=\left(\frac{U-F}{T}\right)_0=\left(\frac{H-G}{T}\right)_0.$$

Следовательно, условие (14,2,1′) может быть выполнено только тогда, когда

$$(U-F)_0=0, \quad (H-G)_0=0,$$

т. е.

$$F_0=U_0 \quad G_0=H_0. \tag{14,2,2}$$

Условившись ради краткости системы, удовлетворяющие условию (14,2,1′), называть системами (14,2,1′), можем результат (14,2,2) выразить так:

[14-А] *В системах* (14,2,1′) *при* $T=0$ *свободная энергия равна внутренней энергии, а свободная энтальпия — энтальпии.*

Пусть $Z=Z\ (t, x, y, \ldots)$, т. е. Z — функция аргументов t, x, y, ...

Согласно теореме математики

[14-Б] *При конечных значениях всех аргументов функция* Z *может стать бесконечно большой только при условии, что обращается в бесконечность по крайней мере одна из частных производных:*

$$\frac{\partial Z}{\partial t}, \ \frac{\partial Z}{\partial x}, \ \frac{\partial Z}{\partial y} \ \ldots .$$

Взяв в качестве функции Z энтропию $S(V, t, x)$ или $S(p, t, x)$, мы видим:

[14-В] *Энтропия окажется конечной при* $T=0$, *если при этой температуре*

$$\left(\frac{\partial S}{\partial t}\right)_{V, x, 0} \neq \infty, \quad \left(\frac{\partial S_0}{\partial x_0}\right)_{V, t} \neq \infty, \quad \left(\frac{\partial S_0}{\partial V_0}\right)_{t, x} \neq \infty,$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial t}\right)_{p, x, 0} \neq \infty, \quad \left(\frac{\partial S_0}{\partial x_0}\right)_{p, t} \neq \infty, \quad \left(\frac{\partial S_0}{\partial p_0}\right)_{t, x} \neq \infty.$$

Положение [14-В] приводит к нескольким существенным результатам. Так,

$$C_{V, x, 0}=\left[T\left(\frac{\partial S}{\partial t}\right)_{V, x}\right]_0, \quad C_{px, 0}=\left[T\left(\frac{\partial S}{\partial t}\right)_{p, x}\right]_0.$$

Следовательно,

[14-Г] *При* $T=0$ *теплоемкости* $C_{V, x, 0}$ *и* $C_{p, x, 0}$ *систем* (14,2,1′) *равны нулю независимо от значений параметров* V, p, x.

Этот результат впоследствии был подтвержден экспериментально и было выяснено, что теплоемкости некоторых тел становятся очень малыми еще при температурах, довольно далеких от $0_{\text{абс}}$. К результату [14-Г] приводит также квантовая механика, созданная в 1901 г. М. Планком под названием *теории квант*.

Наконец этот же результат следует и из *закона Дебая*, согласно которому C_p и C_V весьма мало отличаются друг от друга при очень низких температурах и при этих температурах могут быть выражены формулой:

$$C_V=C_p=aT^3.$$

Следует помнить, что

$$C_{V,x}=\left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_{V,x},\quad C_{px}=\left(\frac{\partial H}{\partial t}\right)_{p,x},\tag{14,2,3}$$

и поэтому из [14-Г] вытекает, что

$$\left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_{V,x,0}=0,\quad \left(\frac{\partial H}{\partial t}\right)_{p,x,0}=0.\tag{14,2,4}$$

3°. По [14-В]

$$\left(\frac{\partial S_0}{\partial x_0}\right)_{t,V}=\overline{S}_0\neq\infty,\quad \left(\frac{\partial S_0}{\partial x_0}\right)_{t,p}=\overline{\overline{S}}_0\neq\infty.$$

Сопоставив это с (14,1,2′) и (14,1,8′) или с (14,1,1′) и (14,1,7′)

$$\overline{F}=\overline{U}-T\overline{S},\quad \overline{\overline{G}}=\overline{\overline{H}}-T\overline{\overline{S}},$$

получим аналогично (14,2,2) и [14-Г]:

$$\overline{F}_0=\overline{U}_0,\quad \overline{\overline{G}}_0=\overline{\overline{H}}_0;\tag{14,2,2′}$$

$$\overline{C}_{V,x,0}=0,\quad \overline{\overline{C}}_{px,0}=0.\tag{14,2,5}$$

И так как

$$\overline{C}_{V,x}=\left(\frac{\partial\overline{U}}{\partial t}\right)_{V,x},\quad \overline{\overline{C}}_{px}=\left(\frac{\partial H}{\partial t}\right)_{p,x}$$

то из (14,2,5) заключаем что

$$\left(\frac{\partial\overline{U}}{\partial t}\right)_{V,x,0}=0,\quad \left(\frac{\partial\overline{\overline{H}}}{\partial t}\right)_{p,x,0}=0.\tag{14,2,4′}$$

(14,2,2′) и (14,2,4′) означают следующее:

[14-Д] *Каков бы ни был состав системы* (14,2,1′), *мы имеем при* $T=0$:

а) *скрытая теплота изохорно-изотермического изменения состава равна изменению свободной энергии* ($\overline{U}_0=\overline{F}_0$);

б) *скрытая теплота изобарно-изотермического изменения состава равна изменению свободной энтальпии* ($\overline{\overline{H}}_0=\overline{\overline{G}}_0$);

в) *частные производные этих скрытых теплот по температуре равны нулю*:

$$\left(\frac{\partial\overline{U}}{\partial t}\right)_{V,x,0}=0,\quad \left(\frac{\partial\overline{\overline{G}}}{\partial t}\right)_{p,x,0}=0.$$

4°. Теперь мы можем установить в системах (14,2,1′) физический смысл констант интегрирования B, D, $\overline{B}$, $\overline{D}$ в формулах Гиббса — Гельмгольца. При $V=\text{const}$, $x=\text{const}$ положим:

$$U\,(V=\text{const},\ x=\text{const},\ T)=U\,(T).$$

Пользуясь тем, что внутренняя энергия всегда конечна, разложим $U(T)$ в степенной ряд:

$$\left.\begin{aligned} U(T) &= a_0 + a_1 T^1 + a_2 T^2 + \ \ldots \ + a_k T^k = a_0 + \sum_1^k a_r T^r, \\ &\text{где} \\ a_0 &= a_0(V,\ x), \quad a_r = a_r(V,\ x). \end{aligned}\right\} \quad (14,2,6)$$

Поэтому при $V = \text{const}$, $x = \text{const}$ коэффициенты a_0, $a_1 \ldots a_k$ должны рассматриваться как постоянные.

При $T = 0$ по (14,2,6)

$$U = U_0 = a_0$$

По (14,2,6) и (14,2,3)

$$C_{V,x} = \frac{\partial U}{\partial t} = a_1 + 2a_2 T + 3a_3 T^2 + \ \ldots \ = \sum_1^k r a_r T^{r-1}.$$

При $T = 0$ согласно (14,2,4) имеем:

$$C_{V\ x} = a_1 = 0.$$

Таким образом, ряд (14,2,6) примет вид:

$$U = U_0 + a_2 T^2 + a_3 T^3 + \ \ldots \ = U_0 + \sum_2^k a_r T^r; \qquad (14,2,6')$$

$$-\int \frac{U}{T^2}\,dt = -\int \left(\frac{U_0}{T^2}\,dt + \sum_2^k a_r T^{r-2}\,dt \right) = \frac{U_0}{T} - \sum_2^k \frac{a_r T^{r-1}}{r-1}. \qquad (14,2,7)$$

Следовательно, (14,1,4) перепишется так:

$$\frac{F}{T} = \frac{U_0}{T} - \sum_2^k \frac{a_r}{r-1} T^{r-1} + B.$$

При $T = 0$ сумма $\sum_2^k \frac{a_r}{r-1} T^{r-1}$ обращается в нуль, и мы получаем:

$$\left(\frac{F}{T}\right)_0 - \left(\frac{U_0}{T}\right)_0 = B$$

или

$$-\left(\frac{U-F}{T}\right)_0 = -\left(\frac{TS}{T}\right)_0 = -S_0 = B.$$

Окончательно, так как $S_0 = S_0(V,\ x)$:

$$B = -S_0(V,\ x), \qquad (14,2,8)$$

т. е. в (14,1,4) константа B равна взятой с обратным знаком энтропии системы при $T=0$.

Совершенно таким же образом мы бы получили:

$$D=-S_0(p,\ x); \tag{14,2,9}$$

$$\overline{B}=-\overline{S}_0(V,\ x)=-\left(\frac{\partial S_0}{\partial x_0}\right)_{V,\ t}; \tag{14,2,10}$$

$$\overline{\overline{D}}=-\overline{\overline{S}}_0(p,\ x)=-\left(\frac{\partial S_0}{\partial x_0}\right)_{p,\ t}. \tag{14,2,11}$$

Внеся (14,2,8), (14,2,9), (14,2,10), (14,2,11) соответственно в (14,1,4), (14,1,4′), (14,1,10), (14,1,10′), получим окончательные выражения зависимостей Гиббса—Гельмгольца. Так, например, (14,2,11) и (14,1,10′) дают:

$$\overline{\overline{G}}=-T\int\frac{\overline{\overline{H}}}{T^2}\,dt-\overline{\overline{S}}_0T; \tag{14,2,12}$$

$$\overline{\overline{S}}_0=\left(\frac{\partial S_0}{\partial x_0}\right)_{p,\ t},\quad \overline{\overline{H}}=\left(\frac{\partial H}{\partial x}\right)_{p,\ t},\quad \overline{\overline{G}}=\left(\frac{\partial G}{\partial x}\right)_{p,\ t}.$$

При этом нужно иметь в виду, что когда постоянная интегрирования выделена, то сам интеграл не может содержать член, не зависящий от T, и поэтому в выражении

$$T\int\frac{\overline{\overline{H}}}{T^2}\,dt$$

не должно быть члена с первой степенью T. Таким образом, в (14,2,12) единственный член, содержащий T, в первой степени — это $(-\overline{\overline{S}}_0T)$. Это относится и к другим интегралам:

$$T\int\frac{U}{T^2}\,dt,\quad T\int\frac{H}{T^2}\,dt,\quad T\int\frac{\overline{U}}{T^2}\,dt.$$

То же имеет место и при интегрировании ряда (14,2,6); при этом получается ряд (14,2,7), и отсюда по (14,1,4)

$$F=U_0-\sum_2^k\frac{a_rT^r}{r-1}-S_0T, \tag{14,2,13}$$

так как по (14,2,8) $B=-S_0$.

Как видим, в сумме $\sum_2^k\frac{a_r}{r-1}T^r$ нет слагаемого с T в первой степени.

5°. Зависимости (14,2,9) и (14,2,11) могут быть несколько обобщены. Представим систему, состоящую из фаз Φ^1, Φ^2, Φ^3, ..., Φ^r ... Φ^k, давления которых p_1, p_2, p_3, ... p_r, ..., p_k неодинаковы. Пусть каждая из фаз удовлетворяет условию (14,2,1′),

и поэтому к ней применима (14,2,9). Тогда, если G_r, H_r — свободная энтальпия и энтальпия фазы Φ^r, а S_{r0} — ее энтропия при $T=0$, то (14,1,10) и (14,2,9) дают:

$$G_r = -T\int \frac{H_r}{T^2}\,dt - S_{r0}T.$$

Для всей системы получим:

$$G = -T\int \frac{H}{T^2}\,dt - S_0T, \qquad (14,2,14)$$

где

$$G=\sum_1^k C_r,\quad H=\sum_1^k H_r,\quad S_0=\sum_1^k S_{r0}.$$

Предположим в системе при постоянных $t, p_1, p_2, \ldots p_k$ происходит реакция:

$$\alpha_1A_1+\alpha_2A_2+\ldots+\alpha_rA_r+\ldots+\alpha_kA_k=0,$$

где $A_1, \ldots, A_r, \ldots, A_k$ — те чистые вещества, из которых соответственно образованы фазы $\Phi^1, \ldots, \Phi^r, \ldots, \Phi^k$. Пусть n_r — число молей A_r в фазе Φ^r; $g_r=g_r(p_r, t)$; $h_r=h_r(p_r, t)$; $s_r=s_r(p_r, t)$ — мольная свободная энтальпия, мольная энтальпия и мольная энтропия фазы Φ^r. Тогда

$$G_r=n_rg_r(p_r, t),\quad H_r=n_rh_r(p_r, t),\quad S_r=n_rs_r(p_r, t) \qquad (14,2,15)$$

и

$$\left(\frac{\partial G}{\partial\lambda}\right)_{p_1,\ldots,p_r,\ldots,p_k,t}=\sum_1^k\left(\frac{\partial G_r}{\partial\lambda}\right)_{p_r,t}=\sum\left[\frac{\partial n_rg_r(p_rt)}{\partial n_r}\cdot\frac{dn_r}{d\lambda}\right].$$

Здесь по (8,1,3)

$$\frac{dn_r}{d\lambda}=\alpha_r,\quad\left(\frac{\partial[n_rg_r(p_r, t)]}{\partial n_r}\right)_{p_r,t}=g_r;$$

следовательно,

$$\left(\frac{\partial G}{d\lambda}\right)_{p_1,\ldots p_r,\ldots,p_k,t}=\sum_1^k\alpha_rg_r. \qquad (14,2,16)$$

Таким же образом

$$\left(\frac{\partial H}{\partial\lambda}\right)_{p_1\ldots p_r\ldots p_k,t}=\overline{\overline{H}}=\sum_1^k\alpha_rh_r,\left(\frac{\partial S_0}{\partial\lambda}\right)_{p_1\ldots p_r\ldots p_k,t}=\overline{\overline{S}}_{r0}=\sum_1^k\alpha_rs_{r0}. \qquad (14,2,17)$$

6°. По современным воззрениям при $T=0$ энтропии газов конечны; следовательно, конечна при $T=0$ и энтропия любой системы. Но положение о конечной энтропии газов при $T=0$ вытекает из понятия о вырождении газов, возникшего позже теоремы Нернста. То обстоятельство, что при $0_{абс}$ энтропия может

быть и бесконечно большой, нашло отражение в формулировке этой теоремы; поэтому стоит на этом несколько остановиться.

Рассмотрим унарную систему жидкость — пар (рис. 92). Если предположить, что вблизи $T=0$ ветвь пара не изменяет хода, то эта линия будет асимптотически приближаться к оси OS, т. е. при $T=0$ энтропия насыщенного пара будет бесконечно большой. То же самое справедливо и относительно паровой фазы любой моновариантной системы. Определение моновариантной системы дано в § 16,6. Здесь моновариантная система это такая неоднородная система, в которой $p=p(t)$.

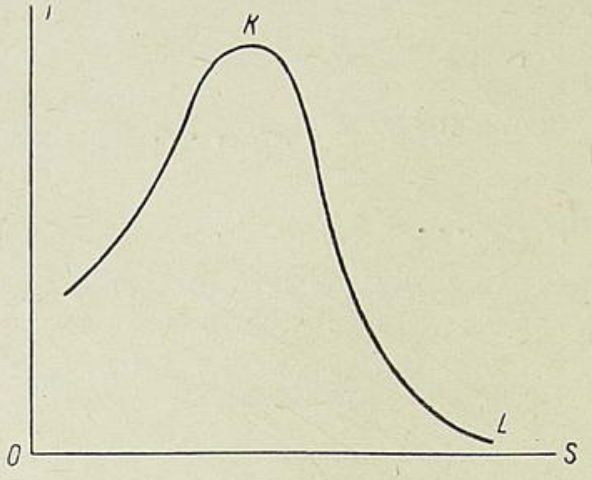


Рис. 92

На диаграмме $T-S$ область газа располагается правее и выше ветви пара. Следовательно на одной и той же изотерме, т. е. при одной и той же температуре энтропия газа больше энтропии того же количества насыщенного пара. Таким образом, энтропия газа при $T=0$ тоже должна быть бесконечно большой.

В связи с этим находится и вопрос об энтропии растворов. По взглядам, теперь уже устаревшим, растворенное вещество находится в состоянии газа. Следовательно, при $T=0$ энтропия раствора тоже должна быть бесконечно большой.

Фазы, не являющиеся растворами, называются *химически чистыми*; системы, не имеющие газовой фазы, т. е. состоящие из твердых и жидких фаз, называются *конденсированными*. *Конденсированными химически чистыми* называются системы, не содержащие ни растворов, ни газовой фазы. Из сказанного видно, что только энтропия конденсированной химически чистой системы будет конечной при $T=0$, т. е. только конденсированные химически чистые системы являются системами (14,2,1′).

§ 14,3. Гипотеза Нернста и ее непосредственные следствия

1°. Согласно (14,2,2) в конденсированных химически чистых системах

$$\overline{F}_0-\overline{U}_0=0,\quad \overline{\overline{G}}_0-\overline{\overline{H}}_0=0. \tag{14,3,1}$$

Пятьдесят лет тому назад температуры, близкие к $0_{\text{абс}}$, были недостижимы, и экспериментальное определение разностей $\overline{F}-\overline{U}$, $\overline{\overline{G}}-\overline{\overline{H}}$ при очень низких температурах было невозможно.

Изучая экспериментальные данные, Нернст обратил внимание на то, что в некоторых конденсированных химически чистых системах эти разности остаются очень малыми и при температурах, довольно далеких от $0_{абс}$. Отсюда Нернст пришел к мысли, что во всех конденсированных химически чистых системах в очень малом интервале температур в непосредственной близости к $0_{абс}$

$$\overline{F}-\overline{U}=0,\quad \overline{\overline{G}}-\overline{\overline{H}}=0.$$

т. е. равенства (14,3,1) справедливы не только при $T=0$, но и в некотором интервале температур вблизи от $T=0$. Поэтому

$$\left[\frac{\partial(\overline{F}-\overline{U})}{\partial t}\right]_{V,x,0}=0,\quad \left[\frac{\partial(\overline{\overline{G}}-\overline{\overline{H}})}{\partial t}\right]_{p,x,0}=0. \qquad (14,3,2)$$

Но по (14,2,4′)

$$\left(\frac{\partial\overline{U}}{\partial t}\right)_{V,x,0}=0,\quad \left(\frac{\partial\overline{\overline{H}}}{\partial t}\right)_{p,x,0}=0, \qquad (14,3,3)$$

Из (14,3,2) (14,3,3) следует:

$$\left(\frac{\partial\overline{F}}{\partial t}\right)_{V,x,0}=0,\quad \left(\frac{\partial\overline{\overline{G}}}{\partial t}\right)_{p,x,0}=0, \qquad (14,3,4)$$

Напомним, что индекс 0 означает: *при температуре абсолютного нуля*;

$$\overline{F}=\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_{V,t},\quad \overline{\overline{G}}=\left(\frac{\partial G}{\partial x}\right)_{pt},$$

где x — переменная, определяющая состав системы.

Обычно (14,3,4) иллюстрируют графически (рис. 93), откладывая по оси абсцисс абсолютную температуру, а по оси ординат одновременно и $\overline{U}$ ($V=\text{const}$, $x=\text{const}$, T) и $\overline{F}$ ($V=\text{const}$, $x=\text{const}$, T) или и $\overline{\overline{H}}$ ($p=\text{const}$, $x=\text{const}$, T) и $\overline{\overline{G}}$ ($p=\text{const}$, $x=\text{const}$, T). Например, откладывая по оси ординат $\overline{U}$ и $\overline{F}$, мы видим, что линии $\overline{U}$ и $\overline{F}$ при $T=0$ имеют общую точку A [согласно (14,2,2)] и общую касательную AB, параллельную оси OT [согласно (14,3,4)] [и (14,2,4′)]. На рисунке линия $\overline{U}$ поднимается слева направо, а линия F спускается слева направо; но может быть и наоборот. В том что ход кривых $\overline{U}$ и $\overline{F}$ неодинаков, легко убедиться. В самом деле, заменим в (14,2,6′) и (14,2,13) U и F на $\overline{U}$ и $\overline{F}$.

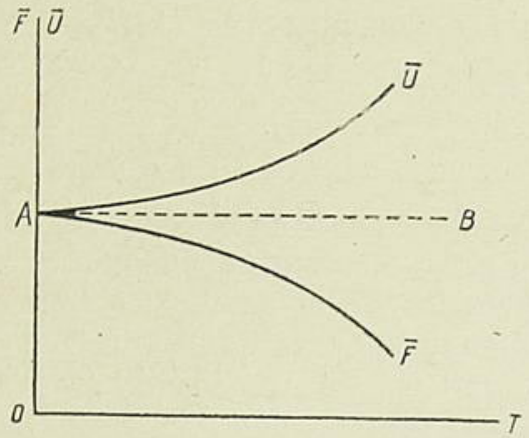


Рис. 93

Очевидно, при малых T в суммах $\sum_{2}^{k} a_r T^r$ и $\sum_{2}^{k} \frac{a_r}{r-1} T^r$ решающими являются слагаемые с наименьшими показателями степеней. Ограничившись первым членом в каждой сумме, получаем:

$$\overline{U} = \overline{U}_0 + a_2 T^2, \quad \overline{F} = \overline{U}_0 - a_2 T^2.$$

Если $a_2 > 0$, то вблизи $T = 0$ кривые будут иметь вид, изображенный на рисунке.

В двух утверждениях (14,3,4), относящихся к конденсированным химически чистым системам, и состоит *гипотеза Нернста*.

В § 14,4 приведены сведения, ограничивающие круг систем, к которым по современным воззрениям применима гипотеза Нернста.

2°. При $T = 0$ (14,1,1′) примет вид:

$$-\overline{S}_0 = \left(\frac{\partial \overline{F}}{\partial t}\right)_{V, x, 0}$$

Сопоставив это с (14,3,4) и (14,2,10), находим:

$$\left(\frac{\partial \overline{F}}{\partial t}\right)_{V, x, 0} = -\overline{S}_0 = -\left(\frac{\partial S_0}{\partial x_0}\right)_{V, t} = \overline{B} = 0. \qquad (14,3,5)$$

Таким же образом мы бы получили из (14,1,7′), (14,2,11) и (14,3,4):

$$\left(\frac{\partial \overline{\overline{G}}}{\partial t}\right)_{p, x, 0} = -\overline{\overline{S}}_0 = -\left(\frac{\partial S_0}{\partial x_0}\right)_{p, t} = \overline{\overline{D}} = 0. \qquad (14,3,6)$$

Следовательно, гипотеза Нернста приводит к заключению: в конденсированных химически чистых системах константы B и $\overline{\overline{D}}$ в зависимостях (14,1,4′) и (14,1,10′) равны нулю; поэтому имеем:

$$\overline{F} = -T \int \frac{\overline{U}}{T^2} dt, \quad \overline{G} = -T \int \frac{\overline{H}}{T^2} dt.$$

Значит, свободная энергия изохорно-изотермического изменения состава вполне определяется скрытой теплотой этого процесса, а свободная энтальпия изобарно-изотермического изменения состава вполне определяется скрытой теплотой этого изменения. Вместе с тем (14,3,5) и (14,3,6) означают, что при $T = 0$ изохорно-изотермическое или изобарно-изотермическое изменение состава не изменяет энтропии конденсированной химически чистой системы.

В качестве примеров применения (14,3,6) рассмотрим два случая. Пусть унарная конденсированная система состоит из фаз Φ' и Φ'' (например жидкий и твердый гелий, две кристаллические модификации одного и того же вещества и т. д.), массы которых m' и m''.

При $p = \text{const}$, $t = \text{const}$ $\left(\frac{\partial S}{\partial m''}\right)_{p,t} = s'' - s'^{*}$, где s'' и s' — удельные энтропии фаз. Положим в (14,3,6) $x = m''$. Тогда

$$\left(\frac{\partial S_0}{\partial x_0}\right)_{p,t} = \left(\frac{\partial S_0}{\partial m_0''}\right)_{T,t} = s_0'' - s_0' = 0,$$

т. е. при $T = 0$ удельные энтропии обеих конденсированных фаз должны быть одинаковы.

Предположим, в конденсированной химически чистой системе может происходить реакция:

$$\alpha_1 A_1 + \alpha_2 A_2 + \ldots + \alpha_k A_k = 0,$$

причем Φ_1 образована веществом A_1, Φ_2 — веществом A_2, и т. д. Мольные энтропии фаз соответственно равны s_1, s_2, $\ldots$ s_k. Пусть $x = \lambda$ (λ — степень превращения). Тогда при $p = \text{const}$, $t = \text{const}$,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_{p,t} = \left(\frac{\partial S}{\partial \lambda}\right)_{p,t} = \alpha_1 s_1 + \alpha_2 s_2 + \ldots + \alpha_k s_k^{*}.$$

Согласно (14,3,6)

$$\alpha_1 s_{1,0} + \alpha_2 s_{2,0} + \ldots + \alpha_k s_{k,0} = 0^{**}.$$

Это равенство позволяет определить при $T = 0$ мольную энтропию одной из конденсированных фаз, если мольные энтропии остальных известны.

3°. Гипотеза Нернста приводит к другим очень важным заключениям относительно энтропии конденсированных химически чистых систем. В соотношении (1,6,6)

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right)_{\omega} = \left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right)_{y} + \left(\frac{\partial Z}{\partial y}\right)_{x}\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_{\omega} \qquad (14,3,7)$$

положим:

$$Z = S_0,\ x = x_0,\ \omega = p_0,\ y = V_0.$$

Считая температуру t постоянной во всех частных производных, получим:

$$\left(\frac{\partial S_0}{\partial x_0}\right)_{p,t} = \left(\frac{\partial S_0}{\partial x_0}\right)_{V_0,t} + \left(\frac{\partial S_0}{\partial V_0}\right)_{x_0,t}\left(\frac{\partial V_0}{\partial x_0}\right)_{p,t}.$$

Воспользовавшись (14,3,5) и (14,3,6), видим, что

$$\left(\frac{\partial S_0}{\partial V_0}\right)_{t}\left(\frac{\partial V_0}{\partial x_0}\right)_{p,t} = 0.$$

Но изобарно-изотермическое изменение состава обычно сопровождается изменением объема при всех температурах; поэтому

$$\left(\frac{\partial V_0}{\partial x_0}\right)_{p,t} \neq 0.$$

---

*) В правой части — удельные энтропии.
**) В левой части — мольные энтропии.

Следовательно,

$$\left(\frac{\partial S_0}{\partial V_0}\right)_t = 0. \qquad (14,3,8)$$

Положив в (14,3,7) $Z = S_0$, $x = x_0$, $\omega = V_0$, $y = p_0$, получим:

$$\left(\frac{\partial S_0}{\partial x_0}\right)_{V,t} = \left(\frac{\partial S_0}{\partial x_0}\right)_{p,t} + \left(\frac{\partial S_0}{\partial p_0}\right)_{t,x_0}\left(\frac{\partial p}{\partial x_0}\right)_{V,t}.$$

Так как $\left(\frac{\partial p_0}{\partial x_0}\right)_{V,t} \neq 0$, то на основании (14,3,5) и (14,3,6) находим

$$\left(\frac{\partial S_0}{\partial p_0}\right)_{t,x} = 0. \qquad (14,3,9)$$

Зависимости (14,3,8) и (14,3,9) означают:

[14-Е] *При температуре абсолютного нуля не только изотермическое изменение состава, но и изотермическое изменение объема или давления при постоянном составе не могут изменить энтропию конденсированной химически чистой системы.*

Это положение может быть обобщено следующим образом:

[14-Ж] *При температуре абсолютного нуля ни один изотермический процесс не может изменить энтропию конденсированной химически чистой системы.*

Чтобы прийти к этому обобщению, рассмотрим систему, число параметров которой больше четырех. Например, предположим, что кроме давления, внешняя работа совершается обобщенной силой Y при изменении обобщенной координаты y, обобщенной силой Z при изменении обобщенной координаты z и т. д.; в частных производных (14,3,4) — (14,3,6) изменилось бы число индексов, и мы бы соответственно имели:

$$\left(\frac{\partial \overline{F}}{\partial t}\right)_{V,y,z,x,0} = 0, \quad \left(\frac{\partial \overline{\overline{G}}}{\partial t}\right)_{p,Y,Z,x,0} = 0; \qquad (14,3,4')$$

$$\overline{B} = -\left(\frac{\partial S_0}{\partial x_0}\right)_{t,V,y,z} = 0; \qquad (14,3,5')$$

$$\overline{\overline{D}} = -\left(\frac{\partial S_0}{\partial x_0}\right)_{t,p,Y,Z} = 0. \qquad (14,3,6')$$

А из (14,3,5'), (14,3,6') и (14,3,7) получили бы:

$$\left(\frac{\partial S_0}{\partial V_0}\right)_{t,x,y,z} = 0, \quad \left(\frac{\partial S_0}{\partial y_0}\right)_{t,x,z,V} = 0, \quad \left(\frac{\partial S_0}{\partial z_0}\right)_{t,x,y,V} = 0; \qquad (14,3,10)$$

$$\left(\frac{\partial S_0}{\partial p_0}\right)_{t,x,Y,Z} = 0, \quad \left(\frac{\partial S_0}{\partial Y_0}\right)_{t,x,Z,p} = 0, \quad \left(\frac{\partial S_0}{\partial Z_0}\right)_{t,x,Y,p} = 0.$$

Словесным выражением (14,3,10) и является (14-Ж).

4°. Согласно (6,8,12) и (6,8,13)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_t = \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_V, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_t = -\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p.$$

Сопоставив эти зависимости с (14,3,8) и (14,3,9), имеем при $T=0$ и $x=\text{const}$:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_{V,x,0}=0; \quad \left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_{p,x,0}=0. \tag{14,3,11}$$

Аналогичным образом из (14,3,10) получили бы:

$$\left.\begin{aligned} \left(\frac{\partial Y}{\partial t}\right)_{y,x,z,V}=0, \quad \left(\frac{\partial Z}{\partial t}\right)_{z,x,y,V}=0; \\ \left(\frac{\partial y}{\partial t}\right)_{Y,x,Z,p}=0, \quad \left(\frac{\partial z}{\partial t}\right)_{Z,x,Y,p}=0. \end{aligned}\right\} \tag{14,3,12}$$

(14,3,11) означают, что в конденсированных химически чистых системах при температурах, близких к абсолютному нулю:

а) давление весьма мало изменяется при изохорном изменении температуры и становится не зависимым от температуры при $T=0$;

б) объем весьма мало изменяется при изобарном изменении температуры и становится не зависимым от температуры при $T=0$.

Производная $\left(\frac{\partial V}{dt}\right)_{p,x}$ связана с коэффициентом α_{px} объемной расширяемости при $p=\text{const}$ и $x=\text{const}$:

$$\alpha_{px}=\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_{p,x}.$$

Отсюда и из (14,3,11) следует, что при $T=0$

$$\alpha_{p,x,0}=0.$$

Эксперименты вполне подтвердили этот результат и показали, что коэффициент объемной расширяемости многих твердых тел становится очень малым еще при температурах, довольно далеких от абсолютного нуля.

В моновариантных системах $p=p(t)$, и поэтому в (14,3,11) частная производная $\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_{V,x,0}$ должна быть заменена полной производной $\left(\frac{dp}{dt}\right)_0$, а производные $\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_{p,x}$ и $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{t,x}$ обращаются в бесконечность при всех температурах, а значит и при $T=0$.

Вот пример, подтверждающий, что в моновариантных конденсированных системах $\left(\frac{dp}{dt}\right)_0=0$. В системе жидкий гелий — твердый гелий экспериментально найдено, что ниже 1,4° К $\left(\frac{dp}{dt}\right)=0{,}425\,T^7$, так что при $T=0{,}5°$ К $\frac{dp}{dt}=\sim 0{,}00083$, а при $T=0{,}25°$ К $\frac{dp}{dt}=\sim 0{,}0000016$.

5°. Исходя из [14-Ж], нетрудно убедиться, что теорема Нернста применима и к таким конденсированным химически чистым системам, в которых давления p', p'', p''', ..., на фазы Φ', Φ'', Φ''' ... раз-

личны. Действительно, по (14,2,17) в случае изотермической реакции

$$\alpha' A' + \alpha'' A'' + \alpha''' A''' + \ldots = 0,$$

происходящей при постоянстве всех давлений,

$$\left(\frac{\partial S_0}{\partial \lambda}\right)_{p', p'', p''', \ldots, t} = \alpha' s_0' + \alpha'' s_0'' + \alpha''' s_0''' + \ldots,^*$$

где s_0' — мольная энтропия фазы Φ' при $T = 0$ и давлении p'; аналогичный смысл имеют s_0'', s_0''' ...

Но согласно (14,3,9) s_0' не зависит от p', s_0'' — от p'', s_0''' — от p''', поэтому численное значение суммы

$$\alpha' s_0' + \alpha'' s_0'' + \alpha''' s_0''' + \ldots$$

такое же, как если бы давления на все фазы были одинаковы. А в последнем случае на основании (14,3,6) эта сумма равна нулю.

§ 14,4. Современная формулировка теоремы Нернста

1°. Новые факты и данные позволяют точнее определить те системы, к которым применима теорема Нернста. Так, в настоящее время полагают, что только гелий может остаться жидким вплоть до $0_{абс}$, все же другие жидкости при понижении температуры или кристаллизуются, или же переходят в стекловидное состояние.

При низких температурах частицы, образующие систему, все больше и больше теряют подвижность. Поэтому при одной и той же низкой температуре фаза, бывшая жидкой, может оказаться или в кристаллическом состоянии или в стекловидном: при достаточно медленном понижении температуры и принятии необходимых мер жидкость превращается в кристалл; при быстром же понижении температуры жидкость переходит в стекловидное состояние.

Когда температура жидкости настолько высока, что ее частицы вполне подвижны, каждой температуре соответствует определенное расположение частиц в среднем, меняющееся вместе с температурой. Это и подразумевают, говоря, что жидкая фаза находится во внутреннем равновесии. При быстром охлаждении до температур, при которых подвижность частиц мала или вовсе утеряна, частицы застывают в том взаимном расположении, которое соответствует более высокой температуре, например, температуре начала охлаждения, и внутреннее равновесие уже не имеет места. Гелий, оставаясь жидким при очень низких температурах, оказывается вместе с тем во внутреннем равновесии.

2°. Кристаллы также могут быть или не быть во внутреннем равновесии. В самом деле, рассмотрим кристалл, образованный

---

* Отсюда и до § 14,4 при коэффициентах α_1, α_2, ... мольные энтропии.

атомами двух различных родов; заполнение атомами узлов кристаллической решетки может быть осуществлено весьма различными способами. Так в § 13,1,2°, *г* было сказано, что в кристалле Zn — Cu можно представить такое расположение атомов, при котором ближайшими соседями каждого атома Zn являются атомы меди, и наоборот. Но оказывается, что часть узлов, предназначенных для атомов Zn, занимают атомы Cu, и наоборот; при этом, чем выше температура, тем больше число таких нарушений.

Пусть при весьма медленном изменении температуры температурам t и t' соответствуют числа нарушений n и n' и пусть $t' < t$. Если понижение температуры от t до t' осуществлено очень быстро, то при t' число нарушений остается таким же или почти таким же, как при температуре начала охлаждения (т. е. вместо n' это число будет равно или почти равно n). В этом случае при t' кристалл не будет находиться во внутреннем равновесии.

Обобщая, можно формулировать: все микроизменения, которые при некоторой температуре приводят к переходам второго и более высоких порядков в кристаллах, состоят в том, что с повышением температуры разрушаются микросвязи определенного характера. Предположим, что при весьма медленном изменении температуры температурам t и t' соответствуют числа n и n' разрушенных связей и если $t > t'$, то также $n > n'$. При недостаточно медленном или быстром понижении температуры от t до t' температуре t' будет соответствовать не n' разрушенных связей, а больше, и кристалл не будет находиться во внутреннем равновесии.

Например, пусть микросвязь состоит в том, что молекула CO должна быть ориентирована от C к O; при высоких температурах наряду с молекулами CO будут встречаться и молекулы OC. При переходе от высоких температур к низким число молекул OC будет превосходить то, которое соответствует низкой температуре, и это нарушит внутреннее равновесие кристалла. Кроме кристалла CO, аналогичное нарушение внутреннего равновесия при низких температурах имеет место в кристаллах NO (NO, ON), N_2O и в кристаллах льда.

Для применимости теоремы Нернста имеет существенное значение то обстоятельство, что в области температур, где подвижность почти утеряна частицами, небольшие изменения температуры, давления, объема при постоянном составе не вызывают никаких перегруппировок, могущих повлиять на степень отклонения от внутреннего равновесия.

3°. Вычисления, произведенные на основе статистической механики, показывают, что при одной и той же температуре энтропия фазы, находящейся во внутреннем равновесии, меньше, чем при отсутствии такого равновесия. Так, например, мольная энтропия внутренне неравновесного кристалла CO при весьма низких температурах приблизительно на 1,1 *кал/моль·град* больше, чем при тех же температрутрах и наличии внутреннего равновесия.

Аналогичное превышение в случае стекловидного и кристаллического алкоголя $s_{стек} - s_{крист} = 2{,}6$ *кал/моль·град**; эта разница равна 4,6 *кал/моль·град* в случае стекловидного и кристаллического глицерина. Поэтому при $T = 0$ изотермический процесс, в течение которого конденсированная фаза, не находящаяся во внутреннем равновесии, превратилась бы в фазу, находящуюся во внутреннем равновесии, сопровождался бы уменьшением энтропии, что противоречит [14-Ж]. Отсюда ясно, что современная формулировка этой теоремы должна быть такой:

[14-З] а) *При температуре абсолютного нуля никакой изотермический процесс не может изменить энтропию конденсированной химически чистой системы, все фазы которой находятся во внутреннем равновесии*; б) *во внутренне неравновесных конденсированных химически чистых системах при* $T = 0$ *только такие изотермические процессы не изменяют энтропии, которые не влияют на степень отклонения от внутреннего равновесия.*

§ 14,5. Химическая константа и зависимость Нернста

1°. К газам и их смесям гипотеза (14,3,4) неприменима. Тем не менее, основываясь на этой гипотезе, Нернст вывел интересную зависимость, относящуюся к газовым смесям, в которых возможны химические реакции. Эта зависимость связана с двумя понятиями: а) химической константы j унарного насыщенного пара, рассматриваемого как идеальный газ; б) константой I в уравнении изобары Вант-Гоффа.

2°. Рассмотрим эти понятия. Давление химически чистого пара в моновариантной системе — функция температуры: $\pi = \pi(T)$. Логарифмируя, имеем: $\ln \pi = \ln \pi(T)$; в $\ln \pi$ может содержаться постоянный (т. е. не зависящий от температуры) член, который и называется химической константой.

В области малых давлений и температур функция $\ln \pi(T)$ может быть определена из уравнения Клапейрона, если насыщенный пар считать за идеальный газ. Как известно, при уменьшении T до 0° К мольный объем насыщенного пара беспредельно возрастает, т. е. $V_0'' \to \infty$, давление π стремится к 0; при этом π уменьшается настолько быстрее, чем T, что $\left(\frac{\pi}{T}\right)_0 = 0$. При весьма большом мольном объеме и малом значении отношения $\frac{\pi}{T}$ газообразное вещество очень близко к состоянию идеального газа, поэтому мы имеем право считать насыщенный пар за идеальный газ, и в формуле Клапейрона

$$L = T(v'' - v')\frac{d\pi}{dt}$$

* В левой части — мольные энтропии.

пренебречь объемом v' по сравнению с v'' и положить $v'' = \frac{RT}{\pi}$. Тогда получим:

$$L = RT \frac{d \ln \pi}{dt},$$

или по интегрировании

$$\ln \pi = \int \frac{L}{RT^2} dt + j. \qquad (14,5,1)$$

Здесь j — *интеграционная константа*, называемая *химической*.

Константа I в уравнении изобары Вант-Гоффа тоже вводится как интеграционная константа; из (9,11,13) имеем:

$$\ln K_p = \int \frac{L_p}{RT^2} + I. \qquad (14,5,2)$$

3°. Пусть p_r — парциальное давление газа A_r в смеси идеальных газов $A_1, A_r, \ldots, A_k$, между которыми возможна реакция:

$$\alpha_1 A_1 + \alpha_r A_r + \ldots + \alpha_k A_k = 0. \qquad (14,5,3)$$

Тогда

$$\ln K_p = \alpha_1 \ln p_1 + \alpha_2 \ln p_2 + \ldots + \alpha_k \ln p_k = \sum_1^k \alpha_r \ln p_r.$$

Найденная Нернстом зависимость между I и химическими константами $j_1, j_r, \ldots, j_k$ газов $A_1, A_r, \ldots, A_k$, такова:

$$I = \alpha_1 j_1 + \alpha_2 j_2 + \ldots + \alpha_k j_k = \sum_1^k \alpha_r j_r. \qquad (14,5,4)$$

Значение соотношения (14,5,4) состоит в том, что оно позволяет определить I в каждом случае, исходя из уравнения реакции (дающего числа α_r) и констант j_r газов, принимающих в ней участие. Число химических элементов невелико и всегда будет составлять весьма малую часть числа возможных реакций между ними. Поэтому целесообразнее, установив точные значения химических констант элементов, определять I, пользуясь зависимостью (14,5,4), а не производить каждый раз эксперименты для определения численного значения I.

4°. Чтобы вывести зависимость (14,5,4), нам следует сравнить при одной и той же температуре мольные свободные энтальпии идеального газа A_r, когда A_r образует газовую фазу или входит в газовую фазу различных систем. Такими системами являются:

а) однородная система, образованная одним только идеальным газом A_r;

б) однородная смесь идеальных газов, одним из которых оказывается A_r;

в) унарная моновариантная система жидкость — пар, образованная компонентом A_r (например тв-CO_2 + пар-CO_2), причем насыщенный пар рассматривается как идеальный газ.

Температуры систем $а$, $б$, $в$ предполагаются одинаковыми, а фаза, содержащая газ A_r, рассматривается как идеальный газ.

Обозначим через π_r давление в системе $в$. Так как в моновариантных системах $\pi_r = \pi_r(t)$, то при заданных значениях t и p_r вообще $\pi_r \neq p_r$. Ввиду идеальности газовой фазы систем $а$, $б$, $в$ мольная свободная энтальпия будет согласно (9,9,5):

$$\left.\begin{array}{ll} \text{в системах } а \text{ и } б & g_r = g_{1r} + RT \ln p_r, \\ \text{в системе } в & g'_r = g_{1r} + RT \ln \pi_r, \end{array}\right\} \qquad (14,5,5)$$

где g_{1r} — мольная свободная энтальпия газа A_r при температуре T и $p = 1$ *атм*.

По (9,11,7) $RT \ln K_p = -\sum_1^k \alpha_r g_{1r}$; из (14,5,5) находим:

$$\sum_1^k \alpha_r g'_r = RT \sum_1^k \alpha_r \ln \pi_r - RT \ln K_p. \qquad (14,5,6)$$

Относительно левой части (14,5,6) нужно сделать следующее замечание. Представим, что каждый из газов A_1, A_r, ..., A_k образовал равновесную систему $в$, давление которой равно π_r при температуре смеси газов. Мольная свободная энтальпия конденсированной фазы системы $в$ равна также g'_r. Обозначим свободную энтальпию всей конденсированной фазы этой системы G'_r. Отделим паровые фазы всех систем $в$ и соединим их конденсированные фазы в одну *систему конденсированных фаз*; ее свободная энтальпия $G' = \sum_1^k G'_r$. В этой системе давления π_1, π_r, ..., π_k на конденсированные фазы будут в общем случае различными:

$$\pi_1 \neq \pi \neq \ldots \neq \pi_k.$$

Предположим, что при постоянстве температуры и всех давлений π_1, ..., π_k в системе конденсированных фаз происходит реакция (14,5,3). При этом согласно (14,2,15) и (14,2,16)

$$\left(\frac{\partial G'}{\partial \lambda}\right)_{t, \pi_1, \pi_r, \ldots, \pi_k} = \sum \alpha_r g'_r.$$

Это и есть левая часть (14,5,6).

Согласно (14,2,12) в сумме $\sum \alpha_r g'_r$ имеется член:

$$-\overline{\overline{S}}_0 T = -\left(\frac{\partial S'_0}{\partial \lambda}\right)_{\pi_1, \pi_r, \ldots, \pi_k t} T = -\left(\sum \alpha_r s'_{0r}\right) T^* \qquad (14,5,7)$$

по (14,2,17).

В правой части (14,5,6) также имеется член с первой степенью T. В самом деле, так как в (14,5,1) и (14,5,2) постоянные интегри-

---

* Энтропии — мольные.

рования (j и I) выделены, то сами интегралы

$$\int \frac{L}{RT^2}\,dt \text{ и } \int \frac{L_p}{RT^2}\,dt$$

не содержат постоянных; следовательно, в правой части (14,5,6) членом, содержащим T, будет:

$$\left(\sum_1^k \alpha_r j_r - I\right) RT. \qquad (14,5,8)$$

Равенство (14,5,6) может оставаться справедливым при всех температурах только тогда, когда коэффициенты членов, содержащих T в первой степени, в обеих частях равны, т. е. по (14,5,7) и (14,5,8)

$$-\sum_1^k \alpha_r s'_{0r} = \sum_1^k \alpha_r j_r - I, \qquad (14,5,9)$$

или

$$I = \sum_1^k \alpha_r (j_r + s'_{0r}). \qquad (14,5,10)$$

Если система конденсированных фаз такова, что к ней применима теорема Нернста, то по (14,3,6) $\sum_1^k \alpha_r s'_{r0} = 0$ и в (14,5,9)

$$\left.\begin{aligned} &\sum_1^k \alpha_r j_r - I = 0, \\ \text{или} \\ &I = \sum_1^k \alpha_r j_r. \end{aligned}\right\}$$

Это и есть зависимость Нернста (14,5,4).

5°. Итак, из общей зависимости (14,5,9) получается зависимость Нернста только при условии, что к системе конденсированных фаз применима теорема Нернста. Сопоставляя это обстоятельство с современной формулировкой теоремы, нетрудно понять, что зависимость (14,5,4) далеко не всегда находится в согласии с экспериментальными данными, и иногда расхождения бывают значительными.

Вот несколько примеров, дающих представление о степени согласия зависимости (14,5,4) с экспериментальными данными. Обозначим через $I_э$ значение константы I, непосредственно найденное по экспериментально определенному значению $\ln K_p$, а через $I_н$ — значение I, полученное из зависимости (14,5,4). В случае реакции

$$-2\mathrm{Hg} - \mathrm{Cl_2} + 2\mathrm{HgCl} = 0$$

$I_н = -1{,}66$; $I_э$ — от $-1{,}20$ до $-2{,}00$. В случае реакции

$$-N_2 - O_2 + 2NO = 0$$

$I_н = +0{,}65$; $I_э$ — от $+0{,}65$ до $+1{,}25$. Как показано в § 14,4,2°, NO — кристалл, который при низких температурах не находится во внутреннем равновесии.

Рассмотрим реакцию

$$\alpha_1 A_1 + \alpha_r A_r + \ldots + \alpha_k A_k = 0$$

в предположении, что при низких температурах все кристаллы (A_2, A_3, ..., A_k) находятся во внутреннем равновесии, за исключением A_1. Допустим, что вследствие отсутствия внутреннего равновесия энтропии одного моля кристалла A_1 при $T = 0$ на ε_1, больше, чем при внутреннем равновесии. Тогда в (14,5,9)

$$\sum_1^k \alpha_r s'_{0r} = \alpha_1 \varepsilon_1,$$

$$I - \sum_1^k \alpha_r j_r = \alpha_1 \varepsilon_1.$$

Так как $\varepsilon_1 > 0$ всегда, то знак разности $I - \sum_1^k \alpha_r j_r$ совпадает со знаком α_1. Если A_1 — продукт реакции, то $\alpha_1 > 0$, если же A_1 — реактант, то $\alpha_1 < 0$. Для водорода $\varepsilon_1 = 0{,}36$ *кал/моль·град*.

Глава пятнадцатая

ПАРЦИАЛЬНЫЕ (УДЕЛЬНЫЕ И МОЛЬНЫЕ) ВЕЛИЧИНЫ ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ

§ 15,1. Парциальные удельные и парциальные мольные величины

1°. Мы уже знаем, что однокомпонентная фаза может быть полностью характеризована тремя параметрами: массой m, температурой t и давлением p. Ввиду этого при изобарно-изотермических изменениях массы такой фазы все удельные признаки (удельный объем, удельная энтропия, удельная свободная энтальпия и т. д.) остаются неизменными.

Для характеристики многокомпонентной фазы кроме m, t, p необходимо еще знать ее состав. Состав удобно определять посредством весовых или мольных долей.

Пусть фаза образована компонентами $A_1, A_2, \ldots, A_c$, массы и числа молей которых соответственно равны: m_1, n_1; m_2, n_2; ... ...; m_c, n_c; общая масса фазы или общее число ее молей — m и n. Тогда

$$m = \sum_1^c m_r = m_1 + m_2 + \cdots + m_c, \quad n = \sum_1^c n_r = n_1 + n_2 + \cdots + n_c,$$

а весовые и мольные доли соответственно $x_1, x_2, \ldots, x_c \left(x_r = \frac{m_r}{m}\right)$ и $y_1, y_2, \ldots, y_c \left(y_r = \frac{n_r}{n}\right)$, причем

$$x_1 + x_2 + \cdots + x_c = 1; \qquad (15,1,1)$$

$$y_1 + y_2 + \cdots + y_c = 1. \qquad (15,1,2)$$

В последующем мы чаще всего будем характеризовать состав фазы посредством весовых долей. Из (15,1,1) ясно, что для знания состава c-компонентной фазы достаточно иметь весовые доли $c-1$ компонентов. Но по весовым долям компонентов нельзя определить массу всей фазы; по массам же всех компонентов

можно определить как общую массу фазы, так и весовые доли всех ее компонентов, т. е. состав фазы.

Таким образом, фаза может быть полностью характеризована температурой, давлением и массами $m_1, m_2, \ldots, m_c$ всех ее компонентов. Отсюда следует, что объем V фазы, ее внутренняя энергия U, энтальпия H, энтропия S, свободная энтальпия G и т. д. — функции t, p, m_1, m_2, $\ldots, m_c$. Например,

$$V = V(t,\ p,\ m_1,\ m_2,\ \ldots,\ m_c), \tag{15,1,3}$$

и поэтому

$$\left.\begin{aligned} dV = \left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_{p,\,m} dt + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{t,\,m} dp + \\ + \left(\frac{\partial V}{\partial m_1}\right)_{p,\,t,\,m_2,\,\ldots,\,m_c} dm_1 + \left(\frac{\partial V}{\partial m_2}\right)_{t,\,p,\,m_1,\,m_3,\,\ldots,\,m_c} dm_2 + \ldots \\ \ldots + \left(\frac{\partial V}{\partial m_c}\right)_{p,\,t,\,m_1,\,\ldots,\,m_{c-1}} dm_c, \end{aligned}\right\} \tag{15,1,4}$$

или короче,

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_{p,\,m} dt + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{t,\,m} dp + \sum_1^c \left(\frac{\partial V}{\partial m_r}\right)_{t,\,p,\,m_Q} dm_r,$$

причем индекс m означает постоянство масс всех компонентов, а индекс m_Q — постоянство масс всех компонентов, за исключением массы m_r компонента A_r.

Положим

$$\left.\begin{aligned} \left(\frac{\partial V}{\partial m_r}\right)_{t,\,p,\,m_Q} = \bar{v}_r, \\ \text{т. е.} \\ \left(\frac{\partial V}{\partial m_1}\right)_{t,\,p,\,m_2,\,\ldots,\,m_c} = \bar{v}_1,\ \left(\frac{\partial V}{\partial m_2}\right)_{t,\,p,\,m_1,\,m_3,\,\ldots,\,m_c} = \bar{v}_2 \text{ и т. д.} \end{aligned}\right\} \tag{15,1,5}$$

Тогда (15,1,4) примет вид:

$$\left.\begin{aligned} dV = \left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_{p,\,m} dt + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{t,\,m} dp + \bar{v}_1\, dm_1 + \\ + \bar{v}_2\, dm_2 + \ldots + \bar{v}_c\, dm_c, \\ \text{или короче,} \\ dV = \left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_{p,\,m} dt + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{t,\,m} dp + \sum_1^c \bar{v}_r\, dm_r. \end{aligned}\right\} \tag{15,1,6}$$

Величина $\bar{v}_r$ называется *парциальным удельным объемом* компонента A_r в фазе.

2°. Аналогично парциальному удельному объему

$$\bar{v}_r = \left(\frac{\partial V}{\partial m_r}\right)_{t,\,p,\,m_Q}$$

можно рассмотреть частную производную любого экстенсивного признака фазы: внутренней энергии U, энтальпии H, энтропии S, свободной энтальпии G и т. д. Каждая такая производная носит название соответствующего парциального удельного признака.

Так,

$$\overline{u}_r = \left(\frac{\partial U}{\partial m_r}\right)_{t, p, m_Q}, \quad \overline{s}_r = \left(\frac{\partial S}{\partial m_r}\right)_{t, p, m_Q}, \ldots \qquad (15,1,7)$$

— это парциальная удельная внутренняя энергия и парциальная удельная энтропия компонента A_r в фазе и т. д. Заменив массу m_r компонента числом его молей n_r, получим частные производные:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial n_r}\right)_{t, p, n_Q}, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial n_r}\right)_{t, p, n_Q}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial n_r}\right)_{t, p, n_Q}, \qquad (15,1,8)$$

которые называются *парциальными мольными объемами, внутренней энергией, энтропией и т. д.*

§ 15,2. Парциальный удельный объем

1°. Для лучшего усвоения этого понятия рассмотрим влияние изобарно-изотермического изменения массы фазы на ее объем и сопоставим парциальный удельный объем с другими удельными объемами. Пусть m, V и v масса, объем и удельный объем однокомпонентной жидкой фазы; $v = \frac{V}{m}$. Предположим, что масса и объем фазы увеличились изобарно-изотермическим образом (например вначале фаза состояла из 600 *г* воды, а затем из 900 *г*). Тогда согласно сказанному выше удельный объем должен остаться неизменным, и поэтому в состояниях 1 (m_1, V_1, v_1) и 2 (m_2, V_2, v_2) имеем:

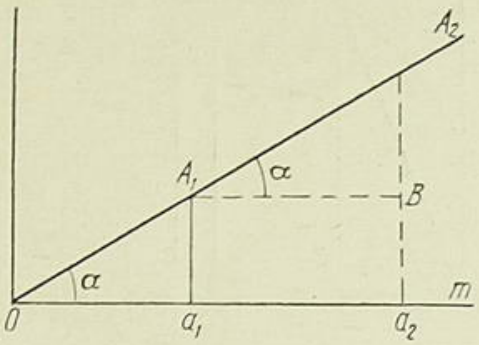


Рис. 94

$$v_1 = \frac{V_1}{m_1}, \quad v_2 = \frac{V_2}{m_2}, \quad v_1 = v_2 = v.$$

Следовательно,

$$v = \frac{V_1}{m_1} = \frac{V_2}{m_2} = \frac{V_2 - V_1}{m_2 - m_1} = \frac{\Delta V}{\Delta m} = \text{const}, \qquad (15,2,1)$$

где $\Delta V = V_2 - V_1$, $\Delta m = m_2 - m_1$.

Отсюда вытекает, что график функции $V = V(p = \text{const}, t = \text{const}, m)$ — прямая линия (рис. 94) и $v = \operatorname{tg}\alpha$. Обозначения на

рисунке:

$$a_1A_1 = V_1; \quad a_2A_2 = V_2; \quad BA_2 = \Delta V; \quad Oa_1 = m_1;$$

$$Oa_2 = m_2; \quad a_1a_2 = \Delta m; \quad \frac{V_1}{m_1} = v_1; \quad \frac{V_2}{m_2} = v_2;$$

$$\frac{\Delta V}{\Delta m} = \Delta v; \quad v_1 = v_2; \quad OA_1A_2 — \text{прямая}.$$

Но (15,2,1) справедлива при любом — конечном или бесконечно малом — значении Δm, причем

$$\lim_{\Delta m \to 0} \frac{\Delta V}{\Delta m} = \left(\frac{\partial V}{\partial m}\right)_{t,p}.$$

Таким образом,

$$v = \frac{V}{m} = \frac{\Delta V}{\Delta m} = \left(\frac{\partial V}{\partial m}\right)_{t,p} = \text{const}. \qquad (15,2,1')$$

Теперь представим, что вначале жидкая фаза состоит из компонента A, масса и объем которого m_a, V_a. Начнем изобарно-изотермическим образом растворять в этой фазе компонент B. По мере увеличения массы m_b компонента B масса ($m = m_a + m_b$), объем и состав фазы будут постепенно изменяться. Будем откладывать по оси абсцисс массу m_b, начиная от O, а по оси ординат — объем V фазы, начиная от V_a (рис. 95). Теперь уже график функции $V = V(t = \text{const}, p = \text{const}, m_a = \text{const}, m_b)$ не будет (в общем случае) прямой линией.

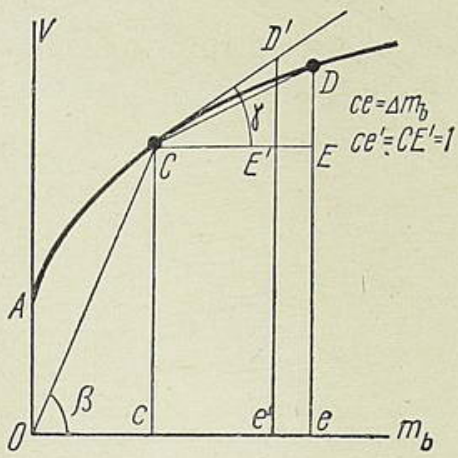


Рис. 95

Пусть в некотором состоянии, когда уже растворена масса m_b компонента B, объем фазы равен V. Три дроби

$$v = \frac{V}{m}, \quad v_a = \frac{V}{m_a}, \quad v_b = \frac{V}{m_b}$$

соответственно означают удельный объем фазы и удельные объемы компонента A и компонента B в фазе. Так как

$$\frac{m_a}{m} = \frac{m_a}{m_a + m_b} = x_a, \quad \frac{m_b}{m} = x_b,$$

то, очевидно,

$$v = x_a v_a = x_b v_b. \qquad (15,2,2)$$

2°. Допустим, изобарно-изотермическому растворению массы Δm_b соответствует приращение ΔV объема фазы (например, $\Delta m_b = ce = CE$, $\Delta V = ED$ на рис. 95). Отношение $\frac{\Delta V}{\Delta m_b}$ показывает приращение объема при изобарно-изотермическом растворении

единицы массы компонента B (если бы изменение объема происходило не по дуге, а по хорде CD).

Предел, к которому стремится это отношение при $\Delta m_b \to 0$ и есть частная производная

$$\left(\frac{\partial V}{\partial m_b}\right)_{p,\,t,\,m_a} = \bar{v}_b, \qquad (15,2,3)$$

называемая *парциальным удельным объемом* компонента B в рассматриваемом состоянии фазы.

$\bar{v}_b$ — это приращение объема фазы при изобарно-изотермическом растворении в ней единицы массы компонента B в предположении, что изменение объема происходит не по линии ACD, а по касательной CD' к ней в рассматриваемой точке.

Как известно,

$$\left(\frac{\partial V}{\partial m_b}\right)_{p,\,t,\,m_a} = \operatorname{tg}\gamma, \quad \text{т. е. } \bar{v}_b = \operatorname{tg}\gamma,$$

где γ — угол, образуемый касательной с осью абсцисс. При качении касательной по кривой угол γ и $\operatorname{tg}\gamma$ изменяются, следовательно, изменяется и парциальный удельный объем $\bar{v}_b$ компонента B. Удельный объем компонента B

$$\frac{V}{m_b} = \frac{c\,C}{O\,c} = \operatorname{tg}\beta.$$

Очевидно, вообще $\operatorname{tg}\beta \neq \operatorname{tg}\gamma$, т. е. парциальный удельный объем компонента B в фазе и его удельный объем в этой фазе не равны друг другу.

3°. Объем V — функция состояния; согласно § 15,1,1° за параметры могут быть приняты p, t и массы $m_1, m_2, \ldots, m_c$ компонентов. Следовательно, любая частная производная объема — тоже функция состояния. Таким образом, парциальный удельный объем $\bar{v}_r$ какого-либо компонента в фазе — функция состояния:

$$\left.\begin{aligned} &\bar{v}_r = \bar{v}_r(t,\ p,\ m_1,\ m_2,\ \ldots,\ m_c), \\ \text{или}\quad &\\ &\bar{v}_r = \bar{v}_r(t,\ p,\ x_1,\ x_2,\ \ldots,\ x_{c-1}, \end{aligned}\right\} \qquad (15,2,4)$$

при этом так как $\sum_1^c x_r = 1$, а параметры должны быть независимыми переменными, то в качестве параметров, характеризующих состав, принимаются весовые доли $c-1$ (а не всех c) компонентов.

Иногда график функции $V = V(p = \text{const},\ t = \text{const},\ m_a = \text{const},\ m_b)$ оказывается прямой линией; очевидно при этом парциальный удельный объем $\bar{v}_b$ постоянен. И, наоборот, если известно, что

$\bar{v}_b = \text{const}$, график функции V должен быть прямой, проходящей через точку A (рис. 96), т. е. $V = OA + \bar{v}_b m_b$.

Таким образом, здесь V — линейная функция m_b. При этом m_a, p и t — неизменны, и постоянные $\bar{v}_b = \bar{v}_b(p, t)$, $V_a = V_a(p, t, m_a) = OA$ будут изменяться при переходе от одних значений m_a, p, t к другим.

Иногда парциальный удельный объем $\bar{v}_b$ компонента B определяют как изменение объема фазы, имеющей очень большую массу при изобарно-изотермическом растворении в ней единицы массы компонента B. В том, что это определение вытекает из принятого нами определения (15,2,3), можно убедиться, исходя из следующего.

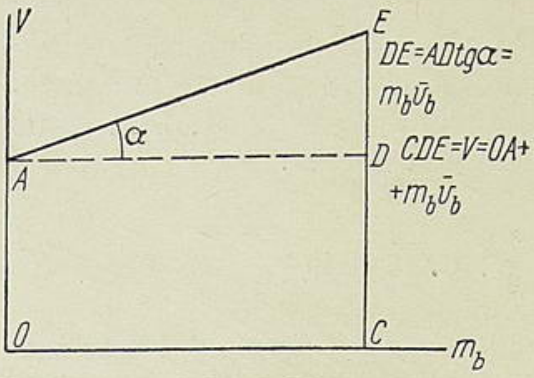


Рис. 96

При $p = \text{const}$ и $t = \text{const}$ $\bar{v}_b$ зависит только от состава фазы. Изобарно-изотермическому растворению конечной массы Δm_b компонента B соответствуют конечная дуга CE (рис. 97) и при весьма большой массе фазы — незначительное изменение ее состава, а, следовательно, и незначительное изменение $\bar{v}_b$. Это означает, что при больших m_b на линии $ACECE$ касательные в точках C и E образуют между собой очень малый угол, и поэтому дуга CE может быть заменена хордой, а частная производная

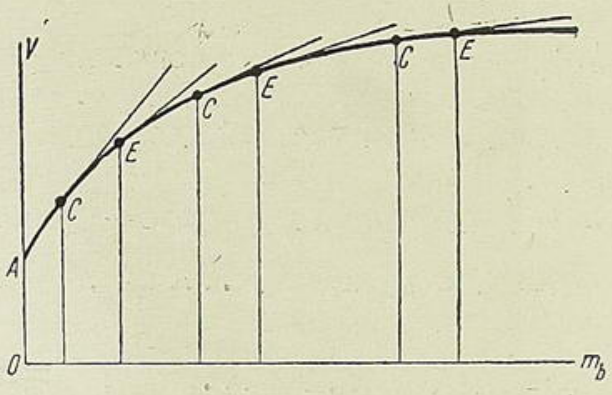


Рис. 97

$\left(\frac{\partial V}{\partial m_b}\right)$ — отношением $\frac{\Delta V}{\Delta m_b}$; т. е. можно положить $\bar{v}_b = \frac{\Delta V}{\Delta m_b}$. Приняв $\Delta m_b = 1$, получим: $\bar{v} = \Delta V$ при $\Delta m_b = 1$ в полном соответствии с новым определением.

Нужно иметь в виду, что парциальный удельный (или мольный) объем, как и всякая парциальная удельная (или мольная) величина может принимать и отрицательные значения.

§ 15.3. Свойства парциальных удельных и парциальных мольных величин

1°. Все парциальные удельные (или мольные) величины обладают рядом общих свойств. Эти свойства мы рассмотрим на примере парциального удельного объема.

Перепишем (15,1,6)

$$\left.\begin{aligned} dV &= \left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_{p,m} dt + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{t,m} dp + \\ &+ \bar{v}_1 dm_1 + \bar{v}_2 dm_2 + \ldots + \bar{v}_c dm_c, \end{aligned}\right\} \quad (15,3,1)$$

или

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_{p,m} dt + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{t,m} dp + \sum_1^c \bar{v}_r dm_r.$$

Следовательно, при изобарно-изотермическом изменении масс компонентов

$$d_{pt}V = \sum_1^c \bar{v}_r dm_r. \quad (15,3,2)$$

Так как V — функция состояния, то в (15,3,1) dV — полный дифференциал, а отсюда следует, что для любой пары компонентов A_r и A_s

$$\left(\frac{\partial \bar{v}_r}{\partial m_s}\right)_{p,t,m_\sigma} = \left(\frac{\partial \bar{v}_s}{\partial m_r}\right)_{p,t,m_Q}, \quad (15,3,3)$$

где индекс m_σ означает постоянство масс всех компонентов, кроме m_s компонента A_s, а m_Q — означает постоянство масс всех компонентов, за исключением m_r компонента A_r. Так, приняв $r = 1$, $s = 2$, получим из (15,3,3):

$$\left(\frac{\partial \bar{v}_1}{\partial m_2}\right)_{p,t,m_1,m_3,\ldots,m_c} = \left(\frac{\partial \bar{v}_2}{\partial m_1}\right)_{p,t,m_2,m_3,\ldots,m_c}. \quad (15,3,4)$$

2°. Покажем, что объем фазы —

$$V = \sum_1^c m_r \bar{v}_r = m_1\bar{v}_1 + m_2\bar{v}_2 + \ldots + m_c\bar{v}_c, \quad (15,3,5)$$

а удельный объем фазы —

$$v = \sum_1^c x_r \bar{v}_r = x_1\bar{v}_1 + x_2\bar{v}_2 + \ldots + x_c\bar{v}_c. \quad (15,3,6)$$

Положения (15,3,5) и (15,3,6) очень важны, часто применяются и могут быть доказаны следующим образом. Предположим, что фаза образована компонентами $A_1, A_2, \ldots, A_c$, массы которых соответственно равны $m_1, m_2, \ldots, m_c$. Изобарно-изотермическим способом введем в фазу элементарные массы $dm_1, dm_2, \ldots, dm_c$

этих компонентов. Согласно (15,3,4) приращение объема фазы будет:

$$d_{pt}V = \sum_1^c \bar{v}_r\, dm_r = \bar{v}_1\, dm_1 + \bar{v}_2\, dm_2 + \ldots + \bar{v}_c\, dm_c. \qquad (15,3,7)$$

Но объем — функция состояния; следовательно, его приращение $d_{pt}V$ не зависит от последовательности или способа изобарно-изотермического введения в фазу масс dm_1, dm_2, ..., dm_c.

Можно было бы эти элементарные массы вводить в фазу не одну за другой, а сначала смешать их и полученную смесь ввести в фазу. Назовем смесью ω смесь, образованную массами dm_1, dm_2, ..., dm_c компонентов A_1, A_2, ..., A_c; ее масса —

$$dm = \sum_1^c dm_r,$$

а весовые доли компонентов A_1, A_2, ..., A_c соответственно равны:

$$\frac{dm_1}{dm}, \quad \frac{dm_2}{dm}, \quad \ldots, \quad \frac{dm_c}{dm}. \qquad (15,3,8)$$

Рассмотрим частный случай такого выбора масс dm_1, dm_2, ..., dm_c, при котором составы фазы и смеси ω одинаковы. При этом:

а) весовые доли каждого компонента в смеси ω и в фазе должны быть одинаковыми, так что

$$x_2 = \frac{m_r}{m} = \frac{dm_r}{dm};$$

б) удельный объем смеси ω должен быть равен удельному объему v фазы, и поэтому объем смеси ω окажется равным vdm;

в) вследствие одинаковости удельных объемов фазы и смеси ω приращение dV объема фазы при изобарно-изотермическом введении смеси ω в фазу будет равно объему смеси ω, т. е.

$$d_{p,t}V = vdm = \Sigma \bar{v}_r dm_r. \qquad (15,3,9)$$

Разделив (15,3,9) на dm, имеем согласно (15,3,8):

$$v = \Sigma x_r \bar{v}_r = x_1\bar{v}_1 + x_2\bar{v}_2 + \ldots + x_c\bar{v}_c.$$

Это и есть положение (15,3,6), которое мы хотели доказать.

Умножив обе части (15,3,6) на m и помня, что $x_r = \frac{m_r}{m}$, получим (15,3,5).

Пусть неоднородная система состоит из c фаз, масса и удельный объем каждой из которых равны m_1, v_1, m_2, v_2, ..., m_c, v_c. Тогда объемы фаз:

$$V_1 = m_1v_1, \quad \ldots, \quad V_c = m_cv_c,$$

объем всей системы:

$$V = \sum_1^c V_r = \sum_1^c m_r v_r.$$

Таким образом, мы видим, что объем фазы выражается посредством масс компонентов и их удельных парциальных объемов совершенно таким же образом, как объем неоднородной системы — посредством масс и удельных объемов фаз.

3°. Продифференцируем (15,3,5):

$$dV = \sum_1^c \bar{v}_r dm_r + \sum_1^c m_r d\bar{v}_r. \qquad (15,3,10)$$

Сравнив (15,3,10) с (15,3,1)

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_{p,\,m} dt + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{t,\,m} dp + \sum_1^c \bar{v}_r dm_r,$$

находим:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_{p,\,m} dt + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{t,\,m} dp = \Sigma m_r d\bar{v}_r =$$
$$= m_1 d\bar{v}_1 + m_2 d\bar{v}_2 + \ldots + m_c d\bar{v}_c. \qquad (15,3,11)$$

Изменения $d\bar{v}_1, \ldots, d\bar{v}_c$ в парциальных удельных объемах могут быть вызваны различными причинами: введением в фазу новых масс компонентов, или изменением температуры и давления, или как введением новых масс, так и изменениями температуры и давления.

Независимо от причин этих изменений $d\bar{v}_1, \ldots, d\bar{v}_c$, dp и dt подчинены одному условию, а именно: условию (15,3,11), называемому *уравнением Гиббса — Дюгема*. В случаях, когда температура и давление постоянны ($dt = 0$, $dp = 0$), изменения парциальных удельных объемов могут быть вызваны только изменениями масс компонентов и должны удовлетворять условию:

$$m_1 d\bar{v}_1 + m_2 d\bar{v}_2 + \ldots + m_c d\bar{v}_c = \sum_1^c m_r d\bar{v}_r = 0. \qquad (15,3,12)$$

Помня, что $\frac{m_r}{m} = x_r$, разделим на m обе части (15,3,11) и (15,3,12). Так как при $m = \text{const}$

$$\frac{1}{m}\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right) = \frac{\partial\left(\frac{V}{m}\right)}{\partial t} = \frac{\partial v}{\partial t}$$

и таким же образом

$$\frac{1}{m}\frac{\partial V}{\partial p} = \frac{\partial v}{\partial p},$$

(где v — удельный объем), то (15,3,11) и (15,3,12) примут вид:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_{p,\,m} dt + \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_{t,\,m} dp =$$

$$= x_1 d\bar{v}_1 + x_2 d\bar{v}_2 + \ldots + x_c d\bar{v}_c = \sum_1^c x_r d\bar{v}_r; \qquad (15,3,13)$$

$$x_1 d\bar{v}_1 + x_2 d\bar{v}_2 + \ldots + x_c d\bar{v}_c = \sum_1^c x_r d\bar{v}_r = 0. \qquad (15,3,14)$$

при $p = \text{const}$, $t = \text{const}$

§ 15,4. Парциальные удельные признаки двухкомпонентных фаз

1°. Когда фаза образована двумя компонентами A_1 и A_2,

$$x_1 + x_2 = 1, \quad x_1 = 1 - x_2; \qquad (15,4,1)$$

$$dx_1 = -dx_2. \qquad (15,4,2)$$

Поэтому состав фазы может быть определен или массами m_1, m_2 компонентов, или весовой долей одного из них, например x_2. Таким образом, парциальные удельные объемы будут:

$$\bar{v}_1 = \bar{v}_1(p, t, m_1, m_2), \quad \bar{v}_2 = \bar{v}_2(p, t, m_1, m_2), \qquad (15,4,3)$$

или

$$\bar{v}_1 = \bar{v}_1(p, t, x_2), \quad \bar{v}_2 = \bar{v}_2(p, t, x_2). \qquad (15,4,4)$$

Кроме того, что состав фазы выражается одной весовой долей, исследование двухкомпонентных фаз упрощается и вследствие того, что в зависимости (15,3,5), (15,3,6), (15,3,11), (15,3,12) входят только два парциальных удельных объема ($\bar{v}_1$, $\bar{v}_2$). Выражения (15,3,5) и (15,3,6) теперь перепишутся так:

$$V = m_1\bar{v}_1 + m_2\bar{v}_2; \qquad (15,4,5)$$

$$v = x_1\bar{v}_1 + x_2\bar{v}_2. \qquad (15,4,6)$$

Пользуясь (15,4,1), из (15,4,6) получаем:

$$v = \bar{v}_1 + x_2(\bar{v}_2 - \bar{v}_1). \qquad (15,4,7)$$

Вместо (15,3,12) и (15,3,14) будем иметь:

$$m_1 d\bar{v}_1 + m_2 d\bar{v}_2 = 0; \qquad (15,4,8)$$

$$x_1 d\bar{v}_1 + x_2 d\bar{v}_2 = 0. \qquad (15,4,9)$$

Согласно (15,4,3) и (15,4,4) зависимости (15,4,8) и (15,4,9) могут быть выражены и посредством частных производных:

$$\left.\begin{aligned} m_1\left(\frac{\partial \bar{v}_1}{\partial m_1}\right)_{t,\,p,\,m_2} + m_2\left(\frac{\partial \bar{v}_2}{\partial m_1}\right)_{t,\,p,\,m_2} = 0, \\ \text{или по (15,3,3)} \\ m_1\left(\frac{\partial \bar{v}_1}{\partial m_1}\right)_{t,\,p,\,m_2} + m_2\left(\frac{\partial \bar{v}_1}{\partial m_2}\right)_{t,\,p,\,m_1} = 0; \end{aligned}\right\} \qquad (15,4,10)$$

$$\left.\begin{aligned} x_1\left(\frac{\partial \bar{v}_1}{\partial x_2}\right)_{t,\,p} + x_2\left(\frac{\partial \bar{v}_2}{\partial x_2}\right)_{t,\,p} = 0, \\ x_1\left(\frac{\partial \bar{v}_1}{\partial x_1}\right)_{t,\,p} + x_2\left(\frac{\partial \bar{v}_2}{\partial x_1}\right)_{t,\,p} = 0. \\ \text{или по (15,4,2)} \\ x_1\left(\frac{\partial \bar{v}_1}{\partial x_1}\right)_{t,\,p} = x_2\left(\frac{\partial \bar{v}_2}{\partial x_2}\right)_{t,\,p}. \end{aligned}\right\} \qquad (15,4,11)$$

Наконец, из (15,4,6) легко определить частную производную $\left(\frac{\partial \bar{v}}{\partial x_2}\right)_{p,\,t}$:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial x_2}\right)_{p,\,t} = x_1\left(\frac{\partial \bar{v}_1}{\partial x_2}\right)_{p,\,t} + \bar{v}_1\left(\frac{\partial x_1}{\partial x_2}\right)_{p,\,t} + \bar{v}_2 + x_2\left(\frac{\partial \bar{v}_2}{\partial x_2}\right)_{p,\,t}.$$

Здесь согласно (15,4,2) $\frac{\partial x_1}{\partial x_2} = -1$; по (15,4,11)

$$x_1\left(\frac{\partial \bar{v}_1}{\partial x_2}\right)_{p,\,t} + x_2\left(\frac{\partial \bar{v}_2}{\partial x_2}\right)_{p,\,t} = 0;$$

поэтому

$$\left(\frac{\partial v}{\partial x_2}\right)_{p,\,t} = \bar{v}_2 - \bar{v}_1. \qquad (15,4,12)$$

Внеся (15,4,12) в (15,4,7), получаем общеупотребительную формулу:

$$v - \bar{v}_1 = x_2\left(\frac{\partial v}{\partial x_2}\right)_{t,\,p}. \qquad (15,4,13)$$

2°. Перейдем к заключениям, вытекающим из (15,4,8), (15,4,9) и других зависимостей, полученных в этом параграфе. Так, как при $p = \text{const}$ и $t = \text{const}$ $\bar{v}_1$ и $\bar{v}_2$ зависят только от состава фазы (т. е. от x_2), то из (15,4,9) следует:

[15-А] *Изобарно-изотермическое изменение состава двухкомпонентной фазы: а) или вызывает различные по знаку изменения парциальных удельных объемов* $\bar{v}_1, \bar{v}_2$; *б) или не изменяет ни одного из парциальных удельных объемов.* Но *б* имеет двоякий смысл:

1) Вообще $\bar{v}_1$ и $\bar{v}_2$ изменяются вместе с составом и только при одном определенном составе: $d\bar{v}_1 = 0$, $d\bar{v}_2 = 0$, т. е. оба парциальных удельных объема достигают экстремума. Из *а* следует, что один из экстремумов — максимум, другой — минимум.

2) Оба парциальных удельных объема вовсе не зависят от состава фазы, т. е., например: $\bar{v}_1$ будет иметь одно и то же численное значение как при $x_2 = 0$, так и при любом другом значении x_2. Но при $x_2 = 0$ фаза состоит только из компонента A_1, и поэтому парциальный удельный объем превращается в удельный объем:

при $x_2 = 0 \quad \bar{v}_1 = v_1$.

Следовательно, и при любых значениях x_2 будем иметь $\bar{v}_1 = v_1$; то же относится и к компоненту A_2.

Итак:

[15-Б] *В случае независимости парциальных удельных объемов от состава каждый из них должен быть равен удельному объему компонента, давление, температура и агрегатное состояние которого совпадают с давлением, температурой и агрегатным состоянием фазы.*

К этому результату мы пришли еще в § 15,2,3°.

При $x_1 = x_2 = 0{,}5$ (15,4,6), (15,4,9) и (15,4,11) дают:

$$v = \frac{\bar{v}_1 + \bar{v}_2}{2}, \quad 2v = \bar{v}_1 + \bar{v}_2, \quad \bar{v}_1 - v = v - \bar{v}_2;$$

$$d\bar{v}_1 + d\bar{v}_2 = 0, \quad d\bar{v}_1 = -d\bar{v}_2;$$

$$\left(\frac{\partial \bar{v}_1}{\partial x_2}\right)_{t,\,p} = -\left(\frac{\partial \bar{v}_2}{\partial x_2}\right)_{t,\,p}.$$

Последняя строка имеет простой геометрический смысл: если по оси абсцисс откладывать x_2, а по оси ординат $\bar{v}_1$ и $\bar{v}_2$ то при $p = \text{const}$, $t = \text{const}$ получаются графики функций $\bar{v}_1 = \bar{v}_1(x_2)$, $\bar{v}_2 = \bar{v}_2(x_2)$ (рис. 98). Проведем касательные к этим кривым в точках, абсциссы которых $x_2 = 0{,}5$; одна из касательных образует с осью Ox_2 положительный угол α_1, а другая — отрицательный α_2, равный по абсолютному значению α_1.

Зависимости (15,4,11) и (15,4,12) будут обсуждены ниже.

3°. Существуют различные способы графического определения парциальных удельных объемов двухкомпонентной фазы. Один из них описывается здесь.

Пусть нам известна зависимость удельного объема v двухкомпонентной фазы от одной из весовых долей, например, от x_2.

Пусть при $p = \text{const}$, $t = \text{const}$ и изменении x_2 от 0 до 1 функция $v = v(x_2)$ изображается линией ABC (рис. 99). Прове-

дем касательную к некоторой точке B кривой; точки пересечения касательной с осью Ov и вертикалью DC, пересекающей ось Ox_2 в точке D, в которой $x_2 = 1$, обозначим соответственно через a и c; $\angle caf = \alpha$.

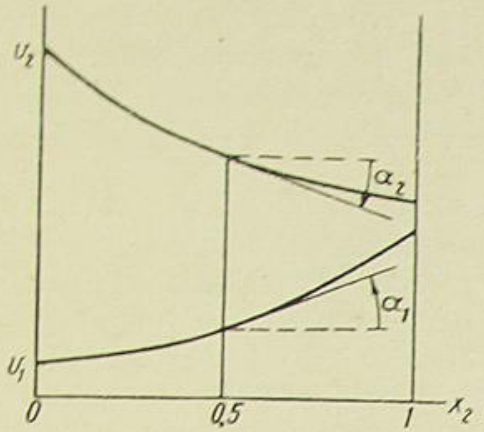


Рис. 98

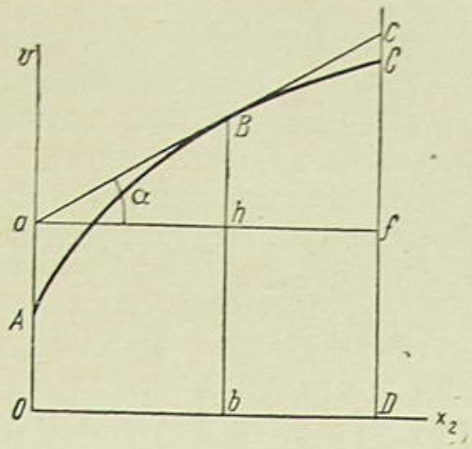


Рис. 99

Как известно по (15,4,12)

$$\left(\frac{\partial v}{\partial x_2}\right)_{t,\,p} = \operatorname{tg}\alpha = \bar{v}_2 - \bar{v}_1. \qquad (15,4,13)$$

С другой стороны (см. рис. 99)

$$\operatorname{tg}\alpha = \frac{fc}{af} = fc = Dc - Oa, \qquad (15,4,14)$$

так как $af = OD = 1$. В точке B удельный объем

$$v = bB = bh + hB = Oa + hB;$$

но по (15,4,13)

$$hB = ah \operatorname{tg}\alpha = x_2(\bar{v}_2 - \bar{v}_1).$$

Итак,

$$v = Oa + x_2(\bar{v}_2 - \bar{v}_1).$$

Сравнив это выражение с (15,4,7), находим:

$$\bar{v}_1 = Oa. \qquad (15,4,15)$$

По (15,4,14) и (15,4,13)

$$fc = Dc - Oa = \operatorname{tg}\alpha = \bar{v}_2 - \bar{v}_1,$$

или по (15,4,15)

$$Dc = \bar{v}_2. \qquad (15,4,16)$$

Мы пришли к следующему результату:

[15-B] *Если v — удельный объем двухкомпонентной фазы и ABC — график функции $v = f(x_2)$ ($t = \text{const}$, $p = \text{const}$) в коор-*

динатной системе $v - x_2$, *то касательная к любой точке* B *этой линии отсекает на оси удельных объемов и на вертикали, соответствующей* $x_2 = 1$, *отрезки* Oa *и* Dc. *Отрезок* Oa *изображает парциальный удельный объем* $\bar{v}_1$, *а* Dc — *парциальный удельный объем* $\bar{v}_2$. *При качении касательной по линии* ABC *один из отрезков* Oa, Dc *будет увеличиваться, другой — уменьшаться, т. е.* (см. [15-А]) *при изобарно-изотермическом изменении состава парциальные удельные объемы компонентов должны изменяться* в *различных направлениях.*

Что касается крайних точек A и C линии ABC, то в $A\,(x_2 = 0)$ фаза однокомпонентна; поэтому OA изображает удельный объем компонента A_1, давление, температура и агрегатное состояние которого совпадает с давлением, температурой и агрегатным состоянием фазы. В точке $C\,(x_2 = 1)\,DC$ изображает удельный объем компонента A_2.

4°. На рис. 99 линия ABC всеми своими точками расположена выше хорды AC; к какой бы точке линии ни была проведена касательная, она отсекает на оси Ov и вертикали Dc отрезки, соответственно больше, чем OA и DC. Это означает, что при любом значении x_2 парциальный удельный объем компонента A_1 больше его удельного объема и парциальный удельный объем компонента A_2 больше его удельного объема. В этом случае $(\bar{v}_1 > v_1,\ \bar{v}_2 > v_2)$ объем фазы

$$V = m_1\bar{v}_1 + m_2\bar{v}_2$$

больше суммы $m_1v_1 + m_2v_2$ объемов компонентов; давление, температура и агрегатное состояние фазы и компонентов одинаковы.

Как мы уже знаем (см. § 15,2,3°). иногда парциальные удельные объемы бывают не только меньше удельных объемов компонентов $(\bar{v}_1 < v_1,\ \bar{v}_2 < v_2)$, но и оказываются отрицательными. Легко убедиться, что условие $\bar{v}_1 < v_1,\ \bar{v}_2 < v_2$ будет выполнено тогда, если кривая ABC всеми точками расположена ниже хорды AC (рис. 100). На этом рисунке линия ABC такова, что в точке E парциальный удельный объем компонента A_1 равен 0; на участке AE $\bar{v}_1$ оставаясь положительным, уменьшается при переходе от A к E. На участке EC этот парциальный удельный объем отрицателен; так, в точке B $\bar{v}_1 = Oa < 0$. Теперь объем V фазы меньше суммы объемов компонентов; действительно,

$$V = m_1\bar{v}_1 + m_2\bar{v}_2,\ \bar{v}_1 < v_1,\ v_2 < \bar{v}_2.$$

Рассмотрим тот важный частный случай, когда график функции $v = v\,(x_2)$ оказывается отрезком AC прямой (рис. 101). Касательная в любой точке AC совпадает с отрезком AC и отсекает на оси Ov и вертикали DC отрезки OA и DC. Таким образом, парциальные удельные объемы обоих компонентов оказываются не зависящими от состава (от значения x_2), и парциальный удель-

ный объем каждого компонента в фазе равен удельному объему этого компонента, давление, температура и агрегатное состояние которого совпадают с таковыми же для фазы (см. [15-Б]).

Итак, в этом случае $\bar{v}_1 = v_1$, $\bar{v}_2 = v_2$, и поэтому объем фазы равен сумме объемов компонентов.

5°. Выше (§ 15,4,2°) было показано, что при $x_2 = 0{,}5$ кривые $\bar{v}_1(x_2)$ и $\bar{v}_2(x_2)$ образуют одинаковые по величине и различные по знаку углы с осью Ox_2, в частности, эти углы могут быть

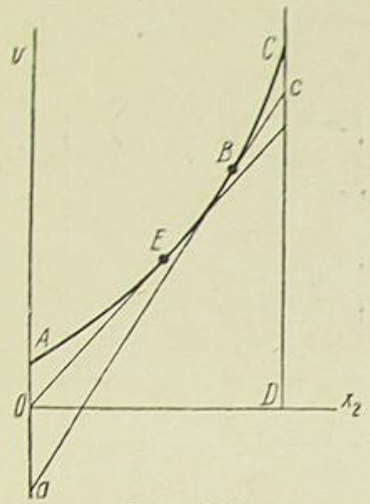


Рис. 100

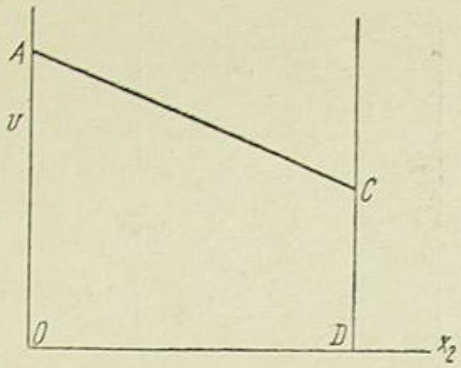


Рис. 101

равными 0. Из (15,4,11) можно вывести также зависимости между наклонами кривых $\bar{v}_1(x_2)$ и $\bar{v}_2(x_2)$ при $x_2 = 0$, $x_2 = 1$. Рассмотрим некоторые из указанных зависимостей.

Перепишем (15,4,11) так;

$$x_1 \left(\frac{\partial \bar{v}_1}{\partial x_2}\right)_{p,\,t} = -x_2 \left(\frac{\partial \bar{v}_2}{\partial x_2}\right)_{p,\,t}; \qquad (15,4,17)$$

положим, что при $x_2 = 1$, $x_1 = 0$:

a. $\left(\frac{\partial \bar{v}_2}{\partial x_2}\right)_{p,\,t} = 0$;

b. $\left(\frac{\partial \bar{v}_2}{\partial x_2}\right)_{p,\,t}$ конечна (т. е. не 0 и не бесконечность). Тогда из (15,4,17) следует, что в случае *а* $\left(\frac{\partial \bar{v}_1}{\partial x_2}\right)_{p,\,t}$ конечна (рис. 102); в случае *б* $\left(\frac{\partial \bar{v}_1}{\partial x_2}\right)_{p,\,t} = -\infty$ (рис. 102). Теперь предположим, что при $x_2 = 0$, $x_1 = 1$:

c. $\left(\frac{\partial \bar{v}_1}{\partial x_2}\right)_{p,\,t} = 0$;

d. $\left(\frac{\partial \bar{v}_1}{\partial x_2}\right)_{p,\,t}$ конечна (т. е. не 0 и не бесконечность).

При этом (15,4,17) дает:

случай c: $\left(\frac{\partial \bar{v}_2}{\partial x_2}\right)_{p,\,t}$ конечна (рис. 103),

случай d: $\left(\frac{\partial \bar{v}_2}{\partial x_2}\right)_{p,\,t} = +\infty$ (рис. 103).

Конечно, случаями $a-d$ не исчерпываются все возможности; более подробный разбор можно найти в книге: М. И. Шахпаронов. Введение в молекулярную теорию растворов. Москва, 1956.

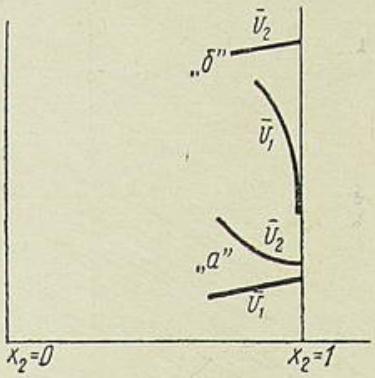


Рис. 102

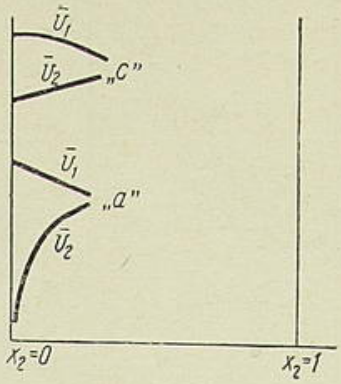


Рис. 103

§ 15,5. Химический потенциал

1°. Свободная энтальпия всякой фазы, масса которой m, равна:

$$G = mg, \qquad (15,5,1)$$

где g — удельная свободная энтальпия.

В случае однокомпонентной фазы удельная свободная энтальпия зависит только от давления и температуры: $g = g(t, p)$ и по (9,6,9)

$$dg = -s\,dt + v\,dp;$$

$$dG = -S\,dt + V\,dp = \left(\frac{\partial G}{\partial t}\right)_p dt + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_t dp, \qquad (15,5,2)$$

где s, v — удельные энтропия и объем, а S, V — энтропия и объем всей фазы.

В (15,5,2) предполагается, что масса фазы постоянна и изменяются только t и p. Если число компонентов больше единицы, то удельная свободная энтальпия — функция t, p и состава:

$$g = g(t,\ p,\ \text{состав}) = g(t,\ p,\ x_1,\ x_2,\ \ldots,\ x_{c-1}).$$

По (15,1,3) и свободная энтальпия фазы, образованной c компонентами, является функцией температуры, давления и масс

компонентов в фазе:

$$G = G(t, p, m_1, m_2, \ldots, m_c).$$

Положив

$$\left(\frac{\partial G}{\partial m_1}\right)_{t, p, m_2, m_3, \ldots, m_c} dm_1 + \ldots + \left(\frac{\partial G}{\partial m_c}\right)_{t, p, m_1, m_2, \ldots, m_{c-1}} dm_c =$$

$$= \sum_1^c \left(\frac{\partial G}{\partial m_r}\right)_{t, p, m_Q} dm_r, \qquad (15,5,3)$$

имеем:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial t}\right)_{p, m} dt + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{t, m} dp + \sum_1^c \left(\frac{\partial G}{\partial m_r}\right)_{t, p, m_Q} dm_r. \qquad (15,5,4)$$

Здесь индекс m_Q означает постоянство масс всех компонентов, кроме m_r, а индекс m — постоянство масс всех компонентов фазы.

При постоянстве масс всех компонентов в фазе оказываются постоянными и масса, и состав фазы. В этом случае многокомпонентная фаза ничем не отличается от однокомпонентной и поэтому по (15,5,2)

$$\left(\frac{\partial G}{\partial t}\right)_{p, m} = -S, \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{t, m} = V. \qquad (15,5,5)$$

Пусть массы $m_1, m_2, \ldots$ компонентов в фазе изменяются; тогда частные производные

$$\left(\frac{\partial G}{\partial m_1}\right)_{t, p, m_2, m_3, \ldots, m_c}, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial m_2}\right)_{t, p, m_1, m_3, \ldots, m_c} \text{ и т. д.}$$

являются согласно (15,1,5) парциальными удельными свободными энтальпиями компонентов $A_1, A_2, \ldots, A_c$ в фазе, называются *химическими потенциалами* этих компонентов и обычно обозначаются буквой μ с нижним индексом, соответствующим индексу компонента. Таким образом,

$$\left.\begin{aligned} &\left(\frac{\partial G}{\partial m_1}\right)_{t, p, m_2, \ldots, m_c} = \mu_1, \left(\frac{\partial G}{\partial m_r}\right)_{t, p, m_1, \ldots, m_{r-1}, m_{r+1}, \ldots, m_c} = \mu_r, \\ &\left(\frac{\partial G}{\partial m_c}\right)_{t, p, m_1, \ldots, m_{c-1}} = \mu_c. \end{aligned}\right\} \qquad (15,5,6)$$

Смысл химических потенциалов: μ_r показывает увеличение свободной энтальпии фазы при изобарно-изотермическом увеличении массы компонента A_r на единицу, когда массы всех остальных компонентов постоянны. Это вполне аналогично смыслу парциального удельного объема (см. § 15,2,2°).

§ 15,6. Некоторые свойства химического потенциала

1°. Пользуясь (15,5,5) и (15,5,6), можно (15,5,4) переписать так:

$$dG = -S\,dt + V\,dp + \mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2 + \ldots + \mu_c dm_c,$$

или

$$dG = -S\,dt + V\,dp + \sum_1^c \mu_r\,dm_r. \qquad (15,6,1)$$

Если учесть (15,5,5), то зависимость (15,6,1) аналогична (15,3,1).

Легко получить для dU выражение, аналогичное выражению для dG. В самом деле из определения $G = U + pV - TS$ следует:

$$U = G - pV + TS \text{ и } dU = (dG - V\,dp + S\,dt) - p\,dV + T\,dS,$$

или по (15,6,1)

$$dU = T\,dS - p\,dV + \Sigma\mu_r dm_r. \qquad (15,6,1')$$

В § 15,3 и 15,4 выведен ряд зависимостей между объемом фазы и парциальными удельными объемами компонентов и указано, что эти зависимости справедливы для любого экстенсивного признака фазы и соответствующих парциальных удельных признаков компонентов. Следовательно, заменив V на G и парциальные удельные объемы $\overline{v}_r$ на μ_r, мы можем переписать зависимости (15,3,3) и (15,3,5):

$$\left(\frac{\partial \mu_r}{\partial m_s}\right)_{t,\,p,\,m_\sigma} = \left(\frac{\partial \mu_s}{\partial m_r}\right)_{t,\,p,\,m_\varrho}, \qquad (15,6,2)$$

где $r, s = 1, 2, \ldots, c$; $r \neq s$;

$$G = \sum_1^c \mu_r m_r = \mu_1 m_1 + \mu_2 m_2 + \ldots + \mu_c m_c. \qquad (15,6,3)$$

Отсюда непосредственно следует:

[15-Г] *В случае однокомпонентной фазы понятие «химический потенциал» совпадает с понятием «удельная свободная энтальпия».*

Действительно, если фаза образована одним компонентом A_r, масса которого m_r, то $m = m_r$, $g = g_r$ и по (15,2,1) $G = m_r g_r$, $\left(\frac{\partial G}{\partial m_r}\right)_{t,\,p} = g_r$, а по (15,6,3) и (15,5,6) $G = \mu_r m_r$, $\left(\frac{\partial G}{\partial m_r}\right)_{t,\,p,\,m_\varrho} = \mu_r$, т. е. $g_r = \mu_r$.

Аналогично тому, как из (15,3,1) и (15,3,10) выводятся (15,3,11), из (15,6,3) и (15,6,1) получаем:

$$-S\,dt + V\,dp = \sum_1^c m_r\,d\mu_r = m_1\,d\mu_1 + m_2\,d\mu_2 + \ldots + m_c\,d\mu_c. \qquad (15,6,4)$$

Здесь изменения химических потенциалов могут быть вызваны изменениями температуры, давления и масс m_r компонентов; однако изменения масс непосредственно не входят в (15,6,4).

Если изменения масс компонентов осуществляется изобарно-изотермическим способом, то $dt=0$, $dp=0$, и (15,6,4) принимает вид:

$$\left.\begin{gathered}\Sigma m_r d\mu_r = m_1 d\mu_1 + m_2 d\mu_2 + \ldots + m_c d\mu_c = 0, \\ t = \text{const}, \quad p = \text{const}.\end{gathered}\right\} \qquad (15,6,5)$$

§ 15,7. Химические потенциалы двухкомпонентной фазы

1°. В случае двухкомпонентной фазы зависимости (15,6,3)—(15,6,4) примут вид:

$$G = m_1\mu_1 + m_2\mu_2; \qquad (15,7,1)$$

$$\left.\begin{gathered}-S\,dt + V\,dp = m_1\,d\mu_1 + m_2\,d\mu_2, \\ \text{при } p=\text{const},\ t=\text{const} \\ m_1\,d\mu_1 + m_2\,d\mu_2 = 0.\end{gathered}\right\} \qquad (15,7,2)$$

Разделив обе части этих зависимостей на массу m фазы, имеем:

$$\frac{G}{m} = g = x_1\mu_1 + x_2\mu_2, \qquad (15,7,3)$$

$$\left.\begin{gathered}-s\,dt + v\,dp = x_1\,d\mu_1 + x_2\,d\mu_2 \\ \text{при } dt=0 \text{ и } dp=0 \\ x_1\,d\mu_1 + x_2\,d\mu_2 = 0,\end{gathered}\right\} \qquad (15,7,4)$$

где v, s и g — удельные объем, энтропия и свободная энтальпия двухкомпонентной фазы, а x_1 и x_2 — весовые доли компонентов, $x_1 + x_2 = 1$.

(15,7,3) и (15,7,4) соответственно приводят к следующим результатам. Если весовая доля каждого из двух компонентов равна 0,5, то удельная свободная энтальпия фазы равна средней арифметической химических потенциалов компонентов.

В любом изобарно-изотермическом процессе изменения $d\mu_1$ и $d\mu_2$ химических потенциалов различны по знаку. Вследствие этого, если изобарно-изотермический процесс может привести фазу в такое состояние, в котором один из химических потенциалов достигает максимума, то в этом состоянии другой химический потенциал должен достичь минимума.

В § 15,6 показано, что в случае однокомпонентной фазы понятия *удельная свободная энтальпия* и *химический потенциал* совпадают. Поэтому в выражении $g = x_1\mu_1 + x_2\mu_2$ при $x_1 = 1$, $x_2 = 0$, $\mu_1 = g_1$, $g = g_1$ при $x_2 = 1$, $x_1 = 0$, $\mu_2 = g_2$, $g = g_2$.

Численные значения удельных свободных энтальпий неизвестны. Однако, условно приняв, что отрезок OA изображает численное значение g_1, можем в координатной системе $g - x_2$ построить кривую ABC $g = g(x_2 t = \text{const},\ p = \text{const})$ (рис. 104). Касательная к этой кривой отсекает от оси Og и на вертикали, проходящей через ось Ox_2 в точке $x_2 = 1$, отрезки, соответственно равные химическим потенциалам μ_1 и μ_2 компонентов фазы.

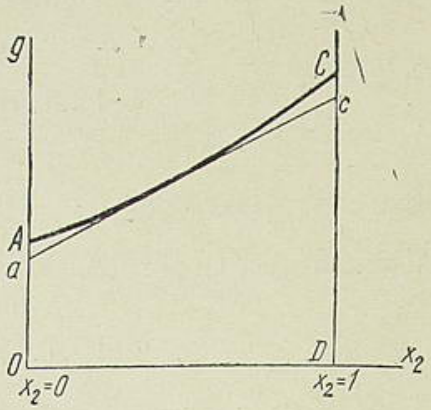


Рис. 104

Откладывая по оси ординат значения μ_1 и μ_2, а по оси абсцисс весовую долю x_2, получим при $t = \text{const}$, $p = \text{const}$ еще две кривые: $\mu_1 = \mu_1(x_2)$, $\mu_2 = \mu_2(x_2)$. Касательные к этим кривым в точке, абсцисса которой $x_2 = 0{,}5$, образуют равные по абсолютной величине углы с осью Ox_2; один из углов положителен, другой — отрицателен, как и в случае кривых $\bar{v}_1$, $\bar{v}_2$ (см. рис. 98).

О том, как расположена кривая $g = g(x_2)$ относительно хорды AC, будет сказано несколько дальше — в (§ 20,8,3°).

2°. Зависимости (15,7,2), (15,7,4) можно выразить посредством частных производных. В самом деле, предположим, изменения $d\mu_1$ и $d\mu_2$ в (15,7,2) вызваны изменением массы m_1 компонента A_1; тогда

$$d\mu_1 = \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial m_1}\right)_{t,\,p,\,m_2} dm_1, \quad d\mu_2 = \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial m_1}\right)_{t,\,p,\,m_2} dm_1,$$

и поэтому, по сокращении на dm_1, получим:

$$\left.\begin{aligned} m_1\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial m_1}\right)_{t,\,p,\,m_2} + m_2\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial m_1}\right)_{t,\,p,\,m_2} = 0, \\ \text{или согласно (15,6,2)} \\ m_1\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial m_1}\right)_{t,\,p,\,m_2} + m_2\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial m_2}\right)_{t,\,p,\,m_1} = 0. \end{aligned}\right\} \qquad (15,7,5)$$

Аналогично этому

$$\left.\begin{aligned} m_1\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial m_2}\right)_{t,\,p,\,m_1} + m_2\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial m_2}\right)_{t,\,p,\,m_1} = 0, \\ \text{или по (15,6,2)} \\ m_1\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial m_1}\right)_{t,\,p,\,m_2} + m_2\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial m_2}\right)_{t,\,p,\,m_1} = 0. \end{aligned}\right\} \qquad (15,7,6)$$

Разделим (15,7,5) и (15,7,6) на m; будем считать, что изменения химических потенциалов вызваны изменением весовой доли x_1 или x_2; $dx_1 + dx_2 = 0$. Тогда согласно (15,7,4) зависимости (15,7,5)

и (15,7,6) напишутся так:

$$\left.\begin{aligned} x_1\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial x_1}\right)_{t,p}+x_2\left(\frac{\partial\mu_2}{\partial x_1}\right)_{t,p}=0,\\ x_1\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial x_2}\right)_{t,p}+x_2\left(\frac{\partial\mu_2}{\partial x_2}\right)_{t,p}=0. \end{aligned}\right\} \qquad (15,7,7)$$

Здесь следует сделать два замечания.

1) В (15,7,5) и (15,7,6) при частных производных имеются индексы m_1, m_2, которые указывают на то, что масса одного из компонентов изменяется при постоянной массе другого компонента. В частных производных по весовой доле индексы x_1 или x_2, например $\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial x_2}\right)_{x_1}$, недопустимы, так как при двух компонентах сумма $x_1+x_2=1$ и изменение x_1 неизбежно влечет изменение x_2.

Простая зависимость между частными производными $\left(\frac{\partial\mu_r}{\partial m_s}\right)_{t,p,m_\sigma}$ и $\left(\frac{\partial\mu_r}{\partial x_s}\right)_{t,p}$ будет установлена в § 18,3,4°.

2) Согласно (15,6,2) $\left(\frac{\partial\mu_r}{\partial m_s}\right)_{t,p,m_\sigma}=\left(\frac{\partial\mu_s}{\partial m_r}\right)_{t,p,m_Q}$. Эти соотношения вытекают из того, что dG — полный дифференциал и может быть выражен суммой (15,6,1), в которую входят слагаемые $\mu_1\,dm_1$, $\mu_2\,dm_2$, ... $\mu_c\,dm_c$. Эти слагаемые являются следствием определения понятия *химический потенциал*. Какого-либо полного дифференциала, в выражение которого входили бы слагаемые $\mu_1\,dx_1$, $\mu_2\,dx_2$, ... $\mu_c\,dx_c$, не существует. Поэтому зависимостей $\left(\frac{\partial\mu_r}{\partial x_s}\right)_{t,p}=\left(\frac{\partial\mu_s}{\partial x_r}\right)_{t,p}$, аналогичных (15,6,2) не существует. Отсюда и следует, что в (15,7,7)

$$x_1\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial x_1}\right)_{t,p}+x_2\left(\frac{\partial\mu_2}{\partial x_1}\right)_{t,p}=0$$

нельзя заменить $\left(\frac{\partial\mu_2}{\partial x_1}\right)_{t,p}$ частной производной $\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial x_2}\right)_{t,p}$.

3°. Полное совпадение форм зависимостей § 15,3, § 15,4 и § 15,6, § 15,7 объясняется тем, что определение парциальной удельной величины одинаково для всех экстенсивных признаков. Но каждый из экстенсивных признаков V, U, H, S, G отличается от другого, поэтому соответствующие парциальные удельные признаки ($\bar{v}$, $\bar{u}$, $\bar{h}$, $\bar{s}$, μ) тоже должны отличаться один от другого. Так, например, мы видели, что график функции

$$v=v\,(t=\text{const},\quad p=\text{const},\ x_2)=x_1\bar{v}_1+x_2v_2$$

может располагаться и выше прямой AC и ниже ее, (см. рис. 99 и 100). В первом случае при любом значении x_2

$\bar{v}_1 > v_1$, $\bar{v}_2 > v_2$, а во втором $\bar{v}_1 < v_1, \bar{v}_2 < v_2$. Между тем, как мы это потом увидим в состоянии равновесия,

$\bar{s}_1 > s_1$ всегда; случай $\bar{s}_1 < s$ невозможен;

$\mu_1 < g_1$ всегда; случай $\mu_1 > g$ невозможен.

Химические потенциалы обладают другой очень важной особенностью. Все рассмотренные до сих пор условия равновесия могут быть выражены посредством химических потенциалов. Кроме того, как мы скоро увидим, в общем случае неоднородных систем, составы фаз которых переменны, детальные условия равновесия могут быть выражены только посредством химических потенциалов.

Глава шестнадцатая

ОСНОВНАЯ ТЕОРЕМА О РАВНОВЕСИИ НЕОДНОРОДНЫХ СИСТЕМ. ПРАВИЛО ФАЗ

§ 16,1. Определение понятия компонент

1°. В этой главе рассматриваются основная теорема о равновесии неоднородных систем, фазы которых могут быть любыми, и некоторые применения этой теоремы.

Эта теорема выражается посредством химических потенциалов компонентов системы. До сих пор мы под словом компонент понимали одно из веществ, образующих фазу. Теперь и дальше мы будем вкладывать в этот термин то содержание, которое ему приписывается в основной теореме о равновесии. Напомним, что в § 10,1 охарактеризована однокомпонентная (унарная) система, но определение понятия *компонент* не дано.

2°. Каждое химически сложное вещество может быть получено из химических элементов. Поэтому и каждая фаза неоднородной системы может быть построена из химических элементов; но очень часто фазы системы могут состоять из химически сложных тел.

Рассмотрим несколько примеров. Каждая фаза системы вода + + водяной пар может быть получена из молекул H_2 и O_2 и из молекул H_2O. Трехфазная система поваренная соль + раствор этой соли в воде + пар воды может быть образована элементами H_2, O_2, Na, Cl, но может быть также построена из молекул воды и соли NaCl или же из молекул воды, натрия и хлора. В первом случае для построения системы нужны четыре, во втором — два, а в третьем — три вещества.

Таким образом, очевидно, от выбора исходных веществ зависит потребное их число.

[16-А] Определение: *компонентами называются вещества, которые, будучи взяты в наименьшем числе, позволяют образовать каждую фазу системы в любом количестве и в любом составе.*

В этом определении предполагается, что исходные вещества имеются в неограниченных количествах; слова «образовать каждую фазу в любом количестве» означают, что массы фаз должны быть

совершенно независимыми друг от друга; наконец, слова «в любом составе» относятся к фазам с переменным составом и должны быть выкинуты, когда:

1) фазы — химические соединения;

2) на составы фаз наложены определенные ограничения.

3°. Попробуем, пользуясь определением [16-А], установить компоненты некоторых систем.

$CaCO_3$ разлагается на CaO и CO_2. Поэтому, имея $CaCO_3$ и частично разложив его, можно получить систему $CaCO_3 + CaO + CO_2$. Тем не менее $CaCO_3$ не может быть единственным компонентом системы $CaCO_3 + CaO + CO_2$, так как при разложении $CaCO_3$ получаются одинаковые числа молей CaO и CO_2. Следовательно, в системе $CaCO_3 + CaO + CO_2$, полученной частичным разложением $CaCO_3$, массы фаз CaO и CO_2 не будут независимыми. Число компонентов этой системы равно двум. Действительно, при наличии неограниченных количеств CaO и CO_2 мы можем получить соединение $CaCO_3$ в любом количестве, и массы фаз в системе $CaCO_3 + CaO + CO_2$ будут совершенно независимыми друг от друга. В качестве компонентов этой системы могут быть также приняты $CaCO_3$ и CaO или $CaCO_3$ и CO_2. В самом деле, разложением $CaCO_3$ можно получить желаемое количество газа CO_2, и поэтому, когда $CaCO_3$ и CaO даны в неограниченных количествах, можно построить любую фазу системы $CaCO_2 + CaO + CO_2$ в любом количестве. То же можно сказать и в случае, когда даны $CaCO_3$ и CO_2 в неограниченном количестве.

Таким образом, число компонентов системы $CaCO_3 + CaO + CO_2$ равно двум; за компоненты могут быть приняты любые два из трех веществ: CaO и CO_2; $CaCO_3$ и CO_2; $CaCO_3$ и CaO.

Системе $CaCO_3 + CaO + CO_2$ аналогична трехфазная система $CuO + Cu_2O + O_2$. Из уравнения реакции

$$-4CuO + 2Cu_2O + 1O_2 = 0$$

следует, что если бы фазы Cu_2O и O_2 были образованы разложением CuO, то число молей Cu_2O было бы в два раза больше числа молей O_2. Так как по определению [16-А] массы фаз должны быть произвольными, мы заключаем, что эта система не может считаться однокомпонентной; она имеет два компонента, за каковые могут быть выбраны: Cu_2O и O_2; CuO и O_2; CuO и Cu_2O.

Рассмотрим еще двухфазную систему NH_4Cl + смесь газов (NH_3, HCl, NH_4Cl). Как известно, в газообразном состоянии NH_4Cl почти полностью разлагается на NH_3 и HCl. Могло бы казаться, что эта система однокомпонентна. В самом деле, разложением некоторого количества NH_4Cl (имеющегося в неограниченном количестве) можно получить HCl и NH_3 и построить газообразную фазу $NH_3 + HCl + NH_4Cl$ в любом количестве. Таким образом, было бы выполнено условие независимости масс фаз. Но при этом в газооб-

разной фазе числа молей NH_3 и HCl были бы одинаковы, и этим была бы ограничена произвольность состава газообразной фазы.

Поэтому, если рассматривается такая система, как NH_4Cl + смесь газов (NH_3, HCl, NH_4Cl), в газовой фазе которой числа молей NH_3 и HCl одинаковы, то ее единственным компонентом будет NH_4Cl; если же числа молей NH_3 и HCl произвольны, то система не может быть однокомпонентной, число компонентов будет равно двум. При этом за компоненты можно принять любую пару из трех веществ NH_4Cl, NH_3, HCl: NH_3 и HCl; NH_3 и NH_4Cl; HCl и NH_4Cl. Так, например, считая количества NH_3 и HCl неограниченными, мы можем в любых количествах получить NH_4Cl в твердом виде и иметь в любом количестве и любом составе газообразную фазу.

Системе $NH_4Cl + NH_3 + HCl$ аналогична система $HgO + Hg + O_2$, в которой HgO образует твердую фазу, а смесь $Hg + O_2$ — паровую. Из уравнения реакции

$$-2HgO + 2Hg + O_2 = 0$$

видно, что если паровая фаза образована разложением HgO, то в ней число грамм-атомов ртути равно удвоенному числу молей кислорода. Только при таком составе паровой фазы система может быть образована одним компонентом, а именно окисью ртути HgO. В общем же случае произвольных чисел молей O_2 и грамм-атомов Hg система двухкомпонентна; а за компоненты могут быть приняты: Hg и O_2; Hg и HgO; HgO и O_2.

4°. Из рассмотренных примеров видно, что когда составы фаз не подчинены каким-нибудь ограничениям, то в качестве компонентов могут быть приняты различные группы веществ, например Hg и O_2; HgO и O_2; HgO и Hg: число же компонентов от выбора веществ не зависит.

Ограничения, наложенные на составы фаз, уменьшают число компонентов и определяют вещества, которые могут быть компонентами. Так, если в газовой фазе числа молей NH_3 и HCl одинаковы, то компонентом системы $NH_4Cl + NH_3 + HCl$ будет NH_4Cl; если же числа молей NH_3 и HCl произвольны, то система двухкомпонентна.

Надо заметить, что часто употребляют два термина: *компонент* и *независимый компонент*. При этом *компонент* означает одно из веществ, образующих фазу, а термину *независимый компонент* вполне соответствует определение [16-А] компонента, данное здесь.

§ 16,2. Обозначения

В случае произвольной неоднородной системы компоненты будут обозначаться по-прежнему нижними индексами, фазы — верхними. Таким образом, m_r^k и μ_r^k — это масса и химический потенциал компонента A_r в k-той фазе; p^k — давление на k-тую фазу.

Предполагаем, что система образована c компонентами и состоит из φ фаз. При этом сумма объемов всех фаз $\sum_{k=1}^{k=\varphi} V^k = V$ равна объему всей системы. Таким же образом

$$\sum_{k=1}^{k=\varphi} S^k = S$$

— энтропия всей системы;

$G = \sum_{k=1}^{k=\varphi} G^k$ — свободная энтальпия всей системы; (16,2,1),

$\sum_{k=1}^{k=\varphi} m_r^k = m_r$ — масса компонента A_r во всей системе (16,2,1′).

В материально изолированной системе масса каждого компонента постоянна, т. е.

$$m_r = \text{const}, \quad dm_r = \sum_{k=1}^{k=\varphi} dm_r^k = 0. \tag{16,2,2}$$

Величины, относящиеся ко всей системе, будут писаться без всяких индексов, например, уже упомянутые V, S, G, а также температура t, которая при равновесии системы должна быть одинаковой во всех ее частях. Удельные признаки компонентов в фазах (например удельный объем компонента A_r в k-той фазе) в последующем вовсе не будут рассматриваться. Ввиду этого лдя упрощения письма *парциальные удельные признаки компонентов* будут обозначены без черты над буквой. Например:

$$\left.\begin{aligned} \left(\frac{\partial V^k}{\partial m_r^k}\right)_{t,\, p^k,\, m_Q} &= v_r^k \\ \left(\frac{\partial S^k}{\partial m_r^k}\right)_{t,\, p^k,\, m_Q} &= s_r^k \end{aligned}\right\} \quad \left.\begin{aligned} &\text{(индекс } m_Q \text{ означает постоянство} \\ &\text{масс всех компонентов, кроме} \\ &\text{массы } m_r \text{ компонента } A_r) \end{aligned}\right\} \tag{16,2,3}$$

означают парциальные удельные объемы и энтропию компонента A_r в k-той фазе:

$\frac{G^k}{m^k} = g^k$ — удельная свободная энтальпия k-той фазы;

$\frac{V^k}{m^k} = v^k$ и $\frac{S^k}{m^k} = s^k$ — удельные объем и энтропия k-той фазы.

§ 16.3. Основная теорема

1°. [16-Б] Теорема. *В состоянии равновесия неоднородной системы химический потенциал одного и того же компонента во всех фазах одинаков*:

$$\left.\begin{aligned} \mu_r^1 = \mu_r^2 = \mu_r^3 = \ldots = \mu_r^\varphi, \\ r = 1,\ 2,\ 3,\ \ldots,\ c. \end{aligned}\right\} \tag{16,3,1}$$

Здесь c — число компонентов, φ — число фаз; вторая строка (16,3,1) подчеркивает, что одинаковость химических потенциалов обязательна для всех компонентов.

Обычно, рассматривая неоднородные системы, образованные несколькими компонентами, предполагают, что давление на все фазы одинаково. Но иногда равновесие возможно только тогда, когда давления на различные фазы различны. Поэтому мы дадим доказательство теоремы [16-Б] для общего случая неодинаковых давлений на фазы:

$$p^1 \neq p^2 \neq p^3 \neq \ldots \neq p^\varphi.$$

Очевидно, теорема, доказанная в этом предположении, окажется справедливой и в том более частном случае, когда

$$p^1 = p^2 = p^3 = \ldots = p^\varphi \,(\equiv p).$$

2°. Для доказательства воспользуемся критерием [9-З]. Условившись обозначать постоянство в с е х давлений индексом p, а свободную энтальпию всей системы через G, имеем по [9-З]:

$$d_{t,p}\, G = 0. \qquad (16,3,2)$$

Заметим, что система в целом материально изолирована, а массы и составы фаз могут изменяться вследствие частичного перехода компонентов из одной фазы в другую. Таким образом, критерий равновесия [9-З], справедливый в случае материально изолированных систем, можно применить только ко всей системе, а не к отдельным фазам. Но согласно (16,2,1)

$$G = \sum_1^{k=\varphi} G^k = G^1 + G^2 + \ldots + G^\varphi,$$

и поэтому

$$dG = \sum_1^{\varphi} dG^k = dG^1 + dG^2 + \ldots + dG^\varphi. \qquad (16,3,3)$$

При $dt = 0$, $dp^k = 0$ по (15,6,1)

$$d_{t,p^k}\, G^k = \mu_1^k\, dm_1^k + \mu_2^k\, dm_2^k + \ldots + \mu_c^k\, dm^c = \sum_{r=1}^{r=c} \mu_r^k\, dm_r^k. \qquad (16,3,4)$$

Поэтому, если $dt = 0$, $dp^1 = dp^2 = \ldots = dp^\varphi = 0$, то по (16,3,2) и (16,3,4) имеем:

$$d_{t,p}G = (\mu_1^1\, dm_1^1 + \mu_2^1\, dm_2^1 + \ldots + \mu_c^1\, dm_c^1) + (\mu_1^2\, dm_1^2 + \mu_2^2\, dm_2^2 + \ldots + \mu_c^2\, dm_c^2) + (\mu_1^3\, dm_1^3 + \mu_2^3\, dm_2^3 + \ldots + \mu_c^3\, dm_c^3) + \ldots + (\mu_1^\varphi\, dm_1^\varphi + \mu_2^\varphi\, dm_2^\varphi + \ldots + \mu_c^\varphi\, dm_c^\varphi) = 0. \qquad (16,3,5)$$

Сделаем перегруппировку: сложим сначала все первые слагаемые скобок, затем все вторые слагаемые и так далее; тогда у нас

получаются суммы, каждая из которых содержит слагаемые, относящиеся к одному компоненту:

$$d_{t,p}G = (\mu_1^1\, dm_1^1 + \mu_1^2\, dm_1^2 + \ldots + \mu_1^\varphi\, dm_1^\varphi) + \\ + (\mu_2^1\, dm_2^1 + \mu_2^2\, dm_2^2 + \mu_2^\varphi\, d\mu_2^\varphi) + (\mu_3^1\, dm_3^1 + \ldots + \\ + \mu_3^\varphi\, dm_3^\varphi) + \ldots + (\mu_c^1\, dm_c^1 + \ldots + \mu_c^\varphi\, dm_c^\varphi) = 0. \quad (16,3,6)$$

3°. Рассмотрим, к чему приведет предположение, что химический потенциал одного и того же компонента во всех фазах один и тот же:

$$\mu_1^1 = \mu_2^2 = \ldots = \mu_1^\varphi \equiv \mu_1, \quad \mu_2^1 = \mu_2^2 = \ldots = \mu_2^\varphi \equiv \mu_2, \ldots, \mu_c^1 = \\ = \mu_c^2 = \ldots = \mu_c^\varphi \equiv \mu_c. \quad (16,3,7)$$

В этом предположении (16,3,6) примет вид:

$$d_{t,p}G = \mu_1\,(dm_1^1 + dm_1^2 + \ldots + dm_1^\varphi) + \mu_2\,(dm_2^1 + dm_2^2 + \ldots + dm_2^\varphi) + \\ + \ldots + \mu_c\,(dm_c^1 + dm_c^2 + \ldots + dm_c^\varphi)$$

или по (16,2,1′)

$$d_{t,p}G = \mu_1\, dm_1 + \mu_2\, dm_2 + \ldots + \mu_c\, dm_c.$$

Однако, вследствие материальной изолированности системы см. (16,2,2)

$$dm_1 = 0, \quad dm_2 = 0, \ \ldots, \ dm_c = 0,$$

и поэтому

$$d_{t,p}G = 0. \quad (16,3,2)$$

Но (16,3,2) — условие равновесия системы. Таким образом, мы пришли к теореме:

[16-В] *При условии* (16,3,7), *означающем, что химические потенциалы одного и того же компонента во всех фазах равны друг другу, неоднородная система должна быть в равновесии.*

4°. Это — теорема, обратная [16-Б]. Чтобы доказать последнюю, обратим внимание на два обстоятельства: 1) согласно (16,3,2) при равновесии свободная энтальпия достигает минимума; 2) дифференциалы dm_r^k не зависимы друг от друга, а по (16,2,2)

$$dm_1^1 + dm_1^2 + \ldots + dm_1^\varphi = 0;$$

$$dm_2^1 + dm_2^2 + \ldots + dm_2^\varphi = 0; \ \ldots; \ dm_c^1 + dm_c^2 + \ldots + dm_c^\varphi = 0. \quad (16,3,8)$$

Так как у нас c компонентов, то число условий (16,3,8) равно c. Итак, (16,3,2) представляет условие минимума функции G при наличии c дополнительных условий.

Во всех случаях, когда ищется экстремум (максимум или минимум) некоторой функции при наличии дополнительных условий, пользуются приемом, указанным Лагранжем и состоящим

в следующем. Каждое из дополнительных условий (16,3,8) умножают на произвольный множитель λ_r (в нашем случае r — индекс компонента) и таким образом получают:

$$\lambda_1 (dm_1^1 + dm_1^2 + \ldots + dm_1^\varphi) = 0,\ \lambda_2 (dm_1^2 + dm_2^2 + \ldots + dm_2^\varphi) = 0,\ \ldots,\ \lambda_c (dm_c^1 + dm_c^2 + \ldots + dm_c^\varphi) = 0. \quad (16,3,6)$$

c условий (16,3,9) складывают с основным условием (16,3,5) минимума; полученную сумму приводят к такому виду, чтобы каждый дифференциал фигурировал только один раз, и приравнивают нулю коэффициент при каждом дифференциале.

Сложение условия (16,3,5) с c условиями (16,3,9) дает:

$$[(\mu_1^1 + \lambda_1)\, dm_1^1 + (\mu_1^2 + \lambda_1)\, dm_1^2 + \ldots + (\mu_1^\varphi + \lambda_1)\, dm_1^\varphi] +$$
$$+ [(\mu_2^1 + \lambda_2)\, dm_2^1 + (\mu_2^2 + \lambda_2)\, dm_2^2 + \ldots + (\mu_2^\varphi + \lambda_2)\, dm_2^\varphi] +$$
$$+ \ldots + [(\mu_c^1 + \lambda_c)\, dm_c^1 + (\mu_c^2 + \lambda_c)\, dm_c^2 + \ldots + (\mu_c^\varphi + \lambda_c)\, dm_c^\varphi] = 0.$$

В этой сумме каждый дифференциал встречается один раз; поэтому, следуя методу Лагранжа и рассмотрев каждую пару квадратных скобок, получим:

$$\mu_1^1 + \lambda_1 = 0,\quad \mu_1^2 + \lambda_1 = 0,\ \ldots,\ \mu_1^\varphi + \lambda_1 = 0,$$

т. е.

$$\left.\begin{array}{l} \mu_1^1 = \mu_1^2 = \mu_1^3 = \ldots = \mu_1^\varphi\ (= -\lambda_1). \\ \text{Таким же образом} \\ \mu_2^1 = \mu_2^2 = \mu_2^3 = \ldots = \mu_2^\varphi, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \mu_c^1 = \mu_c^2 = \mu_c^3 = \ldots\ \mu_c^\varphi. \end{array}\right\} \quad (16,3,10)$$

5°. Теоремы [16-Б] и [16-В] показывают, что условие (16,3,10) необходимо и достаточно для равновесия гетерогенной системы.

Вспомним, что в случае однокомпонентной неоднородной системы:

а) условие равновесия имеет вид (10,6,5), т. е. $g^1 = g^2 = \ldots = g^\varphi$;

б) понятия химический потенциал и удельная свободная энтальпия совпадают.

Отсюда мы видим: условие (16,3,10) равновесия неоднородной системы, образованной c компонентами, является обобщением условия (10,6,5) равновесия однокомпонентной неоднородной системы.

§ 16,4. Непосредственные следствия теоремы [16-Б]

1°. Химические потенциалы зависят от давления, температуры и состава фазы, а не от ее общей массы; иными словами: если изменить массу фазы, не изменяя ее состава, температуры и давления,

то химические потенциалы компонентов останутся неизменными.

Таким образом, (16,3,10) показывает, что равновесие гетерогенной системы зависит от температуры, давлений и составов фаз и не зависит от их масс. Так, если какую-нибудь часть каждой фазы равновесной системы перенести в другой сосуд, то образовавшаяся новая система при тех же давлении и температуре будет тоже в равновесии. От изобарно-изотермического введения в систему $CaCO_3 + CaO + CO_2$ нового количества CO_2 или CaO или $CaCO_3$ равновесие не нарушается, так как составы фаз при этом не изменяются. Введение дополнительного количества воды в систему соль + раствор соли в воде + пар воды разбавляет раствор (т. е. увеличивает весовую долю воды и уменьшает весовую долю соли в растворе); изменение состава одной фазы при постоянных p и t вызовет переход такого количества соли в раствор, чтобы восстановился прежний, равновесный, состав раствора.

2°. Рассмотрим два равновесных состояния произвольной гетерогенной системы. Предположим, что при переходе из одного состояния в другое каждый интенсивный признак фазы претерпевает только бесконечно малое изменение (или, в частности, вовсе не изменяется). Так, в фазе Φ^k температура t переходит в $t + dt$, давление p^k — в $p^k + dp^k$, а химические потенциалы μ_1^k, μ_2^k, ... , μ_c^k — в $\mu_1^k + d\mu_1^k$, $\mu_2^k + d\mu_2^k$, ... , $\mu_c^k + d\mu_c^k$. Относительно химических потенциалов нужно сказать, что вследствие равновесности начального и конечного состояний, согласно (16,3,10) имеем:

$$\mu_r^1 = \mu_r^2 = \mu_r^3 = \ldots = \mu_r^\varphi;$$

$$\mu_r^1 + d\mu_r^1 = \mu_r^2 + d\mu_r^2 = \mu_r^3 + d\mu_r^3 = \ldots = \mu_r^\varphi + d\mu_r^\varphi.$$

Из сопоставления этих двух строк следует, что

$$d\mu_r^1 = d\mu_r^2 = \ldots = d\mu_r^\varphi \equiv d\mu_r, \} \qquad (16,4,1)$$

где $r = 1, 2, \ldots, c$, т. е.:

[16-Г] *При переходе из одного равновесного состояния в другое, тоже равновесное, химический потенциал одного и того же компонента претерпевает одинаковые изменения во всех фазах.*

Этим обстоятельством широко пользуются.

§ 16.5. Вариантность. Правило фаз

1°. Как было сказано в § 16,4,1°, равновесие гетерогенной системы зависит от температуры, давлений на фазы и их составов. Состав каждой фазы определяется весовыми долями компонентов. В системе, имеющей c компонентов, число весовых долей в каждой фазе равно c (причем весовая доля каждого компонента, не содержащегося в рассматриваемой фазе, считается равной нулю). Следовательно, в φ-фазной системе из c компонентов число всех весовых долей равно $c\varphi$, т. е. составы всех фаз характеризуются $c\varphi$ весовыми долями. Если давления на все фазы различны, то число

давлений равно φ. Но чаще давления на все фазы одинаковы, т. е. число давлений равно 1. В общем случае, когда не на все фазы давления различны, пусть π означает число различных давлений или $\pi = 1$, если давления на все фазы одинаковы. Тогда $\varphi \geqslant \pi \geqslant 1$.

Вот примеры систем, в которых $\pi = \varphi$, $\pi = 1$ и $\varphi > \pi > 1$. В системе лед + раствор соли в воде + пар воды давление на все фазы может быть одинаковым ($\pi = 1$), но возможно также, что давление на пар меньше давления на лед и раствор, т. е. $\pi = 2$.

В системе раствор соли в воде + вода (отделенная от раствора полупроницаемой диафрагмой) + пар воды давление на раствор д о л ж н о превышать давление на воду, а давление пара может отличаться от давления на воду или быть ему равным; в первом случае $\pi = \varphi = 3$, во втором $\pi = 2$, т. е. $\varphi > \pi > 1$. При равновесии температура всех фаз должна быть одна и та же. Таким образом в φ-фазной системе, образованной c компонентами, число всех признаков, которые входят в уравнения равновесия, равно $c\varphi + (\pi + 1)$, причем $c\varphi$ — это число весовых долей c компонентов в φ фазах; смысл π был объяснен только что, а 1 — это число температур, всегда равное единице при равновесии системы.

Необходимо отметить, что каждый из $c\varphi + \pi + 1$ признаков интенсивный. От этих интенсивных признаков зависят удельные признаки фаз (удельный объем, удельная внутренняя энергия, удельная энтропия и т. д.). Так, удельный объем фазы Φ^k

$$v^k = v^k(t,\ p^k,\ x_1^k,\ x_2^k,\ \ldots,\ x_c^k).$$

Каждый экстенсивный признак фазы равен произведению соответствующего удельного признака на массу, например $V^k = m^k v^k$.

2°. Весьма важно то, что указанные $c\varphi + \pi + 1$ признаков не независимы друг от друга. Зависимости между ними носят двоякий характер. Во-первых, в каждой фазе сумма весовых долей всех компонентов равна единице; так в k-той фазе

$$x_1^k + x_2^k + \ldots + x_c^k = 1. \qquad (16,5,1)$$

Число зависимостей типа (16,5,1) равно числу φ фаз. Зависимости другого типа вытекают из того, что

$$\mu_r^k = \mu_r^k(t,\ p^k,\ x_1^k,\ x_2^k,\ \ldots,\ x_c^k) \qquad (16,5,2)$$

и из теоремы [16-Б], которую можно переписать так:

$$\left.\begin{aligned} \mu_{r_1}^2 &= \mu_r^1, \\ \mu_r^3 &= \mu_r^1, \\ &\ldots\ldots \\ &\ldots\ldots \\ \mu_r^\varphi &= \mu_r^1. \end{aligned}\right\} \qquad (16,5,3)$$

В (16,5,3) содержится $\varphi - 1$ уравнений, относящихся к химическим потенциалам компонента A_r. В системе, образованной c компонентами (A_1, A_2, ..., A_c), число уравнений типа (16,5,3) равно $c(\varphi - 1)$. При этом каждое из уравнений устанавливает согласно (16,5,2) зависимость между температурой, давлениями и весовыми долями в двух фазах. Например, уравнение $\mu_r^2 = \mu_r^1$ устанавливает зависимость между t, $(p^1, x_1^1, x_2^1, \ldots, x_c^1)$ и t, $(p^2, x_1^2, x_2^2, \ldots, x_c^2)$.

Таким образом, между $c\varphi + \pi + 1$ интенсивными признаками существует φ зависимостей типа (16,5,1) и $c(\varphi - 1)$ зависимостей типа (16,5,3); общее число зависимостей равно $\varphi + c(\varphi - 1)$.

Заключение, которое выводится отсюда, связано с теорией уравнений. Пусть имеется y неизвестных величин, связанных z уравнениями, причем $y - z = \nu > 0$; в этом случае численные значения ν величин могут быть выбраны по нашему усмотрению, а численные значения остальных z величин ($z = y - \nu$) определяются этим выбором, т. е. среди y величин ν являются независимыми, а каждая из остальных $y - \nu$ величин будет функцией ν аргументов. В нашем случае за y нужно принять $c\varphi + \pi + 1$, за z — число зависимостей $\varphi + c(\varphi - 1)$, т. е.

$$y = c\varphi + \pi + 1, \quad z = \varphi + c(\varphi - 1);$$

$$\nu = y - z = c - \varphi + \pi + 1.$$

Таким образом,

$$\nu = c - \varphi + \pi + 1 \qquad (16,5,4)$$

является числом независимых величин среди $c\varphi + \pi + 1$ интенсивных признаков, определяющих состояние гетерогенной φ-фазной системы, образованной c компонентами.

Теорема (16,5,4), устанавливающая связь между c, φ и π, называется *правилом фаз*, а ν — *вариантностью системы.*

Из сказанного вытекает следующее определение вариантности: *вариантностью называется число независимых интенсивных переменных системы.*

3°. Пусть $\pi = 1$, т. е. давление на все фазы одно и то же; тогда

$$\nu = c - \varphi + 2, \text{ если } \pi = 1. \qquad (16,5,5)$$

В этом виде правило фаз было впервые выведено Гиббсом и может быть формулировано так:

[16-Д] *Вариантность гетерогенной системы, на все фазы которой действует одно и то же давление, превышает на две единицы разность $c - \varphi$ числа компонентов и числа фаз.*

В общем случае, когда число различных давлений на фазы равно π, вместо [16-Д] имеем:

[16-Д′] *Вариантность гетерогенной системы, в которой число различных давлений на фазы равно π, превышает на $(\pi + 1)$ единиц разность $c - \varphi$ числа компонентов и числа фаз.*

В наиболее общем случае, когда работу совершают произвольные внешние силы X_1, X_2, ..., X_k (например $X_1 = -p_{1e}$, $X_2 = -p_{2e}$, $X_3 = \sigma_e$, где σ_e внешнее поверхностное натяжение, и т. д.) вариантность может быть определена из выражения для dU. В самом деле, при π различных давлениях p_{1e}, p_{2e}, ..., $p_{\pi e}$

$$DW_e = -\sum_1^{\pi} p_{re}\, dV_r \text{ и } dU = T\,dS - \sum_1^{\pi} p_{re}\, dV_r.$$

Здесь число членов правой части равно числу $\pi + 1$ в (16,5,4). При произвольных обобщенных силах X_1, ..., X_r, ..., X_k

$$DW_e = \sum_1^{k} X_r\, dx_r,$$

где x_r — обобщенная координата, сопряженная с X_r. Теперь

$$dU = T\,dS + \sum_1^{k} X_r\, dx_r,$$

и число членов правой части равно $k + 1$, а (16,5,4) напишется так:

$$\nu = c - \varphi + (k + 1). \qquad (16,5,4')$$

Когда давление на каждую фазу отличается от давлений на другие фазы, $\pi = \varphi$ и поэтому

$$\nu = c + 1 \text{ (если } \pi = \varphi). \qquad (16,5,6)$$

Если число фаз равно числу компонентов, то $c = \varphi$ и из (16,5,4) следует:

$$\nu = \pi + 1 \text{ (если } c = \varphi). \qquad (16,5,7)$$

Вообще же согласно (16,5,4):

вариантность возрастает с увеличением числа компонентов и числа различных давлений;

вариантность уменьшается с увеличением числа фаз.

4°. К понятию вариантности и к правилу фаз мы пришли, рассмотрев случай, когда между y неизвестными имеется z уравнений, причем $z < y$, $\nu > 0$. В том случае, когда $z > y$, т. е. число уравнений между неизвестными больше числа последних, $\nu < 0$ и уравнения вообще оказываются несовместимыми, т. е. не существует таких значений неизвестных, которые удовлетворяли бы всем уравнениям.

Таким образом, при $\nu < 0$, т. е. при отрицательной вариантности, не существует таких значений температуры, давлений и весовых долей компонентов в фазах, которые удовлетворяли бы одновременно всем условиям (16,5,1) и (16,5,3).

Но условия (16,5,3) являются уравнениями равновесия, и если значения температуры, давлений и весовых долей компонентов не удовлетворяют им, значит равновесие невозможно, т. е. нет таких значений t, p^k и x_r^k ($k = 1, 2, \ldots, \varphi$; $r = 1, 2, \ldots, c$), при которых

система была бы в равновесии. Отсюда заключаем, что при отрицательной вариантности (т. е. при $\nu < 0$) равновесие в системе не может иметь места; будут происходить процессы, в результате которых станет уменьшаться число фаз (при постоянном числе компонентов). Вследствие этого вариантность, возрастая, может стать равной нулю или положительной.

§ 16,6. Классификация гетерогенных систем по вариантности

1°. Чаще всего рассматриваются системы, на все фазы которых действует одно и то же давление. Поэтому, классифицируя системы по вариантности, будем считать $\pi = 1$. Вариантность, определенная для случая $\pi = 1$, конечно, будет отличаться от вариантности при $\pi > 1$.

2°. При $\nu = 0$ системы называются *нонвариантными*. Из (16,5,5) следует, что нонвариантность имеет место, когда число фаз на две единицы превышает число компонентов.

Три агрегатных или аллотропических состояния одного и того же вещества (один компонент, три фазы) всегда образуют нонвариантную систему. Например, система вода + лед + пар, система, состоящая из моноклинной и ромбической модификаций серы и жидкой серы, *нонвариантны*. Вот еще примеры нонвариантных систем:

1) соль + лед + раствор соли в воде + пар; здесь четыре фазы, два компонента (соль, вода); следовательно, по (16,5,5) $\nu = 0$;

2) лед + KNO_3 + раствор KNO_3 в воде + пар.

В нонвариантных системах среди $c\varphi + 2$ интенсивных признаков (температура, давление, весовые доли компонентов в фазах) нет ни одного независимого, т. е. такого, при произвольном выборе которого возможно осуществить равновесие. Так, равновесие системы лед + вода + пар имеет место только тогда, если $t = 0{,}0098°$ С, $p = 4{,}579$ *мм рт. ст.* При всякой другой температуре или другом давлении равновесие невозможно: в системе будут происходить изменения, в результате которых одна или две фазы исчезнут, и вариантность станет равной единице или двум.

При равновесии системы твердый йод + жидкий йод + пар йода $t = 114°$ С, $p = 90$ *мм рт. ст.*; при другой температуре или другом давлении равновесие невозможно.

3°. При $\nu = 1$ система называется *моновариантной*, или *универсантной*; в такой системе число фаз на единицу превышает число компонентов. Таким образом, однокомпонентная система будет моновариантной при двух фазах, двухкомпонентная — при трех фазах и т. д.

Простейшей моновариантной системой является однокомпонентная: система жидкость — пар; система, состоящая из моноклинной и ромбической серы и т. д. Примерами двухкомпонентных моновариантных систем могут служить системы:

$CaCO_3 + CaO + CO_2$ — (первые две фазы твердые, третья — газовая);

$CuO + Cu_2O + O_2$ — (первые две фазы твердые, третья — газовая);

соль + раствор соли в воде + пар, причем, если соль нелетучая паровая фаза состоит только из пара воды; если же соль летучая, паровая фаза представляет смесь паров воды и соли.

В системе $CaCO_3 + CaO + CO_2$ составы фаз постоянны. Следовательно, из $c\varphi + 2$ интенсивных величин переменны только p и t; каждую из них можно принять в качестве единственной независимой переменной. Примем t за независимую переменную; тогда $p = \varphi(t)$.

В системе соль + раствор соли в воде + пар состав раствора переменен. Если паровая фаза представляет смесь паров воды и соли, то переменным будет и состав паровой фазы. В этой системе из $c\varphi = 6$ весовых долей: весовые доли соли и воды (1 и 0) в твердой фазе постоянны; весовые доли соли и воды в растворе и паровой фазы переменны. Таким образом, из $c\varphi + 2$ величин переменны четыре весовые доли, давление и температура. Любая из этих шести величин может быть принята за независимую переменную; остальные пять будут функциями этой последней.

Обобщив сказанное, заключаем: *в однокомпонентных моновариантных системах с постоянными составами фаз переменными интенсивными признаками, определяющими равновесие, являются только давление и температура; один из этих признаков может рассматриваться в качестве независимой переменной, другой — как функция этой переменной. В моновариантных системах с переменными составами фаз переменными признаками являются весовые доли компонентов в фазах с изменяющимися составами, давление и температура; одна какая-либо из этих величин может быть принята за независимую переменную, все остальные будут функциями этой последней.*

Нетрудно убедиться, что удельные признаки фаз всякой моновариантной системы — функции независимого интенсивного признака.

4°. Ко всякой моновариантной системе применима формула Клапейрона. Действительно, приняв t за независимую переменную, имеем:

$$p = \varphi(t).$$

Это, как показано в (10,3,2) — (10,3,5), приводит к зависимости:

$$L = T(V_к - V_н)\frac{dp}{dt}. \qquad (16,6,1)$$

Зависимость (16,6,1) выражает скрытую теплоту обратимого изотермического изменения объема моновариантной системы на $(V_к - V_н)$. Эта теплота пропорциональна приращению объема;

коэффициент пропорциональности $T\frac{dp}{dt}$ зависит только от температуры.

5°. Если $\nu = 2$, система называется *бивариантной*, или *дивариантной*. В бивариантных системах согласно (16,5,5) число фаз равно числу компонентов. Простейшими бивариантными системами являются однокомпонентные однофазные системы, например, жидкость, давление на которую выше, чем давление ее насыщенного пара при рассматриваемой температуре; в этом случае пара над жидкостью не будет, т. е. жидкость окажется однофазной.

Очень большой интерес представляют бивариантные системы, в которых два компонента образуют две смеси, отличающиеся друг от друга или по составу, или по агрегатному состоянию, или по составу и по агрегатному состоянию.

В бивариантных системах за два независимых интенсивных признака могут быть приняты давление и температура или весовые доли одного из компонентов в обеих фазах (если составы обеих фаз могут изменяться), или одна из весовых долей и или температура, или давление.

Бивариантным двухкомпонентным системам посвящены главы 19—21.

6°. При $\nu = 3$ и $\nu = 4$ система называется *тривариантной* и *квадривариантной*. Вообще же системы с большой вариантностью называются *плюривариантными* (многовариантными). Так, если соли A_2 и A_3 растворены в жидкости A_1 и над раствором — пар, образованный одним или двумя из этих компонентов или всеми тремя компонентами, то мы имеем тривариантную систему: $c=3$, $\varphi = 2$.

Рассмотрим еще одну тривариантную систему, нам уже знакомую: газовая смесь, образованная газами A_1, A_2, и A_3, между которыми возможна реакция по уравнению

$$\alpha_1 A_1 + \alpha_2 A_2 + \alpha_3 A_3 = 0.$$

Здесь, имея два из трех газов, можно получить третий, осуществив реакцию; следовательно, число компонентов равно двум, число фаз — единице, а

$$\nu = c - \varphi + 2 = 3.$$

Проверим, действительно ли число независимых интенсивных признаков равно трем, т. е. можно ли по трем интенсивным признакам определить все остальные интенсивные признаки смеси газов A_1, A_2, A_3.

Пусть парциальные давления газов соответственно равны p_1, p_2, p_3; тогда давление смеси газов будет: $p = p_1 + p_2 + p_3$, и по (9,11,6; 9,11,7)

$$K_p = p_1^{\alpha_1} p_2^{\alpha_2} p_3^{\alpha_3} = \psi(t),$$

а мольные доли

$$x_1 = \frac{p_1}{p}\,,\quad x_2 = \frac{p_2}{p}\,,\quad x_3 = \frac{p_3}{p}\,.$$

Таким образом, приняв парциальные давления газов за независимые признаки, мы определим общее давление, температуру и состав равновесной смеси газов. Нетрудно убедиться, что три других независимых интенсивных признака (например x_1, p_2, p_3) также позволяют определить остальные.

§ 16,7. Замечания к правилу фаз

1°. Классификация систем по вариантности оказывается весьма удобной, так как независимо от физической и химической природы системы одинаковой вариантности всегда имеют много общего. Так, в моновариантных системах

$$CuO + Cu_2O + O_2,\quad \text{лед} + \text{вода}$$

все интенсивные признаки определяются температурой, хотя и по числу фаз, и в химическом отношении эти системы заметно отличаются друг от друга.

2°. Нонвариантные системы, равновесие которых возможно только при вполне определенном давлении (и вполне определенных всех других интенсивных признаках), и моновариантные системы, равновесие которых возможно только при давлениях, отвечающих условию $p = \varphi(t)$, не являются устойчивыми относительно изотермического изменения внешнего давления. Это следует из того, что в указанных системах $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_t = 0$ (между тем условием устойчивости равновесия является $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_t < 0$) и выражается в том, что ничтожно малое изотермическое изменение давления вызывает конечные, весьма значительные изменения, а при переходе к равновесному значению давления система не возвращается к состоянию, имевшему место до нарушения равновесия.

В бивариантных системах и системах с бóльшей вариантностью p и t всегда могут рассматриваться как независимые; поэтому частная производная $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_t$ не равна нулю и может быть отрицательной. Вследствие этого условие устойчивости равновесия относительно изменения внешнего давления в таких системах может быть выполнено.

3°. Правило фаз устанавливает число ν независимых интенсивных признаков, но вовсе не утверждает, что любые ν интенсивных признаков могут считаться независимыми. Так, когда составы фаз постоянны (например в системах $CuO + Cu_2O + O_2$, $CaCO_3 + CaO + CO_2$), то весовые доли, очевидно, не могут рассматриваться в качестве переменных. Иногда же весовые (или мольные) доли зависят

только от температуры; следовательно, температура и эти весовые доли не могут одновременно считаться независимыми.

Рассмотрим несколько примеров. В газовой смеси $H_2 + J_2 + HJ$ константа равновесия [см. (8,6,3)]

$$K_p = \frac{p_1 p_2}{p_3^2} = \frac{x_1 x_2}{x_3^2} = f(t), \qquad (16,7,1)$$

где p_1, x_1; p_2, x_2; p_3, x_3 — парциальные давления и мольные доли, а индексы 1, 2, 3 относятся соответственно к H_2, J_2 и HJ. В том частном случае, когда смесь этих газов образуется вследствие разложения HJ, $p_1 = p_2$, $x_1 = x_2$, и (16,7,1) принимает вид:

$$K_p = \frac{p_1^2}{p_3^2} = \frac{x_1^2}{x_3^2} = f(t). \qquad (16,7,2)$$

Но $x_1 + x_2 + x_3 = 1$, поэтому в частном случае, когда $x_2 = x_1$

$$2x_1 + x_3 = 1, \quad x_3 = 1 - 2x_1. \qquad (16,7,3)$$

Таким образом,

$$\frac{x_1^2}{(1-2x_1)^2} = f(t),$$

т. е. x_1 — функция только температуры, а следовательно, $x_2 = x_1$ и $x_3 = 1 - 2x_1$ — тоже функции температуры.

Пусть p — общее давление смеси ($p = p_1 + p_2 + p_3$); тогда

$$p_1 = x_1 p, \quad p_2 = x_2 p = x_1 p, \quad p_3 = x_3 p = (1 - 2x_1)\, p.$$

Отсюда ясно, что знания мольных долей не достаточно для определения парциальных давлений и общего давления; для этого нужно еще знать одну из величин p_1, p_2, p_3, p.

Итак, при условии (16,7,3) смесь газов H_2, J_2, HJ однокомпонентна (компонент — HJ), и потому ее вариантность равна 2 ($c = 1$, $\varphi = 1$, $\nu = 2$). За независимые интенсивные признаки должны быть приняты t, или x_1 (или $x_3 = 1 - 2x_1$) и общее давление p смеси. или одно из давлений p_1, p_2, p_3. Нельзя рассматривать в качестве независимых переменных t и x_1; а так как вариантность 2, то за один из независимых интенсивных признаков неизбежно должно быть принято одно из давлений: p, p_1, p_2, p_3.

Аналогичный случай представляет бивариантная система

$$FeO + Fe + H_2O + H_2.$$

Здесь компоненты Fe, H_2O, H_2; фазы: две твердые — FeO, Fe и газовая — смесь H_2O и H_2; $c = 3$, $\varphi = 3$, $\nu = 2$. Изменения в системе определяются реакцией:

$$H_2 + FeO - (H_2O + Fe) = 0.$$

Мольные доли $x_1(H_2O)$ и $x_2(H_2)$ в газовой фазе вполне определяются температурой [см. (11,4,5)]. Следовательно, за один из независимых

интенсивных признаков может быть принята температура или одна из мольных долей x_1, x_2. Но система бивариантна, поэтому должен быть второй независимый интенсивный признак, которым может быть только давление p системы.

Весьма интересна система

$$Fe_3O_4 + FeO + Fe + H_2O + H_2,$$

состоящая из четырех фаз, из которых три твердые (Fe_3O_4, FeO, Fe), а одна газовая (смесь H_2O и H_2); за компоненты можно принять Fe, H_2O, H_2. Система моновариантна: $c = 3$, $\varphi = 4$, $\nu = 1$; в ней возможны две реакции:

$$\text{I)}\quad FeO + H_2 = Fe + H_2O;$$

$$\text{II)}\quad 3FeO + H_2O = Fe_3O_4 + H_2.$$

Выше сказано, что если бы могла иметь место только первая реакция, то мольные доли x_1 и x_2 водяного пара и водорода были бы функциями только температуры (а не давления). Таким образом, график функции $x_1 = f_I(t)$ в координатной системе $x_1 - t$ будет некоторой кривой ACB. Таким же образом, если бы могла происходить только реакция II, то и теперь мольные доли x_1 и x_2 были бы функциями только температуры; график функции $x_1 = f_{II}(t)$ в координатной системе $x_1 - t$ пусть будет кривой DCE.

В действительности могут одновременно происходить обе реакции, и поэтому равновесие возможно только в пересечении обеих кривых, т. е. в точке C. Иначе говоря, равновесие этой системы возможно только при одной температуре t_c и одном составе газовой фазы ($x_1 = x_{1c}$, $x_2 = x_{2c} = 1 - x_{1c}$). При какой-либо температуре, отличающейся от t_c, равновесие невозможно. Однако система моновариантна; следовательно, должен быть один интенсивный признак, который может принимать (в некоторых пределах) любые численные значения и поэтому может рассматриваться в качестве независимого признака. Таким интенсивным признаком в нашем случае может быть только давление p. Но давление не может влиять ни на температуру, ни на состав газовой фазы в равновесном состоянии.

Совершенно аналогичной является система

$$Fe_3O_4 + FeO + Fe + CO_2 + CO.$$

Глава семнадцатая

КАЧЕСТВЕННАЯ ТЕОРИЯ РАСТВОРОВ

§ 17,1. Свойства химических потенциалов

Теперь мы можем продолжать изучение свойств химического потенциала.

1°. Как сказано в § 16,3,5°, условие (16,3,7) достаточно и необходимо для равновесия. Поэтому, если равновесие не имеет места, то и условие (16,3,7) должно быть нарушено, т. е. химические потенциалы одного и того же компонента не будут одинаковыми во всех фазах системы. Докажем следующее важное положение:

[17-А] *При постоянных давлениях и температуре в неравновесной системе каждый компонент переходит из фазы, где его химический потенциал больше, в фазу с меньшим химическим потенциалом.*

Для того чтобы совместный переход нескольких компонентов из одной фазы в другую не осложнил рассмотрения, представим двухфазную систему, в которой фазы отделены полупроницаемой диафрагмой, пропускающей компонент A_r и непроницаемой для других. Пусть химические потенциалы μ_r^1 и μ_r^2 компонента A_r в фазах 1 и 2 неодинаковы, условие (16,3,1) не соблюдено в отношении A_r, и должен начаться его переход из одной фазы в другую, причем температура и давления p^1 и p^2 остаются постоянными. Согласно (16,3,2)

$$d_{t,\,p^1,\,p^2}G < 0. \tag{17,1,1}$$

Так как диафрагма пропускает только компонент A_r, то изменения масс всех других компонентов равны нулю, и по (16,3,6)

$$d_{t,\,p^1,\,p^2}G = \mu_r^1\, dm_r^1 + \mu_r^2\, dm_r^2. \tag{17,1,2}$$

Изменения dm_r^1 и dm_r^2 масс компонента A_r вызваны его частичным переходом из одной фазы в другую и поэтому $dm_r^1 + dm_r^2 = 0$.

Таким образом, (17,1,1) и (17,1,2) приводят к неравенству

$$d_{t,\,p^1,\,p^2}G = (\mu_r^2 - \mu_r^1)\, dm_r^2 < 0, \tag{17,1,3}$$

из которого следует, что множители $(\mu_r^2 - \mu_r^1)$ и dm_r^2 должны иметь различные знаки, т. е.:

$$\text{если } \mu_r^2 - \mu_r^1 > 0, \quad \text{то} \quad dm_r^2 < 0, \; dm_r^1 > 0,$$

$$\text{если же } \mu_r^2 - \mu_r^1 < 0, \quad \text{то} \quad dm_r^2 > 0, \; dm_r^1 < 0.$$

Это показывает справедливость положения [17-А] и напоминает переход положительного электрического заряда от проводника с бо́льшим электростатическим потенциалом к проводнику с меньшим электростатическим потенциалом. По этому сходству величина μ и названа *химическим потенциалом*.

2°. Нижеследующее свойство химического потенциала весьма важно и отличает его от других парциальных удельных величин. Напомним, что химические потенциалы зависят от состава фазы, т. е. от весовых (или мольных) долей компонентов. Изменение массы фазы при ее постоянном составе не влияет на химические потенциалы. Но если изменить массу только одного компонента, то изменятся состав фазы и химические потенциалы компонентов.

[17-Б] *Пусть кроме массы компонента A_r, массы остальных компонентов в фазе постоянны; тогда при изобарно-изотермическом увеличении массы A_r увеличивается химический потенциал A_r в этой фазе и, наоборот:*

$$\left(\frac{\partial \mu_r}{\partial m_r}\right)_{t,\, p,\, m_Q} > 0. \qquad (17,1,4)$$

В (17,1,4) опущен индекс фазы, а индекс m_Q означает постоянство масс всех компонентов, кроме массы A_r. Мысленно представим фазу разбитой на две произвольные части, которые обозначим одним и двумя штрихами (′ и ″). При этом составы обеих частей совершенно одинаковы, и их химические потенциалы тоже должны быть одинаковыми; обозначим этот потенциал через μ_r. Нарушим одинаковость составов обеих частей, перенеся элементарную массу δm_r компонента A_r из части Φ' в часть Φ'', и отделим Φ' от Φ'' полупроницаемой диафрагмой, свободно пропускающей A_r. Вследствие созданного таким образом различия в составах Φ' и Φ'' становятся отдельными фазами, в которых химические потенциалы μ_r' и μ_r'' компонента A_r неодинаковы. При переносе массы δm_r из Φ' в Φ'' приращения масс и химических потенциалов компонента A_r в Φ' и Φ'' соответственно будут (если пренебречь бесконечно малыми второго и высших порядков):

$$\delta m_r' = -\delta m_r \text{ и } \delta m_r'' = +\delta m_r;$$

$$\left(\frac{\partial \mu_r}{\partial m_r}\right)_{t,\, p,\, m_Q} \delta m_r' = -\left(\frac{\partial \mu_r}{\partial m_r}\right)_{t,\, p,\, m_Q} \delta m_r,$$

$$\left(\frac{\partial \mu_r}{\partial m_r}\right)_{t,\, p,\, m_Q} \delta m_r'' = \left(\frac{\partial \mu_r}{\partial m_r}\right)_{t,\, p,\, m_Q} \delta m_r,$$

а сами химические потенциалы в этих фазах станут равными:

$$\mu_r' = \mu_r - \left(\frac{\partial \mu_r}{\partial m_r}\right)_{t,\, p,\, m_Q} \delta m_r,\ \mu_r'' = \mu_r + \left(\frac{\partial \mu_r}{\partial m_r}\right)_{t,\, p,\, m_Q} \delta m_r. \qquad (17,1,5)$$

Очевидно, при $\mu_r' \neq \mu_r''$ равновесие в системе, состоящей из Φ' и Φ'', невозможно; для восстановления равновесия, имевшего место до переноса массы δm_r, должен начаться переход компонента A_r в обратном направлении, т. е. из Φ'' в Φ'. Предположим, перешла масса dm_r'' (т. е. $dm_r'' < 0$, тогда как $\delta m_r'' > 0$). Заменив в (17,1,3) верхние индексы 1 и 2 соответственно одним и двумя штрихами, имеем:

$$(\mu_r'' - \mu_r')\, dm_r'' < 0 \qquad (17,1,6)$$

или согласно (17,1,5)

$$2\left(\frac{\partial \mu_r}{\partial m_r}\right)_{t,\, p,\, m_Q} \delta m_r\, dm_r'' < 0. \qquad (17,1,7)$$

Но по сказанному немного выше

$$\delta m_r\, dm_r'' < 0.$$

Следовательно,

$$\left(\frac{\partial \mu_r}{\partial m_r}\right)_{t,\, p,\, m_Q} > 0;\ r = 1,\ 2,\ \ldots,\ c, \qquad (17,1,4)$$

что и нужно было доказать.

Обратим внимание на то, что:

а) в (17,1,4) производная химического потенциала компонента A_r берется по массе того же компонента;

б) к однокомпонентной фазе неравенство (17,1,4) не применимо. Действительно в фазе, которая однокомпонентна и должна остаться такой, состав, а следовательно, и химический потенциал не изменяются при изменении массы. Иначе это можно аргументировать так: в однокомпонентной фазе химический потенциал совпадает с удельной свободной энтальпией, которая зависит только от давления и температуры. При числе компонентов, большем единицы, неравенство (17,1,4) справедливо для любой фазы. Исключением являются фазы *в критическом состоянии*, когда $\left(\frac{\partial \mu_r}{\partial m_r}\right)_{t,\, p,\, m_Q} = 0$;

в) при числе компонентов, большем единицы, (17,1,4) применимо к любому компоненту, т. е.:

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial m_1}\right)_{t,\, p,\, m_2,\, \ldots,\, m_c} > 0,\quad \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial m_2}\right)_{t,\, p,\, m_1,\, m_3,\, \ldots,\, m_c} > 0 \text{ и т. д.} \qquad (17,1,4)$$

3°. О знаке производной $\left(\frac{\partial \mu_r}{\partial m_s}\right)_{t,\, p,\, m_\sigma}$ (где индекс m_σ указывает на постоянство масс всех остальных компонентов, кроме m_s) химического потенциала компонента A_r по массе другого компонента A_s в общем случае, когда число компонентов больше

двух, ничего нельзя сказать без дополнительных данных. Но в случае фазы, образованной только двумя компонентами A_1 и A_2,

$$\left(\frac{\partial\mu_2}{\partial m_1}\right)_{t,\,p,\,m_2}=\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial m_2}\right)_{t,\,p,\,m_1}<0. \qquad (17,1,8)$$

Это следует из (15,7,5), (15,6,2) и (17,1,4). В самом деле,

$$m_1\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial m_1}\right)+m_2\left(\frac{\partial\mu_2}{\partial m_1}\right)=0, \qquad (17,1,9)$$

причем m_1, m_2 и согласно (17,1,4) $\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial m_1}\right)_{t,\,p,\,m_2}$ положительны; следовательно,

$$\left(\frac{\partial\mu_2}{\partial m_1}\right)_{t,\,p,\,m_2}<0;$$

и на основании (15,6,2)

$$\left(\frac{\partial\mu_2}{\partial m_1}\right)_{t,\,p,\,m_2}=\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial m_2}\right)_{t,\,p,\,m_1},$$

т. е. имеет место (17,1,8).

В критическом состоянии двухкомпонентной фазы (гл. 20)

$$\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial m_1}\right)_{t,\,p,\,m_2}=0,\quad \left(\frac{\partial\mu_2}{\partial m_2}\right)_{t,\,p,\,m_1}=0$$

и согласно (17,1,9) и (17,1,8)

$$\left(\frac{\partial\mu_2}{\partial m_1}\right)_{t,\,p,\,m_2}=\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial m_2}\right)_{t,\,p,\,m_1}=0. \qquad (17,1,10)$$

При числе компонентов $c>2$ неравенства (17,1,8) заменяются более сложными. Последние здесь не выводятся, так как пользоваться ими нам не придется.

4°. В пункте 2° при выводе неравенства (17,1,4) было предположено, что равновесие, нарушенное переносом массы δm_r, восстанавливается. Но равновесие, к которому система возвращается после устранения причин, вызвавших бесконечно малое отклонение от него, устойчиво (см. § 9,1,2°). Следовательно, неравенство (17,1,4) должно называться условием устойчивости равновесия относительно изобарно-изотермического изменения масс компонентов. Неравенство (17,1,8), вытекающее из (17,1,4), в случае двухкомпонентных фаз, конечно, тоже представляет собою такое же условие устойчивости равновесия. Эти условия устойчивости и необходимы и достаточны.

Действительно, если после перенесения массы δm_r компонента A_r из Φ' в Φ'' равновесие нарушено и должен последовать переход dm_r'' из одной фазы в другую, то этому переходу должно соответствовать уменьшение свободной энтальпии всей системы, т. е. $d_{t,\,p}G<0$, или по (17,1,3) и (17,1,5)

$$2\left(\frac{\partial\mu_r}{\partial m_r}\right)_{t,\,p,\,m_Q}\delta m_r\,dm_r''<0. \qquad (17,1,11)$$

Если согласно (17,1,4) $\left(\frac{\partial \mu_r}{\partial m_r}\right)_{t, p, m_Q} > 0$, то $\delta m_r\, dm_r'' < 0$, или $dm_r'' < 0$ при $\delta m_r > 0$, т. е. масса компонента A_r, перенесенная из Φ' в Φ'', должна снова вернуться в Φ'; а это приведет к восстановлению нарушенного равновесия. Таким образом, условие (17,1,4) достаточно для устойчивости равновесия.

Чтобы показать необходимость условия (17,1,4), предположим, что оно не выполнено, и

$$\left(\frac{\partial \mu_r}{\partial m_r}\right) < 0. \qquad (17,1,12)$$

Тогда, так как после перенесения массы δm_r из Φ' в Φ'' возможен только такой процесс, в котором $d_{tp}G < 0$, или согласно (17,1,7) $2\left(\frac{\partial \mu_r}{\partial m_r}\right)_{t, p, m_Q} \delta m_r\, dm_r'' < 0$, то из (17,1,12) следует:

$$\delta m_r\, dm_r'' > 0, \text{ или } dm_r'' > 0 \text{ при } \delta m_r > 0.$$

Таким образом, перенесение элементарной массы компонента A_r из Φ' в Φ'' вызовет дальнейший переход A_r из Φ' в Φ''; равновесие не восстановится.

Следовательно, восстановление равновесия возможно только тогда, когда выполнено условие (17,1,4); иными словами, условие (17,1,4) необходимо для устойчивости равновесия.

5°. Достаточные условия устойчивости равновесия многокомпонентной фазы. В пункте 3° было указано, что необходимые и достаточные условия устойчивости равновесия относительно изменения масс компонентов не будут выведены для фаз с числом компонентов больше двух. Но достаточные условия устойчивости равновесия таких фаз предугадываются и проверяются легко. Действительно, при $c = 2$ мы имеем:

$$\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial m_1}\right)_{t, p, m_2} = \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial m_2}\right)_{t, p, m_1} < 0.$$

Обобщим эти неравенства на случай любого числа компонентов $c > 2$; допустим, что для всех компонентов имеет место

$$\left(\frac{\partial \mu_r}{\partial m_s}\right)_{t, p, m_\sigma} < 0,\ r,\ s = 1,\ 2,\ \ldots,\ c;\ r \neq s, \qquad (17,1,13)$$

т. е. частная производная химического потенциала любого компонента по массе другого компонента отрицательна. Легко убедиться, что при этом условие устойчивости (17,1,4) всегда соблюдается:

$$\left(\frac{\partial \mu_r}{\partial m_r}\right)_{t, p, m_Q} > 0,\ r = 1,\ 2,\ \ldots,\ c. \qquad (17,1,4)$$

В самом деле, при $p = \text{const}$ и $t = \text{const}$ по (15,6,5) имеем для рассматриваемой фазы:

$$m_1 \frac{\partial \mu_1}{\partial m_1} + m_2 \frac{\partial \mu_2}{\partial m_1} + m_3 \frac{\partial \mu_3}{\partial m_1} + \ldots + m_c \frac{\partial \mu_c}{\partial m_1} = 0. \quad (17,1,14)$$

Согласно (17,1,13) все слагаемые, начиная со второго, отрицательны. Следовательно, $\frac{\partial \mu_1}{\partial m_1} > 0$.

Рассмотрев суммы, подобные (17,1,14) и отличающиеся от (17,1,14) тем, что частные производные химических потенциалов берутся не по m_1, а по m_2, по m_3 и т. д., мы бы таким же образом показали, что

$$\frac{\partial \mu_2}{\partial m_2} > 0, \quad \frac{\partial \mu_3}{\partial m_3} > 0, \quad \ldots, \quad \frac{\partial \mu_c}{\partial m_c} > 0,$$

а это и есть (17,1,4).

Другие зависимости, вытекающие из (17,1,13), мы рассмотрим не в общем случае, а на примере фазы, образованной тремя компонентами.

Из строки $m_1 d\mu_1 + m_2 d\mu_2 + m_3 d\mu_3 = 0$, заменив дифференциалы производными по m_1, m_2, m_3, получаем:

$$m_1 \frac{\partial \mu_1}{\partial m_1} + m_2 \frac{\partial \mu_2}{\partial m_1} + m_3 \frac{\partial \mu_3}{\partial m_1} = 0 \quad (\text{постоянны } t,\ p,\ m_2,\ m_3);$$

$$m_1 \frac{\partial \mu_1}{\partial m_2} + m_2 \frac{\partial \mu_2}{\partial m_2} + m_3 \frac{\partial \mu_3}{\partial m_2} = 0 \quad (\text{постоянны } t,\ p,\ m_1,\ m_3);$$

$$m_1 \frac{\partial \mu_1}{\partial m_3} + m_2 \frac{\partial \mu_2}{\partial m_3} + m_3 \frac{\partial \mu_3}{\partial m_3} = 0 \quad (\text{постоянны } t,\ p,\ m_1,\ m_2).$$

Рассмотрим первые две строки. Оставим в левой части первой строки первое слагаемое, а в левой части второй строки — второе слагаемое. При почленном умножении и соответствующей группировке членов находим:

$$m_1 m_2 \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial m_1} \cdot \frac{\partial \mu_2}{\partial m_2} - \frac{\partial \mu_1}{\partial m_2} \cdot \frac{\partial \mu_2}{\partial m_1} \right) =$$

$$= m_2 m_3 \frac{\partial \mu_2}{\partial m_1} \cdot \frac{\partial \mu_3}{\partial m_2} + m_3 m_1 \frac{\partial \mu_3}{\partial m_1} \cdot \frac{\partial \mu_1}{\partial m_2} + m_3^2 \frac{\partial \mu_3}{\partial m_1} \cdot \frac{\partial \mu_3}{\partial m_2}.$$

Разделив на $m_1 m_2$ и имея в виду, что все слагаемые правой части положительны, согласно (17,1,13) получаем:

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial m_1} \right)_{t,\, p,\, m_2,\, m_3} \cdot \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial m_2} \right)_{t,\, p,\, m_1,\, m_3} -$$

$$- \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial m_2} \right)_{t,\, p,\, m_1,\, m_3} \cdot \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial m_1} \right)_{t,\, p,\, m_2,\, m_3} > 0. \quad (17,1,15)$$

В (17,1,15), конечно, $\frac{\partial \mu_2}{\partial m_1} = \frac{\partial \mu_1}{\partial m_2}$ по (17,1,8) и поэтому второе слагаемое левой части может быть представлено в виде квадрата.

Поступив аналогичным способом со второй и третьей строками и третьей и первой строками, получим еще два неравенства:

$$\left.\begin{aligned}\frac{\partial\mu_2}{\partial m_2}\frac{\partial\mu_3}{\partial m_3}-\frac{\partial\mu_3}{\partial m_2}\frac{\partial\mu_2}{\partial m_3}>0,\\ \frac{\partial\mu_3}{\partial m_3}\frac{\partial\mu_1}{\partial m_1}-\frac{\partial\mu_1}{\partial m_3}\frac{\partial\mu_3}{\partial m_1}>0.\end{aligned}\right\} \qquad (17,1,15')$$

Неравенства (17,1,15) и (17,1,15′) вытекают из (17,1,13) и справедливы для любой фазы, в которой число компонентов равно трем. При двух компонентах A_1 и A_2 эти три неравенства переходят в одно равенство. В самом деле, перемножив почленно первые строки (15,7,5) и (15,7,6), по сокращении на m_1m_2 имеем:

$$\frac{\partial\mu_1}{\partial m_1}\frac{\partial\mu_2}{dm_2}-\frac{\partial\mu_2}{\partial m_1}\frac{\partial\mu_1}{\partial m_2}=0$$

или по (17, 1, 8)

$$\frac{\partial\mu_1}{\partial m_1}\frac{\partial\mu_2}{\partial m_2}=\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial m_2}\right)^2=\left(\frac{\partial\mu_2}{\partial m_1}\right)^2. \qquad (17,1,16)$$

Переписав (15,7,5) и (15,7,6) в виде:

$$m_1\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial m_1}\right)_{t,\,p,\,m_2}=-m_2\left(\frac{\partial\mu_2}{\partial m_1}\right)_{t,\,p,\,m_2},$$
$$m_2\left(\frac{\partial\mu_2}{\partial m_2}\right)_{t,\,p,\,m_1}=-m_1\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial m_2}\right)_{t,\,p,\,m_1},$$

разделив почленно одно из равенств на другое и воспользовавшись (17,1,8), получаем простую зависимость:

$$\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial m_1}\right)_{t,\,p,\,m_2}:\left(\frac{\partial\mu_2}{\partial m_2}\right)_{t,\,p,\,m_1}=\left(\frac{m_2}{m_1}\right)^2=\left(\frac{x_2}{x_1}\right)^2. \qquad (17,1,17)$$

§ 17,2. Другие производные химического потенциала

1°. В предыдущем параграфе были установлены различные зависимости между частными производными химических потенциалов по массе одного из компонентов. Эти производные и зависимости между ними важны, так как ими определяется устойчивость равновесия.

Нам в последующем понадобятся также производные химического потенциала по температуре и давлению. Эти производные можно определить следующим образом. Свободная энтальпия фазы Φ^k

$$G^k=U^k-TS^k+p^kV^k=H^k-TS^k.$$

С другой стороны, если масса и удельная свободная энтальпия Φ^k равны m^k и g^k, то

$$\left.\begin{aligned}G^k=m^kg^k=m^k(u^k-Ts^k-p^kv^k),\\ g^k=u^k-Ts^k+p^kv^k=h^k-Ts^k.\end{aligned}\right\} \qquad (17,2,1)$$

Химический потенциал компонента A_r в фазе Φ^k:

$$\mu_r^k = \left(\frac{\partial G^k}{\partial m_r^k}\right)_{t, p, m_Q} =$$

$$= \left(\frac{\partial U^k}{\partial m_r^k}\right)_{t, v^k, m_Q} - T\left(\frac{\partial S^k}{\partial m_r^k}\right)_{t, v^k, m_Q} + p^k\left(\frac{\partial V^k}{\partial m_r^k}\right)_{t, p, m_Q},$$

но

$$\frac{\partial U^k}{\partial m_r^k} = u_r^k, \quad \frac{\partial S^k}{\partial m_r^k} = s_r^k, \quad \frac{\partial V^k}{\partial m_r^k} = v_r^k,$$

где u_r^k, s_r^k и v_r^k соответственно суть парциальная удельная внутренняя энергия фазы Φ^k, парциальные удельные энтропия и объем этой фазы.

Таким образом,

$$\mu_r^k = u_r^k - Ts_r^k + p^k v_r^k = h_r^k - Ts_r^k. \qquad (17,2,2)$$

Сравнив (17,2,1) и (17,2,2), мы видим:

[17-B] *Химический потенциал компонента A_r в фазе Φ^k образуется из парциальных удельных величин u_r^k, s_r^k, v_r^k совершенно таким же образом, как удельная свободная энтальпия из удельных признаков u^k, s^k, v^k.*

Из [17-B] непосредственно вытекает: так как

$$\left(\frac{\partial g^k}{\partial t}\right)_{p^k m^k} = -s^k, \quad \left(\frac{\partial g^k}{\partial p^k}\right)_{t, m^k} = v^k, \qquad (9,6,10-11)$$

то

$$\left(\frac{\partial \mu_r^k}{\partial t}\right)_{p^k, m^k} = -s_r^k; \qquad (17,2,3)$$

$$\left(\frac{\partial \mu_r^k}{\partial p^k}\right)_{t, m^k} = v_r^k. \qquad (17,2,4)$$

Но

$$\mu_r^k - T\left(\frac{\partial \mu_r^k}{\partial t}\right) = -T^2 \cdot \frac{\partial\left(\frac{\mu_r^k}{T}\right)}{\partial t}. \qquad (17,2,5')$$

Таким образом,

$$\left[\frac{\partial\left(\frac{\mu_r^k}{T}\right)}{\partial t}\right]_{p^k m^k} = -\frac{h_r^k}{T^2}. \qquad (17,2,5)$$

§ 17,3. Определения. Выражения для $d\mu$

1°. *Всякая фаза, образованная двумя и больше веществами и не являющаяся их химическим соединением, называется смесью, или раствором.*

Термин *смесь* употребляется большей частью в случаях, когда неоднокомпонентная фаза газообразна; если же эта фаза жидкая или твердая, ее обычно называют *раствором*. Весьма часто одно из веществ, образующих раствор, называют *растворителем*, а все остальные — *растворенными*, или *растворимыми*. Почти всегда за растворитель принимают то вещество, весовая или мольная доля которого значительно больше суммы весовых долей остальных веществ и близка к единице. Иногда, когда при данных давлении и температуре вещества, взятые в отдельности, находятся в различных агрегатных состояниях (например вода и соль), в качестве растворителя рассматривают то из веществ, агрегатное состояние которого совпадает с агрегатным состоянием раствора.

Однако, с точки зрения термодинамики, нет оснований для разделения неоднокомпонентных фаз на смеси и растворы и для разделения веществ, образующих раствор, на растворитель и растворимые.

В этой главе рассматриваются двухкомпонентные системы, фазы которых не являются химическими соединениями компонентов; термины р а с т в о р и с м е с ь равноправны; компоненты не подразделяются на растворитель и растворимые; обозначения те же, что в § 17,1,2°. Верхние индексы (один штрих, два штриха) относятся к фазе, нижние индексы (1,2) — к компоненту; величины, относящиеся ко всей системе, не имеют индексов (например t, S, V, G — температура, энтропия, объем, свободная энтропия всей системы). Величины с одним нижним индексом относятся к компоненту во всей системе, например $m_1 = m_1' + m_1''$ — масса компонента A_1 во всей системе. Аналогично этому величины с одним верхним индексом относятся ко всей фазе; например $m'' = m_1'' + m_2''$ — масса всей фазы Φ''.

2°. Пусть в материально изолированной двухфазной системе фаза Φ' образована только компонентом A_1, а фаза Φ'' — компонентами A_1 и A_2.

Иногда компонент A_2 и фаза Φ' таковы, что A_2 не проникает в Φ' и тогда, когда фазы Φ' и Φ'' имеют общую поверхность раздела. Например, если A_2 — нелетучая соль, Φ' — пар воды, а Φ'' — раствор этой соли в воде, то Φ' практически не содержит соли. Так, соль NaCl не проникает в лед; поэтому, если система состоит из льда и раствора NaCl в воде, то в растворе масса NaCl постоянна, а масса воды может изменяться: в раствор может перейти часть льда или, наоборот, часть воды может замерзнуть и увеличить количество чистого льда.

Если фаза Φ' и компонент A_2 таковы, что A_2 проникает в Φ' при наличии общей поверхности раздела между Φ' и Φ'', то, чтобы сохранить Φ' однокомпонентной, нужно фазы отделить друг от друга полупроницаемой диафрагмой, не пропускающей компонента A_2 (и свободно пропускающей A_1).

В однокомпонентной фазе химический потенциал совпадает

с удельной свободной энтальпией фазы, т. е.

$$\mu_1' = g_1' = g_1'(t,\ p')$$

и по (9,6,9)

$$d\mu_1' = dg_1' = -s_1'\,dt + v'\,dp'. \qquad (17,3,1)$$

Химический потенциал того же компонента A_1 в фазе Φ'':

$$\mu_1'' = \mu_1''(t,\ p'',\ m_1'',\ m_2''). \qquad (17,3,2)$$

Вследствие материальной изолированности системы и того, что фаза Φ' не содержит компонента A_2,

$$m_2'' = \text{const}, \quad dm_2'' = 0, \qquad (17,3,3)$$

из (17,3,2) и (17,3,3) следует:

$$d\mu_1'' = \left(\frac{\partial\mu_1''}{dt}\right)_{p,\,m_2'',\,m_1''} dt + \left(\frac{\partial\mu_1''}{\partial p''}\right)_{t,\,m_2'',\,m_1''} dp + \left(\frac{\partial\mu_1''}{\partial m_1''}\right)_{t,\,p,\,m_2''} dm_1''. \qquad (17,3,4)$$

Введя для краткости письма обозначение

$$\left(\frac{\partial\mu_1''}{\partial m_1''}\right)_{t,\,p,\,m_2''} = \alpha_1'' \qquad (17,3,5)$$

и пользуясь (17,2,3) и (17,2,4), получаем:

$$d\mu_1'' = -s_1''\,dt + v_1''\,dp'' + \alpha_1''\,dm_1'', \qquad (17,3,6)$$

причем согласно (17,1,4) $\alpha_1'' > 0$.

Следует помнить, что s_1'' и v_1'' — парциальные удельные энтропия и объем компонента A_1 в фазе Φ''; фаза Φ' — однокомпонентна и поэтому s_1' и v_1' — не парциальные удельные, а просто удельные энтропия и объем компонента A_1 в Φ'.

Относительно давлений p' и p'' нужно иметь в виду следующее. В однокомпонентных неоднородных системах равновесие возможно как при одинаковых давлениях на фазы, так и тогда, когда давления различны; различие давлений на фазы не является необходимым для равновесия. Это находится в связи с тем, что в однокомпонентных системах фазы отличаются или по агрегатному состоянию, или по кристаллической форме; агрегатные состояния двух фаз однокомпонентной системы не могут быть вполне одинаковыми.

В двухкомпонентных же системах агрегатные состояния фаз могут оказаться одинаковыми; например, и Φ' и Φ'' могут быть жидкими или газообразными (скажем: Φ' — вода, Φ'' — раствор соли в воде). Мы вскоре увидим, что при одинаковости агрегатных состояний однокомпонентной и двухкомпонентной фаз Φ' и Φ'' для равновесия системы необходимо, чтобы p' и p'' были различны; в этом случае, очевидно, мы будем принимать, что вообще

$$dp' \neq dp''.$$

При различных агрегатных состояниях фаз равновесие оказывается возможным и тогда, когда давления различны и когда они одинаковы.

§ 17,4. Основные зависимости

1°. При переходе от одного состояния равновесия к другому, бесконечно близкому, по (16,4,1)

$$d\mu_1' = d\mu_1''$$

или на основании (17,3,1) и (17,3,4)

$$\left.\begin{aligned} -s_1'\,dt + v_1'\,dp' &= -s_1''\,dt + v_1''\,dp'' + \alpha_1''\,dm_1'', \\ \text{или} \\ (s_1'' - s_1')\,dt + v_1'\,dp' &= v_1''\,dp'' + \alpha_1''\,dm_1''. \end{aligned}\right\} \quad (17,4,1)$$

Это уравнение может быть несколько преобразовано. Во-первых, хотя $m_2'' = \text{const}$, но с изменением массы m_1'' компонента A_1 в фазе Φ'' изменяется и весовая доля x_2'' компонента A_2 в этой фазе. Очень часто вместо dm_1'' рассматривают dx_2''. Связь между dm_1'' и dx_2'' просто вытекает из определения:

$$x_2'' = \frac{m_2''}{m''}, \quad m''x_2'' = m_2'' = \text{const}$$

Отсюда

$$x_2''\,dm'' + m''\,dx_2'' = 0;$$

так как

$$m'' = m_1'' + m_2'', \quad m_2'' = \text{const},$$

то

$$dm'' = dm_1''.$$

Таким образом,

$$dm_1'' = -\frac{m''}{x_2''}\,dx_2'' = -m''\,d\ln x_2''. \quad (17,4,2)$$

Кроме того, по (15,7,5)

$$m_1''\frac{\partial\mu_1''}{\partial m_1''} + m_2''\frac{\partial\mu_2''}{\partial m_1''} = 0.$$

Обозначив $\frac{\partial\mu_2''}{\partial m_1''}$ через β'' и помня, что $\frac{\partial\mu_1''}{\partial m_1''} = \alpha_1''$, $x_1'' = \frac{m_1''}{m''}$, $x_2'' = \frac{m_2''}{m''}$, имеем:

$$\left.\begin{aligned} \alpha_1'' &= -\beta''\frac{m_2''}{m_1''} = -\beta''\frac{x_2''}{x_1''}, \\ x_1'' + x_2'' &= 1. \end{aligned}\right\} \quad (17,4,3)$$

(17,4,1), (17,4,2) и (17,4,3) дают:

$$(s_1'' - s_1')\,dt + v_1'\,dp' - v_1''\,dp'' = \frac{\beta'' m''}{x_1''}\,dx_2'', \qquad (17,4,4)$$

причем по (17,1,8)

$$\beta'' < 0, \text{ и поэтому } \frac{\beta'' m''}{x_1''} < 0. \qquad (17,4,5)$$

2°. Пользуясь (17,4,4), нужно иметь в виду, что согласно (17,4,2) при $m_2'' = \text{const}$, dx_2'' и dm_1'' противоположны по знаку.

Выражения (17,4,1) и (17,4,4) являются основными уравнениями устойчивого равновесия двухфазных систем, в которых фаза Φ'' двухкомпонентна, фаза Φ' образована одним из этих компонентов, а агрегатные состояния фаз могут быть любыми.

Так как приращения dt, dp', dp'', dx_2'' четырех интенсивных признаков системы связаны одним уравнением (17,4,4), то только три из них могут быть выбраны по нашему усмотрению, следовательно, вариантность системы равна трем. В частном случае, когда $p' = p''$ и $dp' = dp''$, система, очевидно, становится бивариантной ($v = 2$). Обозначив одинаковое на обе фазы давление через p, а его приращение через dp, получим из (17,4,4) и (17,4,1):

$$(s_1'' - s_1')\,dt - (v_1'' - v_1')\,dp = \frac{\beta'' m''}{x_1''}\,dx_2''; \qquad (17,4,6)$$

$$(s_1'' - s_1')\,dt - (v_1'' - v_1')\,dp = \alpha_1''\,dm_1''. \qquad (17,4,7)$$

Уравнения (17,4,6) и (17,4,7) справедливы и в том случае, если

$$p' \neq p'', \quad \text{но} \quad dp' = dp'' \equiv dp.$$

3°. Разности $s_1'' - s_1'$ и $v_1'' - v_1'$ легко связать с изменениями энтропии и объема всей системы. Действительно, по (15,1,7)

$$s_1'' = \left(\frac{\partial S''}{\partial m_1''}\right)_{t,\,p''}, \quad s_1' = \left(\frac{\partial S'}{\partial m_1'}\right)_{t,\,p'},$$

где S'' и S' энтропии фаз Φ'' и Φ'. Но

$$m_1' + m_1'' = m_1 = \text{const}, \text{ поэтому } dm_1' = -dm_1''.$$

Следовательно $s_1' = -\left(\frac{\partial S'}{\partial m_1''}\right)_{t,\,p'}$ и $s_1'' - s_1' = \left[\frac{\partial (S' + S'')}{\partial m_1''}\right]_{t,\,p',\,p''}$.

Так как $S' + S'' = S$ — энтропии всей системы, то

$$s_1'' - s_1' = \left(\frac{\partial S}{\partial m_1''}\right)_{t,\,p',\,p''}. \qquad (17,4,8)$$

Таким образом, разность $s_1'' - s_1'$ равна приращению энтропии системы при переходе единицы массы компонента A_1 из фазы Φ' в фазу Φ'', когда температура и давления p' и p'' (или общее давление p на обе фазы) постоянны. Предположим этот переход обратимым и его удельную скрытую теплоту обозначим через

L_1; тогда

$$L_1 = T\left(\frac{\partial S}{\partial m_1''}\right)_{t,\, p',\, p''},$$

или по (17,4,8)

$$s_1'' - s_1' = \frac{L_1}{T}. \qquad (17,4,9)$$

Аналогично (17,4,8)

$$v_1'' - v_1' = \left(\frac{\partial V}{\partial m_1''}\right)_{t,\, p',\, p''}. \qquad (17,4,10)$$

4°. Зависимости (17,4,1), (17,4,4), (17,4,7), (17,4,6) могут служить для установления количественных соотношений только при условии, что функции α_1'' и β'' известны. Если же они неизвестны, то, пользуясь тем, что $\alpha_1'' > 0, \beta'' < 0$, можно прийти к качественным заключениям.

В этой главе мы ограничимся качественными выводами, справедливыми для любых систем, в которых фаза Φ' однокомпонентна, а фаза Φ'' — двухкомпонентна. В гл. 18 будут получены количественные результаты, относящиеся к так называемым *идеальным системам*, в которых химический потенциал каждого компонента находится в простой зависимости от его мольной доли. При рассмотрении идеальных систем другим упрощающим обстоятельством является то, что в них большинство парциальных мольных признаков совпадает с соответствующими мольными признаками.

§ 17,5. Влияние давлений на фазы

1°. Рассмотрим случаи, когда агрегатные состояния Φ' и Φ'' различны, поэтому в (17,4,1) и (17,4,4) $v_1'' \neq v_1'$, $s_1'' \neq s_1'$. Выясним, возможно ли такое изменение давлений p', p'' на фазы, чтобы ни температура, ни массы фаз не изменились.

Так как компонент A_2 не переходит в фазу Φ', то его масса m_2' постоянна; поэтому постоянство массы m_1'' компонента A_1 в фазе Φ'' обеспечивает постоянство масс обеих фаз и постоянство состава фазы Φ'' [см. (17,4,2)]. При $t = \text{const}$, $m_1'' = \text{const}$, $x_2'' = \text{const}$ (17,4,1) и (17,4,4) дают:

$$\left.\begin{aligned} v_1'\, dp' - v_1''\, dp'' &= 0, \\ \left(\frac{\partial p''}{\partial p'}\right)_{t,\, m_1''} &= \frac{v_1'}{v_1''}. \end{aligned}\right\} \qquad (17,5,1)$$

Эти зависимости по форме совершенно совпадают с формулой Пойнтинга (10,9,2); по существу же они отличаются от последней только тем, что v_1'' представляет не удельный объем фазы Φ'', а парциальный удельный объем компонента A_1 в фазе Φ''.

Мы знаем, что парциальные удельные объемы иногда оказываются отрицательными ($v_1'' < 0$). В этом случае в (17,5,1) приращения давлений должны быть различных знаков, т. е. увеличению давления на Φ' должно соответствовать уменьшение давления на Φ'', и нао-

борот. В том же чаще встречающемся случае, когда парциальный удельный объем положителен ($v_1'' > 0$), приращения dp' и dp'' будут одного и того же знака. Так, предположим, что фаза Φ'' представляет раствор компонента A_2 в жидкости A_1, а фаза Φ' — пар жидкости A_1. В такой системе отношение $v_1' : v_1''$ очень велико; поэтому массы обеих фаз останутся неизменными только при условии, что небольшому изотермическому увеличению давления p_1' пара будет соответствовать весьма большое увеличение давления p'' на раствор, определяемое (17,5,1).

Другой пример. Фаза Φ' образована газом A_1, а фаза Φ'' — раствор газа A_1 в нелетучей жидкости A_2. При $v_1'' > 0$ из (17,5,1) следует, что если изотермически увеличить давление газа A_1, то нужно увеличить и давление на раствор для того, чтобы его состав не изменился.

Помня о том, какова рассматриваемая система, можно качественную сторону зависимости (17,5,1) выразить так: при постоянных температуре и массах обеих фаз увеличение давления на одну из фаз должно сопровождаться изменением давления на другую. Знак этого изменения совпадает со знаком парциального удельного объема компонента A_1 в фазе Φ''.

Следует иметь в виду, что в (17,5,1) v_1' и v_1'' — это удельный объем и парциальный удельный объем компонента A_1 в фазах Φ' и Φ''. Удельный и парциальный удельный объемы могут быть заменены мольным и парциальным мольным объемами только в случае, если молекулярный вес компонента A_1 в обеих фазах один и тот же.

2°. Покажем, что в системах с различными давлениями на фазы изотермическое изменение одного из давлений вызывает изменение массы и состава двухкомпонентной фазы Φ''. В Φ'' масса компонента A_2 постоянна, изменяться может только m_1''. Мы можем воспользоваться любой из четырех зависимостей (17,4,1), (17,4,7), (17,4,4) и (17,4,6). Пусть $dt = 0$, $dp'' = 0$. По (17,4,1)

$$\left.\begin{aligned} v_1' dp' &= \alpha_1'' dm_1'', \\ \text{или} \qquad \left(\frac{\partial m_1''}{\partial p'}\right)_{t,p''} &= \frac{v_1'}{\alpha_1''}. \end{aligned}\right\} \qquad (17,5,2)$$

Здесь удельный объем $v_1' > 0$; так как система предполагается в устойчивом равновесии, то по (17,1,4) также $\alpha_1'' > 0$; поэтому dm_1'' и dp' — одного знака.

Таким же образом, положив $dt = 0$, $dp' = 0$, получим из (17,4,1):

$$\left.\begin{aligned} v_1'' dp'' + \alpha_1'' dm_1'' &= 0, \\ \text{или} \qquad \left(\frac{\partial m_1''}{\partial p''}\right)_{t,p'} &= -\frac{v_1''}{\alpha_1''}. \end{aligned}\right\} \qquad (17,5,3)$$

В тех случаях, когда парциальный удельный объем v_1'' компонента A_1 в Φ'' положителен, из (17,5,2) и (17,5,3) следует, что увеличение давления фазы Φ' и увеличение давления фазы Φ'' оказывают противоположное влияние на массу A_1 в Φ'': при постоянных температуре и давлении p'' увеличение давления p' вызывает увеличение массы компонента A_1 в растворе; изотермическое же увеличение давления p'' при $p' = \text{const}$ уменьшает массу A_1 в растворе.

Нужно иметь в виду, что соотношения (17,5,1) — (17,5,3) не независимы друг от друга. В самом деле, из (1,6,2) следует, что при $t = \text{const}$

$$\left(\frac{\partial p''}{p\partial'}\right)_{m_1''} \cdot \left(\frac{\partial p'}{\partial m_1''}\right)_{p''} \cdot \left(\frac{\partial m_1''}{\partial p''}\right)_{p'} = -1,$$

т. е. любая из зависимостей (17,5,1) — (17,5,3)—следствие двух других. Изменять одно из давлений, когда другое остается постоянным, можно так, как это указано, например, несколько ниже.

3°. Уже было сказано, что когда агрегатные состояния фаз Φ' и Φ'' не одинаковы, то различие давлений p' и p'' не является необходимым для равновесия. Поэтому нам нужно рассмотреть и те случаи, когда:

а) $p' = p'' = p$, и поэтому $dp' = dp'' \equiv dp$;
б) $p' \neq p''$, но $dp' = dp'' \equiv dp$.

В последнем случае давления p' и p'' не одинаковы, но их разность $p'' - p'$ постоянна. В обоих случаях уравнение (17,4,1) принимает вид:

$$(s_1'' - s_1')\,dt - (v_1'' - v_1')\,dp = \alpha_1''\,dm_1'',$$

и при $dt = 0$

$$-(v_1'' - v_1')\,dp = \alpha_1''\,dm_1''. \qquad (17,5,4)$$

Нужно иметь в виду, что v_1' — удельный объем при давлении p', а v_1'' — парциальный удельный объем при давлении p''. Отсюда следует два заключения:

1) если при $dt = 0$ также и $dm_1'' = 0$, то или $dp = 0$, или $v_1'' - v_1' = 0$;

2) если $v_1'' - v_1' \neq 0$, то при $dt = 0$

$$\left(\frac{\partial m_1''}{\partial p}\right)_t = -\frac{v_1'' - v_1'}{\alpha_1''}. \qquad (17,5,5)$$

Вспомним, что по (17,4,10)

$$v_1'' - v_1' = \left(\frac{\partial V}{\partial m_1''}\right)_{t,\,p',\,p''},$$

и компонент A_1, который содержится в обеих фазах, назовем общим. Тогда заключение 1 можно формулировать так: при

постоянной температуре одинаковые изменения давлений на обе фазы ($dp' = dp''$) не вызывают изменения масс фаз только тогда, когда парциальный удельный объем общего компонента равен его удельному объему, т. е. если изобарно-изотермический переход общего компонента из одной фазы в другую не изменяет объема системы: $\left(\frac{\partial V}{\partial m_1''}\right)_{t_1 p', p''} = 0$.

Пример. Пусть фаза Φ' состоит из жидкости A_1, а фаза Φ'' представляет раствор нелетучей соли A_2 в жидкости A_1 (рис. 105). Фазы отделяются полупроницаемой диафрагмой, не пропускающей A_2. Иногда случается (например в так называемых идеальных растворах), что при одном и том же давлении $v_1' = v_1''$. Но так как при $t = \text{const}$ давление очень мало влияет на удельный объем чистой жидкости, то если условие $v_1' = v_1''$ выполняется при одинаковом давлении на обе фазы, то можно принять, что $v_1'' = v_1'$ и тогда, когда давления p' и p'' различны, но отличаются на несколько атмосфер. Согласно 1, если разность $p'' - p'$ постоянна, то в такой системе как бы не изменялись p' и p'', при постоянной температуре массы фаз Φ' и Φ'' останутся неизменными.

Теперь предположим, что фаза Φ — идеальный газ A_1, а фаза Φ'' — смесь идеальных газов A_1 и A_2; фазы отделены полупроницаемой диафрагмой, не пропускающей газа A_2 (рис. 105).

B_1	Φ' A_1	Φ'' $A_1 + A_2$
	p'	$p'' = p_1'' + p_2''$

Рис. 105

В этой системе молекулярный вес газа A_1 в обеих фазах одинаков, поэтому v_1' и v_1'' можно рассматривать соответственно как мольный объем газа A_1 в Φ' и парциальный мольный объем газа A_1 в фазе Φ''. При этом

$$v_1' = \frac{RT}{p'} \text{ и по (19,2,1) } v_1'' = \frac{RT}{p''}. \qquad (17,5,6)$$

В рассматриваемом случае зависимость между p' и p'' легко установить. Обозначим через p_1'' и p_2'' парциальные давления газов A_1 и A_2. Тогда полное давление смеси газов

$$p'' = p_1'' + p_2''.$$

С другой стороны, по (9,10,16) $p_1'' = p'$. Таким образом,

$$p'' = p' + p_2''. \qquad (17,5,7)$$

Допустим, что правая крышка цилиндра и полупроницаемая диафрагма неподвижны. Тогда при неизменной температуре

системы парциальное давление газа A_2 $p_2'' = \text{const}$; давление же p' зависит от объема системы, т. е. от положения поршня B_1. Следовательно, вдвигая и выдвигая поршень B_1, мы изменяем на одинаковую величину p' и p''.

Из (17,5,6) следует, что $v_1' > v_1''$. Таким образом, в этой системе случай 1 невозможен: при изотермическом движении поршня B_1 давления p' и p_1'', изменяясь, остаются одинаковыми, и вместе с тем изменяются массы фаз (т. е. числа молей газа A_1 в фазах).

§ 17,6. Зависимость между температурой и составом смеси

Рассмотрим уравнение (17,4,1):

$$(s_1'' - s_1')\,dt + v_1'\,dp' = v_1''\,dp'' + \alpha_1'' dm_1'' \qquad (17,6,1)$$

в предположении, что $p' = \text{const}$, $p'' = \text{const}$, $dp' = dp'' = 0$. Тогда согласно (17,4,9)

$$\frac{L_1}{T}\,dt = \alpha_1''\,dm_1'',$$

или

$$\left(\frac{\partial t}{\partial m_1''}\right)_{p',\,p''} = \frac{T\alpha_1''}{L_1}\,. \qquad (17,6,2)$$

Продолжая считать, что агрегатные состояния Φ' и Φ'' различны, легко убедиться, что скрытая теплота L_1 изотермического перехода единицы массы компонента A_1 из Φ' в Φ'' может быть как положительной, так и отрицательной. Так, если фаза Φ' — твердая, а фаза Φ'' — жидкая (например Φ' — лед, а Φ'' — раствор соли в воде), то $L_1 > 0$ и так как $\alpha_1'' > 0$, то

$$\left(\frac{\partial t}{\partial m_1''}\right)_{p',\,p''} > 0. \qquad (17,6,3)$$

Если Φ' — пар, а Φ'' — жидкость (например Φ'' — раствор нелетучей соли в воде, Φ' — пар воды), то L_1 (удельная скрытая теплота превращения пара в воду) < 0, и

$$\left(\frac{\partial t}{\partial m_1''}\right)_{p',\,p''} < 0. \qquad (17,6,4)$$

Если агрегатные состояния Φ' и Φ'' различны, p' и p'' на обе фазы одинаковы:

$$p' = p'' \text{ и } dp' = dp'' = 0,$$

мы получим зависимость:

$$\left(\frac{\partial t}{\partial m_1''}\right)_{p} = \frac{T\alpha_1''}{L_1}\,, \qquad (17,6,5)$$

которая приводит к тем же заключениям, что и (17,6,2). Согласно сказанному немного выше эти заключения таковы:

[17-Г] *В системе, состоящей из двухкомпонентной жидкости и пара, образованного одним из компонентов, изобарное увеличение массы общего компонента в жидкости понижает температуру равновесного сосуществования обеих фаз.*

[17-Г′] *В системе, состоящей из двухкомпонентной жидкости и твердого тела, образованного одним из компонентов, изобарное увеличение массы общего компонента в жидкости повышает температуру равновесного сосуществования обеих фаз.*

В [17-Г] и [17-Г′] слово *изобарное* относится к случаю, когда давление на обе фазы одинаково. Когда же p' и p'' различны, то слово *изобарное* нужно заменить словами: «при постоянных давлениях p' и p'' на фазы».

Случай, когда агрегатные состояния обеих фаз одинаковы, рассмотрен дальше в § 17,9,4°.

§ 17,7. Осмотическое давление

1°. Пусть фаза Φ' образована жидкостью A_1, а фаза Φ'' представляет жидкую смесь компонентов A_1 и A_2. Назовем это состояние начальным (индекс н) и предположим, что температуры обеих фаз одинаковы, также одинаковы давления на обе фазы:

$$t'_{\text{н}} = t''_{\text{н}} = t_{\text{н}}, \quad p'_{\text{н}} = p''_{\text{н}}.$$

В однокомпонентной фазе химический потенциал компонента A_1 равен удельной свободной энтальпии:

$$\mu'_{1\text{н}} = g'_{\text{н}} \tag{17,7,1}$$

и так как присутствие второго компонента (при тех же давлении, температуре и агрегатном состоянии) уменьшает химический потенциал, то химический потенциал компонента A_1 в фазе Φ'' будет:

$$\mu''_{1\text{н}} < \mu'_{1\text{н}} = g'_{\text{н}}. \tag{17,7,2}$$

Отсюда ясно, что если фазы разделены полупроницаемой диафрагмой, пропускающей A_1, то равновесие невозможно; компонент A_1 будет переходить из Φ' в Φ''.

Таким образом, при одинаковых агрегатных состояниях однокомпонентной и двухкомпонентной фаз Φ' и Φ'', разделенных диафрагмой, пропускающей общий компонент, и при одинаковых давлениях на эти фазы равновесие невозможно.

2°. Равновесие будет иметь место только при равенстве химических потенциалов компонента A_1, пропускаемого диафрагмой:

$$\mu'_1 = \mu''_2 \tag{17,7,3}$$

и при одинаковой температуре обеих фаз. Условимся величины, относящиеся к равновесному состоянию, писать без индекса н.

Из (17,7,2) следует, что выполнить условие (17,7,3) можно или уменьшив $g'_н$, или увеличив $\mu''_{1н}$. При постоянных массе и составе $Ф'$ и постоянной температуре уменьшить g' можно, только уменьшив давление $p'_н$, а увеличить $\mu''_{1н}$ можно, изменив давление $p''_н$.

В самом деле,

$$g' = g'(t,\ p');\ d_t g = \left(\frac{\partial g'}{\partial p'}\right)_t dp' = v'\,dp',$$

где v' удельный объем фазы $Ф'$;

$$g' - g'_н = \int_{p'_н}^{p'} v'\,dp'.$$

При равновесии $\mu''_1 = \mu'_1 = g'$. Таким образом, сравнение с (17,7,2) показывает, что

$$g' < g'_н,\ g' - g'_н < 0,\ \text{т. е.}\ \int_{p'_н}^{p'} v'\,dp' < 0.$$

А так как $v' > 0$, то должно быть:

$$p' < p'_н,\quad \text{или}\quad p' < p''_н. \qquad (17,7,4)$$

Выражение (17,7,4) показывает, что, не изменяя давления $p''_н$ на фазу $Ф''$, можно достичь равновесия, уменьшив давление $p'_н$ на фазу $Ф'$.

Если же мы хотим достичь равновесия, не изменяя удельной свободной энтальпии $g'_н$, а увеличив химический потенциал $\mu''_{1н}$, то согласно (17,3,6) имеем при постоянном составе $Ф''$ и постоянной температуре:

$$\left(\frac{\partial \mu''_1}{\partial p''}\right)_t = v''_1,$$

где v''_1 — парциальный удельный объем компонента A_1 в $Ф''$.

Пусть $v''_1 > 0$; тогда увеличение $\mu''_{1н}$ возможно при увеличении давления:

$$\mu''_1 - \mu''_{1н} = \int_{p''_н}^{p''} v''_1\,dp'' > 0 \quad \text{при} \quad p'' > p''_н,\ \text{т. е. при}\ p'' > p'_н. \qquad (17,7,5)$$

Если же $v''_1 < 0$, то, чтобы увеличить $\mu''_{1н}$, нужно уменьшить давление $p''_н$:

$$\mu''_1 - \mu''_{1н} = \int_{p''_н}^{p''} v''_1\,dp'' > 0 \quad \text{при} \quad p'' < p''_н,\ \text{т. е. при}\ p'' < p'_н. \qquad (17,7,6)$$

3°. Из только что сказанного следует, что условие равновесия (17,7,3) будет выполнено только тогда, когда давления p' и p'' на $Ф'$ и $Ф''$ неодинаковы.

[17-Д] Определение: *двухкомпонентная и однокомпонентная фазы Φ'' и Φ', разделенные полупроницаемой диафрагмой, пропускающей общий компонент, при одинаковом агрегатном состоянии могут быть в равновесии только тогда, когда разность $p''-p'$ давлений на эти фазы достигает определенного значения. Разность*

$$P=p''-p', \tag{17,7,7}$$

при которой имеет место равновесие, называется осмотическим давлением фазы Φ''.

4°. Предположим, что равновесие достигается уменьшением начального давления $p'_н$ на Φ' при неизменном давлении $p''_н=p'_н$ на фазу Φ''. Тогда по (17,7,4) и (17,7,7)

$$P=p''_н-p'=p'_н-p'>0. \tag{17,7,4'}$$

Когда равновесие достигается изменением начального давления на Φ'', то по (17,7,5) и (17,7,7) при $v''_1>0$

$$P=p''-p'_н=p''-p''_н>0, \tag{17,7,5'}$$

а по (17,7,6) и (17,7,7) при $v''_1<0$

$$P=p''-p''_н<0. \tag{17,7,6'}$$

В громадном большинстве случаев осмотическое давление положительное и иногда достигает сотен и тысяч атмосфер. Поэтому уменьшение начального давления на Φ' не всегда может привести к равновесию. Действительно, предположим $p'_н=p''_н=1$ *атм*, а $P=250$ *атм*. Уменьшить $p'_н$ на 250 *атм* — это значит заменить сжимающее давление в 1 *атм* расширяющим давлением в 249 *атм* (т. е. $p'=-249$ *атм*). Между тем газы вовсе не выдерживают никакого расширяющего (т. е. отрицательного) давления, а жидкости не выдерживают больших отрицательных давлений. Обычно равновесие осуществляют увеличением давления на фазу Φ''.

§ 17.8. Осмотическое давление смеси идеальных газов. Закон Вант-Гоффа

1°. Начнем с очень простого частного случая, уже рассмотренного в § 17,5, когда фаза Φ' образована идеальным газом A_1, а фаза Φ'' представляет смесь идеальных газов A_1 и A_2; фазы разделяются полупроницаемой диафрагмой, не пропускающей A_2. Определим осмотическое давление смеси Φ''.

Обозначив (как и в § 17,5) парциальные давления газов A_1 и A_2 в смеси Φ'' через p''_1 и p''_2, видим, что полное давление смеси будет: $p''=p''_1+p''_2=p'+p''_2$, где p' — полное давление фазы Φ' [см. (17,5,7)]. Таким образом,

$$P=p''-p'=p''_2,$$

т. е. осмотическое давление равно парциальному давлению газа A_2 в смеси (парциальному давлению того газа, который не пропускается полупроницаемой диафрагмой).

2°. Этот результат можно обобщить. Пусть Φ'' — смесь идеальных газов $A_1, A_2, \ldots, A_k, A_{k+1}, \ldots, A_c$. Газы $A_{k+1}, \ldots, A_c$ не пропускаются полупроницаемой диафрагмой, а Φ' — смесь газов $A_1, A_2, \ldots, A_k$. Очевидно, при равновесии парциальные давления одного и того же газа в двух фазах одинаковы:

$$p'_1 = p''_1,\ p'_2 = p''_2,\ \ldots,\ p'_k = p''_k. \qquad (17,8,1)$$

Давления фаз Φ' и Φ'' соответственно будут равны:

$$p' = p'_1 + p'_2 + \ldots + p'_k;\ p'' = (p''_1 + p''_2 + \ldots + p''_k) + (p''_{k+1} + p''_{k+2} + \ldots + p''_c).$$

Разность $p'' - p'$ равна осмотическому давлению. Поэтому согласно (17,7,7)

$$P = p_{k+1} + p''_{k+2} + \ldots + p''_c. \qquad (17,8,2)$$

Равенство (17,8,2) можно формулировать так:

[17-Е] *Пусть смесь Φ'' образована любым числом идеальных газов, а в смеси Φ' участвуют только те из этих газов, которые пропускаются диафрагмой, отделяющей Φ'' от Φ'. Осмотическое давление смеси Φ'' равно сумме парциальных давлений тех газов, которые не пропускаются диафрагмой.*

3°. Относительно тех случаев, когда газы, образующие смесь, не являются идеальными или когда Φ'' и Φ' — жидкие, Вант-Гофф на основе экспериментальных данных Пфеффера пришел к следующему заключению, называемому *законом Вант-Гоффа*:

[17-Ж] *Осмотическое давление смеси равно тому давлению, какое оказывали бы вещества, не пропускаемые полупроницаемой диафрагмой, если бы эти вещества в состоянии идеального газа занимали объем фазы Φ'' при ее температуре.*

Следовательно, закон Вант-Гоффа совпадает с [17-Е]. Однако результат [17-Е] был выведен для смеси идеальных газов и строго применим только в этом случае.

§ 17,9. Осмотическое давление произвольной смеси

1°. По (17,8,2) осмотическое давление смеси идеальных газов вполне определяется суммой парциальных давлений тех газов, которые не пропускаются диафрагмой. Между тем, в общем случае осмотическое давление зависит от состава смеси Φ'', давлений p' и p'' и температуры.

Мы переходим к выводу этих зависимостей. При этом, так как обычно осмотическое давление связывают с мольными доля-

ми, то в формулах (17,4,1), (17,4,2), (17,4,3), которыми мы будем пользоваться, заменим массы, удельные и парциальные удельные объемы и энтропии, весовые доли соответственно числом молей, мольными и парциальными мольными объемами и энтропиями, мольными долями. Таким образом, (17,4,1), (17.4,2) и (17,4,3) примут вид:

$$(s_1'' - s_1')\,dt + v_1'dp' = v_1''dp'' + \alpha_1''dn_1''; \qquad (17,9,1)$$

$$dn_1'' = -n''\frac{dx_2''}{x_2''}; \qquad (17,9,2)$$

$$\alpha_1'' = -\beta''\frac{x_2''}{x_1''}, \qquad (17,9,3)$$

где теперь s_1, s_1', v_1'', v_1' означают мольные и парциальные мольные энтропии и объемы, а x_2'' и x_1' мольные доли компонентов A_2 и A_1 в фазе Φ''.

Хотя в зависимости (17,9,1) осмотическое давление вовсе не фигурирует, однако нужно иметь в виду, что по определению (17,7,7)

$$P = p'' - p', \quad dP = dp'' - dp',$$

поэтому

$$\left.\begin{aligned} dP &= -dp' \text{ при } p'' = \text{const } (dp'' = 0), \\ dP &= +dp'' \text{ при } p' = \text{const } (dp' = 0). \end{aligned}\right\} \qquad (17,9,4)$$

Следовательно, в (17,9,1) при постоянстве одного из давлений — p' или p'' — дифференциал второго давления можно выразить через дифференциал осмотического давления.

2°. Положим в (17,9,1) $dt = 0$ и $dp'' = 0$; тогда по (17,9.4) $dp' = -dP$, по (17,9,2) $dn_1'' = -n''\frac{dx_2''}{x_1''}$. Поэтому из (17,9,1) получаем:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial x_2''}\right)_{t,\,p''} = \frac{\alpha_1'' n''}{v_1' x_2''}, \qquad (17,9,5)$$

или по (17,9,3)

$$\left(\frac{\partial P}{\partial x_2''}\right)_{t,\,p''} = -\frac{\beta'' n''}{v_1' x_1''}. \qquad (17,9,6)$$

Аналогично этому, положив $dt = 0$ и $dp' = 0$, получаем из (17,9,1):

$$\left(\frac{\partial P}{\partial x_2''}\right)_{t,\,p'} = \frac{\alpha_1'' n''}{x_2'' v_1''}, \qquad (17,9,7)$$

или на основании (17,9,3)

$$\left(\frac{\partial P}{\partial x_2''}\right)_{t,\,p'} = -\frac{\beta'' n''}{v_1'' x_1''}. \qquad (17,9,8)$$

Не зная функций α_1'' и β'', мы можем из зависимостей (17,9,5) — (17,9,8) сделать только качественные заключения. При этом надо учесть, что $\alpha_1'' > 0$, $\beta'' < 0$, $v_1' > 0$, а v_1'' может быть и положительным и отрицательным; но и в последнем случае v_1 оказывается положительным при небольших значениях x_2''.

Таким образом, из (17,9,5) или (17,9,6) вытекает:

[17-З] *При постоянном давлении p'' на смесь Φ'' изотермическое увеличение в ней мольной доли компонента, не пропускаемого диафрагмой, вызывает увеличение осмотического давления.*

(17,9,7) или (17,9,8) приводят к следующему заключению:

[17-И] *При постоянном давлении p' на однокомпонентную фазу изотермическое увеличение давления на смесь Φ'' вызывает увеличение осмотического давления, если $v_1'' > 0$, и уменьшение осмотического давления при $v_1'' < 0$.*

3°. Мы видели, что при постоянной температуре и постоянстве одного из давлений (p' или p'') осмотическое давление зависит от состава смеси Φ'', т. е. от мольной доли компонента, не пропускаемого диафрагмой.

Интересно установить: зависит ли осмотическое давление от давлений p' и p'' при $x_2'' = \text{const}$ и $t = \text{const}$?

В § 17,5 было показано, что если $v_1' = v_1''$, то одинаковые изотермические изменения давлений p' и p'' (т. е. $dp'' = dp'$) не влияют на состав смеси Φ''. Но при $dp'' = dp'$ $d(p'' - p') = dP = 0$. Таким образом результат, полученный в § 17,5, означает, что при $t = \text{const}$, $x_2'' = \text{const}$ осмотическое давление не зависит от p' и p'', если $v_1' = v_1''$.

Как же зависит осмотическое давление от p' и p'' при $v_1' \neq v_1''$?

Положив в (17,9,1) $dt = 0$, $dn_1'' = 0$, имеем:

$$dx_2'' = 0;$$

$$v_1' dp' = v_1'' dp'', \quad \text{или} \quad dp'' = \frac{v_1'}{v_1''} dp'. \tag{17,9,9}$$

Отсюда

$$dp'' - dp' = d(p'' - p') = dP = \left(\frac{v_1'}{v_1''} - 1\right) dp';$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial p'}\right)_{t,\, x_2''} = \frac{v_1'}{v_1''} - 1. \tag{17,9,10}$$

Аналогично этому

$$\left(\frac{\partial P}{\partial p''}\right)_{t,\, x_2''} = 1 - \frac{v_1''}{v_1'}. \tag{17,9,11}$$

Из (17,9,10) и (17,9,11) находим:

$$\left.\begin{array}{lll}
\text{при } v_1'' > 0 \text{ и } \frac{v_1'}{v_1''} > 1 & \left(\frac{\partial P}{\partial p'}\right)_{t,\, x_2''} > 0 & \left(\frac{\partial P}{\partial p''}\right)_{t,\, x_2''} > 0, \\
\text{при } v_1'' > 0 \text{ и } \frac{v_1'}{v_1''} < 1 & \left(\frac{\partial P}{\partial p'}\right)_{t,\, x_2''} < 0 & \left(\frac{\partial P}{\partial p''}\right)_{t,\, x_2''} < 0, \\
\text{при } v_1'' < 0 & \left(\frac{\partial P}{\partial p'}\right)_{t,\, x_2''} < 0 & \left(\frac{\partial P}{\partial p''}\right)_{t,\, x_2''} > 0, \\
\text{при } v_1'' = v_1' & \left(\frac{\partial P}{\partial p'}\right)_{t,\, x_2''} = 0 & \left(\frac{\partial P}{\partial p''}\right)_{t,\, x_2''} = 0.
\end{array}\right\} \tag{17,9,12}$$

Общее заключение, к которому приводят зависимости (17,9,9) – (17,9,11), таково: *для того, чтобы изотермическое изменение одного из давлений p', p'' не повлияло на массу и состав смеси Φ'', необходимо изменить и другое. При $v_1' = v_1''$ изменения этих давлений одинаковы, и поэтому осмотическое давление оказывается постоянным. Если же $v_1' \neq v_1''$, то изменения давлений p' и p'' неодинаковы, следовательно, должно измениться и осмотическое давление.*

Неравенства (17,9,12) показывают, как изменяется осмотическое давление.

4°. Пользуясь (17,9,1), мы можем установить зависимость состава смеси Φ'' от температуры. Положим в (17,9,1) $dp' = 0$, $dp'' = 0$. Тогда согласно (17,9,2) и (17,9,3)

$$(s_1'' - s_1')\,dt = -\frac{\alpha_1'' n'' dx_2''}{x_2''} = \frac{\beta'' n'' dx_2''}{x_1''} \,. \qquad (17,9,13)$$

Обозначив через L_1 скрытую теплоту обратимого изотермического перехода одного моля компонента A_1 из фазы Φ' в фазу Φ'', имеем согласно (17,4,9):

$$s_1'' - s_1' = \frac{L_1}{T} \,;$$

таким образом, (17,9,13) дает:

$$\left.\begin{aligned} \left(\frac{\partial x_2''}{\partial t}\right)_{p',\,p''} &= -\frac{L_1 x_2''}{T\alpha_1'' n''} \\ \text{или} \qquad \left(\frac{\partial \ln x_2''}{\partial t}\right)_{p',\,p''} &= -\frac{L_1}{T\alpha_1'' n''} \,. \end{aligned}\right\} \qquad (17,9,14)$$

Очевидно, в правую часть (17,9,14) можно ввести β'' вместо α_1''. Знак производной $\left(\frac{\partial \ln x_2''}{\partial t}\right)_{p',\,p''}$ зависит только от знака L_1. Если $L_1 > 0$, то при повышении температуры мольная доля компонента A_2 в смеси Φ'' уменьшается.

Глава восемнадцатая

ИДЕАЛЬНЫЕ СМЕСИ И РАСТВОРЫ

§ 18,1. Некоторые признаки идеального газа в унарной фазе и в смеси

1°. В термодинамике термины *смесь* и *раствор* означают любую фазу, число компонентов которой больше единицы. В этой главе рассматриваются свойства *идеальных смесей*. К ним, как увидим, относятся также смеси идеальных газов. С этих смесей мы и начнем.

2°. Выпишем те сведения о смесях идеальных газов, которые будут нужны в этой главе. Будем обозначать:

нижним индексом — компоненты;

нуликом сверху $(^0)$ — любую унарную фазу, образованную каким-нибудь газом;

одним штрихом — величины, относящиеся к смеси газов Φ';

величины, относящиеся ко всей смеси Φ', будут иметь только верхний индекс.

Таким образом Φ_r^0 означает унарную фазу, образованную газом A_r; v_r^0, s_r^0 — мольные объем и энтропия в этой фазе; n_r' и n' — число молей газа A_r в смеси Φ' и общее число молей всех газов в Φ'; p_r^0, p_r' и p' — соответственно давление газа A_r в фазе Φ_r^0, парциальное давление этого газа в смеси Φ' и общее давление смеси.

Общее давление смеси:

$$p' = \sum_1^c p_r' = p_1' + \ldots + p_c', \qquad (18,1,1)$$

где c — число газов в смеси;

общее число молей смеси:

$$n' = \sum_1^c n_r' = n_1' + n_2' + \ldots + n_c'; \qquad (18,1,2)$$

мольная доля газа A_r в смеси:

$$x'_r = \frac{n'_r}{n'}\ ; \tag{18,1,3}$$

парциальное давление этого газа в смеси:

$$p'_r = p' x'_r; \tag{18,1,4}$$

объем смеси

$$V' = \frac{n' RT}{p'}\ . \tag{18,1,5}$$

Температура смеси и унарных фаз предполагается одной и той же; поэтому t и T пишутся без верхнего индекса.

2°. По (5,8,4) и § 5,9,4° мольные внутренняя энергия и энтальпия идеального газа A_r в смеси или унарной фазе зависят только от температуры:

$$u'_r = u^0_r; \tag{18,1,6}$$

$$h'_r = h^0_r. \tag{18,1,7}$$

Полная внутренняя энергия газа A_r в смеси:

$$U'_r = n'_r u'_r = n'_r u^0_r.$$

Внутренняя энергия смеси идеальных газов по (18,1,6):

$$U' = \sum_1^c U'_r = \sum_1^c n'_r u^0_r. \tag{18,1,8}$$

Таким же образом согласно (18,1,7) энтальпия газа A_r в смеси и энтальпия всей смеси соответственно равны:

$$H'_r = n'_r h^0_r, \tag{18,1,9}$$

$$H' = \sum_1^c H'_r = \sum_1^c n'_r h^0_r. \tag{18,1,10}$$

3°. Согласно [6-Л] энтропия смеси идеальных газов:

$$S' = \Sigma S'_r = \Sigma n'_r s'_r, \tag{18,1,11}$$

где s'_r — мольная энтропия газа A_r в смеси, а s'_r — энтропия A_r в смеси, причем по (6,9,2)

$$s'_r = R \ln \frac{V'}{n'_r} + \varphi_r(t), \tag{18,1,12}$$

мольная же энтропия газа A_r, занимающего в унарной фазе объем V^0_r при числе n^0_r молей, будет:

$$s^0_r = R \ln \frac{V^0_r}{n^0_r} + \varphi_r(t). \tag{18,1,13}$$

Поэтому вообще $s'_r \neq s^0_r$, хотя функция температуры $\varphi_r(t)$ одна и та же как для унарной фазы, образованной газом A_r, так

и для газа A_r в смеси. Так как

$$V_r^0 = \frac{n_r^0 RT}{p_r^0}$$

то (18,1,13) можно написать так:

$$s_r^0 = R \ln \frac{RT}{p_r^0} + \varphi_r(t). \qquad (18,1,14)$$

Воспользовавшись (18,1,4), (18,1,5) и (18,1,3) последовательно, получим из (18,1,12):

$$s_r' = R \ln \frac{RT}{p_r'} + \varphi_r(t); \qquad (18,1,15)$$

$$s_r' = R \ln \frac{RT}{p'} - R \ln x_r' + \varphi_r(t); \qquad (18,1,16)$$

$$s_r' = R \ln \frac{RT}{p'} - R \ln n_r' + R \ln n' + \varphi_r(t). \qquad (18,1,16')$$

Из (18,1,14) и (18,1,15) следует, что при одинаковой температуре смеси и унарного газа A_r мольные энтропии s_r' и s_r^0 равны друг другу только тогда, когда $p_r' = p_r^0$.

Пусть вместо этого условия выполнено другое:

$$p' = p_r^0.$$

Тогда из (18,1,14) и (18,1,15) следует, что

$$s_r' - s_r^0 = -R \ln x_r', \text{ если } p' = p_r^0. \qquad (18,1,17)$$

В (18,1,17) $\ln x_r' < 0$, так как мольная доля — правильная дробь.

Таким образом, в отличие от мольной внутренней энергии и мольной энтальпии при одинаковом давлении в смеси и унарном газе A_r (т. е. при $p' = p_r^0$) мольная энтропия газа A_r в смеси больше, чем в унарной фазе, образованной этим газом.

Переходя к энтропии всей смеси, имеем согласно (18,1,11) и (18,1,16):

$$S' = \sum_1^c n_r' s_r' = \sum_1^c n_r' \left[R \ln \frac{RT}{p'} - R \ln x_r' + \varphi_r(t) \right];$$

отсюда, так как $x_r' = \frac{n_r'}{n'}$, $\sum_1^c n_r' = n_r$,

$$S' = n' R \ln \frac{RT}{p'} + n' R \ln n' - R \sum_1^c n_r' \ln n_r' + \sum_1^c n_r' \varphi_r(t). \qquad (18,1,18)$$

4°. Мольную свободную энтальпию g_r^0 унарной фазы, образованной идеальным газом A_r, легко выразить через t и p_r^0. Действительно, по (9,9,3)

$$g_r^0 = h_r^0 - T s_r^0, \qquad (18,1,19)$$

или по (18,1,14)

$$g_r^0 = h_r^0 - T\left[R\ln\frac{RT}{p_r^0} + \varphi_r(t)\right].$$

Раскрыв скобки, имеем

$$g_r^0 = h_r^0 - RT\ln RT - T\varphi_r(t) + RT\ln p_r^0. \qquad (18,1,20)$$

Так как h_r^0 — функция температуры, то в правой части (18,1,20) первые три слагаемых зависят только от температуры; их сумма может быть обозначена через $\psi_r(t)$:

$$h_r^0 - RT\ln RT - T\varphi_r(t) = \psi_r(t). \qquad (18,1,21)$$

Тогда

$$g_r^0 = \psi_r(t) + RT\ln p_r^0. \qquad (18,1,22)$$

Мольная свободная энтальпия g_r' газа A_r в смеси выражается аналогично g_r^0:

$$g_r' = h_r' - Ts_r'. \qquad (18,1,23)$$

Но по (18,1,7) $h_r' = h_r^0$; поэтому, воспользовавшись (18,1,20), получаем:

$$g_r' = h_r^0 - RT\ln RT - T\varphi_r(t) + RT\ln p_r',$$

или на основании (18,1,21)

$$g_r' = \psi_r(t) + RT\ln p_r'. \qquad (18,1,24)$$

Выражения (18,1,22) и (18,1,24) для g_r^0 и g_r' вполне одинаковы по форме, как и выражения (18,1,14) и (18,1,15). Это означает, что мольные энтропия и свободная энтальпия идеального газа A_r в смеси выражаются посредством температуры смеси и парциального давления этого газа совершенно так же, как мольные энтропия и свободная энтальпия унарного газа A_r — посредством его температуры и давления.

Наконец, так как по (18,1,4),

$$p_r' = p'x_r',$$

то можем написать:

$$g_r' = \psi_r(t) + RT\ln p' + RT\ln x_r'. \qquad (18,1,25)$$

Вот несколько различных выражений для разности $g_r' - g_r^0$. Согласно (18,1,19) и (18,1,23)

$$g_r' - g_r^0 = -T(s_r' - s_r^0). \qquad (18,1,26)$$

Из (18,1,26) вытекает, что разности $g_r' - g_r^0$ и $s_r' - s_r^0$ противоположны по знакам. Выражения (18,1,22) и (18,1,24) дают:

$$g_r' - g_r^0 = RT(\ln p_r' - \ln p_r^0) = RT\ln\frac{p_r'}{p_r^0}. \qquad (18,1,27)$$

При $p_r^0 = p'$ согласно (18,1,4)

$$\frac{p_r'}{p_r^0} = \frac{p_r'}{p'} = x_r';$$

вследствие этого при $p_r^0 = p'$

$$g_r' - g_r^0 = RT \ln x_r'. \qquad (18,1,28)$$

Как известно из (9,9,2), свободная энтальпия смеси идеальных газов $G = \sum_1^c G_r'$, где: G_r' — свободная энтальпия газа A_r в смеси; $G_r' = n_r' g_r'$.

В последующем нам будет полезно другое выражение свободной энтальпии смеси идеальных газов:

$$G' = H' - TS', \qquad (18,1,29)$$

где по (18,1,10) и (18,1,11) $H' = \sum_1^c n_r' h_r^0$, $S' = \sum_1^c n_r' s_r'$, а s_r' определяется одной из зависимостей (18,1,15) — (18,1,16′).

§ 18,2. Парциальные мольные величины в смеси идеальных газов

1°. По определению (15,1,5) парциальный мольный v_r' объем газа A_r в смеси равен частной производной $\left(\frac{\partial V'}{\partial n_r'}\right)_{t,\, p',\, n_Q'}$, где индекс n_Q' означает постоянство всех чисел молей, за исключением n_r'. Таким образом, эта частная производная берется при постоянных t, p' (p' — общее давление смеси) и всех числах молей, кроме n_r.

По (18,1,5)

$$\left(\frac{\partial V'}{\partial n_r'}\right)_{t,\, p' n_Q'} = \left(\frac{\partial V'}{\partial n'}\right)_{t,\, p'} \left(\frac{\partial n'}{\partial n_r'}\right)_{n_Q'} = \frac{RT}{p'} \left(\frac{\partial n'}{\partial n_r'}\right)_{n_Q'},$$

а по (18,1,2), так как изменяется только n_r' и $dn' = dn_r'$,

$$\frac{\partial n'}{\partial n_r'} = 1.$$

Следовательно,

$$v_r' = \left(\frac{\partial V'}{\partial n_r'}\right)_{t,\, p',\, n_Q'} = \frac{RT}{p'}. \qquad (18,2,1)$$

Но $\frac{RT}{p'}$ — это мольный объем любого идеального газа при температуре T и давлении p'. Итак:

[18-А] *Парциальные мольные объемы всех идеальных газов, образующих смесь, одинаковы и равны мольному объему любого*

идеального газа при температуре смеси и давлении, равном общему давлению p' смеси.

2°. Парциальная мольная внутренняя энергия газа A_r в смеси идеальных газов равна частной производной $\left(\frac{\partial U'}{\partial n_r'}\right)_{t,\,p',\,n_Q'}$, причем смысл индекса n_Q' в точности такой же, как в (18,2,1). Внутренняя энергия U' смеси вовсе не зависит от p', и по (18,1,8)

$$\left(\frac{\partial U'}{\partial n_r'}\right)_{t,\,p',\,n_Q'} = u_r^0, \tag{18,2,2}$$

так как кроме n_r' числа молей всех других газов постоянны, а u_1^0, u_2^0, ..., u_c^0 постоянны при постоянной температуре. Это означает:

[18-Б] *Парциальная мольная внутренняя энергия идеального газа A_r в смеси равна мольной внутренней энергии унарной фазы, образованной этим газом, при температуре смеси.*

Аналогично [18-Б] из (18,1,10) следует:

$$\left(\frac{\partial H'}{\partial n_r'}\right)_{t,\,p',\,n_Q'} = h_r^0. \tag{18,2,3}$$

[18-В] *Парциальная мольная энтальпия идеального газа A_r в смеси равна мольной энтальпии унарной фазы, образованной этим газом, при температуре смеси.*

3°. Частная производная $\left(\frac{\partial S'}{\partial n_r'}\right)_{t,\,p',\,n_Q'}$ равна парциальной мольной энтропии идеального газа A_r в смеси газов. Эта производная определяется дифференцированием (18,1,16′) по n_r'. При этом нужно иметь в виду, что числа молей всех других газов (кроме n_r) постоянны, и поэтому:

$$\frac{\partial n'}{\partial n_r'} = 1, \quad \frac{\partial}{\partial n_r'} \Sigma n_r' \ln n_r' = \frac{\partial}{\partial n_r'} (n_r' \ln n_r') = \ln n_r' + 1,$$

$$\frac{\partial (n' \ln n')}{\partial n_r'} = \frac{\partial (n' \ln n')}{\partial n'} \cdot \frac{\partial n'}{\partial n_r'} = \ln n' + 1.$$

Отсюда

$$\left(\frac{\partial S'}{\partial n_r'}\right)_{t,\,p',\,n_Q'} = R \ln \frac{RT}{p'} - R \ln \frac{n_r'}{n'} + \varphi_r(t),$$

или, так как $\frac{n_r'}{n'} = x_r'$, то по (18,1,16)

$$\left(\frac{\partial S'}{\partial n_r'}\right)_{t,\,p',\,n_Q'} = s_r' = R \ln \frac{RT}{p'} - R \ln x_r' + \varphi_r(t). \tag{18,2,4}$$

В том частном случае, когда $p' = p_r^0$, имеем по (18,1,17):

$$\left(\frac{\partial S'}{\partial n_r'}\right)_{t,\, p',\, n_Q'} = s_r^0 - R \ln x_r' > s_r^0 \qquad (18,2,5)$$

(так как $x_r' < 1$). Таким образом:

[18-Г] *Парциальная мольная энтропия газа A_r в смеси идеальных газов равна разности $s_r^0 - R \ln x_r'$, причем s_r^0 — мольная энтропия унарной фазы, образованной идеальным газом A_r, температура и давление которой соответственно равны температуре и общему давлению смеси.*

Из (18,2,5) следует, что при изобарно-изотермическом уменьшении мольной доли газа A_r в смеси его парциальная мольная энтропия увеличивается. Действительно, при этом $|\ln x_r'|$ увеличивается, а s_r^0 не изменяется, так как $t = \text{const}$ и $p_r^0 = p' = \text{const}$.

4°. По определению химический потенциал μ_r' газа в смеси равен:

$$\mu_r = \left(\frac{\partial G'}{\partial n_r'}\right)_{t,\, p,\, n_Q'}, \qquad (18,2,6)$$

или [см. (18,1,29)]

$$\mu_r' = \left(\frac{\partial H'}{\partial n_r'}\right)_{t,\, p',\, n_Q'} - T\left(\frac{\partial S'}{\partial n_r'}\right)_{t,\, p',\, n_Q'}. \qquad (18,2,6')$$

Воспользовавшись (18,2,3) и (18,2,5), находим:

$$\mu_r' = h_r^0 - Ts_r^0 + RT \ln x_r'$$

или, так как $h_r^0 - Ts_r^0 = g_r^0$,

$$\mu_r' = g_r^0 + RT \ln x_r'. \qquad (18,2,7)$$

[18-Д] *В смеси идеальных газов химический потенциал газа A_r равняется $g_r^0 + RT \ln x_r'$, где g_r^0 мольная энтальпия унарной фазы системы, образованной этим газом, температура и давление которой равны температуре и общему давлению смеси, а x_r' — мольная доля газа A_r в смеси*; $\ln x_r' < 0$, *и поэтому* $\mu_r' < g_r^0$.

5°. Согласно [17-А] в неравновесной неоднородной системе, одним из компонентов которой является A_r, последний переходит при $p = \text{const}$, $t = \text{const}$ в ту фазу, в которой его химический потенциал меньше.

Применим этот результат к системе, в которой фаза Φ^0 образована идеальным газом A_r, а фаза Φ' представляет газовую смесь, содержащую A_r. Предположим, что эти две фазы отделены полупроницаемой диафрагмой, свободно пропускающей газ A_r и вовсе не пропускающей остальные газы, входящие в смесь. Пусть температура и давление фазы Φ^0 соответственно равны температуре и давлению фазы Φ'. В этих условиях (18,2,7) применима, и мы имеем:

$$\mu_r' - g_r^0 = RT \ln x_r' < 0.$$

Но g_r^0 — мольная свободная энтальпия газа A_r в фазе Φ^0; а так как Φ^0 — однокомпонентна, то по [15-Г] и (17,7,1) $g_r^0 = \mu_r^0$. Следовательно, $\mu_r^0 > \mu_r'$, и поэтому при постоянных температуре и давлении газ A_r будет переходить из Φ^0 в Φ'. Этот процесс будет продолжаться до полного исчезновения Φ^0.

§ 18,3. Идеальные фазы

1°. Мы видели из (18,2,7), что в смеси идеальных газов химический потенциал газа A_r выражается так:

$$\mu_r' = g_r^0 + RT \ln x_r'; \qquad (18,3,1)$$

при этом g_r^0 — функция температуры и общего давления смеси и совершенно не зависит от x_r', т. е. от состава смеси.

[18-Е] Определение: *всякая фаза Φ', в которой химический потенциал какого-нибудь компонента A_r выражается равенством:*

$$\mu_r' = \omega_r'(t,\ p') + RT \ln x_r', \qquad (18,3,2)$$

где $\omega_r'(t,\ p')$ — функция температуры и общего давления p' фазы, называется идеальной.

Частным видом выражения (18,3,2) является зависимость:

$$\mu_r' = \omega_r'(t,\ p'). \qquad (18,3,2')$$

Это имеет место при $x_r' = 1$, $\ln x_r' = 0$, т. е. в тех случаях, когда Φ' образована только компонентом A_r. Следовательно, всякая унарная фаза, независимо от ее агрегатного состояния, является идеальной. Согласно (18,3,1) и (18,3,2) смесь идеальных газов — тоже идеальная фаза. В смеси реальных газов химический потенциал газа A_r не выражается формулами (18,3,1) и (18,3,2); поэтому смесь реальных газов не является идеальной фазой.

Неунарные идеальные фазы в зависимости от их агрегатного состояния называются *идеальными смесями* и *идеальными* (жидкими или твердыми) *растворами*.

2°. Для правильного пользования зависимостью (18,3,2) важно иметь ясное представление о функции $\omega_r'(t,\ p')$; для этого же, в свою очередь, нужно знать, изменяется ли агрегатное состояние идеальной фазы при изобарно-изотермическом изменении мольной доли компонента A_r от 0 до 1. Представим, например, что при заданных значениях t и p' каждый из компонентов фазы, взятый в отдельности, находится в жидком состоянии. Очевидно, их смесь тоже будет жидкой при любых значениях (от 0 до 1) мольной доли x_r компонента A_r.

Рассмотрим теперь другой случай. Допустим, t идеальной фазы выше критической температуры компонента A_r; тогда этот компонент, в отдельности взятый, при всех давлениях будет в газообразном состоянии. Поэтому, если все остальные компоненты

находятся в жидком состоянии, то при малых значениях x_r смесь будет жидкой; при $x_r = 1$ фаза образована только компонентом A_r и поэтому должна быть газообразной. Таким образом, в этом случае при изобарно-изотермическом изменении x_r от 0 до 1, агрегатное состояние фазы изменяется: фаза, жидкая при малых значениях x_r, становится затем газообразной (при $x_r = 1$).

Очевидно, можно представить и другие случаи, когда при изменении x_r от 0 до 1 агрегатное состояние фазы изменяется.

3°. Прежде всего обратим внимание на то, что в определении (18,3,2) член $RT \ln x'_r$ общий для всех идеальных фаз. Поэтому идеальные фазы могут отличаться одна от другой только видом функции $\omega'_r(t, p')$. Так, в смеси идеальных газов по (18,1,25)

$$g'_r = \mu'_r, \text{ по (18,3,2) и (18,1,25) } \omega_r(t, p') = \psi_r(t) + RT \ln p'.$$

Если же идеальная фаза жидкая, то влияние p' на μ'_r и, следовательно, на $\omega'_r(t, p')$ мало; при низких температурах этим влиянием можно в первом приближении пренебречь и считать $\omega'_r(t, p')$ функцией только температуры. $\omega'_r(t, p')$ — функция t и p', зависящая в общем случае от природы всех компонентов фазы. Так, если две идеальные смеси Φ' и Φ'' находятся в одном и том же агрегатном состоянии, имеют одинаковые температуры t и одинаковые давления $p' = p''$, но компонентами Φ' являются A_1 и A_2, а компоненты Φ'' составляют A_1 и A_3, то в общем случае

$$\omega'_1(t, p') \neq \omega''_1(t, p').$$

Это вполне аналогично тому, что, например, мольная энтальпия идеального газа — функция только температуры: $h = h(t)$; но эта функция зависит от природы газа: при одной и той же температуре мольные энтальпии двух различных идеальных газов различны.

Обозначим через Φ^0_r унарную фазу, образованную компонентом A_r и имеющую те же температуру t и давление p', что и фаза Φ'. Понятно, что при $x_r = 1$ фаза Φ' становится вполне одинаковой с Φ^0_r; но при $x_r < 1$ агрегатные состояния смеси Φ' и фазы Φ^0_r могут быть различными.

Покажем, что если агрегатные состояния Φ' и Φ^0_r одинаковы, то функция $\omega'_r(t, p')$ зависит только от природы компонента A_r. Действительно, при постоянных t и p' и неизменном агрегатном состоянии Φ' функция $\omega'_r(t, p')$ не зависит от мольной доли x'_r, и ее физический смысл при любом значении x'_r будет таким же, как при $x'_r = 1$. Но при $x'_r = 1$ согласно (18,3,2) и (18,3,1) имеем:

$$\mu'_r = \omega'_r(t, p');$$
$$\mu'_r = g^0_r(t, p'),$$

где $g^0_r(t, p')$ — мольная свободная энтальпия фазы Φ^0_r при температуре t и давлении p'. Сравнив два выражения, получаем:

$$\omega'_r(t, p') = g^0_r(t, p'). \qquad (18,3,3)$$

Это значит:

[18-Ж] *Если при заданных значениях t и p' агрегатные состояния фазы Φ_r^0 и идеальной смеси Φ' одинаковы, то*

$$\omega_r'(t,\ p') = g_r^0(t,\ p'),$$

и поэтому $\omega_r'(t,\ p')$ зависит от природы компонента A_r, а не всех компонентов смеси.

Когда при одинаковых температурах и одинаковых давлениях агрегатное состояние фазы Φ_r^0 отличается от агрегатного состояния смеси Φ', ничего нельзя сказать о зависимости функции $\omega(t,\ p')$ от природы компонентов. Иногда говорят, что в этом случае функция $\omega(t,\ p')$ равна мольной свободной энтальпии, которую имел бы компонент A_r, находясь при температуре t и давлении p' в том же агрегатном состоянии, что и смесь. Но ведь речь идет как раз о том случае, когда агрегатные состояния фазы Φ_r^0 и смеси неодинаковы.

4°. Предположим, что фаза Φ образована c компонентами ($c > 1$). Докажем теорему.

[18-З] *Если в фазе Φ для химического потенциала компонента A_r справедливо выражение*

$$\mu_r = \omega_r(t,\ p) + RT \ln x_r, \tag{18,3,2}$$

то и химический потенциал любого компонента A_s должен выражаться аналогичным образом:

$$\mu_s = \omega_s(t,\ p) + RT \ln x_s. \tag{18,3,4}$$

Для доказательства воспользуемся зависимостью (15,6,2):

$$\left(\frac{\partial \mu_r}{\partial n_s}\right)_{t,\ p,\ n_\sigma} = \left(\frac{\partial \mu_s}{\partial n_r}\right)_{t,\ p,\ n_\varrho}, \tag{18,3,5}$$

где индекс n_σ означает постоянство всех чисел молей, за исключением n_s, а индекс n_ϱ — постоянство всех чисел молей, за исключением n_r.

Производную в левой части (18,3,5) можно определить, исходя из (18,3,2), так как

$$\left(\frac{\partial \mu_r}{\partial n_s}\right)_{t,\ p,\ n_\sigma} = \left(\frac{\partial \mu_r}{\partial x_r}\right)_{t,\ p} \cdot \left(\frac{\partial x_r}{\partial n_s}\right)_{n_\sigma}. \tag{18,3,6}$$

По (18,3,2)

$$\left(\frac{\partial \mu_r}{\partial x_r}\right)_{t,\ p} = \frac{RT}{x_r}. \tag{18,3,7}$$

Чтобы определить производную $\left(\frac{\partial x_r}{\partial n_s}\right)_{t,\ p,\ n_\sigma}$, вспомним, что $x_r = \frac{n_r}{n}$; если все числа молей постоянны, за исключением n_s, то

$$dn_r = 0, \quad dn = dn_s \quad \text{и} \quad dx_r = -\frac{n_r}{n^2}\, dn = -\frac{x_r}{n}\, dn_s.$$

Таким образом,

$$\left(\frac{\partial x_r}{\partial n_s}\right)_{n_\sigma} = -\frac{x_r}{n}. \qquad (18,3,8)$$

Из (18,3,6), (18,3,7) и (18,3,8) получаем:

$$\left(\frac{\partial \mu_r}{\partial n_s}\right)_{t,\,p,\,n_\sigma} = -\frac{RT}{n}. \qquad (18,3,9)$$

Аналогично (18,3,6) и (18,3,8)

$$\left(\frac{\partial \mu_s}{\partial n_r}\right)_{t,\,p,\,n_Q} = \left(\frac{\partial \mu_s}{\partial n_s}\right)_{t,\,p} \cdot \left(\frac{\partial x_s}{\partial n_r}\right)_{n_Q}; \qquad (18,3,6')$$

$$\left(\frac{\partial x_s}{\partial n_r}\right)_{n_Q} = -\frac{x_s}{n}. \qquad (18,3,8')$$

Согласно (18,3,5) и (18,3,9) $\frac{\partial \mu_s}{\partial n_r} = -\frac{RT}{n}$. Это равенство вместе с (18,3,8′) и (18,3,6′) дает:

$$\left(\frac{\partial \mu_s}{\partial x_s}\right)_{t,\,p} = \frac{RT}{x_s}. \qquad (18,3,10)$$

Умножив обе части (18,3,10) на dx_s и проинтегрировав при $t = \text{const}$, $p = \text{const}$, находим:

$$\mu_s = RT \ln x_s + \omega_s(t,\ p), \qquad (18,3,11)$$

где $\omega_s(t,\ p)$ — интеграционная константа, являющаяся функцией тех величин (в нашем случае t и p), которые оставались постоянными при интегрировании. Зависимость (18,3,11) подтверждает теорему [18-З].

5°. Из [18-З] следует, что c-компонентная идеальная фаза может быть определена как такая, в которой химический потенциал любого компонента A_r выражается равенством (18,3,2):

$$\mu_r = \omega_r(t,\ p) + RT \ln x_r,$$
$$r = 1,\ 2,\ \ldots,\ c.$$

§ 18,4. Парциальные мольные признаки идеальной фазы

1°. Нам нужно установить связь между парциальными мольными признаками компонента в смеси с одноименными мольными признаками чистого компонента при тех же давлении и температуре. Для этого обозначим через v_r^0, s_r^0, h_r^0 мольные объем, энтропию и энтальпию унарной фазы Φ_r^0, температура и давление которой совпадают с температурой и давлением смеси Φ', и обратим внимание на то, что любая (идеальная или неидеальная) фаза при $x_r = 1$ переходит в фазу Φ_r^0; следовательно, при $x_r = 1$

$$v_r' = v_r^0, \quad s_r' = s_r^0, \quad h_r' = h_r^0. \qquad (18,4,1)$$

Кроме того, в случае произвольной (идеальной или неидеальной) фазы имеем для компонента A_r по (17,2,4), (17,2,3) и (17,2,5′) при любом значении x_r от 0 до 1:

$$\left.\begin{aligned}\left(\frac{\partial\mu_r'}{\partial p}\right)_t &= v_r', \qquad (18,4,2)\\ \left(\frac{\partial\mu_r'}{\partial t}\right)_p &= -s_r', \qquad (18,4,3)\\ \mu_r' - T\left(\frac{\partial\mu_r'}{\partial t}\right) &= h_r', \qquad (18,4,4)\end{aligned}\right\}$$

где v_r', s_r' и h_r' — парциальные мольные объем, энтропия и энтальпия компонента A_r в фазе Φ'.

Левые части (18,4,2) — (18,4,4) в случае идеальности фазы Φ' определяются на основании определения (18,3,2):

$$\mu_r' = \omega_r'(t,\ p) + RT\ln nx_r'.$$

Поэтому, найдя частные производные μ_r' по p' и t, можем написать (при любом значении x_r' от 0 до 1):

$$\left.\begin{aligned}v_r' &= \left[\frac{\partial\omega_r'(t,\ p')}{\partial p}\right]_t = v_r'(t,\ p), \qquad (18,4,2')\\ s_r' &= -\left[\frac{\partial\omega_r'(t,\ p')}{\partial t}\right]_p - R\ln x_r', \qquad (18,4,3')\end{aligned}\right\}$$

$$h_r' = \omega_r'(t,\ p) - T\left[\frac{\partial\omega_r'(t,\ p')}{\partial t}\right]_p = h_r'(t,\ p').\Big\} \qquad (18,4,4')$$

Так как частные производные функции $\omega_r'(t,\ p)$ тоже должны быть функциями t и p', то v_r' и h_r' оказываются функциями t и p' и вовсе не зависят от состава смеси Φ', т. е. не изменяются при изобарно-изотермическом изменении x_r' от 0 до 1.

Таким образом, (18,4,1), (18,4,2′) и (18,4,1), (18,4,4′) приводят к следующему заключению:

[18-И] *Парциальные мольные объем и энтальпия компонента в идеальной смеси соответственно равны мольным объему и энтальпии фазы* Φ_r^0, *имеющей те же температуру и давление, что и смесь*:

$$v_r' = v_r^0; \qquad (18,4,5)$$

$$h_r' = h_r^0. \qquad (18,4,6)$$

Согласно (18,4,1) и (18,4,3′) при $x_r' = 1$ ($\ln 1 = 0$) имеем:

$$s_r^0 = -\left[\frac{\partial\omega_r'(t,\ p)}{\partial t}\right]_p;$$

поэтому из (18,4,3′) следует:

$$\left.\begin{aligned}s_r' &= s_r^0 - R\ln x_r',\\ s_r' - s_r^0 &= -R\ln x_r' > 0.\end{aligned}\right\} \qquad (18,4,7)$$

Это значит:

[18-К] *Если идеальная смесь и фаза Φ_r^0 имеют одинаковые температуры и одинаковые давления, то парциальная мольная энтропия компонента A_r превышает на $(-R \ln x_r')$ мольную энтропию фазы Φ_r^0.*

По определению энтальпии имеем:

$$h_r' = u_r' + p'v_r', \quad h_r^0 = u_r^0 + p'v_r^0,$$

где u_r' и u_r^0 — соответственно парциальная мольная внутренняя энергия компонента A_r в идеальной смеси и мольная внутренняя энергия в фазе Φ_r^0.

По [18-И] $h_r' = h_r^0$, $v_r' = v_r^0$; следовательно,

$$u_r' = u_r^0. \tag{18,4,8}$$

Результаты (18,4,5) — (18,4,8) справедливы для любых идеальных смесей, независимо от того, одинаковы ли агрегатные состояния фазы Φ_r^0 и смеси, когда в последней $x_r < 1$. В частности, эти результаты применимы и к смесям идеальных газов, что видно из § 18,1.

2°. Покажем, что условие (18,3,2) эквивалентно совокупности трех условий: (18,4,5) (18,4,7) и (18,4,8). Умножим обе части (18,4,5) на p, обе части (18,4,7) на T и сложим с (18,4,8):

$$u_r' + p'v_r' - Ts_r' = u_r^0 + p'v_r^0 - Ts_r^0 + RT \ln x_r'. \tag{18,4,9}$$

Левая часть (18,4,9) равна μ_r'; в правой части u_r^0, $p'v_r^0$ и Ts_r^0 как мольные признаки унарной фазы Φ_r^0 являются функциями p' и T. Поэтому можно положить:

$$u_r^0 + p'v_r^0 - Ts_r^0 = \omega_r'(t, p').$$

Таким образом, (18,4,9) примет вид условия (18,3,2):

$$\mu_r' = \omega_r'(t, p') + RT \ln x_r'.$$

Это и показывает, что условие (18,3,2) эквивалентно совокупности трех условий: (18,4,5), (18,4,7) и (18,4,8).

§ 18,5. Скрытая теплота и внешняя работа образования идеальной смеси

1°. Изотермическое образование однородной смеси из компонентов можно представить осуществленным и обратимым и необратимым образом.

Например, если компоненты A_1 и A_r имеют одинаковую температуру, находятся под одним и тем же давлением и отделены друг от друга непроницаемой диафрагмой, то удаление последней нарушит равновесие, и образование смеси окажется необратимым.

Если A_1 и A_r — газы, то посредством двух полупроницаемых

поршней, каждый из которых пропускает только один из газов, можно осуществить обратимое смешение этих газов (см. § 4,3,4°). Посредством полупроницаемых поршней можно смешать обратимым образом и жидкости. Обратимое смешение можно представить осуществленным и различными другими способами.

2°. Итак, пусть в начальном состоянии компоненты $A_1, A_2, \ldots, A_c$, числа молей которых соответственно равны $n_1, n_2, \ldots, n_c$, отделены друг от друга, имеют одну и ту же температуру и одно и то же давление. Пусть мольные объемы и мольные энтальпии компонентов $A_1, A_2, \ldots, A_c$ в этом состоянии равны:

$$v_1^0, h_1^0; v_2^0; h_2^0, h_2^0, \ldots, v_c^0, h_c^0.$$

Тогда объем и энтальпия системы отделенных друг от друга компонентов будут:

$$\left.\begin{aligned} V_н &= n_1 v_1^0 + n_2 v_2^0 + \ldots + n_c v_c^0, \\ H_н &= n_1 h_1^0 + n_2 h_2^0 + \ldots + n_c h_c^0, \end{aligned}\right\} \qquad (18,5,1)$$

где индекс н означает начальное состояние.

По удалении диафрагм, отделяющих компоненты друг от друга, произойдет необратимое изобарно-изотермическое смешение. Объем и энтальпия смеси Φ' (индекс к) будут:

$$\left.\begin{aligned} V_к &= n_1 v_1' + n_2 v_2' + \ldots + n_c v_c', \\ H_к &= n_1 h_1' + n_2 h_2' + \ldots + n_c h_c'. \end{aligned}\right\} \qquad (18,5,2)$$

Если смесь Φ' идеальная, то по (18,4,5) и (18,4,6)

$$v_1' = v_1^0,\ v_2' = v_2^0,\ \ldots,\ v_c' = v_c^0,$$
$$h_1' = h_1^0,\ h_2' = h_2^0,\ \ldots,\ h_c' = h_c^0,$$

и поэтому

$$\left.\begin{aligned} V_к - V_н &= 0, \\ H_к - H_н &= 0, \end{aligned}\right\} \qquad (18,5,3)$$

т. е. приращения объема и энтальпии при изобарно-изотермическом образовании идеальной смеси равны 0.

Но в изобарном процессе

$$\left.\begin{aligned} W_{енк} &= p\,(V_к - V_н), \\ Q_{нк} &= H_к - H_н. \end{aligned}\right\} \qquad (18,5,4)$$

Поэтому из (18,5,3) и (18,5,4) следует:

[18-Л] *Внешняя работа и скрытая теплота необратимого изобарно-изотермического образования идеальной смеси из отдельных компонентов (посредством удаления непроницаемых диафрагм) равны нулю.*

3°. Обратимое изотермическое смешение компонентов $A_1, A_2, \ldots, A_c$ не будет изобарным. Покажем это на примере смешения посредством полупроницаемых диафрагм. Пусть компо-

нент A_r (фаза Φ_r^0) и смесь Φ' отделены полупроницаемой диафрагмой, пропускающей только A_r (рис. 106), и пусть давление p' фазы Φ' постоянно. Обратимый переход A_r в Φ' возможен только при условии, что $g_r^0 = \mu_r'$, где g_r^0 — мольная свободная энтальпия фазы Φ_r^0, а μ_r' — химический потенциал A_r в фазе Φ'.

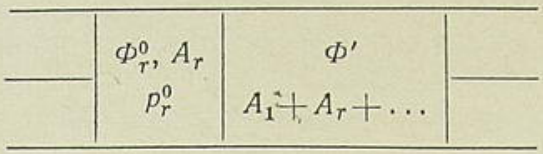


Рис. 106

При изобарно-изотермическом изменении x_r' в смеси Φ' химический потенциал μ_r' будет изменяться, следовательно, и g_r^0 должна изменяться. Между тем $g_r^0 = g_r^0(p_r^0, t)$, и если давление p_r^0 постоянно, то и g_r^0 окажется постоянной. Таким образом, при изотермическом обратимом смешении давление p_r^0 должно изменяться; вследствие этого такое смешение не будет изобарным, и к нему нельзя применить (18,5,4).

В обратимом процессе $DQ = TdS$, а в изотермическом обратимом процессе нк

$$Q_{\text{нк}} = T(S_{\text{к}} - S_{\text{н}}). \qquad (18,5,5)$$

Аналогично (18,5,1) и (18,5,2) энтропии системы до и после смешения (т. е. $S_{\text{н}}$ и $S_{\text{к}}$):

$$\left.\begin{aligned} S_{\text{н}} &= n_1 s_1^0 + n_2 s_2^0 + \cdots + n_c s_c^0, \\ S_{\text{к}} &= n_1 s_1' + n_2 s_2' + \cdots + n_c s_c'. \end{aligned}\right\} \qquad (18,5,6)$$

Согласно (18,4,7)

$$s_1' - s_1^0 = -R \ln x_1', \quad s_2' - s_2^0 = -R \cdot \ln x_2', \quad \ldots, \quad s_c' - s_c^0 = -R \ln x_c'. \qquad (18,5,7)$$

Выражения (18,5,5) и (18,5,7) дают:

$$Q_{\text{нк обр}} = -RT(n_1' \ln x_1' + n_2' \ln x_2' + \cdots + n_c' \ln x_c') = -RT \sum_1^c n_r' \ln x_r'. \qquad (18,5,8)$$

$Q_{\text{нк обр}} > 0$, так как $\ln x_1' < 0$, $\ln x_2' < 0$ и т. д.

Число молей смеси $n' = n_1' + n_2' + \cdots + n_c'$; поэтому скрытая теплота обратимого образования одного моля смеси:

$$\frac{Q_{\text{нк обр}}}{n'} = -RT(x_1' \ln x_1' + x_2' \ln x_2' + \cdots + x_c' \ln x_c') = -RT \sum_1^c x_r' \ln x_r'. \qquad (18,5,9)$$

4°. Можно показать, что при заданной температуре скрытая теплота $\frac{Q_{\text{нк обр}}}{n'}$ достигает максимума, когда молярные доли всех

компонентов одинаковы:

$$x'_1 = x'_2 = \cdots = x'_c = \frac{1}{c}.$$

Чтобы упростить вычисления, докажем это для случая, когда $c = 2$:

$$\frac{Q_{\text{нк обр}}}{n'} = -RT(x'_1 \ln x'_1 + x'_2 \ln x'_2);$$
$$x'_1 + x'_2 = 1, \quad dx'_2 = -dx'_1. \qquad (18,5,10)$$

Обозначим через Z сумму $x'_1 \ln x'_1 + x'_2 \ln x'_1$;

$$dZ = (\ln x'_1 + 1)\, dx'_1 + (\ln x'_2 + 1)\, dx'_2,$$

или по (18,5,10)

$$\frac{\partial Z}{\partial x'_1} = \ln x'_1 - \ln x'_2.$$

Следовательно,

$$\frac{\partial Z}{\partial x'_1} = 0 \quad \text{при} \quad x'_2 = x'_1;$$

$$d\left(\frac{\partial Z}{\partial x'_1}\right) = \frac{1}{x'_1}\, dx'_1 - \frac{1}{x'_1}\, dx'_2 = \left(\frac{1}{x'_1} + \frac{1}{x'_2}\right) dx'_1,$$

откуда

$$\frac{\partial^2 Z}{\partial x'^2_1} = \frac{1}{x'_1} + \frac{1}{x'_2} > 0.$$

Таким образом, Z достигает минимума при $x'_2 = x'_1$, а $\frac{Q_{\text{нк обр}}}{n'} = -RTZ$ достигает максимума при $x'_2 = x'_1$.

5°. Внешнюю работу изотермического обратимого образования идеальной смеси легко определить, исходя из того, что согласно первому началу

$$Q_{\text{нк}} + W_{\text{енк}} = Q_{\text{нк обр}} + W_{\text{енк обр}}.$$

По [18-Л] $Q_{\text{нк обр}} + W_{\text{енк обр}} = 0$, откуда по (18,5,8) и (18,5,9)

$$W_{\text{енк обр}} = +n'RT(x'_1 \ln x'_1 + x'_2 \ln x'_2 + \cdots + x'_c \ln x'_c) \qquad (18,5,11)$$

[18-Л] или (18,4,8) приводит к заключению, что при изобарно-изотермическом образовании идеальной смеси из отдельных компонентов внутренняя энергия не изменяется.

§ 18,6. Условие равновесия идеальной смеси, в которой возможна химическая реакция

1°. Представим идеальную смесь, в которой возможна химическая реакция. Пусть компонентами смеси будут $A_1, A_2, \ldots$ $\ldots, A_k, A_{k+1}, \ldots, A_l$, а уравнение реакции

$$\alpha_1 A_1 + \alpha_2 A_2 + \ldots + \alpha_k A_k = 0; \qquad (18,6,1)$$

таким образом, компоненты $A_{k+1}, \ldots, A_l$ — нейтральные, не участвуют в реакции.

Наша цель — найти условие равновесия смеси. Обозначив через G свободную энтальпию смеси, а через μ_r и n_r — химический потенциал и число молей компонента A_r смеси, имеем по (15,6,3):

$$G = \sum_1^l \mu_r n_r. \qquad (18,6,2)$$

Согласно (15,6,1) при изобарно-изотермическом изменении чисел молей:

$$d_{pt} G = \sum_1^l \mu_r \, dn_r. \qquad (18,6,3)$$

Если изменения чисел молей вызваны реакцией (18,6,1), то $dn_r = \alpha_r d\lambda$ [λ — степень превращения, причем нужно принять, что $\alpha_{k+1} = \alpha_{k+2} = \ldots = \alpha_l = 0$, так как нейтральные газы не участвуют в реакции.

(18,6,4) и (18,6,3) дают:

$$d_{pt} G = \left(\sum_1^k \mu_r \alpha_r \right) d\lambda. \qquad (18,6,5)$$

При равновесии $d_{pt} G = 0$, и поэтому

$$\sum_1^k \alpha_r \mu_r = 0, \qquad (18,6,6)$$

где в случае идеальной системы $\mu_r = \omega_r(t, p) + RT \ln x_r$. Следовательно, (18,6,6) приводит к результату:

$$RT \sum_1^k \alpha_r \ln x_r + \sum_1^k \alpha_r \omega_r(t, p) = 0.$$

Положим

$$\sum_1^k \alpha_r \ln x_r = \ln K_x, \; K_x = x_1^{\alpha_1}, \; x_2^{\alpha_2}, \; x_k^{\alpha_k}, \qquad (18,6,7)$$

$$\sum_1^k \alpha_r \omega_r(t, p) = \omega(t, p). \qquad (18,6,8)$$

Тогда условие равновесия идеальной смеси получится в виде:

$$PT \ln K_x = -\omega(t, p). \qquad (18,6,9)$$

Отсюда следует, что константа равновесия K_x — функция t и p, так же, как и константа K_x равновесия смеси идеальных газов.

Разница между смесью идеальных газов и произвольной идеальной смесью состоит в следующем: в общем случае произвольной идеальной смеси $\omega_r(t, p)$, а следовательно, и K_x зависит от природы всех компонентов $A_1, A_2, \ldots, A_l$ смеси; в смеси же

идеальных газов K_x зависит только от природы активных газов $A_1, A_2, \ldots, A_k$ [см (8, 6, 8)].

2°. Чтобы установить зависимость K_x от t и $\bar{p}$, заметим, что аналогично (18,6,3)

$$d_{pt}V = \sum_1^k \bar{v}_r dn_r;\ d_{pt}H = \sum_1^l \bar{h}_r dn_r,$$

где $\bar{v}_r$, $\bar{h}_r$ — парциальные мольные объем и энтальпия компонента A_r в смеси. Отсюда аналогично (18,6,5)

$$\left(\frac{\partial V}{\partial \lambda}\right)_{pt} = \sum_1^k \alpha_r \bar{v}_r,\ \left(\frac{\partial H}{\partial \lambda}\right)_{pt} = \sum_1^k \alpha_r \bar{h}_r,$$

или на основании (18,4,2′), (18,4,4′) и (18,6,8)

$$\left(\frac{\partial V}{\partial \lambda}\right)_{pt} = \left[\frac{\partial \omega(t,p)}{\partial p}\right]_t,\quad \left(\frac{\partial H}{\partial \lambda}\right)_{pt} = \omega(t,p) - T\left[\frac{\partial \omega(t,p)}{\partial t}\right]_p. \tag{18,6,10}$$

Согласно (18,6,9) и (18,6,10)

$$\left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial p}\right)_t = -\left(\frac{\partial V}{\partial \lambda}\right)_{pt}, \tag{18,6,11}$$

где $\left(\frac{\partial V}{\partial \lambda}\right)_{pt}$ — увеличение объема смеси при увеличении степени λ превращения на единицу;

$$\left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial t}\right)_p = -\left[\frac{\partial \frac{\omega(t,p)}{RT}}{\partial t}\right]_p = +\frac{\omega(t,p) - T\frac{\partial \omega(t,p)}{\partial t}}{RT^2},$$

или по (18,6,10)

$$\left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial t}\right)_p = \frac{1}{RT^2}\left(\frac{\partial H}{\partial \lambda}\right)_{tp} = \frac{L_p}{RT^2}, \tag{18,6,12}$$

так как

$$\left(\frac{\partial H}{\partial \lambda}\right)_{tp} = L_p,$$

где L_p — скрытая теплота увеличения степени превращения реакции на единицу.

(18,6,11) и (18,6,12) совпадают соответственно с (8,6,24) и (8,6,21), выведенными для смеси идеальных газов.

§ 18,7. Общее уравнение равновесия системы, состоящей из унарной и бинарной фаз Φ' и Φ''

1°. В § 4, 5, 6 настоящей главы были рассмотрены однофазные идеальные смеси. Теперь мы переходим к таким двухфазным системам, одна из фаз которых является идеальной бинарной смесью, а другая унарна и образована одним из компонентов

идеальной смеси. Обозначим через Φ' унарную фазу, через Φ'' — бинарную; общий компонент назовем A_1, а второй компонент фазы Φ'' обозначим A_2. Заменив удельные величины и массы мольными величинами и числами молей, получим из (17,4,1) и (17,4,8):

$$\frac{L_1}{T}\,dt + v_1'\,dp' = v_1''\,dp'' + \alpha_1''\,dn_1'', \qquad (18,7,0)$$

где L_1 — скрытая теплота перехода 1 *моля* компонента A_1 из Φ' в Φ'' при постоянных p' и p''; v_1' — мольный объем A_1 в фазе Φ'; v_1'' — парциальный мольный объем компонента A_1 в фазе Φ'', а $\alpha_1'' = \left(\frac{\partial \mu_1''}{\partial n_1''}\right)_{t,\,p''}$.

Вскоре нам понадобится частная производная

$$\beta'' = \left(\frac{\partial \mu_2''}{\partial n_1''}\right)_{t,\,p''}. \qquad (18,7,1)$$

Зависимость (17,4,2) примет вид:

$$dn_1'' = -\frac{n''\,dx_1''}{x_2''}.$$

Поэтому на основании (17,4,3) получаем:

$$\alpha_1''\,dn_1'' = -\frac{\beta'' n''\,dx_1''}{x_1''}.$$

Введя это выражение в (17,7,1), имеем:

$$\frac{L_1}{T}\,dt + v_1'\,dp' = v_1''\,dp'' - \frac{\beta'' n''\,dx_1''}{x_1''},$$

или, так как в идеальной фазе согласно (18,3,9) $\beta'' n'' = -RT$, то

$$\frac{L_1}{T}\,dt + v_1'\,dp' = v_1''\,dp'' + \frac{RT\,dx_1''}{x_1''}. \qquad (18,7,2)$$

В том частном случае, когда давления на обе фазы одинаковы,

$$p' = p'' \equiv p \quad \text{и} \quad dp' = dp'' \equiv dp$$

или когда давления p' и p'' неодинаковы, но их разность постоянна—

$$p'' - p' = \text{const}, \quad dp'' = dp' \equiv dp,$$

выражение (18,7,2) упрощается:

$$L_1\,dt - (v_1'' - v_1')\,dp = RT\,\frac{dx_1''}{x_1''}. \qquad (18,7,3)$$

Уравнения (18,7,2) и (18,7,3) справедливы при любых агрегатных состояниях Φ' и Φ'', когда Φ'' — идеальная фаза.

2°. Обозначим через Φ_1^0 унарную фазу, которую образовал бы компонент A_1, имея те же давление и температуру, что и бинарная фаза Φ''. Пусть v_1^0, h_1^0, s_1^0 — мольные объем, энтальпия и энтропия

фазы Φ_1^0, а v_1'', h_1'' и s_1'' — парциальные мольные объем, энтальпия и энтропия компонента A_1 в фазе Φ''. По (18,4,5), (18,4,6)

$$\left.\begin{aligned} v_1'' &= v_1^0 = v_1^0(t, p''), \\ h_1'' &= h_1^0 = h_1^0(t, p''). \end{aligned}\right\} \qquad (18,7,4)$$

Ввиду обратимости процесса, выраженного уравнением (18,7,3),

$$T(s'' - s') = L_1 = h_1'' - h_1'$$

и по (18,7,4)

$$L_1 = h_1^0 - h_1' = L_1(t, p''). \qquad (18,7,5)$$

Следовательно, окончательный вид уравнений (18,7,2) и (18,7,3) будет таким:

$$\frac{L_1}{T}\,dt + v_1'\,dp' = v_1^0\,dp'' + \frac{RT\,dx_1''}{x_1''}; \qquad (18,7,6)$$

$$\frac{L_1}{T}\,dt - (v_1^0 - v_1')\,dp = \frac{RT\,dx_1''}{x_1''}. \qquad (18,7,7)$$

3°. В уравнениях (18,7,6) и (18,7,7) одно обстоятельство существенно важно: в (18,7,6), кроме температуры, одинаковой во всех точках системы, давлений p', p'', относящихся соответственно к фазам Φ', Φ'' и изменений dt, dp', dp'' этих величин все остальные величины

$$L_1 = h_1^0 - h_1',\ v_1^0,\ v_1'$$

относятся к чистому компоненту A_1, участвующему в обеих фазах. То же самое имеет место в (18,7,7) с тем отличием, что давление p относится ко всей системе. Следовательно, все результаты, к которым приводят уравнения (18,7,6) и (18,7,7), зависят от общего компонента A_1 и не зависят от компонента A_2, находящегося только в бинарной фазе Φ''. Отсюда, между прочим, следует, что уравнения (18,7,6) и (18,7,7) применимы и в том случае, если компонент A_2 заменен несколькими компонентами B, C, D, которые не нарушают идеальности фазы Φ''.

§ 18,8. Законы Рауля и Генри

1°. При исследовании свойств идеальных систем применимы и определение (18,3,2), и уравнения (18,7,6) и (18,7,7). Однако (18,7,6) и (18,7,7) обычно более полно освещают вопрос, чем (18,3,2). Поэтому в последующем будем пользоваться уравнениями (18,7,6) и (18,7,7); пример применения (18,3,2) приведен в § 18,9.

Рассмотрим систему, в которой унарная фаза Φ' может считаться за идеальный газ A_1, а бинарная фаза Φ'' — жидкая. Примеры: 1) Φ' — идеальный газ A_1, а Φ'' — раствор газа A_1 в нелетучей жидкости; 2) Φ'' — раствор нелетучего компонента A_2 в ле-

тучей жидкости A_1, а Φ' — пар жидкости A_1, рассматриваемый как идеальный газ. Принимая Φ' за идеальный газ, мы должны положить:

$$v_1' = \frac{RT}{p'}, \quad v_1' dp' = RT d \ln p';$$

поэтому (18,7,6) примет вид:

$$L_1 dt + RT d \ln p' = v_1^0 dp'' + RT d \ln x_1'', \qquad (18,8,1)$$

или

$$RT d \ln \left(\frac{p'}{x_1''} \right) = v_1^0 dp'' - L_1 dt.$$

Обозначив отношение $\frac{p'}{x_1''}$ через K, имеем:

$$RT d \ln K = v_1^0 dp'' - L_1 dt, \quad K = \frac{p'}{x_1''}. \qquad (18,8,2)$$

Здесь $d \ln K$ выражается посредством dp'' и dt, следовательно,

$$K \text{ — функция } p'' \text{ и } t; \quad K = K(p'', t).$$

При $p'' = \text{const}$, $t = \text{const}$, также $K = \frac{p'}{x_1''} = \text{const}$.

Применим (18,8,2) в предположении, что Φ'' представляет раствор нелетучего компонента A_2 в летучей жидкости A_1, а Φ' — пар этой жидкости. В таком случае при $x_1'' = 1$, мы имеем унарную систему жидкость — пар с неодинаковыми давлениями на жидкость и пар: давление на жидкость равно p'', а давление на пар обозначим через p^{01}. Согласно (18,8,2) при $p'' = \text{const}$, $t = \text{const}$

$$\frac{p'}{x_1''} = \frac{p^{01}}{1} = K(t, p''), \qquad (18,8,3)$$

т. е. p^{01} — функция температуры и давления p''. Это находится в полном согласии с § 10,9. Таким образом,

$$p' = p^{01} x_1''. \qquad (18,8,4)$$

Зависимость (18,8,4) носит название *закона Рауля*.

2°. Закон Рауля в несколько ином виде получается из (18,7,7), когда давления на обе фазы одинаковы.

Кроме допущения, что фаза Φ' является идеальным газом, предположим еще, что v_1^0 пренебрежимо мал по сравнению с v_1'. Так, например, округляя все числа, имеем для случая, когда A_1 — вода: $R = 0{,}08$; при $T = 300°$ K, $p = 1$ *атм*, $v_1^0 = 20$ *см*$^3 = 0{,}02$ *л*.

$$v_1' = \frac{RT}{p} = \frac{0{,}08 \cdot 300}{1}, \text{ т. е. } v_1^0 : v_1' = \frac{1}{1200}.$$

Очевидно, в таких условиях можно пренебречь мольным объемом v_1^0, и (18,7,7) примет вид:

$$\frac{L_1}{T}\,dt + v_1'\,dp = RT\,d\ln x_1'', \tag{18,8,5}$$

или, так как $v_1' = \frac{RT}{p}$,

$$RT\,d\ln\left(\frac{p}{x_1''}\right) = -\frac{L_1}{T}\,dt. \tag{18,8,6}$$

Положив $K = \frac{p}{x_1''}$, видим из (18,8,6), что K — функция только температуры:

$$\frac{p}{x_1''} = K(t), \quad RT\,d\ln K = -\frac{L_1}{T}\,dt. \tag{18,8,7}$$

При $x_1'' = 1$ фаза Φ'' становится унарной, и система состоит из жидкой и паровой фаз, образованных компонентом A_1 и имеющих одинаковые давления. Обозначив это давление через p_1^0, получим из (18,8,7):

$$\frac{p}{x_1''} = \frac{p_1^0}{1} = p_1^0 = K(t). \tag{18,8,8}$$

Отсюда следует, что p_1^0 — функция температуры, как и должно быть для моновариантных систем, какою является двухфазная унарная система при одинаковом на обе фазы давлении p_1^0.

Из (18,8,8) получаем:

$$p = p_1^0 x_1'', \quad p_1^0 = K(t). \tag{18,8,9}$$

(18,8,9) — другой вид закона Рауля.

Итак, оба вида закона Рауля — (18,8,4) и (18,8,9) — заключаются в прямой пропорциональности давления пара летучего растворителя мольной доле растворителя в растворе; коэффициент пропорциональности равен давлению пара унарной системы жидкость — пар.

Два вида закона Рауля отличаются друг от друга тем, что в (18,8,9) давление на жидкость равно давлению пара, а в (18,8,4) давление на жидкость больше давления пара. О том выражении закона Рауля, которое получается без каких-либо допущений (следовательно, не нуждается и в предположении, что пар — идеальный газ), см. § 22,5,4°.

3°. Зависимости (18,8,4), (18,8,9) справедливы и в том случае, если идеальная смесь Φ'' находится не в жидком, а в твердом состоянии. В последующем под термином *конденсированная фаза* будем понимать как жидкую, так и твердую фазу.

Так как $x_1'' = 1 - x_2''$ (где x_2'' — мольная доля компонента A_2 в смеси Φ''), то (18,8,4) и (18,8,9) можно соответственно представить так:

$$p' = p^{01}(1 - x_2''), \quad p = p_1^0(1 - x_2''),$$

или

$$x_2'' = \frac{p^{01} - p'}{p^{01}}, \quad x_2'' = \frac{p_1^0 - p}{p_1^0}. \qquad (18,8,10)$$

При изотермическом изменении мольной доли компонента A_1 в идеальной смеси от 1 до x_1'', т. е. при введении в конденсированную фазу, образованную компонентом A_1, такого количества компонента A_2, чтобы его мольная доля оказалась равной x_2'', давление пара A_1 уменьшается от p^{01} до p', от p_1^0 до p.

Таким образом, каждая из разностей

$$p^{01} - p', \quad p_1^0 - p$$

представляет понижение давления пара, вызванное введением в конденсированную фазу компонента A_2; дроби

$$\frac{p^{01} - p'}{p^{01}} \text{ и } \frac{p_1^0 - p}{p_1^0}$$

называются относительными понижениями давления пара. Поэтому зависимости (18,8,10) можно прочесть так: *относительное понижение упругости пара, вызванное введением в унарную систему конденсированная фаза — пар такого нелетучего компонента, при котором конденсированная фаза оказывается идеальной, равно мольной доле введенного компонента в конденсированной фазе.*

4°. Теперь применим зависимости (18,7,6) и (18,7,7) к системам, в которых в рассматриваемом интервале температур и давлений летучий компонент A_1 не может находиться в жидком состоянии, а жидким является нелетучий компонент A_2. Пример такой системы: фаза Φ' — газ A_1, а фаза Φ'' — жидкость A_2, поглотившая некоторое количество газа A_1 (скажем, A_1 — это CO_2, а A_2 — вода, которая при температурах несколько выше и ниже 0° С может считаться нелетучей; при этом фаза Φ' — газообразная CO_2, а Φ'' — вода, поглотившая некоторое количество CO_2; или A_1 — это O_2, A_2 — серебро; Φ' — газообразный кислород, Φ'' — жидкое серебро, поглотившее некоторое количество O_2). К системам такого характера применимы (18,7,6), когда давления p' и p'' на фазы неодинаковы, и (18,7,7) — при одном и том же давлении p на обе фазы.

При тех же предположениях, которые были раньше сделаны, (18,7,6) приводит к (18,8,2):

$$RT\, d\ln K = v_1^0\, dp'' - \frac{L_1}{T}\, dt, \quad K = \frac{p'}{x_1''},$$

а (18,7,7) — к (18,8,7);

$$RT\, d\ln K = -\frac{L_1}{T}\, dt, \quad K = \frac{p}{x_1''}.$$

Однако теперь нельзя получить ни (18,8,4) из (18,8,2), ни (18,8,9) из (18,8,7). В самом деле, мы могли получить (18,8,4)

из (18,8,2), зная, что при $x_1'' = 1$ двухфазная система становится унарной, и давлению p'' на фазу Φ'' соответствует вполне определенное давление p' на Φ'. Теперь же при $x_1'' = 1$ система станет не только унарной, но фаза Φ'' (как и фаза Φ') окажется газообразной, и, следовательно, невозможно равновесие при двух различных давлениях p'' и p'. Правда, можно опираться на то, что при $p' = 0$ в фазе Φ' не будет газа (т. е. не будет фазы Φ'), поэтому не будет и поглощенного газа в фазе Φ'', т. е. при $p' = 0$ также $x_1'' = 0$; но тогда отношение $\frac{p'}{x_1''}$ превратится в неопределенность. Другого же соотношения, в котором отношение $\frac{p'}{x_1''}$ можно было бы определить из одних только теоретических соображенний, мы не знаем.

Таким образом, в рассматриваемом случае в (18,8,2) отношение

$$\frac{p'}{x_1''} = K(p'', t)$$

можно определить только экспериментальным путем. Аналогично этому и в (18,8,7) отношение

$$K(t) = \frac{p}{x_1''}$$

может быть теперь определено только экспериментальным путем.

Итак, зависимости (18,8,2) и (18,8,7) устанавливают соответственно пропорциональность между p' и x_1'' (при $p = \text{const}$, $t = \text{const}$) и между p и x_1'' (при $t = \text{const}$), причем коэффициенты пропорциональности оказываются теоретически неопределимыми. Каждая из зависимостей (18,8,2) и (18,8,7) называется *законом Генри*.

В тех случаях, когда t системы такова, что газ A_1 мог бы существовать в виде жидкости, и, следовательно, при некотором давлении p_1^0 могла бы быть в равновесии унарная система жидкость — пар, образованная компонентом A_1, можно (18,8,8) переписать так:

$$x_1'' = \frac{p}{p_1^0}. \qquad (18,8,8')$$

Смысл (18,8,8'): мольная доля газа A_1 в идеальной жидкой смеси равна отношению его давления p к давлению p_1^0 унарной системы жидкость — пар, образованной компонентом A_1. В частности, при давлении в одну атмосферу

$$x_1'' = \frac{1}{p_1^0}.$$

Очевидно (18,8,8') справедлива только тогда, если температура ниже критической температуры унарной системы жидкость — пар, образованной компонентом A_1.

5°. Зависимость K' и K от температуры и давления p'' непосредственно определяется из (18,8,2) и (18,8,7).
Так из (18,8,2) находим:

$$\left(\frac{\partial \ln K'}{\partial t}\right)_{p''} = -\frac{L_1}{RT^2}; \qquad (18,8,11)$$

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial p''}\right)_t = \frac{v_1^0}{RT}. \qquad (18,8,12)$$

Согласно (18,8,12) при постоянной температуре зависимость $\ln K'$ от давления на фазу Φ'' слаба. В § 17,8,2° было показано, что когда A_1 — вода, то при $T = 300°$ K

$$\frac{v_1^0}{RT} = \sim \frac{1}{1200}.$$

В (18,8,11) L_1 — мольная скрытая теплота перехода компонента из Φ' в Φ'' при $p'' = \text{const}$, а $-L_1$ мольная скрытая теплота обратного перехода. Так, если Φ'' — раствор нелетучей соли в летучем растворителе, то $-L_1$ — мольная скрытая теплота превращения в пар жидкого растворителя при постоянном давлении на раствор.
В (18,8,7) K зависит только от t, и мы имеем:

$$\frac{d \ln K}{dt} = -\frac{L_1}{RT^2}, \qquad (18,8,13)$$

где, как и немного выше, $-L_1$ — мольная скрытая теплота перехода компонента A_1 из Φ'' в Φ'; так, что, если A_1 — газ, то $-L_1$ равна мольной скрытой теплоте перехода газа из жидкого раствора в газовую фазу Φ'.

§ 18,9. Закон распределения Нернста

1°. Представим растворы компонента C в таких жидкостях A и B, которые вовсе не смешиваются друг с другом. Приведя в соприкосновение эти два раствора, получим двухфазную систему, обе фазы которой бинарны: фаза Φ^a образована компонентами A и C, а фаза Φ^b — компонентами B и C. Такую же систему можно получить и тогда, когда жидкости A и B могут образовать смесь, но фазы Φ^a и Φ^b отделены друг от друга полупроницаемой диафрагмой, пропускающей только компонент C.
Здесь возможны два случая: давления p^a и p^b на Φ^a и Φ^b различны, давления на Φ^a и Φ^b одинаковы и равны p. Наша цель — установить связь, существующую между мольными долями x_c^a, x_c^b компонента C в фазах Φ^a и Φ^b, если обе фазы идеальны. Нетрудно убедиться, что уравнение, аналогичное (18,7,2), теперь должно иметь вид:

$$\frac{L_{ab}}{T}dt + v_c^a\,dp^a + RT\frac{dx_c^a}{x_c^a} = v_c^b\,dp^b + RT\frac{dx_c^b}{x_c^b}, \qquad (18,9,1)$$

где L_{ab} мольная скрытая теплота перехода C из Φ^a в Φ^b, v_c^a и x_c^a — парциальный мольный объем и мольная доля компонента C в фазе Φ^a, а v_c^b и x_c^b имеют аналогичный смысл.

Пользуясь (18,9,1), можно полностью решить поставленную задачу. Но можно также воспользоваться определением (18,3,2) и свойствами функций $\omega_c(t, p^a)$, $\omega_c(t, p^b)$. В самом деле, в равновесном состоянии химические потенциалы (μ_c^a и μ_c^b) компонента C в обеих фазах равны:

$$\mu_c^a = \mu_c^b. \tag{18,9,2}$$

Вследствие идеальности Φ^a и Φ^b можем, пользуясь (18,3,2), переписать (18,9,2) так:

$$\omega_c(t, p^a) + RT \ln x_c^a = \omega_c(t, p^b) + RT \ln x_c^b; \tag{18,9,3}$$

отсюда

$$RT \ln \frac{x_c^b}{x_c^a} = \omega_c(t, p^a) - \omega_c(t, p^b), \tag{18,9,4}$$

или, положив $K'_N = \dfrac{x_c^b}{x_c^a}$,

$$RT \ln K'_N = \omega_c^a(t, p^a) - \omega_c^b(t, p^b). \tag{18,9,5}$$

Из (18,9,5) заключаем, что K'_N — функция t, p^a и p^b:

$$\frac{x_c^b}{x_c^a} = K'_N = K'_N(t, p^a, p^b). \tag{18,9,6}$$

Таким образом, отношение мольных долей $x_c^b : x_c^a$ зависит только от температуры и давлений на фазы; если эти величины постоянны, то изменение общего числа молей C в системе не изменяет этого отношения.

Зависимость (18,9,6) называется *законом распределения Нернста*.

Повторив все только что приведенные рассуждения, получим закон распределения Нернста для случая одинакового на обе фазы давления p:

$$\left.\begin{aligned} \frac{x_c^b}{x_c^a} &= K_N = K_N(t, p), \\ RT \ln K_N &= \omega_c^a(t, p) - \omega_c^b(t, p). \end{aligned}\right\} \tag{18,9,7}$$

2°. Зависимость констант K_N, K'_N от давлений и температуры аналогична (18,6,1), (18,6,2), (18,8,12) и может быть получена следующим образом. Из (18,9,5) имеем:

$$RT \left(\frac{\partial \ln K'_N}{\partial p^a}\right)_{t, p^b} = \left[\frac{\partial \omega_c^a(t, p)^a}{\partial p^a}\right]_t. \tag{18,9,8}$$

В правой части (18,9,8) нет индекса p^b, так как $\omega_c^a(t, p^a)$ не зависит от p^b. Но по (18,4,2′)

$$\left[\frac{\partial \omega_c^a(t, p^a)}{\partial p^a}\right] = v_c^a,$$

где v_c^a — парциальный мольный объем компонента C в фазе Φ^a.

Таким образом,

$$\left(\frac{\partial \ln K'_N}{\partial p^a}\right)_{t, p^b} = v_c^a. \qquad (18,9,9)$$

Исходя снова из (18,9,5) и поступая аналогично, получим:

$$\left(\frac{\partial \ln K'_N}{\partial p^b}\right)_{t, p^a} = -v_c^b, \qquad (18,9,10)$$

где v_c^b — парциальный мольный объем компонента C в фазе Φ^b.

В правых частях (18,9,9) и (18,9,10) знаки неодинаковы.

Это вполне естественно. В самом деле, переменив местами индексы a и b, получим:

$$\ln\left(\frac{x^a}{x^b}\right) = -\ln\frac{x^b}{x^a} = -\ln K'_N,$$

$$-RT\ln K'_N = \omega_c^b(t, p^b) - \omega_c^a(t, p^a),$$

и, очевидно,

$$-RT\left(\frac{\partial \ln K'_N}{\partial p^b}\right)_{t, p^a} = \left[\frac{\partial \omega_c^b(t, p)^b}{\partial p^b}\right]_t = v_c^b,$$

откуда непосредственно получается (18,9,10).

Продифференцировав (18,9,5) по t, получим:

$$R\ln K'_N + RT\left(\frac{\partial \ln K'_N}{\partial t}\right)_{p^a, p^b} = \left[\frac{\partial \omega_c^a(t, p^a)}{\partial t}\right]_{p^a} = \left[\frac{\partial \omega_c^b(t, p^b)}{\partial t}\right]_{p^b},$$

или на основании (18,9,6)

$$RT\left(\frac{\partial \ln K'_N}{\partial t}\right)_{p^a, p^b} =$$

$$= \frac{T\left[\frac{\partial \omega_c^b(t, p^b)}{\partial t}\right]_{p^b} - \omega_c^b(t, p^b)}{T} - \frac{T\left[\frac{\partial \omega_c^a(t, p^a)}{\partial t}\right]_{p^a} - \omega_c^a(t, p^a)}{T}.$$

Но согласно (18,4,4′) правая часть этого равенства равна:

$$h_c^b - h_c^a = L_{ab};$$

таким образом,

$$\left(\frac{\partial \ln K'_N}{\partial t}\right)_{p^a, p^b} = \frac{L_{ab}}{RT^2}. \qquad (18,9,11)$$

Таким же способом из (18,9,7) получим:

$$\left(\frac{\partial \ln K_N}{\partial p}\right)_t = \left[\frac{\partial \omega_c^a(t, p)}{\partial p}\right]_t - \left[\frac{\partial \omega_c^b(t, p)}{\partial p}\right]_t = v_c^a - v_c^b; \quad (18,9,12)$$

$$\left(\frac{\partial \ln K_N}{\partial t}\right)_p = \frac{L_{ab}}{RT^2}. \quad (18,9,13)$$

Следует обратить внимание на то, что (18,9,12) отличается от (18,9,9).

§ 18,10. Осмотическое давление идеальной смеси

Уравнение (18,7,6) приводит к простой зависимости осмотического давления P идеальной двухкомпонентной жидкой смеси от мольной доли компонента (A_2), не пропускаемого полупроницаемой диафрагмой.

Пусть A_1 — жидкий компонент, пропускаемый диафрагмой; обе фазы Φ' и Φ'' системы — жидкие; Φ' состоит только из A_1 и отделена полупроницаемой диафрагмой от Φ'', представляющей идеальную двухкомпонентную смесь A_1 и A_2. Считая температуру и давление p' на фазу Φ' постоянными, получим из (18,7,6):

$$v_1^0\, dp'' = -RT\, d\ln x_1'', \quad (18,10,1)$$

где v_1^0 — мольный объем компонента A_1 при температуре t и давлении p''. Так как осмотическое давление фазы Φ''

$$P = p'' - p',$$

то при $p' = \text{const}$ $dp'' = dP$. Поэтому (18,10,1) принимает вид:

$$dP = -\frac{RT}{v_1^0} d\ln x_1'. \quad (18,10,1')$$

Помня, что при $x_1'' = 1$ фаза Φ'' состоит только из A_1 и, следовательно, $P = 0$ (т. е. $p'' = p'$), проинтегрируем выражение для dP от $x_1'' = 1$ до произвольного значения $x_1''(< 1)$. При изменении давления p'' мольный объем v_1^0 изменяется незначительно, поэтому, заменив v_1^0 его средним значением $v_{1\text{ср}}$ между давлениями p' и p'', можно $v_{1\text{ср}}$ вынести за знак интеграла; тогда при $t = \text{const}$, $p' = \text{const}$

$$P = -\frac{RT}{v_{1\text{ср}}} \int_1^{x_1''} d\ln x_1'',$$

или

$$P = -\frac{RT}{v_{1\text{ср}}} \ln x_1''. \quad (18,10,2)$$

Пусть x_2'' — мольная доля компонента A_2 в фазе Φ''; $x_1'' = 1 - x_2''$. Если x_2'' очень мала, то $\ln(1 - x_2'') = -x_2''$, и вместо (18,10,2)

мы получим:

$$P = \frac{RT}{v_{1\text{ср}}} x_2'' . \qquad (18,10,3)$$

В § 18,7,3° было отмечено, что уравнение (18,7,6) применимо и в том случае, если компонент A_2 заменен несколькими компонентами B, C, D, ..., не нарушающими идеальности жидкой смеси. Если мольные доли этих компонентов соответственно равны x_B'', x_C'', x_D'', ..., то $x_1'' = 1 - (x_B'' + x_C'' + x_D'' + \ldots)$. В случае малости суммы $x_B'' + x_C'' + x_D'' + \ldots$ имеем аналогично (18,10,3):

$$P = \frac{RT}{v_{1\text{ср}}} (x_B'' + x_C'' + x_D'' + \ldots). \qquad (18,10,4)$$

Это значит: при малой сумме мольных долей компонентов, не пропускаемых полупроницаемой диафрагмой, осмотическое давление идеальной смеси равно сумме осмотических давлений, вызываемых каждым из компонентов смеси, не пропускаемых диафрагмой.

§ 18,11. Применения уравнения (18,7,7) к системам, в которых одна фаза жидкая, другая — твердая

1°. В § 18,8 были рассмотрены системы, в которых унарная фаза — идеальный газ, а двухкомпонентная фаза — конденсированная; системы, исследованные § 18,9 состояли из двух жидких фаз, а в § 18,10 зависимость (18,7,6) применена к таким, состоящим из двух жидких фаз, системам, для равновесия которых неодинаковость давлений на фазы необходима.

В настоящем параграфе будут рассмотрены системы, обе фазы которых находятся под одним и тем же давлением, причем унарная фаза жидкая, а двухкомпонентная — твердая. Примеры таких систем: лед + раствор нелетучей соли в воде; твердое олово + жидкий сплав олова и цинка.

Положив $t = \text{const}$, $dt = 0$, рассмотрим уравнение (18,7,7):

$$d \ln x_1'' = -\frac{v_1^0 - v_1'}{RT} dp. \qquad (18,11,1)$$

или по интегрировании в пределах $x_{1\text{н}}''$, $x_{1\text{к}}''$, $p_\text{н}$, $p_\text{к}$

$$\ln \frac{x_{1\text{к}}''}{x_{1\text{н}}''} = -\frac{1}{RT} \int_{p_\text{н}}^{p_\text{к}} (v_1^0 - v_1') \, dp. \qquad (18,11,2)$$

Здесь индексы н и к означают начальное и конечное состояния системы.

Интегрирование легко выполняется, если можно положить:

где
$$\left.\begin{aligned} v_1^0 - v_1' &= a + bp + cp^2 + \ldots, \\ a = a(t),\ b &= b(t),\ c = c(t) \ldots, \end{aligned}\right\} \qquad (18,11,3)$$

а их знаки могут быть любыми. Так как ни одна из фаз Φ', Φ'' не газообразна, то при не очень большой разности $p_к - p_н$ можно ограничиться в правой части (18,11,3) суммой $a + bp$ первых двух членов. Тогда,

$$\int_{p_н}^{p_к} (v_1^0 - v_1')\, dp = a(p_к - p_н) + \frac{b}{2}(p_к^2 - p_н^2). \qquad (18,11,4)$$

Вследствие этого (18,11,2) приводит к результату:

$$\ln \frac{x''_{1к}}{x''_{1н}} = -\frac{1}{RT}\left[a(p_к - p_н) + \frac{b}{2}(p_к^2 - p_н^2)\right]. \qquad (18,11,5)$$

Так как в начальном и конечном состояниях система предполагается в равновесии, то при желании $x''_{1н}$ и $x''_{1к}$ могут рассматриваться как растворимости компонента A_1 в A_2. Следовательно, (18,11,5) выражает зависимость растворимости от давления при постоянной температуре.

2°. В изобарных процессах имеем из (18,7,7):

$$\frac{L_1^0}{T}\, dt = RT\, d \ln x_1'',$$

или

$$d \ln x_1'' = \frac{L_1^0}{RT^2}\, dt, \qquad (18,11,6)$$

где L_1 — мольная скрытая теплота перехода A_1 из фазы Φ' в фазу Φ_1^0 при рассматриваемой температуре t и под давлением p.

Иногда считают L_1^0 постоянной (например, когда пределы интегрирования очень близки друг к другу); при этом интегрирование приводит к зависимости:

$$\ln \frac{x''_{1к}}{x''_{1н}} = -\frac{L_1^0}{R}\left(\frac{1}{T_к} - \frac{1}{T_н}\right). \qquad (18,11,7)$$

Если, интегрируя, нельзя считать L_1^0 постоянной, то можно поступить так:

$\frac{dt}{T^2} = -d\left(\frac{1}{T}\right)$, и поэтому в (18,11,6) $\frac{L_1^0}{RT^2}\, dt = -\frac{1}{R} L_1^0 d\left(\frac{1}{T}\right)$;

но

$$L_1^0 d\left(\frac{1}{T}\right) = d\left(\frac{L_1^0}{T}\right) - \frac{1}{T}\, dL_1^0.$$

При $p = \text{const}$

$$dL_1^0 = \left(\frac{\partial L_1^0}{\partial t}\right)_p dt = (c_1^0 - c_1')\, dt, \qquad (18,11,8)$$

где c_1^0 и c_1' — мольные теплоемкости фаз Φ_1^0 и Φ' при $p = \text{const}$.

Обозначим разность $c_1^0 - c_1'$ через Δc_p; тогда окончательно получим:

$$d \ln x_1'' = -\frac{1}{R}\left[d\left(\frac{L_1^0}{T}\right) - \frac{\Delta c_p}{T}\, dt \right]. \qquad (18,11,9)$$

В предположении, что можно считать Δc_p постоянной, получим из (18,11,9):

$$\ln \frac{x_{1к}''}{x_{1н}''} = -\frac{1}{R}\left[\left(\frac{L_1^0}{T}\right)_к - \left(\frac{L_1^0}{T}\right)_н - \Delta c_p \ln \frac{T_к}{T_н} \right]. \qquad (18,11,10)$$

Правую часть можно несколько видоизменить, пользуясь тем, что при $\Delta c_p = \text{const}$ (18,11,8) дает

$$L_{1к}^0 - L_{1н}^0 = \Delta c_p (T_к - T_н),$$

и поэтому

$$\frac{L_{1к}^0}{T_к} = \frac{L_{1н}^0 + \Delta c_p (T_к - T_н)}{T_к};$$

Наконец, так как

$$\frac{\Delta c_p (T_к - T_н)}{T_к} = \frac{\Delta c_p T_н (T_к - T_н)}{T_к \cdot T_н} = -\Delta c_p T_н \left(\frac{1}{T_к} - \frac{1}{T_н}\right),$$

то (18,9,10) принимает вид:

$$\ln \frac{x_{1к}''}{x_{1н}''} = \frac{\Delta c_p}{R}\left[\ln \frac{T_к}{T_н} - T_н \left(\frac{1}{T_н} - \frac{1}{T_к}\right)\right] + \frac{L_{1н}^0}{R}\left(\frac{1}{T_н} - \frac{1}{T_к}\right). \qquad (18,11,11)$$

В тех случаях, когда нельзя считать Δc_p постоянной, интегрирование уравнения (18,11,6) приводит к еще более громоздким выражениям.

3°. (18,11,7) — простейшее из соотношений, получаемых интегрированием (18,11,6). Это соотношение может быть несколько видоизменено, если положить $T_к - T_н = \theta$, т. е. обозначить через θ разность верхней и нижней предельных температур. Тогда

$$\ln \frac{x_{1к}''}{x_{1н}''} = \frac{L_1^0 \theta}{R T_к T_н}. \qquad (18,11,12)$$

Применим (18,11,12) к идеальной системе, в которой унарная фаза Φ', образованная компонентом A_1, находится в твердом состоянии, а бинарная фаза Φ'', образованная компонентами A_1 и A_2, — в жидком состоянии. Примем за начальное состояние системы то, в котором жидкая и твердая фазы образованы только компонентом A_1 и находятся в равновесии при заданном давлении. При этом $x_н'' = 1$, $T_н = T_{пл}$ — температура плавления чистого компонента A_1 при заданном давлении, а L_1^0 — мольная скрытая теплота плавления равновесной двухфазной унарной системы.

Если еще условиться отбросить индекс к конечного состояния, то (18,11,12) можно переписать так:

$$\ln x_1'' = \frac{L_1^0 \theta}{RTT_{пл}}. \qquad (18,11,13)$$

Так как при введении в жидкую фазу компонента A_2 мольная доля x_1'' компонента A_1 становится меньше единицы, то $\ln x_1'' < 0$, и θ должна быть отрицательной. Это находится в полном согласии с тем, что изобарное введение компонента A_2 понижает температуру. Таким образом, $|\theta|$ — понижение температуры, вызванное введением второго компонента (мольная доля которого $x_2'' = 1 - x_1''$).

Уже несколько раз было сказано, что нет основанных на термодинамике признаков, по которым компоненты A_1 и A_2 могут быть подразделены на растворитель и растворимое. Но если по какой-нибудь причине A_1 считается растворителем, то (18,11,13) может быть названо соотношением, определяющим понижение температуры плавления растворителя A_1, вызванное растворением в жидкой фазе A_1 какого-нибудь компонента A_2, образующего с A_1 идеальную смесь. При условии идеальности жидкой смеси природа компонента A_2 совершенно безразлична: понижение зависит только от состава жидкой смеси, т. е. от мольной доли A_1 или A_2. Таким образом, при одной и той же мольной доле x_1'' компонент A_2 в жидкой фазе, образованной A_1 и A_2, вызовет такое же понижение температуры как и компонент A_3, когда жидкая фаза образована компонентами A_1 и A_3.

Если рассматривать компонент A_1 как растворимое (можно, например, представить, что в жидкое тело A_2 вводится компонент A_1, который при последующем понижении температуры частью выпадает, образуя твердую фазу Φ', а раствор A_1 в A_2 образует фазу Φ''), то соотношение (18,11,13) определяет растворимость A_1 в A_2. В самом деле, растворимость определяется мольной долей растворенного компонента A_1 в насыщенном растворе, т. е. в растворе, находящемся в равновесии с твердой фазой A_1.

Обратим внимание на (18,11,13). Так как $L_1^0 > 0$, $\theta < 0$ и $\ln x_1' < 0$, то из этого уравнения следует, что x_1'', т. е. растворимость, возрастает с повышением температуры. Отсюда нужно заключить, что в зависимости (18,11,13) наибольшее значение T равно $T_{пл}$, $T \leqslant T_{пл}$. Действительно, в (18,11,13) при $T = T_{пл}$ $\ln x_1'' = 0$, $x_1'' = 1$; при $T > T_{пл}$ мы бы имели $\ln x_1'' > 0$, $x_1'' > 1$, что невозможно, так как по определению понятия *мольная доля* $x_1'' \leqslant 1$.

4°. Опираясь на (18,11,13), высказывают следующую мысль: можно ожидать, что при заданной температуре растворимость того из двух твердых компонентов больше, который имеет более низкую точку плавления и меньшую мольную скрытую теплоту плавления. Хотя эти ожидания часто оправдываются, но само предложение не является математическим следствием (18,11,13). Исходя же из (18,11,13), можно доказать следующие два предложения:

1) если точки плавления двух компонентов одинаковы, то при одной и той же температуре растворимость того из них больше, который имеет меньшую мольную скрытую теплоту плавления;

2) если мольные скрытые теплоты плавления двух компонентов одинаковы, то при одной и той же температуре растворимость того из них больше, который имеет более низкую точку плавления.

Обозначим рассматриваемые два компонента через A и B; величины, относящиеся к ним, будем отмечать индексами a и b.

Для упрощения письма перепишем (18,11,13) так:

$$\ln x_a = \frac{L_a}{R}\left(\frac{1}{T_a} - \frac{1}{T}\right), \quad \ln x_b = \frac{L_b}{R}\left(\frac{1}{T_b} - \frac{1}{T}\right).$$

Вычтем почленно правую зависимость из левой, тогда

$$\ln x_a - \ln x_b = \ln \frac{x_a}{x_b} = \left[\left(\frac{L_a}{T_a} - \frac{L_b}{T_b}\right) - \frac{L_a - L_b}{T}\right]\frac{1}{R}. \quad (18,11,14)$$

В предложении 1 $L_a = L_b$, поэтому (18,11,14) упрощается:

$$\ln \frac{x_a}{x_b} = L_a\left(\frac{1}{T_a} - \frac{1}{T_b}\right)\frac{1}{R}, \text{ причем } L_a > 0.$$

Следовательно, если $T_a < T_b$, $\frac{1}{T_a} - \frac{1}{T_b} > 0$, то

$$\ln \frac{x_a}{x_b} > 0, \quad x_a > x_b.$$

Так доказывается предложение 1.

В предложении 2 $T_a = T_b$, и (18,11,14) принимает вид:

$$\ln \frac{x_a}{x_b} = \left(\frac{L_a - L_b}{T_a} - \frac{L_a - L_b}{T}\right)\frac{1}{R},$$

т. е.

$$\ln \frac{x_a}{x_b} = (L_a - L_b)\left(\frac{1}{T_a} - \frac{1}{T}\right), \text{ причем } T < T_a.$$

Поэтому $\frac{1}{T_a} - \frac{1}{T} < 0$, и $\ln \frac{x_a}{x_b} > 0$, если $L_a - L_b < 0$. Таким образом, $\frac{x_a}{x_b} > 1$, если $L_a < L_b$.

Это и есть предложение 2.

Глава девятнадцатая

БИНАРНЫЕ СИСТЕМЫ С ПАРОВОЙ ФАЗОЙ

§ 19,1. Бинарные системы

Кроме классификации систем по их вариантности, существует еще классификация по числу компонентов. В гл. 10 были рассмотрены унарные, т. е. образованные одним компонентом, системы. Двухкомпонентные системы называются бинарными (двойными), трехкомпонентные — тройными и т. д.

Другое весьма употребительное название бинарных систем — *двойные смеси* (*бинарные смеси*). Словом смесь, возможно, хотят подчеркнуть, что ни одна из фаз не должна быть химическим соединением компонентов. Однако это ограничение совершенно несущественно: теория применима ко всем бинарным системам, независимо от того, является ли какая-нибудь из фаз химическим соединением компонентов, каждая ли фаза образована обоими компонентами или среди фаз имеются и такие, которые образованы только одним из компонентов. Об одной важной особенности бинарных систем, упрощающей их теоретическое рассмотрение, будет указано в § 12,2,3°.

Согласно правилу фаз, наибольшее число фаз бинарной системы в состоянии равновесия равно 4, при этом система нонвариантна; трехфазная бинарная система моновариантна. Особый интерес представляют двухфазные бинарные системы, которые и будут рассматриваться в этой и последующих главах. Все такие системы бивариантны, так как $c = 2$, $\varphi = 2$ и $\nu = c + 2 - \varphi = 2$.

§ 19,2. Примеры бинарных систем

Примерами двухфазных бинарных систем, в которых одна фаза жидкая, а другая — газовая (паровая), являются системы, образованные водой и спиртом, серной кислотой и водой. При низких температурах (например при —185° С) кислород и азот тоже образуют такую систему. Бинарные системы с одной жидкой и одной паровой фазой играют важную роль в химической технологии.

Легко представить взамен жидкой двухкомпонентной фазы твердую; такая твердая фаза, если она — не химическое соединение обоих компонентов, называется *твердым раствором*. Таким образом, бинарная двухфазная система может также состоять из твердого раствора и газовой (паровой) смеси.

Иногда два компонента в жидком виде образуют два жидких раствора, имеющих различные составы. При этом получаются бинарные системы с двумя жидкими фазами. Так, если при 30° С смешать 60 *г* воды с 40 *г* фенола, то образуются две жидкие фазы: одна — раствор 5 *г* фенола в 45 *г* воды, другая — раствор 15 *г* воды в 35 *г* фенола. Также образуют две различные жидкие фазы вода и эфир или вода и никотин, взятые в соответствующих количествах.

При определенной температуре два компонента дадут два различных по составу раствора не в жидком, а в твердом состоянии. Таким образом, бинарная двухфазная система может состоять из двух твердых фаз. Наконец, из двух фаз бинарной системы одна может быть твердой, другая — жидкой. Простейший пример такой системы представляют жидкий сплав цинка и олова + олово в твердом состоянии.

§ 19,3. Обозначения

Фазы обозначим верхними штрихами (Φ' и Φ''), компоненты — нижними индексами 1 и 2.

Так m_1' и m_2' — массы компонентов A_1 и A_2 в фазе Φ'; m_1'' и m_2'' — массы компонентов A_1 и A_2 в фазе Φ'';

$$\left.\begin{aligned} m' &= m_1' + m_2' \text{ — масса всей фазы } \Phi', \\ m'' &= m_1'' + m_2'' \text{ — масса всей фазы } \Phi'', \end{aligned}\right\} \qquad (19,3,1)$$

$$\left.\begin{aligned} m_1 &= m_1' + m_1'' \text{ — масса компонента } A_1 \text{ во всей системе (в обеих фазах),} \\ m_2 &= m_2' + m_2'' \text{ — масса компонента } A_2 \text{ во всей системе;} \end{aligned}\right\} \qquad (19,3,2)$$

$$m = m_1 + m_2 = m' + m'' \text{ — масса всей системы.} \qquad (19,3,3)$$

Иногда удобно вместо масс рассматривать числа грамм-молей:

$$n_1', \; n_2', \; n_1'', \; n_2''; \quad n' = n_1' + n_2'; \quad n'' = n_1'' + n_2''; \quad n_1 = n_1' + n_1''; \quad n_2 = n_2' + n_2'';$$

$$n = n_1 + n_2 = n' + n''.$$

Весовые доли компонентов будут обозначаться буквами x с соответствующими индексами:

$$x_1' = \frac{m_1'}{m'}, \quad x_2' = \frac{m_2'}{m'}, \quad x_1'' = \frac{m_1''}{m''}, \quad x_2'' = \frac{m_2''}{m''}; \qquad (19,3,4)$$

$$x_1' + x_2' = 1, \qquad x_1'' + x_2'' = 1, \qquad (19,3,5)$$

где x_1', x_2', x_1'', x_2'' — соответственно весовые доли компонентов A_1 и A_2 в фазах Φ' и Φ''.

Введем два новых понятия. Назовем *общей весовой долей компонента* долю этого компонента в массе всей системы. Обозначив общие весовые доли компонентов A_1 и A_2 через x_1 и x_2, имеем:

$$x_1 = \frac{m_1}{m} = \frac{m_1' + m_1''}{m' + m''}, \quad x_2 = \frac{m_2}{m} = \frac{m_2' + m_2''}{m' + m''}. \tag{19,3,6}$$

В материально изолированной бинарной системе

$$m_1 = \text{const}, \quad m_2 = \text{const}, \quad m = \text{const},$$

поэтому, согласно (19,3,2), (19,3,3):

$$dm_1' = -dm_1'', \quad dm_2' = -dm_2'', \quad dm' = -dm''. \tag{19,3,7}$$

Отсюда

$$\frac{dm_1'}{dm'} = \frac{dm_1''}{dm''}. \tag{19,3,8}$$

Согласно (19,3,1)

$$dm' = dm_1' + dm_2', \quad dm'' = dm_1'' + dm_2'', \tag{19,3,9}$$

Поэтому левую и правую части (19,3,8) можно соответственно написать так:

$$\frac{dm_1'}{dm'} = \frac{dm_1'}{dm_1' + dm_2'}; \quad \frac{dm_1''}{dm''} = \frac{dm_1''}{dm_1'' + dm_2''}.$$

Выясним физический смысл (19,3,8); предположим $dm_1' < 0$, $dm_2' < 0$, $dm' < 0$; тогда по (19,3,7) и (19,3,9)

$$dm_1'' > 0, \quad dm_2'' > 0, \quad dm'' > 0.$$

Это означает, что из Φ' в Φ'' перешла элементарная масса $dm'' = |dm'|$, состоящая из масс $dm_1'' = |dm_1'|$ и $dm_2'' = |dm_2'|$ компонентов A_1 и A_2. В dm'' содержатся массы dm_1'' и dm_2'' компонентов A_1 и A_2; в $|dm'|$ содержатся массы $|dm_1'|$ и $|dm_2'|$ компонентов A_1 и A_2. Следовательно,

$$\frac{dm_1''}{dm''} \text{ и равная ей } \frac{|dm_1'|}{|dm'|} = \frac{dm_1'}{dm'}$$

— это весовая доля компонента A_1 в элементарной массе $|dm'| = dm''$, перешедшей из Φ' в Φ''.

Массу $dm'' = |dm'|$ мы назовем *элементарной переходной массой*, а весовую долю компонента A_1 в этой массе обозначим через $x_{1э}$, т. е. положим:

$$\frac{dm_1''}{dm''} = \frac{dm_1'}{dm'} = x_{1э}. \tag{19,3,10}$$

Величину $x_{1э}$ назовем *весовой долей компонента* A_1 в элементарной переходной массе.

§ 19,4. Зависимости между составами фаз и массами

Рассмотрим несколько зависимостей между весовыми долями в различных случаях.

Чтобы не выписывать одинаковых зависимостей отдельно для компонента A_1 и для компонента A_2, введем индекс k, который может принимать только два значения: 1 и 2; при $k=1$ рассматриваемая зависимость относится к компоненту A_1, при $k=2$ — к компоненту A_2.

1°. По (19,3,6) $x_k = \dfrac{m'_k + m''_k}{m' + m''}$. Но $m' + m'' = m$, а по (19,3,4) $m'_k = m'x'_k$, $m''_k = m''x''_k$, $m_k = mx_k$.

Таким образом, получаем:

$$mx_k = m'x'_k + m''x''_k. \qquad (19,4,1)$$

Отсюда, так как $m = m' + m''$, находим:

$$m'(x_k - x'_k) = m''(x''_k - x_k); \quad m(x_k - x'_k) = m''(x''_k - x'_k). \qquad (19,4,2)$$

Ввиду того, что массы m' и m'' положительны, в (19,4,2) разности $x_k - x'_k$ и $x''_k - x_k$ должны быть одного знака, т. е. численное значение общей доли компонента находится между численными значениями его весовых долей в обеих фазах.

(19,4,2) позволяет выразить отношение масс фаз или отношение массы одной фазы к массе всей системы через весовые доли x_k, x'_k, x''_k:

$$\frac{m'}{m''} = \frac{x''_k - x_k}{x_k - x'_k}, \quad \frac{m''}{m} = \frac{x_k - x'_k}{x''_k - x'_k}. \qquad (19,4,3)$$

По любой диаграмме, на одной из осей которой откладываются весовые доли, могут быть определены отношения $\dfrac{m'}{m''}$, $\dfrac{m'}{m}$ и $\dfrac{m''}{m}$.

По сходству с зависимостями между длинами плеч рычага, находящегося в равновесии, и приложенными к нему параллельными силами соотношения (19,4,2) и (19,4,3) называются *правилом рычага*, [см. (19,8,4°) и § 19,9,2°]. Зависимости (19,4,1)—(19,4,3) справедливы всегда, т. е. как для материально изолированных систем, так и для систем материально не изолированных.

2°. Все нижеследующие результаты (19,4,4) — (19,4,11) и [19-А], [19-Б] справедливы только в случае материально изолированных систем. В таких системах массы компонентов и масса самой системы постоянны:

$$m_1 = \text{const}, \quad m_2 = \text{const}; \quad m = m' + m'' = m_1 + m_2 = \text{const}. \qquad (19,4,4)$$

Вследствие этого общая весовая доля каждого компонента постоянна, [см. (19,3,6)]:

$$x_k = \frac{m_k}{m} = \text{const}; \quad k = 1, 2. \qquad (19,4,5)$$

Поэтому в левой части (19,4,1)

$$mx_k = \text{const}, \quad d(mx_k) = 0. \tag{19,4,6}$$

Итак, в материально изолированной бинарной двухфазной системе могут, кроме давления и температуры, изменяться массы фаз m', m'' и весовые доли x'_k, x''_k компонентов в обеих фазах.

Предположим, что при всех изменениях масс m' и m'' составы фаз оказываются одинаковыми: $x'_k = x''_k$. Тогда, так как $m' + m'' = m$, то по (19,4,1) имеем: $mx = mx' = mx''$, т. е. по (19,4,5)

$$x'_k = x''_k = x_k = \text{const}; \quad k = 1, \ 2. \tag{19,4,7}$$

Представив, наоборот, что массы фаз изменяются при их постоянных составах, можно доказать одинаковость последних. В самом деле, по (19,4,2)

$$m(x_k - x'_k) = m''(x''_k - x'_k), \tag{19,4,2}$$

причем по условию $x'_k = \text{const}$, $x''_k = \text{const}$, кроме того, по (19,4,4) и (19,4,5) постоянны m и x_k. Таким образом, в равенстве (19,4,2) имеется одна переменная величина m''. Поэтому (19,4,2) может быть справедливым только тогда, когда обе его части порознь равны нулю:

$$x_k - x'_k = 0, \quad x''_k - x'_k = 0.$$

Отсюда

$$x'_k = x''_k (= x_k); \tag{19,4,8}$$

значит, составы фаз одинаковы.

Результаты (19,4,7) и (19,4,8) можно высказать так:

[19-А] *Если в процессе, изменяющем массы фаз бинарной системы:*

а) *составы обеих фаз одинаковы, то эти составы совпадают с общим составом, и поэтому постоянны*;

б) *составы обеих фаз постоянны, то эти составы одинаковы* (*и совпадают с общим составом*);

в) *составы обеих фаз изменяются, то эти составы не могут быть одинаковыми.*

В положении [19-А] пункт *в* является непосредственным следствием пунктов *а* и *б*. Случаи, когда составы обоих фаз бинарной системы одинаковы, очень важны [см. § 19,10].

3°. В ряде случаев массы обеих фаз бинарной системы изменяются при постоянном составе одной из них. Такими являются все системы, рассмотренные в гл. 11. Другие примеры:

а) фаза Φ' — химическое соединение обоих компонентов в твердом или жидком виде, а фаза Φ'' — газообразная смесь этих же компонентов; состав смеси произволен (например Φ' — соль NH_4Cl в твердом состоянии, а Φ'' — смесь газов NH_3 и HCl произвольного состава);

б) пусть компоненты A_1 и A_2 — серная кислота H_2SO_4 и вода H_2O; фаза Φ'' — жидкая смесь H_2O и H_2SO_4, а фаза Φ' — пар. В соответствии с этими обозначениями x_1' и x_1'' — весовые доли H_2SO_4 в жидкой и паровой фазах. Имеются следующие экспериментальные данные при $p = 1$ *атм*:

x_1''	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,75	0,81	0,90
x_1'	0	0	0	0	0	0	0	0,001	0,016	0,071

Из таблицы следует, что в пределах от $x_1'' = 0$ до $x_1'' = 0{,}6$ изменение состава жидкой фазы нисколько не влияет на состав пара: паровая фаза представляет не смесь паров H_2O и H_2SO_4, а состоит только из H_2O.

Как видим, в системе состав паровой фазы нужно считать неизменным, если весовая доля H_2SO_4 в жидкой фазе не превосходит 0,6.

Назовем фазой Φ' ту, состав которой постоянен. Наша цель установить состав фазы Φ'' или его изменения. Так как состав фазы Φ' постоянен, то $x_k' = \text{const}$ и в (19,4,2) левая часть постоянна. Поэтому, обозначив индексами a и b начальное и конечное состояния, имеем по (19,4,2):

$$m_a''(x_k'' - x_k')_a = m_b''(x_k'' - x_k')_b,$$

или

$$\frac{m_b''}{m_a''} = \frac{(x_k'' - x_k')_a}{(x_k'' - x_k')_b}. \qquad (19,4,9)$$

Вследствие того, что $\frac{m_b''}{m_a''} > 0$ всегда, в правой части (19,4,9) числитель и знаменатель должны быть одного и того же знака, поэтому разности $(x_k'' - x_k')_a$, $(x_k'' - x_k')$ можно заменить их абсолютными значениями:

$$\frac{m_b''}{m_a''} = \frac{|x_k'' - x_k'|_a}{|x_k'' - x_k'|_b}. \qquad (19,4,10)$$

Такая замена целесообразна, потому что $|x_k'' - x_k'|$ показывает, насколько отличаются составы фаз Φ' и Φ''; с уменьшением $|x_k'' - x_k'|$ уменьшается и различие в составах Φ' и Φ''.

Допустим, масса фазы Φ'' увеличивается и, следовательно, $\frac{m_b''}{m_a''} > 1$. Тогда по (19,4,10) $\frac{|x_k'' - x_k'|_b}{|x_k'' - x_k'|_a} < 1$, т. е. в конечном состоянии системы составы фаз отличаются меньше, чем вначале; при уменьшении массы фазы Φ'' результат был бы обратным.

Таким образом:

[19-Б] *При постоянстве состава одной из фаз бинарной системы, увеличение массы другой фазы приводит к уменьшению различия в составах обеих фаз, и наоборот.*

4°. Зависимости (19,4,7) — (19,4,10) и [19-А], [19-Б] являются следствиями постоянства масс m_1, m_2 компонентов и всей системы и ничего термодинамического в себе не содержат.

До сих пор рассматривались вопросы, имеющие однозначный ответ. Там же, где ответ оказывается неоднозначным, выбор должен быть произведен на основании положений термодинамики. Вот один такой случай. Предположим, процесс в бинарной двухфазной системе таков, что массы фаз изменяются, а различие в их составах уменьшается, и, наконец, составы фаз становятся одинаковыми. Останутся ли при дальнейших изменениях масс фаз их составы одинаковыми или будут изменяться?

Чтобы ответить на этот вопрос, продифференцируем (19,4,1), помня, что $d(mx_k)=0$ и $dm'=-dm''$.
Тогда получим:

$$(x_k''-x_k')dm''+m'dx_k'+m''dx_k''=0.$$

В состоянии, в котором составы фаз одинаковы ($x_k''=x_k'$),

$$m'dx_k'+m''dx_k''=0. \qquad (19,4,11)$$

Из (19,4,11) следует, что в состоянии с одинаковыми составами фаз:

а) или dx_k' и dx_k'' должны иметь различные знаки,

б) или $dx_k'=0$, $dx_k''=0$.

Мы увидим дальше (см [19-Г'] и [19-Г'']), что если одна из фаз бинарной системы газообразна, то в изотермическом или изобарном процессе dx_k' и dx_k'' не могут иметь различных знаков; следовательно, результат *а* отпадает, и справедливым оказывается только *б*.

§ 19,5. Сравнение бинарной системы с унарной

1°. Предположим, температура такова, что при малых давлениях смесь компонентов A_1 и A_2 находится в газообразном состоянии, а при больших давлениях оказывается жидкой. Случай, когда A_1 и A_2 образуют две жидкие фазы, рассмотрен в гл. 20. Газовая смесь переходит при изотермическом увеличении давления в жидкую не сразу, а постепенно. Таким образом, при указанных выше температурах изотерма бинарной системы (как и изотерма унарной системы) состоит из трех участков (рис. 107): участок cc'' — смесь газов A_1 и A_2, участок $c''c'$ — двухфазная система, участок $c'c_1$ — жидкая смесь.

Пока бинарная система однофазна (газообразная или жидкая смесь), ее состав постоянен, поэтому крайние участки cc'' и $c'c_1$, изотермы не отличаются от крайних участков cc'' и $c'c_1$ изотермы унарной системы (рис. 108). Средние же участки изотерм унарных и бинарных систем неодинаковы. В самом деле, бинарная двухфаз-

ная система бивариантна, поэтому: а) приняв за интенсивные параметры p и t, имеем на среднем участке изотермы:

$$\left.\begin{array}{l} x'_k = x'_k(p,\ t), \quad x''_k = x''_k(p,\ t), \\ t = \text{const}; \quad k = 1,\ 2; \end{array}\right\} \qquad (19,5,1)$$

б) к этому участку применима (12-Е): при изотермическом уменьшении массы газообразной смеси давление должно повышаться.

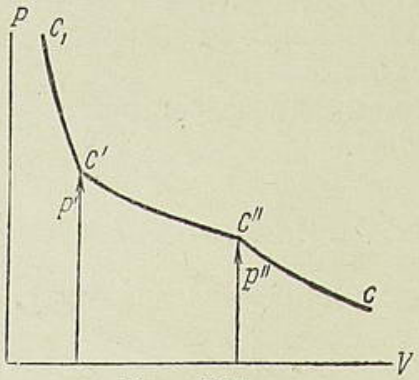


Рис. 107.

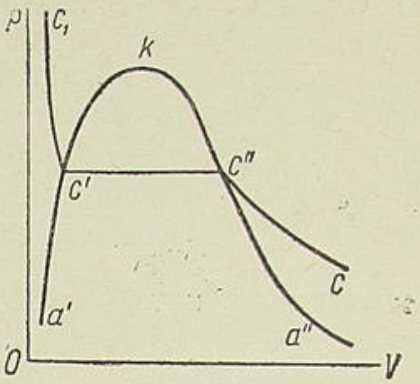


Рис. 108

Из (19,5,1) вытекает: если на среднем участке изотермы массы жидкой и газообразной смесей изменяются при одинаковых составах, то (см. [19-А]) составы фаз постоянны и давление должно быть постоянным (об этом подробнее сказано в § 19,10).

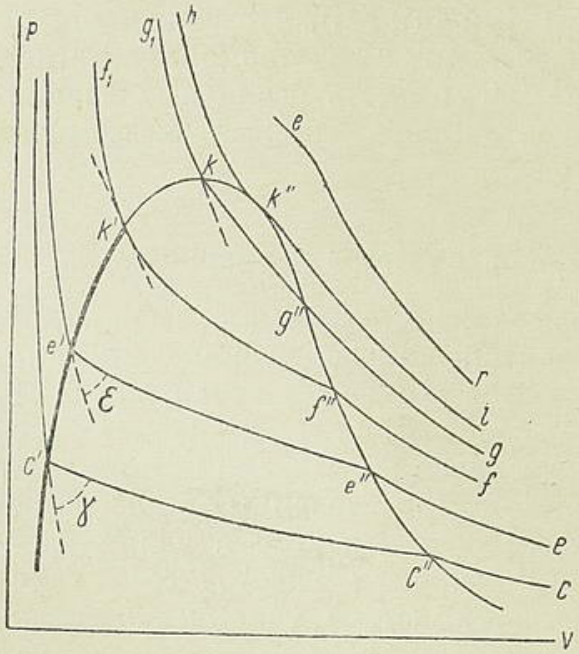


Рис. 109

На рис. 109 представлено семейство изотерм бинарной системы. Чем выше температура, тем выше (и правее) изотерма. С повышением температуры изотермы ее средний участок становится все меньше и меньше и обращается в точку k'' на изотерме $hk''i$.

2°. Та точка изотермы (c'', рис. 107; c'', e'', f'', рис. 109), в которой при изотермическом сжатии начинается образование жидкой смеси, называется точкой росы. Геометрическое место точек росы образует линию росы $c''e''f''k''kk'$ (см. рис. 109). Точка (c', рис. 107; c',e',k' рис. 109), в которой при изотермическом сжатии двухфазной системы вовсе исчезает газообразная фаза, называется точкой

кипения; геометрическое место этих точек образует линию кипения $c'e'k'$ (см. рис. 109).

Линии росы и кипения образуют вместе одну плавную кривую $c'e'k'kk''e''c''$, по виду сходную с линией насыщения $a'c'kc''a''$ унарной системы жидкость — пар (см. рис. 108). Назовем кривую $c'e'k'kk''e''c''$ *линией насыщения бинарной системы.* Любая точка внутри этой линии изображает состояние бинарной системы, в которой две фазы — жидкая и газообразная. Каждая точка вне линии насыщения представляет состояние однородной (жидкой или газообразной) системы.

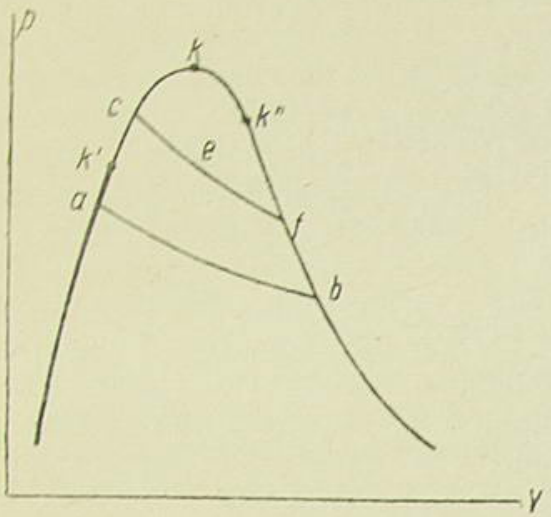


Рис. 110

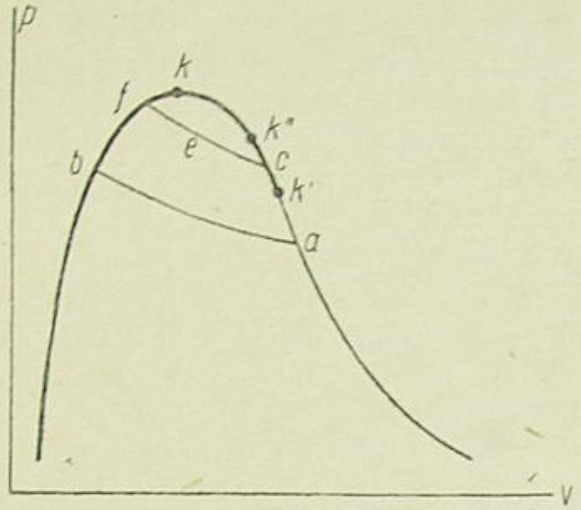


Рис. 111

В последующем линия кипения будет изображаться более толстой, чем линия росы (см. рис. 109, 110, 111).

Несмотря на сходство форм линий насыщения унарной и бинарной систем, имеются и существенные отличия. Две ветви $a'c'k$ линии насыщения унарной системы встречаются в критической точке k (рис. 108), являющейся наивысшей; а в бинарной системе линия росы и линия кипения встречаются не в наивысшей точке k, а в точке k', расположенной левее k (рис. 110) или правее (рис. 111). Вследствие того, что на изотермах нет точек с касательной, параллельной оси OV, изотерма $g'kg''g$, проходящая через точку k, не касается линии насыщения, а пересекает ее (см. рис. 109). Та же изотерма $hk''i$, в которой средний участок обращается в точку, касается линии насыщения в некоторой точке k'', расположенной правее k (см. рис. 109). Изотермы, расположенные выше изотермы $hk''i$, не пересекают линии насыщения; на таких изотермах бинарная система остается газообразной при любых давлениях.

Следует иметь в виду, что точки k' и k'' никогда не совпадают.

§ 19,6. Обратная конденсация и обратное парообразование

1°. С тем обстоятельством, что линия кипения оканчивается не в наивысшей точке, связаны явления, которые не имеют места в унарной системе жидкость — пар.

Пусть k' левее k (см. рис. 110). Рассмотрим средние участки ba и fec изотерм, причем a расположена ниже k', а c выше k'. Очевидно, при изотермическом сжатии по ba газообразная смесь постепенно превращается в жидкую. Это — процесс нормальной конденсации. Точки f и c находятся на линии росы. Следовательно, в этих точках система состоит только из газообразной фазы; внутри же линии насыщения система двухфазна, т. е. состоит из газообразной и жидкой фаз. Из этого вытекает, что при изотермическом сжатии от f до c сначала возникает жидкая смесь, и ее масса, постепенно увеличиваясь, достигает максимума в некоторой точке e, а затем уменьшается и исчезает в точке c. Этот частичный переход газообразной фазы в жидкую по линии fe называется обратной (ретроградной) конденсацией.

2°. Теперь рассмотрим тот случай, когда точка k' находится правее наивысшей точки k (см. рис. 111). Пусть ba и fec — средние участки изотерм, причем b и f расположены левее k'' (т. е. находятся на линии жидкости), а c и a — правее k'': a — на линии росы, c — на линии кипения. Теперь на линии ba происходит нормальное парообразование: жидкая смесь постепенно переходит в газообразную. Так как f и c лежат на линии кипения, при изотермическом расширении сначала возникает газообразная смесь, масса которой, увеличиваясь, достигает максимума в точке e, а затем масса газообразной смеси постепенно уменьшается, и в точке c мы снова имеем однородную жидкую смесь. Возникновение газообразной фазы по fe, которая затем исчезает, называется *обратным (ретроградным) парообразованием*.

Как мы видели в гл. 10, в унарной системе изотермические парообразование и конденсация бывают только нормальными.

§ 19,7. Линия $p - t$ бинарной системы

Линия $p - t$ бинарной системы, состоящей из жидкой и паровой фаз, отличается от линии $p - t$ унарной системы жидкость — пар. Причина отличия в том, что в области сосуществования двух этих фаз изотермическое изменение объема сопровождается изменением давления в бинарной системе и происходит при постоянном давлении в унарной системе.

Линию $p - t$ бинарной системы (рис. 112) легко построить, когда дано семейство изотерм этой системы в координатной системе $p - V$. Действительно, в координатной системе $p - t$ изотерма имеет вид прямой, параллельной оси давлений. Отложим на оси Ot

температуры $OC = t_c$, $OE = t_e$, ... , соответственно равные температурам изотерм диаграммы $p - V$. Проведем из точек C, E... прямые Cc, Ee..., параллельные оси Op. Отложим на Cc давления $p_{c''} = Cc''$, $p_{c'} = Cc'$, соответствующие точкам росы и кипения на изотерме $cc''c'c_1$, диаграммы $p - V$. Продолжая таким образом, получим линию росы $c''e''k''kk'$ и линию кипения $c'e'k'$ на диаграмме $p - t$. Обе эти кривые образуют две ветви линии насыщения. Линия насыщения бинарной системы на диаграмме $p - t$ имеет максимум в точке k; точке же k'' соответствует наивысшая температура на линии насыщения.

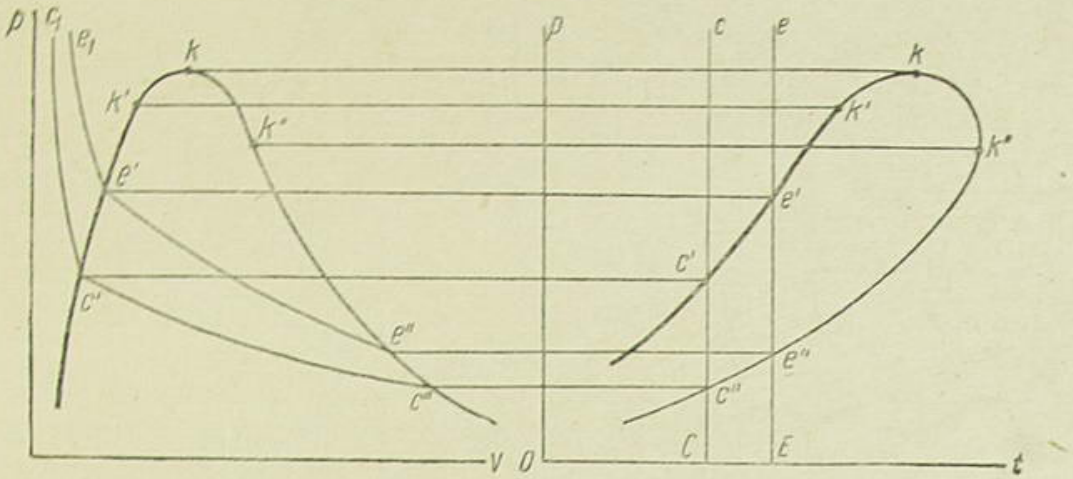


Рис. 112

Квадрант диаграммы $p - t$ делится на три области: внутри линии насыщения $c'e'k'kk_2e''c''$ система двухфазна, жидкая смесь и паровая смесь сосуществуют; между осью Op, линией кипения $c'e'k'$ и верхней частью $k'r$ изотермы система представляет однородную жидкую смесь; правее верхней части $k'r$ изотермы и правее линии $c''e''k''kk'$ росы система представляет однородную паровую смесь (полупрямая $k'r$ поднимается от k' параллельно Op).

§ 19,8. Диаграмма давление — состав

1°. Считая температуру во всех точках диаграммы одинаковой, будем откладывать по оси абсцисс общую весовую долю одного из компонентов, например x_2, а по оси ординат — давление. Проведем в координатной системе $p - x_2$ линию LL_1 постоянного общего состава (рис. 113):

$$x_2 = Ol = \text{const}.$$

На всех изотермах рис. 109 общий состав один и тот же; поэтому, полагая и на рис. 113 тот же общий состав, а именно: $x_2 = Ol$ можем привести точки изотермы $cc''c'c_1$ в соответствие с точками прямой LL_1.

Пусть точкам c, c'', c', c_1 соответствуют на рис. 113 точки L, L'', L', L_1, так что от L до L_1, давление постоянно повышается. На участке LL'' система представляет газообразную (паровую) смесь (как и на участке cc''); L''— точка росы: в L'' начинается образование жидкой смеси. От L'' до L' бинарная система двухфазна; с приближением к L' масса жидкой смеси неизменно возрастает. В L' система состоит из одной жидкой смеси. На участке $L'L_1$ с повышением давления медленно уменьшается объем жидкой смеси. Таким же образом, считая постоянную общую весовую долю x_2

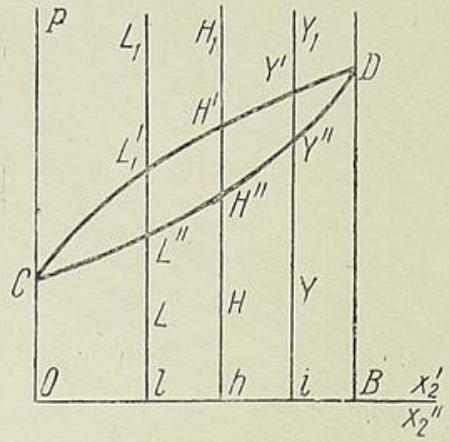


Рис. 113

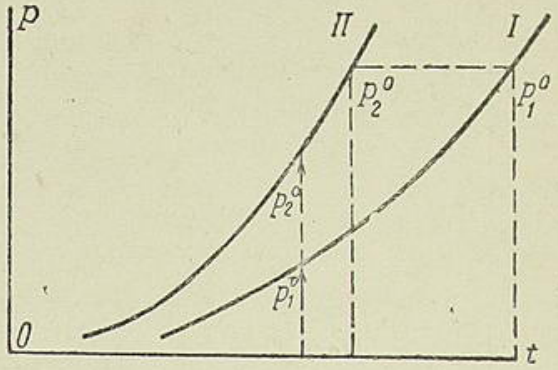


Рис. 114

равной Oh или Oi, получим еще две линии постоянного состава $HH''H'H_1$, $YY''Y'Y_1$, каждая из которых тоже состоит из трех участков.

Геометрическое место точек L'', H'', Y'' есть линия росы $CL''H''Y''D$, а геометрическое место точек L', H', Y' — линия $CL'H'Y'D$ кипения. В каждой точке между этими линиями бинарная система двухфазна. Линии росы и кипения имеют общие точки при $x_2 = 0$ и при $x_2 = 1$. В самом деле, при $x_2 = 0$ система состоит из компонента A_1, и давление обеих фаз $p_1^0 = OC$; когда же $x_2 = 1$, система состоит только из компонента A_2, и обе фазы находятся под давлением $p_2^0 = BD$.

2°. На рис. 113 $OC < BD$, т. е. $p_1^0 < p_2^0$. Когда при одной и той же температуре $p_2^0 > p_1^0$, компонент A_2 называется более летучим. Так, на рис. 114 линия I представляет собой график функции $p_1^0 = p_1^0(t)$, а линия II — график функции $p_2^0 = p_2^0(t)$. Из рис. 114 следует, что при всех температурах, компонент A_2 более летуч, чем компонент A_1. Можно представить и такие случаи, когда компонент, более летучий при некоторых температурах, становится менее летучим при других температурах (рис. 115).

Очевидно, если при одной и той же температуре $p_2^0 > p_1^0$ (рис. 114), то, наоборот, при одном и том же давлении ($p_1^0 = p_2^0$) температура t_2^0 окажется меньше t_1^0. Таким образом, при одном и том же давлении

($p_1^\circ = p_2^\circ$) более летучим будет тот компонент, температура которого меньше.

3°. Итак, по оси абсцисс рис. 113 отложена общая весовая доля более летучего компонента. Если же откладывать общую весовую долю x_1 менее летучего компонента A_1, то получим рис. 116. На этих

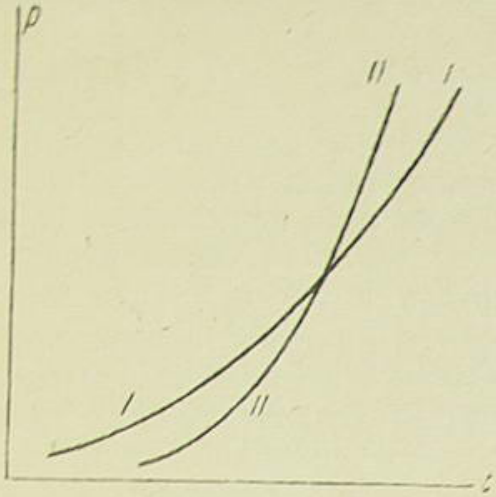


Рис. 115

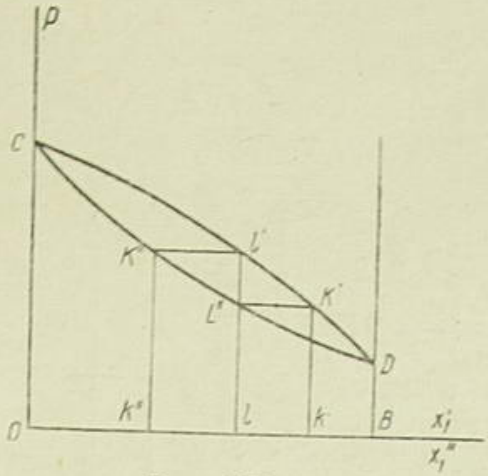


Рис. 116

рисунках изменения давления монотонны, т. е. при увеличении общей весовой доли от 0 до 1 давление изменяется в одном направлении (на обеих линиях рис. 113 давление неизменно возрастает, на обеих линиях рис. 116 давление неизменно падает).

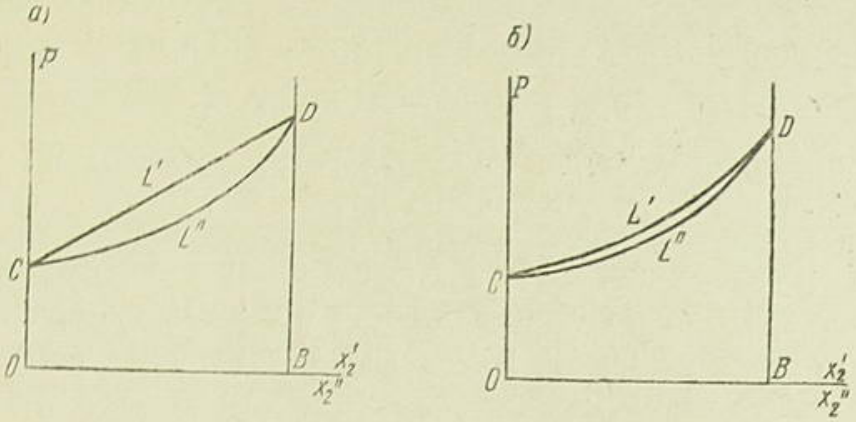


Рис. 117

Случай немонотонного изменения давления рассмотрен в § 19,10. При монотонном возрастании давления линии росы и кипения могут еще иметь вид, изображенный на 117, *а* и 117, *б*. Аналогичные случаи расположения кривых могут быть и тогда, когда по оси абсцисс откладывается общая весовая доля менее летучего компонента. Во всех случаях монотонного изменения давления линия кипения, за исключением крайних точек C и D, расположена выше линии росы.

Обратим внимание на следующее. Если начальное состояние паровой смеси изображается точкой, лежащей ниже линии росы, то при постепенном изотермическом увеличении давления в точке L'' возникает жидкая смесь, при этом в точке L'' весовая доля x_2 компонента A_2 в газообразной смеси равна общей весовой доле x_2, т. е. $x_2'' = x_2$; поэтому на линии росы давление газообразной смеси будет:

$$p'' = p''(x_2'',\ t = \text{const}). \qquad (19,8,1)$$

Таким же образом, если начальное состояние жидкой смеси изображается точкой, расположенной выше линии кипения, то при изотермическом понижении давления газообразная смесь начинает возникать в точке L', в которой весовая доля x_2' в жидкой смеси равна общей весовой доле x_2, т. е. $x_2' = x_2$; поэтому на линии кипения давление на жидкую смесь

$$p' = p'(x_2',\ t = \text{const}) \qquad (19,8,2)$$

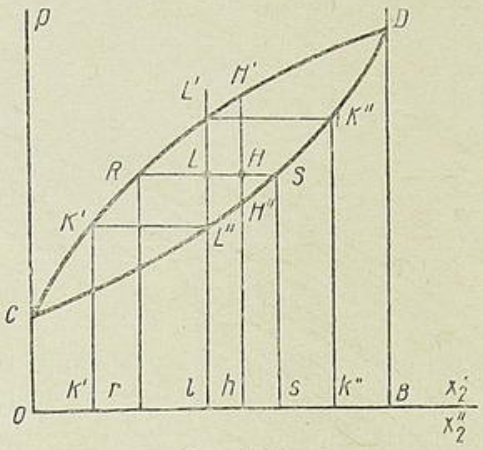


Рис. 118

Из рис. 113 очевидно:

при $x_2' = x_2'' = x_2$ $p' > p''$. (19,8,3)

Обычно же рассматривают бинарную систему, когда равновесные жидкая и газообразная смеси находятся при одинаковом давлении p. Из рис. 113 и из (19,8,3) следует:

при $p' = p'' = p$ $\quad x_2' \neq x_2''$. (19,8,4)

В последующем будем предполагать давление на обе фазы одинаковым, нигде не указывая на это.

По диаграмме давление — состав легко определить для каждого значения p значения x_2' и x_2''. В самом деле, проведем изобару RLS (рис. 118); точки ее пересечения с линиями кипения и росы — R и S, а абсциссы Or и Os этих точек равны соответственно весовым долям x_2' и x_2'':

$$Or = x_2', \qquad Os = x_2''.$$

Пусть A_2 — более летучий компонент и $x_2 = Ol$ — его общая весовая доля. Из рисунка следует, что давлениям $p'' = lL''$, $p = lL$, $p' = lL'$ соответствуют:

весовые доли A_2 в жидкости $x_2' = Ok'$, Or, Ol;

весовые доли A_2 в паре $x_2'' = Ol$, Os, Ok''.

Из этого заключаем:

[19-В] *В равновесной бинарной двухфазной системе весовая доля более летучего компонента в паровой фазе больше, чем в жидкости*: $x_2'' - x_2' > 0$;

[19-Г] *При изотермическом увеличении давления весовые доли более летучего компонента увеличиваются как в жидкой, так и в паровой фазах:*

$$\text{При } d_t p > 0 \text{ имеем: } d_t x_2' > 0, \quad d_t x_2'' > 0.$$

Выражая эти результаты посредством частных производных, получаем:

$$\left(\frac{\partial x_2'}{\partial p}\right)_t > 0, \quad \left(\frac{\partial x_2''}{\partial p}\right)_t > 0; \tag{19,8,5}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial x_2'}\right)_t > 0, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial x_2''}\right)_t > 0; \tag{19,8,6}$$

$$\left(\frac{\partial x_2''}{\partial x_2'}\right)_t > 0, \quad \left(\frac{\partial x_2'}{\partial x_2''}\right)_t > 0. \tag{19,8,7}$$

Все эти неравенства имеют один и тот же знак.

Так как в каждой фазе бинарной системы сумма весовых долей двух компонентов равна единице, т. е.

то

$$\left.\begin{aligned} x_1' + x_2' = 1, \quad x_1'' + x_2'' = 1, \\ dx_1' = -dx_2', \quad dx_1'' = -dx_2''. \end{aligned}\right\} \tag{19,8,8}$$

Поэтому [19-В] и (19,8,8) дают:

$$x_1'' < x_1', \quad x_1'' - x_1' < 0, \tag{19,8,9}$$

а из (19,8,8) и (19,8,5) — (19,8,7) следует:

$$\left(\frac{\partial x_1'}{\partial p}\right)_t < 0, \quad \left(\frac{\partial x_1''}{\partial p}\right)_t < 0. \tag{19,8,10}$$

Разделив одно из неравенств (19,8,10) на другое, получим:

$$\left(\frac{\partial x_1''}{\partial x_1'}\right)_t > 0, \quad \left(\frac{\partial x_1'}{\partial x_1''}\right) > 0. \tag{19,8,11}$$

Результаты (19,8,9) — (19,8,11) вытекают также и из рассмотрения рис. 116.

Знаки неравенств [19-В], (19,8,5) и (19,8,6) противоположны знакам соответствующих неравенств (19,8,9), (19,8,10). Производные же в (19,8,7) и (19,8,11) равны друг другу, так как $dx_1'' = -dx_2''$ и $dx_1' = -dx_2'$. Из равенства этих производных заключаем:

[19-Г′] *В любых обратимых изотермических изменениях в бинарной системе жидкость — пар составы обеих фаз изменяются в одинаковых направлениях.*

4°. Пусть m', m'' и $m = m' + m''$ представляют соответственно массы жидкой и паровой фаз и всей бинарной системы. В § 19,4 было указано, что по диаграммам, на одной из осей которых откладываются весовые доли компонентов в фазах, можно определять отношения $\frac{m'}{m''}$, $\frac{m''}{m}$ и $\frac{m'}{m}$. Следовательно, для этой цели можно воспользоваться диаграммой давление — состав. Положив

в формулах (19,4,3) $k=2$, имеем:

$$\frac{m'}{m''}=\frac{x_2''-x_2}{x_2-x_2'},\quad \frac{m''}{m}=\frac{x_2-x_2'}{x_2''-x_2'}.$$

Например, на изобаре RLS (см. рис. 118)

$$x_2=Ol,\quad x_2'=Or,\quad x_2''=Os.$$

Поэтому

$$x_2''-x_2=Os-Ol=ls=LS;$$
$$x_2''-x_2'=Os-Or=rs=RS;$$
$$x_2-x_2'=Ol-Or=rl=RL.$$

Отсюда

$$\frac{m'}{m''}=\frac{LS}{RL},\quad \frac{m''}{m}=\frac{RL}{RS},\quad \frac{m'}{m}=\frac{LS}{RS}. \qquad (19,8,12)$$

Каждая из зависимостей (19,8,12) называется правилом рычага.

Рассмотрим ту же изобару RLS в предположении, что $x_2=Oh$ (а не Ol); тогда точка L должна быть заменена точкой H (см. рис. 118), и мы получим:

$$\frac{m''}{m}=\frac{RH}{RS}.$$

Но если $Oh>Ol$, то и $RH>RL$. Таким образом:

[19-Д] *При одном и том же давлении в материально изолированной бинарной системе большей общей весовой доле более летучего компонента соответствует и бóльшая масса паровой фазы.*

§ 19,9. Диаграмма температура — состав

1°. Наряду с диаграммой давление — состав, рассматривается диаграмма температура — состав ($t-x_2$), причем во всех точках диаграммы давление считается одинаковым. В этом параграфе диаграмма температура — состав рассматривается в предположении, что при изобарном изменении состава изменения температуры монотонны. Случаю немонотонного изменения температуры посвящен § 19,10.

В § 19,8,2 было указано, что если каждый из компонентов A_1 и A_2 образует унарную систему жидкость — пар, то при одинаковом давлении температура системы, образованной более летучим компонентом, будет ниже. Для построения диаграммы $t-x_2$ нужно еще показать, что на ней линия кипения лежит ниже линии росы. Это непосредственно следует из [12-И]; но в этом можно убедиться еще, проведя изобару MN в координатной системе $p-V$ и рассмотрев ее пересечения с изотермами.

Пусть изотермы, температуры которых t_N, t_Q и t_M (рис. 119) пересекает изобару MN соответственно в точках N, Q, M. Мы видим,

что $t_N > t_Q > t_M$, т. е. при изобарном превращении паровой фазы бинарной системы в жидкую фазу температура понижается. Отсюда и следует, что в координатной системе $t - x_2$ линия кипения расположена, за исключением двух крайних точек, ниже линии росы.

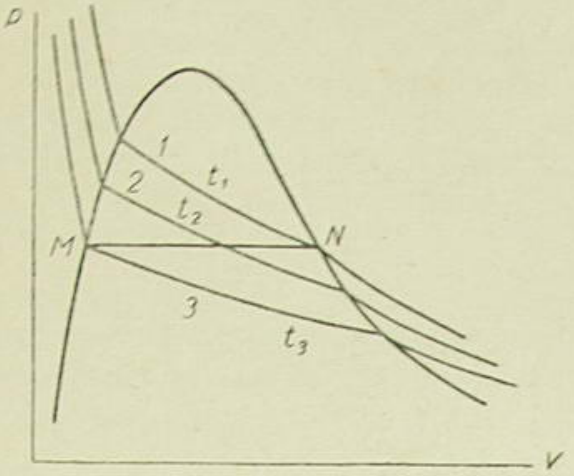


Рис. 119

Итак, при монотонном изменении температуры диаграмма $t - x_2$ имеет вид, изображенный на рис. 120 или рис. 121, смотря по тому, является ли A_2 компонентом более летучим или менее летучим. На обеих фигурах $CL'D$ — линия кипения. Диаграмма $p - x_2$ на рис. 118 соответствует диаграмме $t - x_2$ на рис. 120, так как по их осям абсцисс отложена весовая доля более летучего компонента.

2°. Рис. 120 также приводит к заключению [19-B] Для получения ряда других заключений нужно учесть, что при увеличении

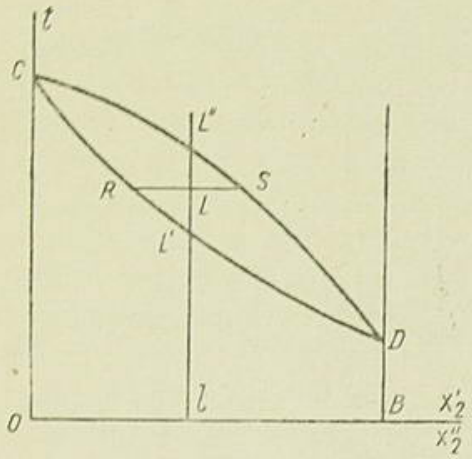


Рис. 120

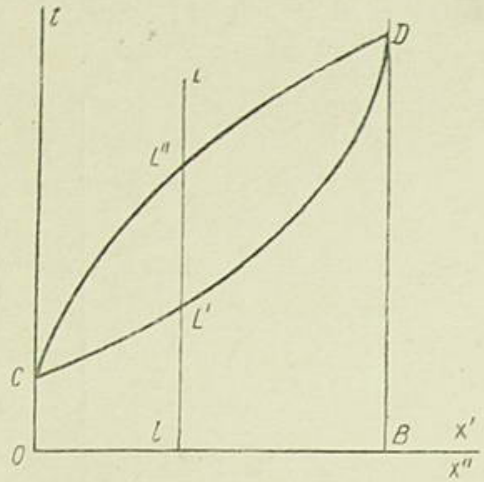


Рис. 121

весовой доли x_2 более летучего компонента возрастает давление на рис. 118 и падает температура на рис. 120. Таким образом, заменив в формулах (19,8,5) — (19,8,7) dp на $-dt$, получим:

$$\left(\frac{\partial x_2'}{\partial t}\right)_p < 0, \quad \left(\frac{\partial x_2''}{\partial t}\right)_p < 0; \qquad (19,9,1)$$

$$\left(\frac{\partial t}{\partial x_2'}\right)_p < 0, \quad \left(\frac{\partial t}{\partial x_2}\right)_p < 0; \qquad (19,9,2)$$

$$\left(\frac{\partial x_2''}{\partial x_2'}\right)_p > 0, \quad \left(\frac{\partial x_2'}{\partial x_2''}\right)_p > 0. \qquad (19,9,3)$$

Знак неравенств (19,9,3) совпадает со знаком неравенств (19,8,7), поэтому аналогично [19-Г′] имеем:

[19-Г″] *При любых обратимых изобарных изменениях в бинарной системе жидкость — пар составы обеих фаз изменяются в одинаковых направлениях.*

Наконец, пусть изотерма RLS пересекает на диаграмме $t - x_2$ (см. рис. 120) линию кипения в точке R, а линию росы в точке S. Тогда аналогично § 19,8,4° получим:

$$\frac{m'}{m''} = \frac{LS}{RL}, \quad \frac{m''}{m} = \frac{RL}{RS}, \quad \frac{m'}{m} = \frac{LS}{RS}. \qquad (19,9,4)$$

А отсюда приходим к заключению, аналогичному [19-Д]:

[19-Д′] *При одной и той же температуре в материально изолированной бинарной системе большей общей весовой доле более летучего компонента соответствует и бóльшая масса паровой фазы.*

§ 19,10. Случай немонотонного изменения давления и температуры

1°. В § 19,8 и 19,9 рассматривались диаграммы давление — состав и температура — состав в предположении монотонного изменения p и t. Перейдем теперь к случаям немонотонного изменения p и t. Прежде всего покажем возможность такого изменения p и t. Предположим, что при некоторой температуре t давление унарной системы жидкость — пар, образованной компонентом A_1, равно давлению такой же системы, образованной компонентом A_2: $p_1^0 = p_2^0$. Тогда в координатной системе $p - x_2$ (рис. 122) $OC = BD$ и если линия кипения плавная, она может быть или прямой CD или иметь вид кривых $CH'D$, $CY'D$, на которых давление имеет экстремум: максимум в точке H', минимум в точке Y'. Экспериментально установлено наличие экстремумов и в таких бинарных системах, в которых давления p_1^0 и p_2^0 значительно отличаются друг от друга.

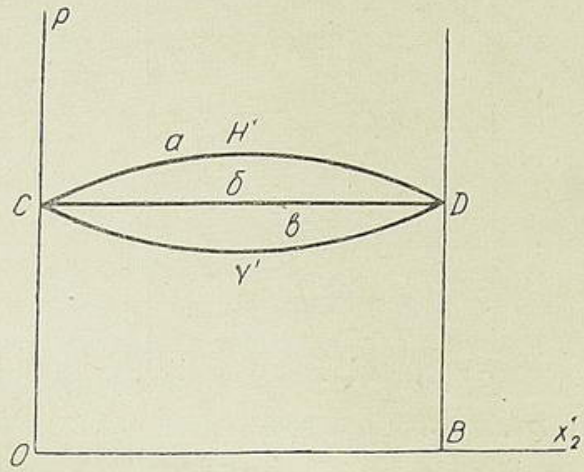


Рис. 122

2°. Вследствие бивариантности бинарных двухфазных систем можем положить:

$$p = p(t, x_2'), \text{ или } p = p(t, x_2''). \qquad (19,10,1)$$

Условимся рассматривать только компонент A_2 и в зависимости от обстоятельств считать A_2 или более летучим, или менее летучим компонентом. При большей летучести A_2 по [19-B] и (19,8,6) имеем:

$$x_2'' - x_2' > 0, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial x_2'}\right)_t > 0, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial x_2''}\right)_t > 0. \qquad (19,10,2)$$

а в случае меньшей летучести A_2, заменив в (19,8,9) и в (19,8,10) индекс 1 индексом 2, получим:

$$x_2'' - x_2' < 0, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial x_2'}\right)_t < 0, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial x_2''}\right)_t < 0. \qquad (19,10,3)$$

Одинаковость знаков трех неравенств (19,10,2) и противоположный им знак неравенств (19,10,3) указывают на то, что если

$$x_2 - x_2' = 0, \text{ то и } \left(\frac{\partial p}{\partial x_2'}\right)_t = 0, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial x_2''}\right)_t = 0. \qquad (19,10,4)$$

Так как мы рассматриваем двухфазные бинарные системы при одном и том же давлении на обе фазы (см. § 19,8,3°), то первое равенство (19,10,4) означает, что когда $x_2'' = x_2'$, то в координатной си-

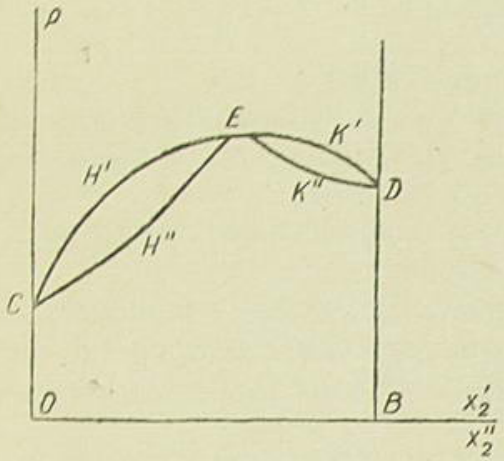


Рис. 123

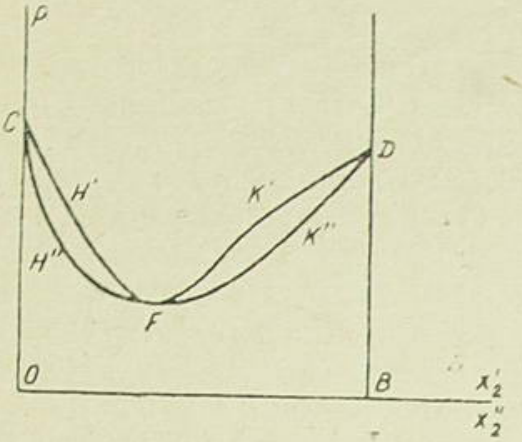


Рис. 124

стеме $p - x_2$ линии кипения и росы имеют общую точку. Второе и третье равенства (19,10,4) показывают, что в этой общей точке обе линии имеют общую касательную, параллельную оси Ox_2, т. е. в этой точке давление достигает экстремума (минимума, максимума, точки перегиба с касательной, параллельной оси Ox_2 — рис. 123 и 124).

Состояние бинарной двухфазной системы, в которой составы обеих фаз одинаковы, называется азеотропным, а сама бинарная система в этом состоянии — азеотропной (т. е. постоянно кипящей). Это название вполне справедливо, так как по [19-A] одинаковые составы постоянны ($x_2' = x_2'' = x_2 = \text{const}$), а по (19,10,1) при $x_2' = x_2'' = \text{const}$, $t = \text{const}$, также и $p = \text{const}$.

Азеотропному состоянию соответствует изотерма $cc''c'c_1$ (см. рис. 108), средний участок которой прямолинеен и параллелен оси OV, как в унарных системах жидкость — пар. Мы имеем право сказать, что бинарная двухфазная система, вообще бивариантная, становится в азеотропном состоянии моновариантной и по правилу фаз однокомпонентной.

Итак, мы пришли к следующему результату (*теорема Гиббса — Коновалова*):

[19-E] *Если изотермическим изменением можно привести бинарную систему жидкость — пар в азеотропное состояние, то в этом состоянии давление должно иметь экстремум.*

3°. Пусть A_2 — более летучий компонент. Тогда [19-B] и (19,9,2) дают:

$$x_2'' - x_1' > 0, \quad \left(\frac{\partial t}{\partial x_2'}\right)_p < 0, \quad \left(\frac{\partial t}{\partial x_2''}\right)_p < 0. \qquad (19,10,5)$$

Если бы A_2 был менее летучим компонентом, то во всех неравенствах (19,10,5) изменились бы знаки. А это означает, что при $x_2'' - x_2' = 0$ мы имели бы:

$$\left(\frac{\partial t}{\partial x_2'}\right)_p = 0, \quad \left(\frac{\partial t}{\partial x_2''}\right)_p = 0.$$

Отсюда следует заключение, аналогичное [19-E]:

[19-E′] *Если изобарным изменением можно привести бинарную систему жидкость — пар в азеотропное состояние, то в этом состоянии температура должна иметь экстремум.*

Очевидно, положения [19-E] и [19-E′] дополняют друг друга и могут быть объединены в одно, более общее:

[19-E″] *Если существуют такие значения давления и температуры, при которых бинарная система оказывается азеотропной, то*

а) *в изотермическом переходе в это состояние давление достигает экстремума;*

б) *в изобарном переходе в это состояние температура достигает экстремума;*

в) *эти экстремумы разноименные: один из них — максимум, другой — минимум.*

4°. Чтобы доказать последнее утверждение (в), рассмотрим рис. 123 и 124.

В конце 2° этого параграфа было сказано, что в точке E система может считаться однокомпонентной. Назовем этот компонент A. Тогда давление p_E системы в азеотропном состоянии может рассматриваться как давление p_A^0 унарной системы жидкость — пар, образованной компонентом A. Так как в точке E давление достигает максимума, то компонент A нужно считать более летучим, чем компоненты A_1 и A_2. Приняв существование компонента A, мы имеем следующие весовые доли компонентов A_1, A_2, A:

в точке C $x_1 = 1$, $x_2 = 0$, $x_A = 0$;

в точке D $x_1 = 0$, $x_2 = 1$, $x_A = 0$;
в точке E $x_1 = 0$, $x_2 = 0$, $x_A = 1$.

Из этого следует, что диаграмму рис. 123 можно считать состоящей из двух диаграмм: $CH'EH''C$ и $EK'DK''E$. Компонентами первой служат A_1 и A, компонентами второй A и A_2.

В § 19,9,1° было сказано, что диаграмме $p - x$ (рис. 118) соответствует диаграмма $t - x$ рис. 120. Таким же образом диаграмме рис. 116 соответствует диаграмма $p - x$ (рис. 121). Поэтому при постоянном давлении $p = p_E = \text{const}$ на диаграмме $t - x_A$, соответствующей $CH'EH''C$, температура должна падать с увеличением весовой доли x_A; то же должно иметь место на диаграмме $t - x_A$, соответствующей $EK'DK'E$.

Следовательно, при изобарном ($p = p_E$) приближении к азеотропному состоянию, в котором давление имеет максимум, температура неизменно понижается и достигает минимума в азеотропном состоянии. Таким же образом можно показать, что если в азеотропном состоянии давление достигает минимума, то при изобарном приближении к этому состоянию температура повышается и достигает максимума в точке F (см. рис. 124).

Глава двадцатая

ДРУГИЕ БИНАРНЫЕ СИСТЕМЫ

§ 20,1. Ограниченно смешивающиеся жидкости

1°. В §§ 19,5—19,10 мы познакомились с некоторыми свойствами бинарных двухфазных смесей, в которых одна фаза жидкая, другая — паровая. Теперь перейдем к бинарным системам с двумя жидкими фазами.

Предположим, температура и давление таковы, что оба компонента (A_1 и A_2), находятся в жидком состоянии. Если смесь этих жидкостей оказывается однородной при всех значениях их весовых долей (от 0 до 1), то говорят, что жидкости A_1 и A_2 смешиваются во всех пропорциях. Такими являются, например, вода и спирт: в жидкой смеси, образуемой ими, весовая доля воды может изменяться от 0 до 1.

Но не все жидкости таковы; пример воды и фенола был приведен в § 19,2. Вот еще другой пример. При 19,8° С вода и эфир образуют две смеси: в одной весовые доли воды и эфира равны 0,9 и 0,1, в другой — 0,03 и 0,97. Это нужно понимать следующим образом. Пусть у нас имеется 90 *г* воды, 19,8° С; приливая к ней эфир, мы будем иметь однородную жидкую смесь до тех пор, пока количество эфира не превосходит 10 *г*. Если продолжать добавлять эфир сверх 10 *г*, то начнется образование второй жидкой фазы, в которой весовые доли эфира и воды равны 0,97 и 0,03.

При постоянных температуре и давлении постепенное увеличение количества эфира вызывает увеличение массы второй фазы и уменьшение массы первой жидкой фазы. Имея 97 *г* жидкого эфира и приливая к нему воду, можно получить однородную смесь до тех пор, пока количество прилитой воды не превышает 3 *г*. Если после этого продолжать добавлять воду, то появится вторая фаза, в которой весовые доли воды и эфира равны 0,9 и 0,1 и масса которой возрастает с продолжающимся увеличением массы воды; при этом масса первой фазы постепенно уменьшается.

Такие две жидкости, как вода и эфир, вода и фенол, которые могут образовать две жидкие смеси, отличающиеся по составу

и способные находиться в равновесии друг с другом, называются ограниченно смешивающимися.

2°. Рассмотрим бинарную систему с двумя жидкими фазами при различных температурах; воспользуемся диаграммой $t - x_2$. Нужно иметь в виду, что давление мало влияет на свойства жидкостей, поэтому диаграммы $p - V$, $p - x_2$ в этом случае большого интереса не представляют*.

Итак, по оси абсцисс будем откладывать весовую долю x_2 жидкого компонента A_2, по оси ординат температуру (рис. 125). Вначале система состоит из жидкости A_1: $x_1 = 1$, $x_2 = 0$; если $t = OB_0$, состояние системы изображается точкой B_0. При постепенном введении жидкости A_2 ее мольная доля начинает возрастать от нуля и так как температура постоянна, точка, изображающая состояние системы, перемещается по прямой B_0B. Эту фазу назовем Φ'. Когда весовая доля A_2 в жидкой смеси Φ' достигает значения $x_2' = B_0B'$, возникает фаза Φ'', в которой весовая доля x_2'' компонента A_2 значительно больше x_2' и равна B_0B''. Продолжая изотермически увеличивать массу компонента A_2 в системе, мы заметим, что будут изменяться массы обеих фаз, а их составы останутся теми же, как в момент возникновения фазы Φ'', т. е. $x_2' = B_0B' = \text{const}$, $x_2'' = B_0B'' = \text{const}$. Так это и должно быть. В самом деле, бинарная система тривариантна при одной фазе и бивариантна при двух фазах.

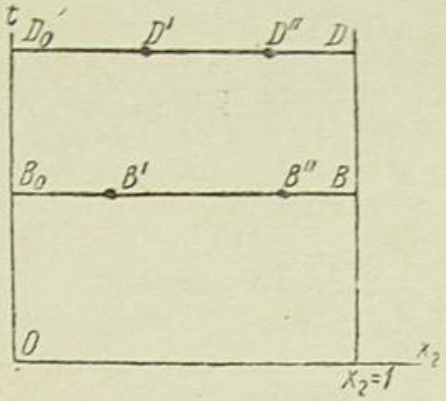


Рис. 125

Таким образом, из четырех интенсивных переменных p, t, x_2'', x_2' двухфазной системы две могут быть выбраны по нашему усмотрению, а остальные две будут функциями первых двух. Выберем в качестве независимых переменных p и t; тогда

$$x_2' = x_2'(p, t), \quad x_2'' = x_2''(p, t).$$

Очевидно при постоянных p и t имеем: $x_2' = \text{const}$, $x_2'' = \text{const}$. Следовательно, увеличивая массу компонента A_2 в системе, мы изменяем массы m' и m'' фаз при их постоянных составах. Легко установить, каковы изменения m' и m''. Обозначив через x_2 общую весовую долю

* Мнение о малом влиянии давления на свойства жидкостей общепринято и подтверждается в большом числе случаев. Однако Ван-дер-Ваальс высказал мысль, что при больших (500 *атм*, 1000 *атм* и более) давлениях любые две жидкости должны смешиваться во всех пропорциях. Эта мысль нашла экспериментальное подтверждение в случае некоторых пар жидкостей, которые оказываются ограниченно смешивающимися при обычных небольших давлениях. Отсюда непосредственно следует, что влияние давления, малое в отношении одних свойств, например в отношении объема, может быть значительным в отношении других свойств.

компонента A_2, имеем по (19,4,3):

$$\frac{m'}{m''} = \frac{x_2'' - x_2}{x_2 - x_2'}.$$

Но общая доля x_2 компонента A_2, очевидно, возрастает вместе с возрастанием массы компонента A_2, а x_2' и x_2'' неизменны; $x_2'' - x_2$ постепенно уменьшается и стремится к нулю, когда x_2, увеличиваясь, стремится к x_2''. В момент, когда $x_2 = x_2''$, фаза Φ' исчезает вовсе, и дальнейшее введение компонента A_2 увеличивает массу оставшейся фазы Φ'' и весовую долю x_2'' в ней. Состояния фазы Φ'', образующей теперь всю систему, изображаются точками отрезка $B''B$.

Итак, на участках B_0B' и $B''B$ система однородна и состоит из фазы Φ' на участке B_0B' и фазы Φ'' на участке $B''B$; ее вариантность равна трем. Приняв за независимые интенсивные переменные давление, температуру и весовую долю компонента A_2, видим, что при изобарно-изотермическом введении этого компонента его весовая доля может принять любые значения (от $x_2' = 0$ до $x_2' = B_0B'$ и от $x_2'' = B_0B''$ до $x_2'' = 1$), если система остается однофазной.

3°. Очевидно, если вначале система состоит из жидкости A_2 (фаза Φ'') и изображается точкой B, то при постепенном изобарно-изотермическом растворении в ней жидкости A_1 весовая доля A_2 будет уменьшаться, начиная от 1. Когда эта доля станет равной B_0B'', начинается образование фазы Φ', в которой весовая доля A_2 равна x_2'. При дальнейшем введении жидкости A_1 общая весовая доля x_2 и отношение $\frac{m''}{m'} = \frac{x_2 - x_2'}{x_2'' - x_2}$ будут уменьшаться, а x_2' и x_2'' останутся неизменными до тех пор, пока система двухфазна. С момента, когда x_2 станет равной $x_2' = B_0B'$, система снова станет однородной, состоящей из фазы Φ'.

4°. Изобарно-изотермическое введение жидкости A_2 в жидкость A_1 можно осуществить и при какой-либо температуре $t_D = OD_0$, отличной от t_B. При этом на диаграмме $t - x_2$ отрезкам B_0B', $B'B''$, $B''B$ теперь будут соответствовать отрезки D_0D', $D'D''$, $D''D$. Когда система однофазна, точки отрезка D_0D' изображают весовые доли x_2' компонента A_2 в фазе Φ'; точки отрезка $D''D$ изображают весовые доли x_2'' фазы Φ'', которая «богаче» компонентом A_2, чем фаза Φ'. Как только x_2' сделается равной D_0D' (или x_2'' равной D_0D''), система становится двухфазной; в ней при $p = \text{const}$, $t = \text{const}$ постоянны также $x_2' = D_0D'$ и $x_2'' = D_0D''$. Повторив то же самое при $t_E = OE_0$, $t_F = OF_0$ (рис. 126), получим прямые $E_0E'E''E$ и $F_0F'F''F$, отрезки которых E_0E', $E'E''$, $E''E$; F_0F', $F'F''$, $F''F$ соответствуют отрезкам B_0B', $B'B''$, $B''B$.

Линия $B'D'E'F'$ представляет геометрическое место точек, в которых однородная смесь (фаза Φ') становится неоднородной, вследствие образования новой фазы Φ'', в которой весовая доля A_2 больше, чем в Φ'.

Аналогично этому линия $B''D''E''F''$ представляет геометрическое место точек, в которых неоднородная система, состоящая из

двух жидких смесей Φ' и Φ'', переходит в однородную, состоящую только из Φ''. Эти линии называются линиями разделения или расслоения смеси и разделяют всю площадь диаграммы $t - x_2$ на три части. Чтобы наиболее простым образом охарактеризовать каждую из этих трех частей, обратим внимание на то, что в однородной (т. е. однофазной) системе общая весовая доля системы совпадает с весовой долей в фазе, т. е. если система состоит из фазы Φ', то $x_2 = x_2'$ и $x_2 = x_2''$, если система состоит из фазы Φ'', а в двухфазной системе общая весовая доля отличается от весовой доли в каждой фазе.

Таким образом, считая, что на диаграмме $t - x_2$ абсцисса каждой точки представляет общую весовую долю x_2 компонента A_2 в системе, можно характеризовать следующим образом три области, которые образуются линиями разделения $B'D'E'F'$ и $B''D''E''F''$. Когда два жидких компонента бинарной системы оказываются ограниченно смешивающимися, то на диаграмме $t - x_2$ любая точка, лежащая левее кривой $B'D'E'F'$ или правее кривой $B''D''E''F''$, представляет жидкую однородную систему.

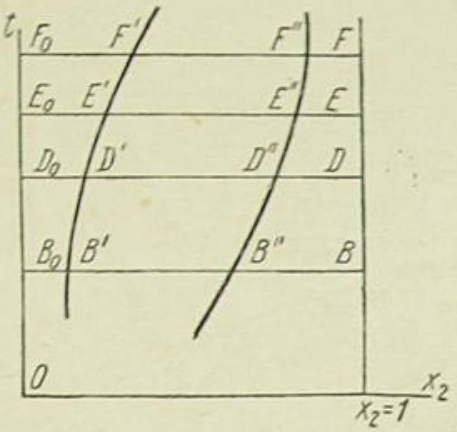


Рис. 126

Точка между этими кривыми представляет двухфазную систему, в которой общая весовая доля равна абсциссе этой точки, а весовые доли компонента A_2 в обеих фазах определяются точками M' и M'' пересечения изотермы $M'MM''$ с кривыми $B'D'E'F'$ и $B''D''E''F''$ (см. рис. 127 и 126).

Отношение масс фаз Φ' и Φ'' по (19,4,3):

$$\frac{m'}{m''} = \frac{MM''}{M'M}.$$

Следует иметь в виду, что в материально неизолированной системе общая весовая доля x_2 может вследствие изменения масс компонентов A_1 и A_2 принимать любые значения от 0 до 1. Поэтому в указанных пределах точка M может занять при заданной температуре любое положение на изотерме диаграммы $t - x_2$; в частности, отношение масс двух фаз может быть любым.

В материально изолированной системе общая весовая доля x_2 неизменна. Вследствие этого при заданной температуре точка M может занимать только одно положение на изотерме, и отношение $\frac{MM''}{M'M}$ будет иметь вполне определенное значение, т. е. массы m' и m'' будут при заданной массе всей системы иметь вполне определенные значения. Если же температура материально изолированной системы изменяется, то геометрическим местом точек M будет прямая ($x_2 = \text{const}$), параллельная оси Ot. При этом, так как линии

расслоения всегда оказываются кривыми, то они должны пересекаться с прямой $x_2 = \text{const}$ (рис. 128).

При неизменной общей весовой доле x_2 по одну сторону от точки пересечения система оказывается двухфазной, а по другую сторону — однофазной. Так, если $x_2 = Ob$, а температура ниже, чем bB, система двухфазна; при $x_2 = Ob$ и более высоких температурах

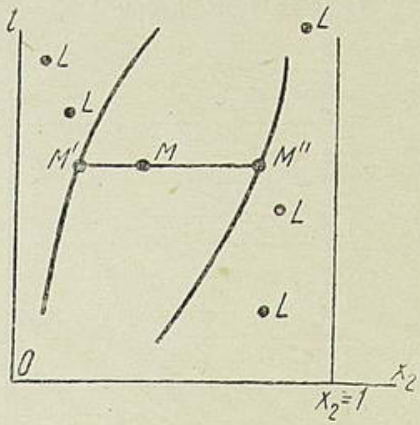


Рис. 127

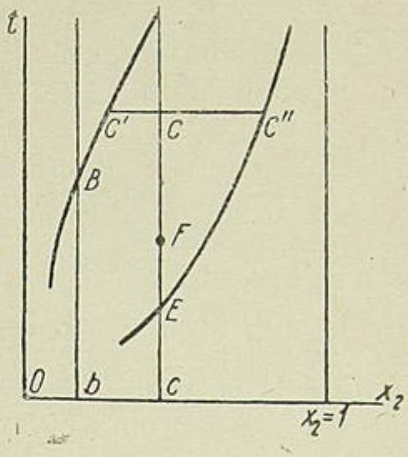


Рис. 128

($t > t_B$) система однофазна. Если $x_2 = Oc = \text{const}$, то с уменьшением температуры отношение $\frac{CC''}{C'C}$ уменьшается, т. е. отношение $\frac{m'}{m''}$ уменьшается и обращается в нуль при $t_E = cE$. Это означает, что при $t_F > t_E$ бинарная система двухфазна; с понижением температуры масса фазы Φ'' увеличивается за счет массы фазы Φ'; при $t = t_E$ фаза Φ' вовсе исчезает, а при дальнейшем понижении температуры система будет состоять только из фазы Φ''.

§ 20,2. Критическое состояние бинарной жидкой системы

1°. Обычно с изменением температуры длина отрезка, отсекаемого линиями расслоения, изменяется. Если постепенно изменять температуру так, чтобы линии расслоения приближались друг к другу, то при некоторой температуре эти линии сливаются в одну, имея в точке K слияния общую касательную, параллельную оси Ox_2 (рис. 129 и 130). Таким образом, в точке K температура достигает экстремума (максимума или минимума).

Точка K, в которой температура достигает экстремума, и характеризуемое ею состояние называются *критической точкой расслоения и критическим состоянием жидкой бинарной смеси.* Когда в точке K температура достигает максимума, эта точка называется *верхней критической точкой расслоения* (см. рис. 129). Это имеет место, например, в системе вода — фенол, в которой $t_{в.к}$ (в — верх-

няя, к — критическая) $\cong 66°$ С, а критическая весовая доля фенола $x_{2к} = 0{,}35$. Другим примером служит система нормальный гексан — нитробензол, в критическом состоянии которой температура также достигает максимума: $t_{в.к} = 19°$ С при весовой доле нитробензола $x_{2к} = 0{,}42$.

Когда экстремум температуры оказывается минимумом (см. рис. 130), ее называют *нижней критической температурой*; примером может служить система вода — анилин.

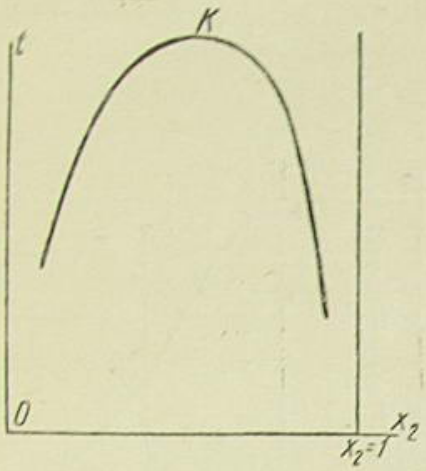


Рис. 129

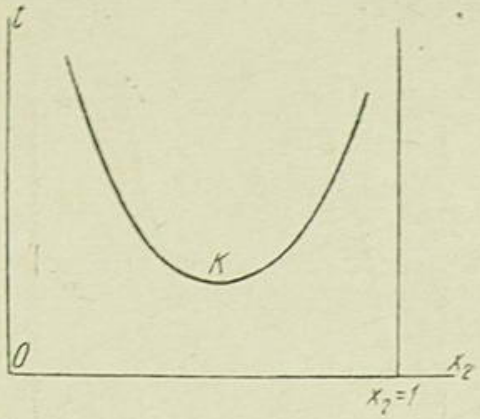


Рис. 130

Иногда существуют две критические температуры расслоения: верхняя и нижняя. К таким системам относится жидкая бинарная смесь вода — никотин; в ней $t_{в.к} \cong 210°$ С, $t_{н.к} = 60°$ С, а состав системы в обоих критических состояниях один и тот же. Нужно, однако, заметить, что одинаковость составов в верхнем и нижнем критических состояниях — чистая случайность и обычно в системах с двумя критическими точками не наблюдается.

Интересна система сера — бензол; она имеет верхнюю и нижнюю критические точки (рис. 131), причем $t_{в.к} < t_{н.к}$. Объясняется это тем, что жидкая сера может быть в двух аллотропических видоизменениях: сера λ, сера μ. На рисунке кривая с максимумом относится к одной разновидности серы, кривая с минимумом — к другой.

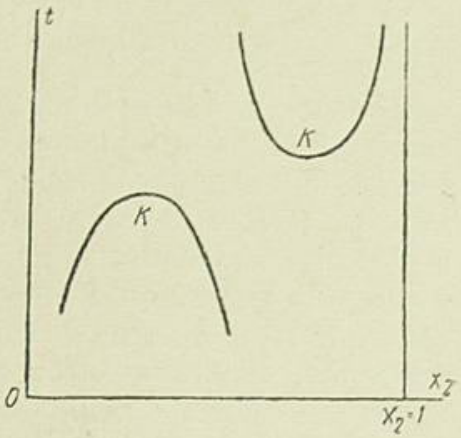


Рис. 131

Наконец, в системе вода — эфир расстояние между двумя кривыми расслоения мало изменяется с изменением температуры и критические точки не наблюдены (рис. 132).

Здесь мы вовсе не приводили давлений, которым соответствуют

критические температуры расслоения. Это потому, что давление мало влияет на критическую температуру расслоения жидких систем: значительные изменения давления сопровождаются только небольшими изменениями температуры. Так, в системе циклогексан — анилин при 1,8 *атм* $t_к = 31°$ С; с увеличением давления $t_к$ очень медленно повышается и достигает 32,6° С при 250 *атм*. С изменением давления изменяется (помимо температуры) также и состав смеси в критическом состоянии.

2°. Чтобы понять, почему состояние K названо критическим, сопоставим диаграмму $p - V$ унарной системы жидкость — пар с диаграммой $t - x_2$ бинарной двухфазной жидкой системы.

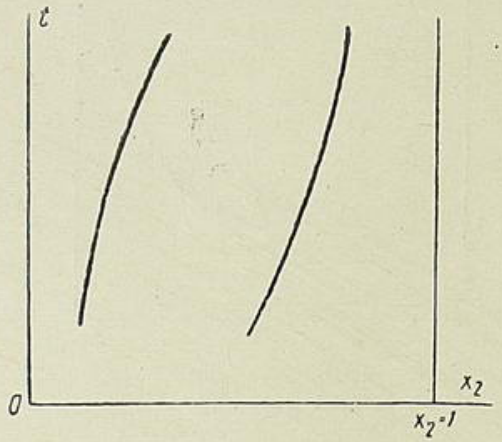


Рис. 132

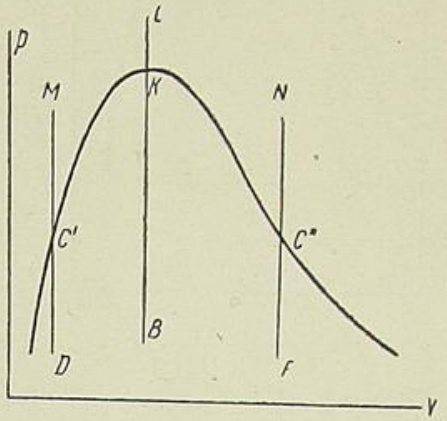


Рис. 133

Пусть на рис. 133 $A'C''KC''A$ — линия насыщения унарной системы жидкость — пар. Проведем три изохоры — критическую BKL и расположенные от нее по обе стороны $DC'M$ и $FC''N$. Рассмотрим, как изменяется на них отношение масс фаз $\frac{m'}{m''}$ при приближении к линии насыщения. Проведя несколько изобар, замечаем, что при приближении к линии насыщения по изохоре $DC'M$ это отношение увеличивается, т. е. масса жидкости увеличивается за счет массы пара; в точке C' паровая фаза полностью исчезает и вся система состоит из насыщенной жидкости. При дальнейшем повышении давления (температуры) жидкость становится ненасыщенной. При приближении к линии насыщения по изохоре $FC''N$, наоборот, увеличивается масса пара за счет массы жидкости, и в точке C'' система становится однофазной (однородной) вследствие исчезновения жидкой фазы. На изохоре же BKL при приближении к линии насыщения отношение $\frac{m'}{m''}$ масс жидкости и пара почти не изменяется, а разность удельных объемов фаз уменьшается. В точке K система становится однородной, но не вследствие исчезновения одной из фаз, а потому, что обе фазы оказываются совершенно одинаковыми.

Теперь рассмотрим три линии постоянного состава на диаграмме $t - x_2$ (рис. 134). Пусть одна из них (BKL) проходит через критическую точку, а другие две расположены: одна ($DC'M$) левее, а другая ($FC''N$) правее точки K. Аналогично диаграмме $p - V$ мы замечаем, что при приближении по линиям $DC'M$, $FC''N$ к линии расслоения отношение масс фаз изменяется; в точке C' совершенно исчезает фаза Φ'', и система состоит из фазы Φ'. В точке C'' совершенно исчезает Φ', и система состоит из Φ''. На линии же BKL при приближении к K отношение масс почти не изменяется, а различие в составах обеих фаз уменьшается. В точке K система становится однородной не вследствие исчезновения одной из фаз, а потому, что обе фазы стали идентичными.

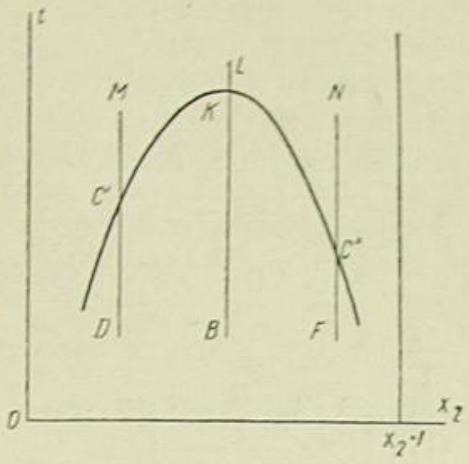


Рис. 134

§ 20,3. Бинарные системы с одной паровой и двумя жидкими фазами

1°. В § 20,1 и 20,2 бинарные системы рассматривались в той области температур и давлений, в которой компоненты A_1 и A_2 могут быть только в жидком виде, а не в газообразном. Теперь расширим границы давлений и температур настолько, чтобы компоненты A_1 и A_2 могли бы образовать как жидкие, отличающиеся по составу, бинарные фазы Φ'' и Φ''', так и паровую Φ'.

Так как в системе возможна только одна паровая фаза, то в рассматриваемом интервале температур и давлений бинарная система может быть:

а) однофазной (одна из фаз Φ', Φ'', Φ''');

б) двухфазной (фазы Φ' и Φ'', Φ' и Φ''', Φ'' и Φ''');

в) трехфазной (фазы Φ', Φ'', Φ''').

Согласно правилу фаз вариантность бинарных систем равна трем при одной фазе, двум — при двух фазах и единице — при трех фазах. Вследствие этого за независимые интенсивные признаки могут быть приняты в однофазных системах температура, давление и молярная доля компонента A_2 (p, t, x_2); в двухфазных — p и мольная доля компонента A_2 в одной из фаз; в трехфазных — p (или t).

Построим диаграмму температура — состав этой системы, считая, что компоненты A_1 и A_2 не образуют химических соединений, а давление постоянно и равно p_0. По оси абсцисс будем откладывать как общую — весовую или мольную — долю компонента A_2, так и его весовую или мольную долю в одной из фаз. При этом нужно

помнить, что в случае однофазной системы общая мольная доля компонента совпадает с его мольной долей в фазе и поэтому (в отсутствии химических реакций) постоянна. Если за абсциссу принята общая доля компонента A_2, то ввиду ее постоянства всякий процесс, в течение которого температура изменяется, изобразится прямой, параллельной оси Ot. То же самое будет иметь место в однофазной системе, если за абсциссу принята доля компонента в этой фазе.

Выше мы условились за независимые интенсивные признаки бинарной двухфазной системы принять давление и мольную долю компонента A_2 в одной из фаз. Поэтому при $p = p_0 = \text{const}$ температура должна рассматриваться как функция этой мольной доли. Следовательно, в бинарной двухфазной системе изобарному процессу соответствует в каждой фазе своя линия.

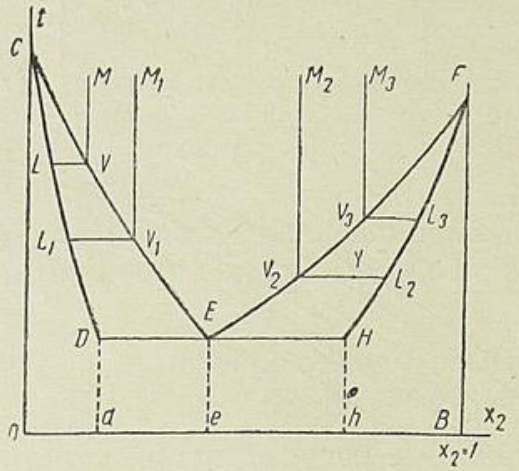


Рис. 135

Наконец, согласно сказанному немного выше, в трехфазной бинарной системе при $p = \text{const}$ все другие интенсивные признаки должны оставаться неизменными, изменяться же могут только экстенсивные признаки (объем, энтальпия, массы фаз и т. д.). Поэтому при $p = \text{const}$ все состояния трехфазной бинарной системы и все процессы изобразятся на диаграмме температура — состав одной точкой.

2°. Пусть (рис. 135) точки M, M_1, M_2, M_3, изображают состояние бинарной системы, имеющей только паровую фазу Φ', причем x'_{2M}, x'_{2M_1} малы и $x'_{2M_1} > x'_{2M}$, а x'_{2M_2}, x'_{2M_3} близки к единице и $x'_{2M_3} > x'_{2M_2}$. Изобарное охлаждение, начатое в M, сначала вызовет только понижение температуры паровой фазы и изобразится отрезком MV прямой, параллельной оси Ot; в состоянии V начинается образование жидкой фазы Φ'', система станет двухфазной. Таким же образом изобарное охлаждение, начатое в M_1, сначала вызовет только понижение температуры по M_1V_1, а в точке V_1 начнется образование жидкой смеси Φ''. Мы замечаем, что температура в точке V_1 ниже температуры в точке V.

Геометрическое место точек V, V_1 — линия CVV_1E, точка C которой лежит на оси Ot и представляет температуру сжижения чистого пара A_1 ($x_2 = 0$) при давлении p_0. Линия CVV_1E — график функции $t = t(x'_2, p_0)$ в паровой смеси и называется линией пара.

Согласно в § 19,9,1° в бинарной системе, состоящей из жидкой и паровой фаз, в координатной системе $t - x_2$ линия пара всегда выше графика $t = t(x''_2, p_0)$ жидкой фазы, называемого линией

жидкости. Следовательно, линия жидкости CLL_1D должна быть расположена как указано на рис. 135, т. е. в жидкой смеси содержание компонента A_2 меньше, чем в паре. На любой изотерме, пересекающей линии пара и жидкости, абсциссы точек пересечения дают доли компонента A_2 в жидкости и паре, находящихся в равновесии.

Теперь представим, что изобарное охлаждение начинается в точках M_2, M_3, в которых x_2 близка к единице. Опять-таки это охлаждение сначала только приведет к понижению температуры пара по прямым M_2V_2, M_3V_3; в точках V_2 и V_3 начинается образование жидкой фазы Φ''', отличающейся по составу от Φ''. Здесь линией пара будет кривая FV_3V_2E, где F находится на прямой BF и представляет температуру сжижения чистого компонента A_2 ($x_2 = 1$) при давлении p_0. Линии FV_3V_2E пара соответствует линия FL_3L_2H жидкости, расположенная ниже FV_3V_2E.

Так как с понижением температуры CVV_1E удаляется от оси Ot, а FV_3V_2E удаляется от прямой BF, то эти линии должны встретиться в некоторой точке E. В этой точке паровая фаза, в которой доля компонента A_2 $x_{2E} = Oe$ находится в равновесии, с одной стороны, с жидкой смесью Φ'', в которой доля A_2 $x_{2D} = Od$, а с другой стороны — с жидкой смесью Φ''', в которой доля A_2 $x_{2H} = Oh$. Таким образом, при температуре t_E ($= t_D = t_H$) три фазы, отличающиеся друг от друга по составу (паровая и две жидкие) сосуществуют в равновесии; система трехфазна.

Как уже сказано в § 20,3,1°, трехфазная бинарная система моновариантна, поэтому при $p = \text{const}$ все интенсивные признаки (температура и доли компонентов в фазах) должны быть постоянными. В точке E при превращении жидких смесей Φ'' и Φ''' в пар, или, наоборот, при сжижении пара ни температура, ни составы фаз не изменяются. На рис. 135 температура точки E ниже температур t_C и t_F кипения чистых жидкостей A_1 и A_2 под давлением p_0. Так, например, когда компоненты — вода и амиловый спирт, то при $p_0 = 1$ *атм* их температуры кипения равны 100° С и $\sim$ 131° С, а $t_E = 95°$ С. В случае системы, образованной метиловым спиртом и CS_2, точки кипения которых соответственно равны 64,7° С и 46,3° С, $t_E = 38°$ С.

Известны случаи, когда t_E находится между температурами кипения чистых компонентов A_1 и A_2. Это имеет место, например, в системе, образованной водой и SO_2. Для таких систем диаграмма $t - x_2$ имеет вид, представленный на рис. 136, причем $t_E < t_C$, $t_E > t_F$; CEF — линия пара, CD и FH — линии жидких фаз. Систем, в которых t_E была бы выше температур кипения обоих чистых компонентов, нет. Несколько выше кривые CVV_1E и FV_3V_2E были названы линиями пара; очевидно, правильнее назвать линией пара кривую $CVV_1EV_2V_3F$, а CVV_1E и FV_3V_2E — ее участками. Участку CVE соответствует линия CLD жидкой фазы Φ'', а участку FV_2E — линия жидкой фазы Φ'''.

Рассмотрим замкнутый контур $CLDEHL_2FV_2EVC$. Какие системы изображаются точками диаграммы $t - x_2$, расположенными внутри этого контура, на контуре и вне его?

Левее линии CLD система состоит из жидкой смеси Φ''; выше линии пара $CVEV_2F$ система представляет паровую смесь; правее линии FL_2H мы имеем жидкую смесь Φ'''. Таким образом, левее, выше и правее контура $CLDEHL_2FV_2EVC$ каждая точка представляет однофазную систему.

Точки на контуре изображают однофазную систему, которая может быть в равновесии с другой фазой. Например, в точке L_1 мы имеем жидкую фазу Φ'', которая будет в равновесии с паровой фазой Φ', если состояние последней изображается точкой V_1. То же самое можно сказать и о линиях FV_2E и FL_2H.

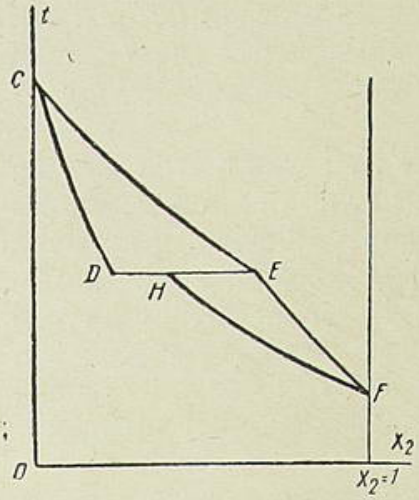


Рис. 136

На прямой DEH равновесными окажутся три фазы Φ', Φ'' и Φ''', если состояния пара Φ' и жидких смесей Φ'', Φ''' соответственно изображаются точками E, D, H. Жидкая смесь, состояние которой изображается любой точкой отрезка DEH, за исключением точек D и H, должна расслоиться на две смеси, в которых мольные доли x_2'' и x_2''' компонента A_2 равны Od и Oh. Так, если изобарное охлаждение пара производить по прямой NE, параллельной оси Ot (см. рис. 135), то в E начнется образование не одной жидкой фазы, состав которой совпадает с составом паровой смеси, а двух жидких смесей, составы которых определяются соответственно точками D и H.

Внутри контура каждая точка представляет равновесную двухфазную систему: пар и одна из жидких смесей. Например, в точке Y система состоит из пара и жидкой смеси Φ'''; согласно (19,4,3) отношение масс этих фаз

$$m' : m''' = YL_2 : V_2Y.$$

Ниже линии DEH пар существовать не может. Из точек D и H должны исходить еще кривые (не изображенные на рис. 135), являющиеся линиями расслоения жидких смесей Φ'' и Φ'''.

§ 20,4. Случай абсолютно несмешивающихся жидкостей

Иногда ограниченно смешивающиеся жидкости A_1 и A_2 таковы, что в одной из образуемых ими смесей всегда очень мала доля компонента A_2, а в другой — всегда очень мала доля компонента A_1.

Когда эти доли пренебрежимо малы, то жидкости A_1 и A_2 считаются абсолютно несмешивающимися, короче, несмешивающимися.

В области температур и давлений, при которых несмешивающиеся жидкости могут существовать и в виде пара, бинарная система оказывается:

а) однофазной (фаза Φ' — паровая смесь A_1 и A_2, или фаза Φ'', образованная чистой жидкостью A_1, или фаза Φ''', образованная чистой жидкостью A_2);

б) двухфазной (фазы Φ' и Φ'', Φ' и Φ''' или Φ'' и Φ''');

в) трехфазной (фазы Φ', Φ'', Φ''').

Диаграмма температура — состав этой системы легко может быть получена из такой же диаграммы для случая ограниченно смешивающихся компонентов. В самом деле, при ограниченно смешивающихся жидкостях A_1 и A_2 фазы Φ'' и Φ''' — жидкие смеси и Φ'' богаче компонентом A_1, а Φ''' — компонентом A_2. Если же жидкие компоненты A_1 и A_2 оказываются несмешивающимися, то Φ'' — чистая жидкость A_1 ($x_1''=1$, $x_2''=0$ при всех температурах), Φ''' — чистая жидкость A_2 ($x_1'''=0$, $x_2'''=1$ при всех температурах). Следовательно, теперь линия CLD фазы Φ'' (рис. 135), превратиться в отрезок CD оси Ot (так как $x_2=0$) (рис. 137), а линия FL_2H фазы Φ''' (рис. 135) — в отрезок FH вертикали BF, в любой точке которой $x_2=1$. Таким образом, в случае несмешивающихся жидкостей A_1 и A_2 вместо рис. 135 получится рис. 137.

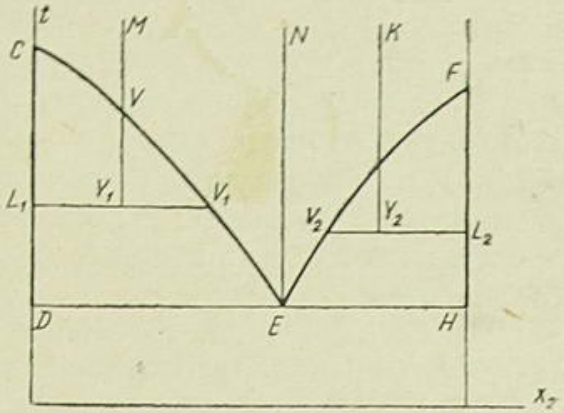


Рис. 137

Из рис. 137, например, следует, что при изобарном охлаждении пара, в котором мольная доля компонента A_2 меньше, чем в точке E, образование жидкой фазы, состоящей только из компонента A_1, начнется в точке V_1; при последующем понижении температуры масса жидкости A_1 будет увеличиваться, а в паре будет возрастать мольная доля компонента A_2. В точке E содержание A_2 в паре настолько велико, что при постоянном составе пара начинается, если продолжать охлаждение, изотермическое оседание чистой жидкости A_2. Таким образом, можно весь пар превратить в жидкости A_1 и A_2.

К этому результату можно прийти и тогда, когда изобарное охлаждение пара начинается в состоянии K; но теперь сначала (при уменьшающейся мольной доле x_2') будет выделяться жидкость A_2, выделение же жидкости A_1 начнется только, когда пар будет в состоянии E.

В каждом из состояний, когда система состоит из пара и одной жидкости, отношение их масс определяется по правилу рычага. Например, в состоянии Y_1

$$\frac{m'}{m''} = \frac{L_1 Y_1}{Y_1 V_1},$$

где m' и m'' — массы пара и жидкой фазы Φ''.

§ 20,5. Бинарные системы, состоящие из жидких и твердых фаз

1°. Бинарные системы, состоящие из жидких и твердых фаз, гораздо более разнообразны, чем бинарные же системы с паровой и жидкими фазами. Причина этого та, что паровая фаза одна, а твердых фаз может быть несколько. Аналогично неограниченно смешивающимся, абсолютно несмешивающимся и ограниченно смешивающимся жидкостям два твердых тела или дают сплавы (твердые растворы) любого состава, или вовсе не дают сплава (не образуют твердого раствора), т. е. оказываются абсолютно несмешивающимися, или образуют сплавы, составы которых изменяются только в некоторых пределах. Кроме того, иногда значительный интерес представляют случаи, когда твердые тела образуют химические соединения.

Два твердых тела, способные образовать сплав, т. е. способные совместно кристаллизоваться, называются *изоморфными*. Эти кристаллы совершенно однородны, а их состав иногда может быть любым, а иногда может изменяться только в некоторых пределах.

Представим, например, что твердые компоненты A_1 и A_2 совместно образуют смешанные кристаллы α' и α'', причем: а) мольная доля A_2 может изменяться от 0 до x_2' в кристаллах α' и от 1 до x_2'' — в кристаллах α'', $x_2'' > x_2'$. б) кристаллы α' гомеоморфны с кристаллами A_1, а кристаллы α'' гомеоморфны с кристаллами A_2. О б ы ч н о (но не всегда) смешанные кристаллы образуются такими двумя телами, каждое из которых имеет по две аллотропные формы, причем одна из них неустойчива. Если неустойчивая форма A_2 совпадает с устойчивой формой A_1, то получается смешанный кристалл α'; аналогичным способом образуются и кристаллы α''.

2°. Мы ограничимся разбором нескольких простых бинарных систем в предположении, что:

а) в пределах рассматриваемых температур и давлений образование паровой фазы невозможно;

б) жидкая фаза одна, т. е. что компоненты A_1 и A_2 в жидком виде дают раствор любого состава.

При исследовании бинарных систем с паровой фазой, наряду с диаграммой температура — состав, можно применять и диаграмму давление — состав. В системах, не содержащих паровой фазы, пользоваться диаграммой давление — состав нецелесообразно, так как

давление мало влияет на жидкие и твердые тела. В случаях бинарных систем, состоящих из твердых и жидких фаз, диаграмма температура — состав называется диаграммой плавкости или растворимости.

3°. Начнем со случая, когда компоненты A_1 и A_2 дают твердые сплавы любого состава; к ним относятся, например, твердые сплавы меди и никеля, серебра и палладия, хлористого рубидия и хлористого калия, золота и меди и т. д. Обозначим через Φ' и Φ'' соответственно жидкий и твердый сплавы. Считая давление постоянным и откладывая по оси абсцисс составы (весовые или мольные доли)

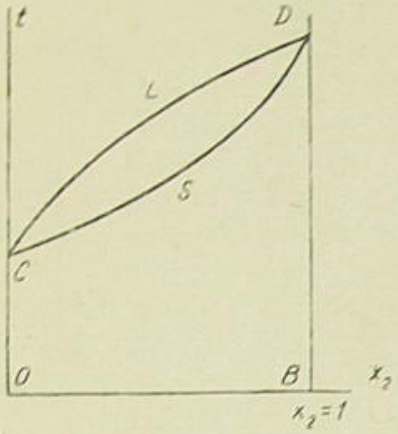


Рис. 138

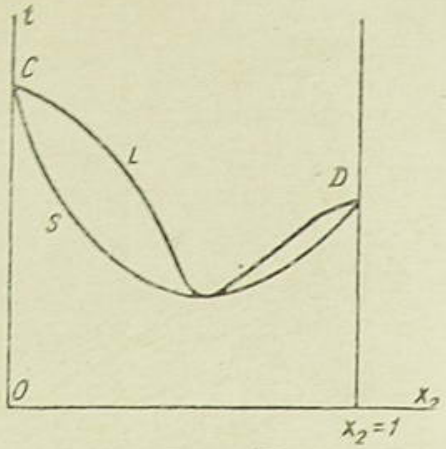


Рис. 139

как жидкого, так и твердого сплава, получим две линии CSD и CLD (рис. 138), которые имеют общие точки C ($x_2' = 0$, $x_2'' = 0$) и D ($x_2' = 1$, $x_2'' = 1$). Эти линии являются графиками функций:

$$t = t(x_2',\ p = \text{const}), \quad t = t(x_2'',\ p = \text{const}) \qquad (20,5,1)$$

и соответственно называются *линией солидуса и линией ликвидуса* (от латинских: solidus — твердое тело, liquidus — жидкое тело).

Представим твердый сплав, температура которого t'. Чтобы сплав полностью перевести в жидкое состояние при постоянном давлении, нужно повысить температуру до $t'' > t'$ и только иногда $t'' = t'$. Таким образом при одинаковом составе и одном и том же давлении температура жидкого сплава не может быть ниже температуры твердого. Отсюда непосредственно вытекает, что на диаграмме температура — состав линия CLD ликвидуса или везде оказывается выше линии CSD солидуса (см. рис. 138), и тогда функции (20,5,1) монотонны, или эти линии, кроме точек C и D, имеют еще одну или несколько общих точек и функции (20,5,1) имеют экстремум (рис. 139) или экстремумы.

Когда функции (20,5,1) монотонны, диаграмма температура — состав (см. рис. 138) приводит к существенному заключению:

[20-A] *При равновесии твердого и жидкого растворов твердый раствор богаче тугоплавким компонентом, чем жидкий.*

Это заключение вполне напоминает [19-B].

Функции (20,5,1) оказываются монотонными для пары компонентов Cu, Ni и для всех других пар, перечисленных немного выше; в паре Cu, Ni тугоплавок никель (температура плавления чистого никеля $t_{Ni} = BD \cong 1450°$ C, а температура плавления чистой меди $t_{Cu} = OC = 970°$ C), и рис. 138 вполне напоминает рис. 121. В случае сплавов серебро — палладий и хлористый рубидий — хло-

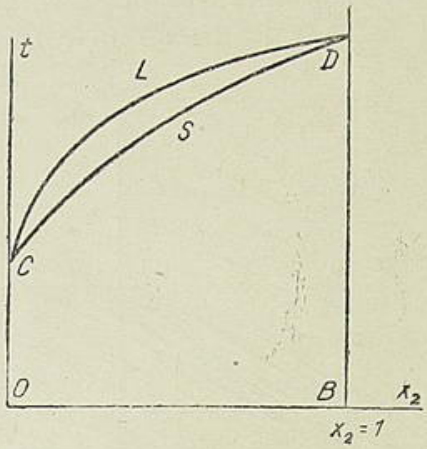


Рис. 140

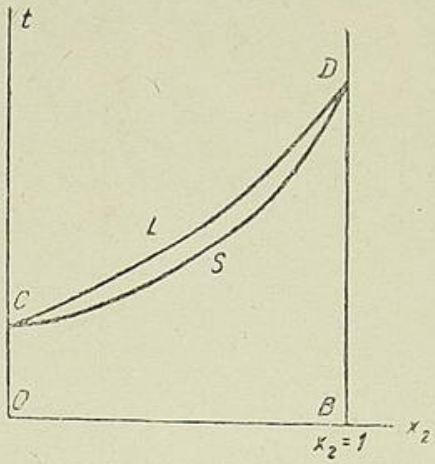


Рис. 141

ристый калий диаграммы температура — состав имеют соответственно вид, изображенный на рис. 140 и 141. Во всех этих сплавах функции $t = t(x_2', p = \text{const})$ и $t = t(x_2'', p = \text{const})$ монотонны.

В случае сплавов золото — медь эти функции оказываются немонотонными и имеют экстремум (см. рис. 139). В экстремальной точке, как будет доказано в § 21,1,4° и как это мы видели в бинарных системах жидкость — пар, составы обеих фаз должны быть одинаковы; в результате переход из одной фазы в другую происходит совершенно так, как в унарной системе.

§ 20,6. Случай, когда компоненты не дают твердых растворов

1°. Перейдем теперь к бинарным системам, компоненты которых не способны образовать твердые растворы. Это системы, состоящие из олова и цинка, из воды и соли NaCl, воды и соли $AgNO_3$.

Если охлаждать раствор воды и NaCl, то несколько ниже 0° C начнется выделение чистого льда (без примеси соли) или выделение чистой твердой соли NaCl (без примеси льда): вода и соль NaCl не образуют твердых растворов. То же самое происходит в жидком сплаве олова и цинка: при постепенном охлаждении начинает выкристаллизовываться или чистое олово, или чистый цинк, твердого же раствора цинк и олово не дают.

Если ограничиться теми температурами и давлениями, при которых паровая фаза не может возникнуть, то в бинарных системах только что рассмотренного типа возможны следующие фазы: жидкий раствор, твердая фаза, образованная только компонентом A_1, и твердая фаза, образованная только компонентом A_2. При этом согласно правилу фаз однофазная система будет тривариантной двухфазная — бивариантной, а трехфазная — моновариантной.

Как по возможному числу фаз, так и потому, что здесь только одна из фаз бинарна, а остальные две — унарны, эта система вполне напоминает рассмотренную в § 20,4 систему, фазы которой — паровая смесь и две несмешивающиеся жидкости. Очевидно, диаграмма температура — состав рассматриваемой теперь системы (рис. 142) сходна с такой же диаграммой § 20,4 (см. рис. 137). Ввиду этого при описании диаграммы рассматриваемой системы нет необходимости в подробных объяснениях.

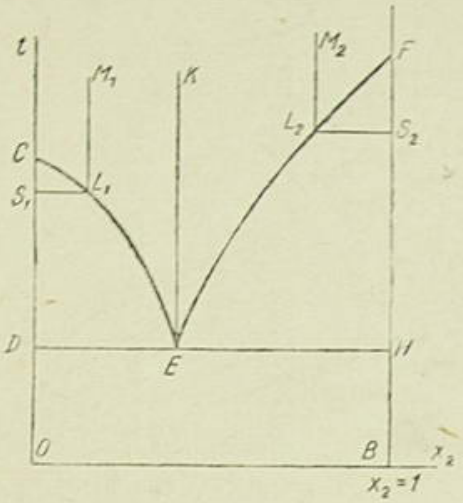


Рис. 142

Обозначим через Φ', Φ', Φ'' и соответственно жидкую смесь, твердую фазу, образованную компонентом A_1, и твердую фазу, образованную компонентом A_2. Пусть M_1, M_2, K (см. рис. 142) — точки, изображающие жидкую смесь, причем в M_1 весовая (или мольная) доля x_2 компонента A_2 мала, а в M_2 эта доля близка к единице. Изобарное охлаждение, начатое в M_1, изображается отрезком прямой M_1L_1. При $t = OS_1$ начинается выделение из жидкого раствора твердого тела Φ'; с этого момента зависимость между температурой и составом раствора изображается линией L_1E, а состояние фазы Φ', в которой $x_2' = 0$ ($x_1' = 1$), изобразится отрезком S_1D оси Ot. При продолжающемся выделении твердого компонента A_1 жидкая смесь постепенно обогащается компонентом A_2, и в точке E, если продолжать изобарно отнимать теплоту, начинает выделяться твердый компонент A_2 и продолжает выделяться A_1 таким образом, что масса жидкого раствора уменьшается при его постоянном составе (состав должен быть постоянным, так как трехфазная система моновариантна, вследствие чего при $p = \text{const}$ все интенсивные признаки постоянны).

Таким же образом, начав изобарное охлаждение в M_2, сперва получим отрезок M_2L_2 прямой, параллельной Ot, а в точке L_2 при $t = BS_2$ начнет выделяться из раствора твердый компонент A_2, а температура и состав раствора будут изменяться по линии L_2E; в E начнет выделяться твердый компонент A_1. Точка E называется *эвтектической*, а раствор, состав и температура которого определяются точкой E, называется *эвтектической смесью*.

2°. Рассмотрим более сложный случай, когда компоненты A_1 и A_2 не образуют твердого раствора, но в твердом виде существует их химическое соединение A. Примером таких компонентов могут служить Mg и Zn, не дающие твердого раствора, между тем, как в твердом виде существует химическое соединение $MgZn_2$, в котором мольные (правильнее, атомные) доли Mg и Zn соответственно равны $^1/_3$ и $^2/_3$. Поэтому, если за компоненты A_1 и A_2 принять Zn и Mg и откладывать по оси абсцисс мольные доли x_2 магния, то соединению $MgZn_2$ соответствует мольная доля $x_2 = {}^1/_3$.

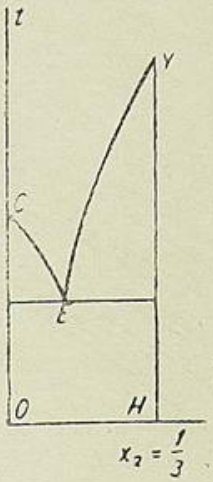


Рис. 143

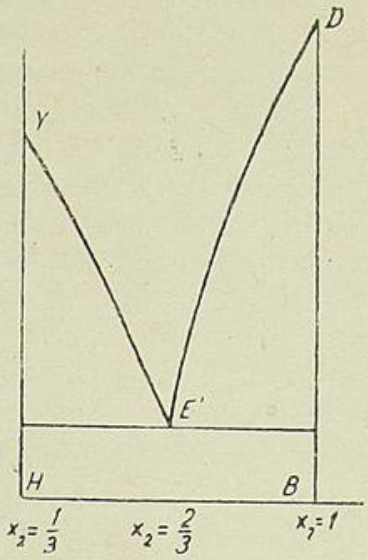


Рис. 144

Легко понять, что из жидкого раствора с очень малым содержанием Mg при изобарном охлаждении здесь сначала выделится Zn, затем $MgZn_2$; а если в жидком растворе очень мало Zn, то изобарное охлаждение приведет к выделению сначала Mg, а затем $MgZn_2$. Это наводит на мысль, что построение диаграммы температура — состав в данном случае можно свести к построению двух диаграмм для пар Zn, $MgZn_2$; $MgZn_2$, Mg и последующему соединению этих диаграмм в одну. Мы так и поступим, а затем внесем весьма важную поправку.

Пусть дано, что температуры плавления Zn, $MgZn_2$ и Mg соответственно равны OC, HY и BD. Допустим, что также известны температура и состав той эвтектической точки E, в которой из жидкой эвтектической смеси выделяются твердые тела Zn и $MgZn_2$; тогда, помня, что в твердом цинке $x_2 = 0$, в твердом $MgZn_2$ $x_2 = {}^1/_3$, получим приблизительно такую диаграмму температура — состав, которая изображена на рис. 143. Зная температуру и состав той эвтектической точки E', в которой из эктектической смеси выделяются $MgZn_2$ и Mg, и помня, что в этих телах мольные доли x_2 соответственно равны $^1/_3$ и 1, получим вторую часть диаграммы температура —

состав (рис. 144). Приставив их так, чтобы вертикаль HY второй диаграммы совпала с вертикалью HY первой, получим рис. 145.

Но обратим внимание на точку Y. Пусть точка M представляет жидкий раствор, в котором мольные доли Mg и Zn_2 такие же, как и в соединении $MgZn_2$. Начнем изобарное охлаждение в точке M; тогда в точке Y начнется выделение твердого соединения $MgZn_2$, и обе фазы — жидкий раствор и твердое соединение $MgZn_2$ будут иметь одинаковый состав.

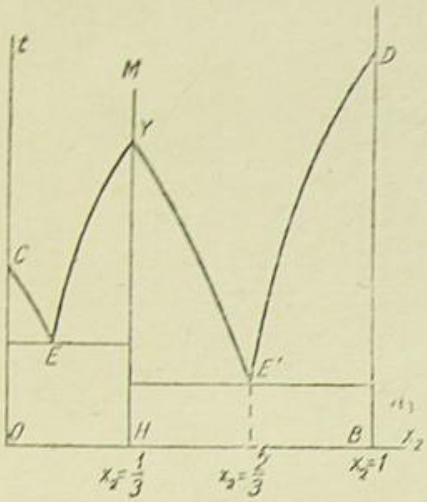


Рис. 145

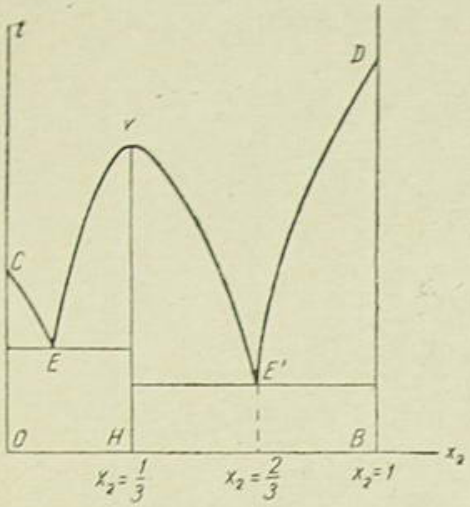


Рис. 146

В § 19,10 было отмечено, что если функция $t = t\,(x_2,\ p = \text{const})$ имеет экстремум, то составы обеих фаз должны быть одинаковы. Но обратное тоже справедливо (и это будет доказано в гл. 21): если составы обеих фаз одинаковы, то функция $t = t\,(x_2,\ p = \text{const})$ должна иметь экстремум — максимум или минимум. Следовательно, в точке Y линия ликвидуса должна иметь максимум.

Таким образом, диаграмма температура — состав для бинарной системы, компонентами которой являются Mg и Zn, должна быть такой, как это изображено на рис. 146.

§ 20,7. Бинарные системы с твердыми фазами ограниченного состава

1°. Рассмотрим еще тот случай, когда компоненты A_1 и A_2 не вступают в химические соединения, образуют твердые сплавы ограниченного состава, между тем как жидкий сплав может иметь любой состав. В такой системе возможны фазы: жидкая смесь Φ', твердый сплав Φ' и твердый сплав Φ''; вследствие этого диаграмма температура — состав (рис. 147) должна напоминать диаграмму системы (см. рис. 135), состоящей из паровой смеси и двух жидких растворов.

Таким образом, на рис. 147 линией ликвидуса будет CEF; ее участку CE соответствует участок CD линии солидуса (фаза Φ');

участку EF соответствует участок HF солидуса (фаза Φ''); фаза Φ' богаче компонентом A_1, а фаза Φ'' богаче компонентом A_2.

Проследим за результатами изобарного охлаждения жидкого сплава в зависимости от его состава. Пусть в точке M $x_2^l < Od$. Тогда изобарное охлаждение приведет к точке L, в которой начинается выделение из раствора твердой фазы Φ'; при этом составы жидкой и твердой фаз изменяются по линиям LL_1 и SS_1. В точке S_1 жидкий сплав полностью исчезает, и вся система представляет сплав Φ'. Если в точке N $Od < x_2^l < Oe$, то возникновение из жидкого сплава тердого сплава Φ' начнется в точке L_2; составы жидкой

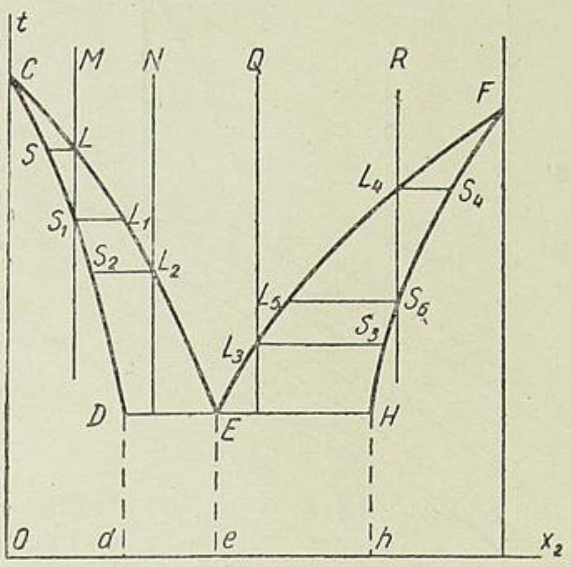


Рис. 147

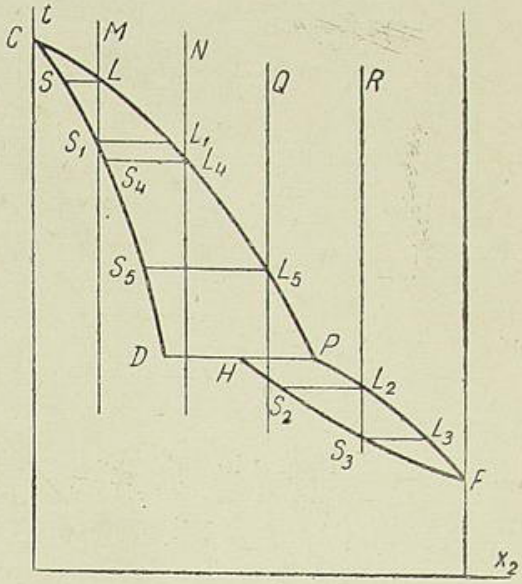


Рис. 148

фазы и твердого сплава будут изменяться по линиям L_2E и S_2D; E — эвтектическая точка. При температуре $t_E = t_D$ дальнейшее охлаждение приведет к появлению нового твердого сплава Φ'', состав которого определяется точкой H. По мере увеличения масс фаз Φ' и Φ'', масса фазы Φ^l уменьшается и, когда жидкий сплав исчезнет, система снова станет двухфазной, после чего охлаждение приведет к понижению температуры этих фаз. Достаточно переставить местами Φ' и Φ'', чтобы по только что приведенным результатам охлаждения, начатого в точках M и N, описать результаты охлаждения, начатого соответственно в R и Q.

2°. На рис. 147 температура электрической точки (t_E) меньше температур плавления t_C и t_F чистых компонентов A_1 и A_2. На рис. 148 участки CP и PF линии CPF ликвидуса встречаются в точке P (соответствующей точке E на рис. 147), и температура t_P этой точки промежуточная между t_C и t_F плавления чистых компонентов. В этом случае точка P называется *перитектической* (а не эвтектической). Буквами C, D, F и H обозначены на рис. 148 те же точки, что и на рис. 147. Участкам CP и PF линии ликвидуса

соответствуют участки CD и FH линии солидуса. CD изображает зависимость температуры твердого сплава Φ' от его состава; FH изображает аналогичную зависимость в твердом сплаве Φ''.

На рис. 147 точки D и H лежат по различные стороны от E, а на рис. 148 точки D и H лежат по одну сторону от P. По этой причине бинарные системы с перитектической точкой отличаются некоторыми особенностями в сравнении с системами, имеющими эвтектическую точку. Прежде всего, в системах с эвтектической точкой при температуре t_E (см. рис. 147) охлаждение приводит к выделению жидким сплавом Φ^l твердых фаз Φ' и Φ'', из которых Φ' беднее, а Φ'' богаче компонентом A_2, чем Φ^l. Если бы то же самое имело место в системах с перитектической точкой P, то при $t = t_P$ и постоянных составах фаз жидкий сплав Φ^l должен был бы выделять два твердых сплава, каждый из которых беднее компонентом A_2, чем Φ^l. Но, понятно, это невозможно, в чем можно убедиться, произведя простые расчеты.

Пусть m^l, m', m'' — массы фаз Φ^l, Φ', Φ'', а x_2^l, x_2' и x_2'' — весовые доли компонента A_2 в этих фазах; $x_2^l > x_2'' > x_1'$. Тогда масса m всей системы и масса m_2 компонента A_2 во всей системе:

$$m = m^l + m' + m'' = \text{const};$$

$$m_2 = m^l x_2^l + m' x_2' + m'' x_2'' = \text{const}.$$

И так как при $p = \text{const}$ в точке P постоянны и все весовые доли, то дифференцирование дает:

$$dm^l + dm' + dm'' = 0, \text{ т. е. } dm'' = -(dm' + dm');$$

$$x_2^l\, dm^l + x_2'\, dm' + x_2''\, dm'' = 0.$$

Отсюда

$$(x_2^l - x_2'')\, dm^l = (x_2'' - x_2')\, dm'.$$

Ввиду того, что $x_2^l - x_2'' > 0$, $x_2'' - x_2' > 0$, dm' и dm^l должны быть одного знака, т. е.: если масса фазы Φ'' увеличивается ($dm'' > 0$), то массы фаз Φ^l и Φ' должны уменьшаться ($dm^l < 0$, $dm' < 0$).

Таким образом, если, изобарно охлаждая жидкий сплав, мы при t_P имеем две фазы — Φ^l и Φ', то продолжая охлаждение, мы получим фазу Φ'' из Φ^l и Φ'. Увеличение массы фазы Φ'' прекратится только тогда, когда одна из фаз Φ', Φ^l исчезнет, система снова станет двухфазной, и охлаждение будет понижать температуру. Однако какая из фаз Φ' и Φ^l исчезнет раньше? На этот вопрос легко ответить, имея в виду, что после исчезновения одной из фаз система будет состоять из двух фаз, одна из которых Φ''.

Если охлаждение жидкого сплава начинается в точке N, то $Od < x_{2N} < Oh$.

В одной из двух фаз, которые останутся, весовая доля компонента A_2 должна быть больше x_{2N}, а в другой — меньше x_{2N}. Но фаза Φ'' остается, и в ней весовая доля больше x_{2N}, следовательно, в дру-

гой оставшейся фазе весовая доля должна быть меньше, чем x_{2N}. Такова только фаза Φ', в которой $x_{2D} < x_{2N}$. Если же начальная весовая доля компонента A_2 в жидком сплаве x_{2Q} такова, что $x_{2H} < x_{2Q} < x_{2P}$, то такими же рассуждениями убедимся, что после охлаждения при t_P останутся Φ'' и Φ^l. После этих пояснений следующие результаты будут вполне очевидны.

Охлаждение, начатое в точке M (см. рис. 148), приведет к точке L, в которой начинается образование твердого сплава Φ'. Изменения составов фаз Φ^l и Φ' изобразятся линиями LL_1 и SS_1; в точке S_1 вся система представляет твердый сплав Φ'. Дальнейшее охлаждение будет понижать температуру Φ' при постоянном составе.

Аналогичны результаты охлаждения жидкого сплава, начатого в R: в L_2 начнется образование твердого сплава Φ''; при охлаждении до S_3 вся система представляет твердый сплав Φ'', и дальнейшее охлаждение приведет только к понижению его температуры.

Начав охлаждение жидкого сплава в N, мы придем в точку L_4, в которой начинается появление твердой фазы Φ'; изменения составов фаз Φ^l и Φ' происходят по линиям L_4P и S_4D. В момент падения температуры до t_P система состоит из двух фаз: Φ' и Φ^l. Дальнейшее охлаждение при $p = \text{const}$ и $t = \text{const}$ приведет к образованию фазы Φ'', масса которой (см. объяснения, данные выше) увеличивается, пока не исчезнет жидкий сплав. После этого система окажется двухфазной (твердые фазы Φ' и Φ''), и последующее охлаждение будет только понижать их температуру.

Наконец, охлаждение, начатое в Q, приведет к точке L_5; здесь начнется образование фазы Φ'. При $t = t_P$ система снова будет состоять из Φ' и Φ''; но последующее охлаждение приведет к уничтожению не Φ'', а Φ'. Останутся Φ'' и Φ^l; при дальнейшем охлаждении по линиям L_6L_7 и S_6S_7 фаза Φ^l исчезнет и останется только фаза Φ''.

§ 20,8. Диаграмма $g—x_2$

1°. При графическом исследовании вопросов равновесия бинарных двухфазных систем часто пользуются диаграммой $g — x_2$ (точный смысл g разъяснен ниже). Ее преимущества вытекают из того, что при $p = \text{const}$ и $t = \text{const}$ по графику функции $g = g(p, t, x_2)$ легко определить химические потенциалы и их изменения, посредством которых выражаются условия равновесия в общем случае.

2°. В однофазной системе через g (с верхним индексом, соответствующим фазе) обозначается удельная свободная энтальпия (например, если G' и m' — свободная энтальпия и масса фазы Φ', то $g = \frac{G'}{m'}$). Если же речь идет о двухфазной системе, то $g = \frac{G}{m}$, где $G = G' + G''$ — свободная энтальпия системы, состоящей из фаз Φ' и Φ'', $m = m' + m''$ — масса системы; удельные же сво-

бодные энтальпии этих фаз:

$$g' = \frac{G'}{m'}, \quad g'' \frac{G''}{m''}. \tag{20,8,1}$$

Таким образом, в двухфазной системе

$$mg = m'g' + m''g''. \tag{20,8,2}$$

3°. В § 15,4 (рис. 98) была рассмотрена в качестве примера диаграмма $v - x_2$, где v — удельный объем бинарной фазы. Но

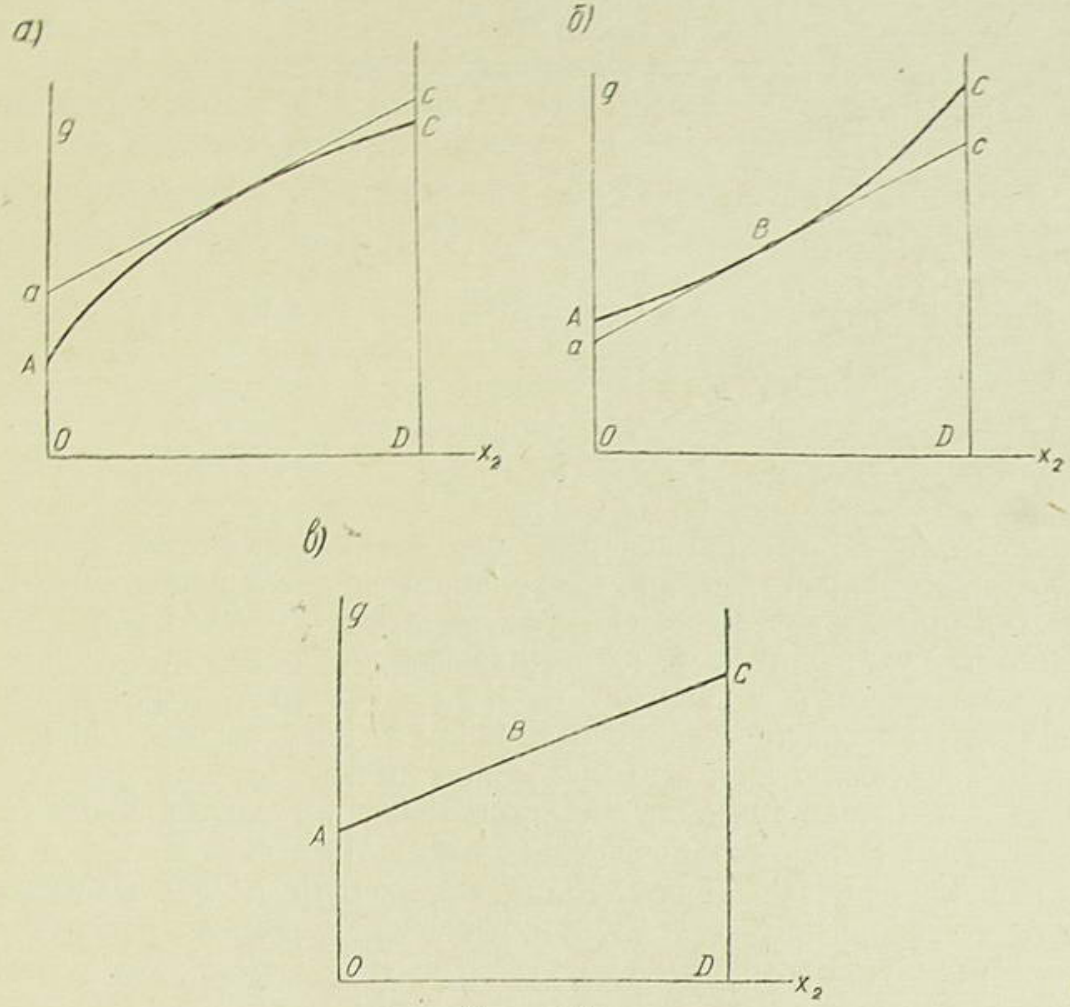


Рис. 149

как рассуждения, так и полученные результаты справедливы и тогда, когда буквой v обозначен любой удельный признак, например удельная свободная энтальпия g бинарной фазы.

Итак, обозначения v, v_1, v_2, $\overline{v_1}$, $\overline{v_2}$ мы заменяем следующими:

$$g,\ g_1,\ g_2,\ \overline{g_1} = \mu_1,\ \overline{g_2} = \mu_2,$$

где g_1 и g_2 означают удельные свободные энтальпии компонентов A_1 и A_2 при тех же p и t, что и в рассматриваемой фазе, а μ_1 и μ_2 —

химические потенциалы компонентов в фазе. В случае одной бинарной фазы вариантность $v = 2 - 1 + 2 = 3$, поэтому $g = g(p, t, x_2)$, или при $p = \text{const}$, $t = \text{const}$ $g = g(x_2)$.

Пусть при $p = \text{const}$, $t = \text{const}$ и изменении весовой доли x_2 компонента A_2 от 0 до 1 функция $g = g(x_2)$ изображается линией ABC (рис. 149, *а*). Здесь $OA = g_1$, $DC = g_2$. Относительно кривой ABC в координатной системе $g - x_2$ можно, заменив v на g, повторить [15-В]:

[20-Б] *Если g — удельная свободная энтальпия бинарной фазы и ABC — график функции* $g = g(x_2)$ *при* $p = const$ *и* $t = const$, *то касательная к любой точке B этой линии отсекает на оси Og и на вертикали DC, соответствующей значению* $x_2 = 1$, *отрезки Oa и Dc. Отрезок Oa изображает химический потенциал* μ_1 *компонента* A_1, *а Dc — химический потенциал* μ_2 *компонента* A_2.

Здесь следует указать на весьма существенное обстоятельство. Согласно (18,3,8), $\frac{\partial x_2}{\partial n_1} = -\frac{x_2}{n}$; по (17,1,8) в состояниях устойчивого равновесия $\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial n_1}\right)_{t, p, n_2} < 0$, и поэтому из (18,3,6): $\frac{\partial \mu_2}{\partial n_1} = \frac{\partial \mu_2}{\partial x_2} \cdot \frac{\partial x_2}{\partial n_1}$ и из (15,7,4) следует:

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_2}\right)_{p, t} < 0, \quad \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x_2}\right)_{p, t} > 0, \qquad (20,8,3)$$

т. е. с изобарно-изотермическим увеличением весовой доли x_2 μ_1 должен уменьшаться, а μ_2 — увеличиваться, следовательно отрезок Oa должен алгебраически уменьшаться, а отрезок Dc — алгебраически увеличиваться (если отрезок Oa положителен, то он должен становиться короче; при $Oa < 0$, когда точка a ниже оси Ox_2, он должен становиться длиннее; аналогично рассуждение относительно Dc). Но с увеличением x_2 отрезки Oa и Dc будут изменяться указанным образом только в случае кривой ABC, обращенной выпуклостью к оси Ox_2 (рис. 149,*б*).

При кривой ABC (рис. 149,*а*), обращенной к оси Ox_2 вогнутостью, увеличение x_2 вызовет увеличение химического потенциала μ_1 и уменьшение μ_2:

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_2}\right)_{p, t} > 0, \quad \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x_2}\right)_{t, p} < 0. \qquad (20,8,4)$$

В этом случае равновесие невозможно, так как условия устойчивости (20,8,3) не соблюдены.

Если на линии $ABCDEKL$ обращен вогнутостью к оси Ox_2 какой-нибудь участок, например участок CDE (рис. 150), то равновесие бинарной системы невозможно на этом участке (CDE). Равновесие бинарной фазы невозможно и тогда, когда линия ABC будет прямой. Действительно, при этом (рис. 149,*в*) касательная во всех точках A, B, C... линии ABC совпадала бы с прямой

и поэтому при любых значениях (от 0 до 1) отрезки Oa и Dc равнялись бы:

$$Oa = OA, \quad Dc = DC,$$

т. е. мы бы имели на всем протяжении прямолинейного отрезка:

$$\mu_1 = OA = \text{const}, \quad \mu_2 = DC = \text{const}, \quad \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_2}\right)_{p,t} = \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x_2}\right)_{p,t} = 0. \tag{20,8,5}$$

Это также противоречит условиям (20,8,3) устойчивости равновесия.

4°. Теперь представим бинарную двухфазную систему, фазы которой Φ' и Φ''. Удельные свободные энтальпии фаз соответственно будут

$$\left.\begin{gathered} g' = g'(p, t, x_2'), \; g'' = g''(p, t, x_2''), \\ \text{или при } p = \text{const}, \; t = \text{const} \\ g' = g'(x_2'), \; g'' = g''(x_2''). \end{gathered}\right\} \tag{20,8,6}$$

Пусть m', m'' и $m = m' + m''$ — массы фаз Φ', Φ'' и системы; $m_2 = m_2' + m_2''$ — масса компонента A_2 в системе; G — свободная энтальпия системы. Тогда общая весовая доля x_2 компонента A_2 в системе будет:

$$x_2 = \frac{m_2}{m} = \frac{m_2' + m_2''}{m' + m''}$$

и согласно (19,4,1)

$$mx_2 = m'x_2' + m''x_2''. \tag{20,8,7}$$

$G = mg$, где g — свободная энтальпия единицы массы системы, и по (20,8,2)

$$mg = m'g' + m''g''. \tag{20,8,8}$$

Теперь мы можем выяснить, как изображается бинарная двухфазная система в координатной системе $g - x_2$. Фаза Φ' изображается точкой A', координаты которой x_2' и g'; фаза Φ'' изображается точкой A'', координаты которой x_2'' и g'' (рис. 151). Точки A' и A'' совпадают только при условии, что составы фаз одинаковы. Действительно, по (15,7,3)

$$g' = \mu_1' x_1' + \mu_2' x_2', \quad g'' = \mu_1'' x_1'' + \mu_2'' x_2'',$$

и при равновесии должно быть:

$$\mu_1' = \mu_1'', \quad \mu_2' = \mu_2''. \tag{20,8,9}$$

Таким образом, если $x_2' = x_2''$ (и, следовательно, $x_1' = x_1''$), то $g' = g''$; точки A' и A'' совпадают. При различных составах фаз $x_2' \neq x_2''$, $g' \neq g''$ точки A' и A'' не совпадают. В частности, находясь под одинаковым давлением и имея общую температуру, две

жидкие фазы должны отличаться по своему составу, поэтому изображающие их точки A', A'' не могут совпасть.

Итак, в общем случае различных составов фаз бинарная двухфазная система в координатной системе $g - x_2$ изображается совокупностью двух точек. Вследствие бивариантности такой системы g' и x_2', g'' и x_2'' являются функциями p и t. Отсюда следует, что при $p = \text{const}$ и $t = \text{const}$ положения этих точек неизменны и нисколько не зависят от масс фаз.

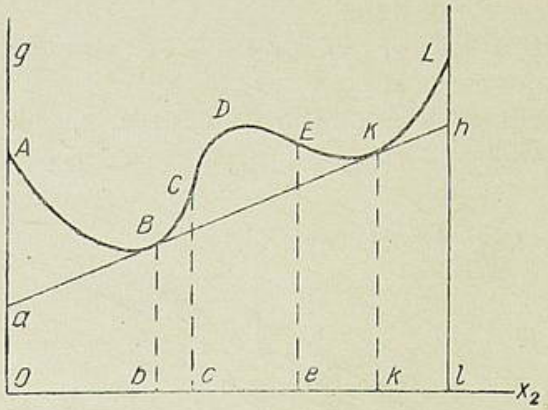


Рис. 150

Обозначим через A точку, абсцисса которой — общая весовая доля x_2, а ордината — свободная энтальпия единицы массы g. В выражения (20,8,7) и (20,8,2) для x_2 и g входят также массы m', m'' фаз. Поэтому, если, не изменяя p, t, от которых зависят x_2', x_2'', g' и g'', произвольным образом изменять массы m' и m'' (вводя, например, извне новые массы компонентов), то x_2 и g будут изменяться, а точка A — перемещаться.

При пользовании диаграммой $g - x_2$ очень важно следующее обстоятельство. Точка A, перемещаясь при изобарно-изотермическом изменении масс фаз, всегда находится на отрезке $A'A''$. Это легко показать, так как, пользуясь тем, что $m = m' + m''$, можно зависимости (20,8,7) и (20,8,2) привести к виду:

$$\frac{m'}{m''} = \frac{x_2'' - x_2}{x_2 - x_2'}; \qquad (20,8,10)$$

$$\frac{m'}{m''} = \frac{g'' - g}{g - g'}. \qquad (20,8,11)$$

Отсюда следует, что

$$\frac{g - g'}{x_2 - x_2'} = \frac{g'' - g}{x_2'' - x_2}. \qquad (20,8,12)$$

На рис. 151

$$x_2' = Oa', \quad x_2'' = Oa'', \quad x_2 = Oa;$$

$$g' = a'A', \quad g'' = a''A'', \quad g = aA;$$

$$g - g' = bA, \quad g'' - g = b''A'';$$

$$x_2 - x_2' = a'a, \quad x_2'' - x_2 = aa''.$$

Таким образом, (21,10,12) перепишется так:

$$\frac{bA}{a'a} = \frac{b''A''}{aa''} = \frac{cA''}{a'a''}. \qquad (20,8,13)$$

Это и означает, что точка A находится на отрезке $A'A''$; при изобарно-изотермическом изменении x_2 от Oa' до Oa'' отрезок $aA = g$ будет изменяться от $a'A'$ до $a''A''$, оставаясь всегда ординатной точки отрезка $A'A''$.

§ 20,9. Применения диаграммы $g - x_2$ к исследованию бинарных систем

1°. Сведения о диаграмме $g - x_2$, изложенные в предыдущем параграфе, достаточны для рассмотрения вопросов равновесия бинарных систем.

Прежде всего заметим, что в равновесной бинарной системе число фаз не может быть больше четырех. Но при четырех фазах бинарная система нонвариантна, равновесие возможно только при вполне определенных значениях p_0 и t_0 давления и температуры. Если заданные давление и температура отличаются от p_0 и t_0, то равновесие невозможно.

При трех фазах бинарная система моновариантна; поэтому каждой температуре должно при равновесии соответствовать давление, определяемое зависимостью $p = \varphi(t)$. Следовательно, и трехфазная система не окажется равновесной, если заданные значения p и t не соответствуют зависимости $p = \varphi(t)$. Бинарная двухфазная система бивариантна, и равновесие возможно при любых заданных значениях p и t.

Таким образом, если постоянные значения давления и температуры выбраны произвольно, то бинарная система может быть в равновесии только при числе фаз, не большем 2.

2°. Теперь мы можем установить связь формы кривой $g = g(x_2)$ при $p = \text{const}$ и $t = \text{const}$ с равновесием бинарной однофазной или двухфазной жидкой системы.

Если кривая на всем протяжении обращена вогнутостью к оси Ox_2, равновесие бинарной системы — как однофазной, так и двухфазной — невозможно. В § 20,8,3° объяснено, почему невозможно равновесие однофазной системы. Равновесие же бинарной двухфазной системы невозможно потому, что при такой форме кривой не выполняются условия равновесия:

$$\mu_1' = \mu_1'', \quad \mu_2' = \mu_2''.$$

В самом деле, представим, что фазы Φ' и Φ'' системы изображаются точками A' и A'' (рис. 152). Проведем касательные $a'A'c'$ и $a''A''c''$. Тогда по [20-Б]

$$\mu_1' = Oa', \quad \mu_1'' = Oa'';$$
$$\mu_2' = Dc', \quad \mu_2'' = Dc''$$

т. е.

$$\mu_1' \neq \mu_1'', \quad \mu_2' \neq \mu_2''.$$

Совпадение точек a' и a'', c' и c'' возможно только при совпадении касательных $a'A'c'$ и $a''A''c''$. Касательные же, очевидно, не могут сов-

пасть, где бы ни были выбраны точки A' и A'', если кривая на всем протяжении обращена к оси Ox_2 или только вогнутостью, или только выпуклостью.

[20-В] *Если кривая* $g = g(x_2)$ *на всем протяжении обращена к оси* Ox_2 *выпуклостью, то равновесная бинарная система будет однофазной.*

В самом деле, равновесие бинарной двухфазной системы невозможно по только что указанной причине (невозможность совпадения касательных). Однофазная же система может быть в устойчивом равновесии в любой точке кривой, потому что в каждой ее точке выполняются условия: $\mu_1 < g_1$, $\mu_2 < g_2$.

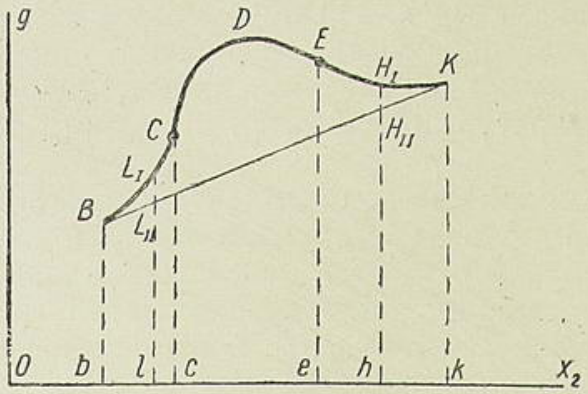


Рис. 150-а

Значительный интерес представляет случай, когда кривая $g = g(x_2)$ имеет форму, изображенную на рис. 150, т. е. состоит из двух обращенных выпуклостью к оси Ox_2 участков ABC, EKL, соединенных участком CDA, который обращен к оси Ox_2 вогнутостью. Согласно [20-В]:

1) бинарная однофазная система, состоящая из жидкой фазы Φ', в которой весовая доля компонента A_2 изменяется от нуля до $x_{2C} = Oc$, будет в равновесии на участке ABC;

2) бинарная система, образованная жидкой фазой Φ'', в которой весовая доля компонента A_2 изменяется от $x_{2E} = Oe$ до 1, будет в равновесии на участке EKL.

Однако нужно иметь в виду, что равновесие однофазной системы, образованной фазой Φ', стабильно на участке AB, на участке же BC — равновесие метастабильно. Таким же образом равновесие однофазной системы, состоящей из фазы Φ'', стабильно на участке LK и метастабильно на участке KE. Чтобы в этом убедиться, покажем, что при изобарно-изотермическом изменении общей весовой доли x_2 от Ob до Ok равновесна также и двухфазная бинарная система, образованная фазами Φ' и Φ'', и что свободная энтальпия этой системы меньше свободной энтальпии любой из однофазных систем на участках BC и KE.

Пусть фазы Φ' и Φ'' двухфазной системы изображаются соответственно точками B и K, т. е. теми точками, через которые можно провести двойную касательную, т. е. прямую, касающуюся кривой в двух точках. Тогда химические потенциалы компонента A_1 в этих фазах будут:

$$\mu_1' = \mu_1'' = Oa;$$

химические потенциалы компонента A_2:

$$\mu_2' = \mu_2'' = lh.$$

Следовательно, условия равновесия (20,8,9) двухфазной системы выполнены.

Так как эта система бивариантна, то при $p = \text{const}$ и $t = \text{const}$ весовые доли $x_2' = Ob$ и $x_2'' = Ok$ также будут постоянными и как бы ни изменялись массы фаз Φ' и Φ'', изменяться будут только общая

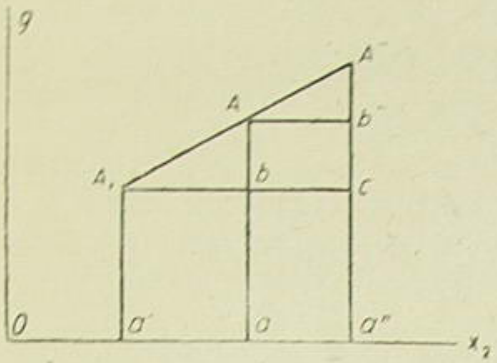


Рис. 151

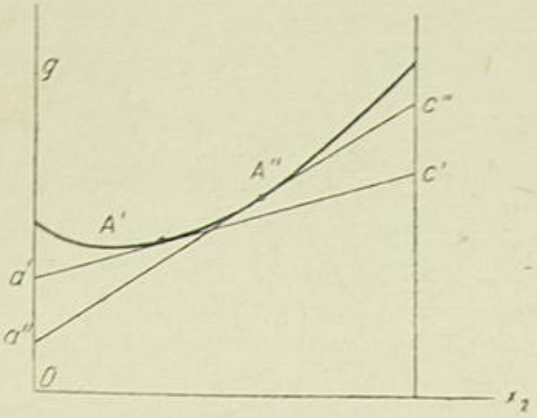


Рис. 152

весовая доля x_2 и свободная энтальпия g единицы массы двухфазной системы: g будет ординатой точки прямой BK, абсциссой которой является общая весовая доля x_2 (см. § 20,8,4°) (рис. 150).

Обозначим удельную свободную энтальпию однофазной системы через g_I, а свободную энтальпию единицы массы двухфазной системы через g_{II}. Тогда при $Ob < x_2 < Oc$ (рис. 150-а), например, при $x_2 = Ol$ $g_I = lL_I$, $g_{II} = lL_{II}$. Таким образом, $g_I > g_{II}$, а следовательно и $G_I > G_{II}$, где $G_I = mg_I$, $G_{II} = mg_{II}$.

Как известно, изобарно-изотермические процессы происходят в направлении уменьшения свободной энтальпии. Поэтому в пределах весовой доли x_2 от Ob до Ok двухфазная жидкая бивариантная система более устойчива, чем однофазная; последняя может превратиться в двухфазную, а обратное превращение невозможно.

Примеры двухфазных бинарных жидких систем и их критических состояний приведены в § 20,1 и 20, 2. При приближении к критической температуре точки B и K, через которые проходит двойная касательная, становятся все ближе и ближе друг к другу и, наконец, сливаются в критической точке расслоения. Начиная с критической температуры во всем температурном интервале, в котором бинарная система однофазна при всех составах, изобара-изотерма $g = g(x_2)$ имеет вид, изображенный на рис. 149, б.

Глава двадцать первая

ТЕОРИЯ РАВНОВЕСИЯ БИНАРНЫХ ДВУХФАЗНЫХ СИСТЕМ

§ 21,1. Сопоставление некоторых свойств унарной и бинарной двухфазных систем. Теоремы Гиббса—Коновалова

1°. Представим двухфазную систему, каждая фаза которой бинарна. Пусть x_1', x_2', x_1'', и x_2'' — весовые доли компонентов A_1 и A_2 в фазах Φ' и Φ''. Так как

$$x_1' + x_2' = 1, \quad x_1'' + x_2'' = 1, \tag{21,1,1}$$

то, зная x_2' и x_2'', можно определить x_1' и x_1''. Таким образом, состав каждой фазы вполне определяется весовой долей одного из компонентов, например компонента A_2. Но бинарная двухфазная система бивариантна; ввиду этого из четырех интенсивных переменных p, t, x_2', x_2'' независимыми могут быть две:

$$t,\ p;\ t,\ x_2';\ p,\ x_2';\ x_2',\ x_2''. \tag{21,1,2}$$

Пользуясь этим, можно сравнить в некоторых отношениях унарную и бинарную двухфазные системы.

2°. Во всякой унарной двухфазной системе можно осуществить:

а) обратимый изобарно-изотермический переход массы из одной фазы в другую;

б) такое обратимое изменение давления и температуры, при котором массы фаз не изменяются (составы фаз унарной системы, конечно, изменяться не могут).

Можно ли эти же обратимые процессы осуществлять в бинарной двухфазной системе?

Примем за независимые интенсивные переменные p и t; тогда

$$x_2' = x_2'(p,\ t),\ x_2'' = x_2''(p,\ t).$$

Поэтому при $p = \text{const}$, $t = \text{const}$ должны также быть постоянными x_2' и x_2''. Но согласно [19-А,*б*] изменения масс фаз при постоянных составах ($x_2' = \text{const}$, $x_2'' = \text{const}$) возможны только, если

составы фаз одинаковы, т. е. $x_2' = x_2''$. Эта одинаковость составов должна сохраняться в течение всего изобарно-изотермического процесса. Системы же с постоянно одинаковыми составами фаз могут, очевидно, рассматриваться как унарные.

Мы приходим к следующему заключению:

[21-А] *В бинарной двухфазной системе возможен обратимый изобарно-термический переход массы из одной фазы в другую только при условии, что составы обеих фаз одинаковы.*

Как только что сказано, в этих условиях система оказывается унарной и понятно, что [21-А] совпадает со свойством *а*. Примерами таких переходов служат изменения масс фаз в азеотропном состоянии бинарной системы жидкость — пар, в критическом состоянии бинарной системы с двумя жидкими фазами.

3°. Очевидно, в бинарных системах аналогом процесса *б* нужно считать такое изменение давления и температуры, при котором неизменными оказываются массы обоих компонентов в обеих фазах, а это равносильно постоянству и масс и составов обеих фаз. Легко показать невозможность такого процесса. Действительно, согласно (21,1,2)

$$p = p(x_2', x_2''), \quad t = t(x_2', x_2''), \tag{21,1,3}$$

и при $x_2' = \text{const}$, $x_2'' = \text{const}$ имеем: $p = \text{const}$, $t = \text{const}$. (21,1,4)

Кроме того, из [19-А,*б*] следует, как сказано в 2°, что при

$$x_2' = \text{const}, \quad x_2'' = \text{const} \quad \text{и} \quad x_2' \neq x_2''$$

невозможно и изменение масс фаз. Таким образом, при постоянных массах обоих компонентов в бинарной двухфазной системе невозможен никакой процесс.

4°. Положение [21-А] приводит к некоторым важным результатам, впервые установленным независимо друг от друга Гиббсом и Коноваловым и называемым *теоремами Гиббса—Коновалова.*

Назовем состоянием D азеотропное состояние, т. е. то, в котором составы обеих фаз одинаковы. Индексом D будем обозначать величины, относящиеся к этому состоянию. Тогда

$$x_{1D}' = x_{1D}''; \quad x_{2D}' = x_{2D}''.$$

Опытами установлено, что во многих бинарных двухфазных системах (в частности, в идеальных системах) азеотропные состояния вовсе не встречаются; в системах же, в которых эти состояния наблюдаются, на каждой изотерме и на каждой изобаре бывает по одному такому состоянию. Поэтому, если в состояниях A, B, C, ... температуры системы равны температуре в состоянии D, т. е.

$$t_A = t_B = t_C = \ \ldots \ = t_D, \tag{21,1,5}$$

то составы фаз в этих состояниях не будут одинаковыми, и давления также должны быть различными:

$$p_A \neq p_B \neq p_C \neq \ \ldots \ \neq p_D. \tag{21,1,6}$$

Чтобы убедиться в справедливости (21,1,6) достаточно на основании (21,1,2) принять:

$$x_2' = x_2'(p,\ t), \quad x_2'' = x_2''(p,\ t). \tag{21,1,7}$$

Тогда ясно, что если при $t = \text{const}$ $p_A = p_B = p_C = \ldots$ то во всех этих состояниях составы были бы одинаковыми, а это противоречит высказанному только что экспериментальному результату.

В каждом из состояний $A, B, C, \ldots$ изотермический переход массы dm' из Φ' в Φ'' вызовет согласно (21,1,6) бесконечно малое изменение давления, за исключением состояния D, в котором составы фаз одинаковы и по [21-А] при $t = \text{const}$ должно быть также $p = \text{const}$, $dp = 0$. Это означает, что на изотерме $ABC, \ldots, D$ давление, изменяясь, достигает экстремума в азеотропном состоянии D. (Экстремум может быть минимумом, максимумом или может оказаться точкой перегиба, в которой касательная параллельна оси абсцисс.)

Обратное заключение также справедливо. В самом деле, пусть на рассматриваемой изотерме существует состояние, в котором давление имеет экстремум. Вследствие этого изотермическому переходу системы в бесконечно близкое состояние соответствует $dp = 0$, и поэтому элементарное изменение должно считаться изобарно-изотермическим. Из [21-А] же следует, что при этом составы обеих фаз должны быть одинаковыми. Таким образом, мы получили прямую и обратную теоремы Гиббса — Коновалова:

[21-Б] *Если в изотермическом обратимом процессе достигается состояние, в котором составы обеих фаз бинарной системы одинаковы, то в этом состоянии давление имеет экстремум*;

[21-Б′] *Если в изотермическом обратимом процессе давление бинарной двухфазной системы достигает экстремума, то в этом состоянии составы обеих фаз одинаковы.*

Две другие теоремы Гиббса — Коновалова родственны [21-Б] и [21-Б′]:

[21-В] *Если в изобарном обратимом процессе достигается состояние, в котором составы обеих фаз бинарной системы одинаковы, то в этом состоянии температура имеет экстремум*;

[21-В′] *Если в изобарном обратимом процессе температура бинарной двухфазной системы достигает экстремума, то в этом состоянии составы обеих фаз одинаковы.*

Доказательство последних двух теорем подобно доказательству первых двух: нужно рассмотреть ряд состояний $E, F, G, \ldots, D$, в которых давления одинаковы:

$$p_E = p_F = p_G = \ldots = p_D. \tag{21,1,8}$$

На изобаре $EFG, \ldots, D$ составы фаз и температура будут изменяться:

$$t_E \neq t_F \neq t_G \neq \ldots \neq t_D. \tag{21,1,9}$$

Здесь (21,1,8) и (21,1,9) аналогичны соответственно (21,1,5) и (21,1,6). Далее, заменив температуру давлением и наоборот, следует повторить те же рассуждения, которые привели к [21-Б] и [21-Б′].

В § 19,10,2° показано, что в одном и том же азеотропном состоянии экстремумы давления и температуры различны: если на изотерме давление достигает максимума, то, наоборот, на изобаре температура будет минимальной.

5°. Еще раз сопоставив бинарную двухфазную систему с унарной двухфазной, мы легко можем прийти к очень интересному результату. Удельные свободные энтальпии унарной двухфазной системы:

$$g' = g'(p, t), \quad g'' = g''(p, t), \tag{21,1,10}$$

а условие равновесия состоит в том, что $g' = g''$. Отсюда и следует, что при равновесии $p = p(t)$.

В § 13,2 было показано, что в координатной системе $g - p - t$ каждое из уравнений (21,1,10) представляет поверхность; линия пересечения этих поверхностей является геометрическим местом равновесных состояний. При переходе от одной точки линии равновесия к другой изменяются равновесные значения g, p, t; проекция линии равновесия на плоскость $p - t$ является графиком функции $p = p(t)$, причем

$$\frac{dp}{dt} = \frac{s'' - s'}{v'' - v'} = \frac{L}{T(v'' - v')}. \tag{21,1,11}$$

Перейдем к бинарным системам. Из уравнений (21,1, 7)

$$x_2' = x_2'(p, t), \quad x_2'' = x_2''(p, t) \tag{21,1,12}$$

следует, что в координатной системе $x_2 - p - t$ каждое из уравнений (22, 1, 12) представляет поверхность. Если эти поверхности вовсе не имеют общих точек, то нет таких значений p и t, при которых $x_2' = x_2''$, т. е. составы двух фаз не могут быть одинаковыми. Составы обеих фаз окажутся одинаковыми только в общих точках двух поверхностей.

Предположим, поверхности пересекаются по некоторой линии ω. При переходе от одной точки линии ω к другой изменяются p, t и составы фаз; но составы, изменяясь, будут оставаться одинаковыми в обеих фазах. Из (21,1,12 следует, что при $x_2' = x_2''$ p должно зависеть от t, $p = p(t)$; это та зависимость между p и t, которая существует на линии ω. Проекция линии ω на плоскость $p - t$ является графиком той зависимости $p = p(t)$, при которой $x_2' = x_2''$.

Так как при одинаковых составах фаз бинарная система может рассматриваться как унарная, то в этом случае к зависимости $p = p(t)$ непосредственно применима (2,1,11):

$$\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_{x_2' = x_2''} = \frac{s'' - s'}{v'' - v'} = \frac{L}{T(v'' - v')}, \tag{21,1,13}$$

где s'' и v'' — удельные энтропия и объем фазы Φ'', а s' и v — те же величины в фазе Φ'; L — удельная скрытая теплота перехода из фазы Φ' в фазу Φ''.

Другой вывод (21,1,13) дан в § 21,4,3°.

§ 21,2. Общие зависимости между элементарными приращениями давления, температуры и масс компонентов в фазах

1°. Обычно, применяя термодинамику к бинарным двухфазным системам, стремятся установить влияние изменений давления и температуры на составы фаз. Но значительный интерес представляют также изменения масс компонентов в каждой из фаз, вызванные изменениями температуры или давления.

В этой главе сначала в самом общем виде выведены и применены зависимости между dp, dt и элементарными приращениями масс компонентов, а затем (§ 21,5 и § 21,6) выведены и применены зависимости между dp, dt и изменениями составов фаз. Здесь, как и в § 17,4, все результаты получаются из того, что при переходе из одного равновесного состояния к другому, бесконечно близкому, изменения химических потенциалов одного и того же компонента в обеих фазах должны быть одинаковыми, т. е.

$$d\mu_1' = d\mu_1'', \quad d\mu_2' = d\mu_2''. \tag{21,2,1}$$

2°. Чтобы избежать частых ссылок на различные главы, напомним то, что нам дальше понадобится. Вследствие материальной изолированности системы

$$\left.\begin{aligned} m_1' + m_1'' &= m_1 = \text{const}, \\ m_2' + m_2'' &= m_2 = \text{const} \end{aligned}\right\} \tag{21,2,2}$$

и поэтому $dm_1' + dm_1'' = 0$ $dm_2' + dm_2'' = 0$. Пусть V', V'' и $V = V' + V''$ — объемы фаз Φ', Φ'' и всей системы. По (15,1,6) при $p = \text{const}$, $t = \text{const}$

$$dV' = v_1' dm_1' + v_2' dm_2';$$
$$dV'' = v_1'' dm_1'' + v_2'' dm_2''$$

(v_1' — парциальный удельный объем компонента A_1 в фазе Φ' и т. д.), и по (21,2,2)

$$dV = (v_1'' - v_1') dm_1'' + (v_2'' - v_2') dm_2'',$$

или, если положить

$$\left.\begin{aligned} v_1'' - v_1' &= \Delta v_1, \quad v_2'' - v_2' = \Delta v_2, \\ \text{то} \qquad dV &= \Delta v_1 dm_1'' + \Delta v_2 dm_2''. \end{aligned}\right\} \tag{21,2,3}$$

Отсюда

$$\left.\begin{aligned}\left(\frac{\partial V}{\partial m_1''}\right)_{t,\,p,\,m_2''} &= v_1'' - v_1' = \Delta v_1,\\ \left(\frac{\partial V}{\partial m_2''}\right)_{t,\,p,\,m_1''} &= v_2'' - v_2' = \Delta v_2.\end{aligned}\right\} \qquad (21,2,4)$$

В (21,2,3) и (21,2,4) Δv_1 и Δv_2 равны приращениям объема системы при изобарно-изотермическом переходе соответственно единицы массы компонента A_1 и единицы массы компонента A_2 из фазы Φ' в Φ''. Аналогично (21,2,3) и (21,2,4), положив

$$s_1'' - s_1' = \Delta s_1, \quad s_2'' - s_2' = \Delta s_2$$

(s_1' — парциальная удельная энтропия компонента A_1 в фазе Φ' и т. д.), имеем:

$$\left.\begin{aligned} dS &= \Delta s_1\, dm_1'' + \Delta s_2\, dm_2'',\\ \left(\frac{\partial S}{\partial m_1''}\right)_{t,\,p,\,m_2''} &= \Delta s_1 = s_1'' - s_1',\\ \left(\frac{\partial S}{\partial m_2''}\right)_{t,\,p,\,m_1''} &= \Delta s_2 = s_2'' - s_2',\end{aligned}\right\} \qquad (21,2,5)$$

где S — энтропия всей системы, Δs_1 — приращение энтропии системы при изобарно-изотермическом переходе единицы массы компонента A_1 из фазы Φ' в Φ''. Если через L_1 обозначить скрытую теплоту этого перехода, то

$$\Delta s_1 = \frac{L_1}{T} \qquad (21,2,5')$$

Величины Δs_2 и L_2 $\left(\Delta s_2 = \frac{L_2}{T}\right)$ относятся к компоненту A_2 и имеют такой же смысл, как и Δs_1 и L_1. Посредством L_1 и L_2 первое из равенств (21,2,5) может быть выражено так:

$$\left.\begin{aligned} d_{p,\,t}S &= \frac{L_1}{T}\, dm_1'' + \frac{L_2}{T}\, dm_2'',\\ T d_{p,\,t}S &= L_1\, dm_1'' + L_2\, dm_2''.\end{aligned}\right\} \qquad (21,2,6)$$

3°. Химический потенциал зависит от давления, температуры и состава. Последний в бинарных фазах вполне определяется весовой долей одного из компонентов. Таким образом, пользуясь весовыми долями x_2' и x_2'' компонента A_2, можем написать:

$$\mu_1' = \mu_1'(p,\ t,\ x_2'), \quad \mu_1'' = \mu_1''(p,\ t,\ x_2''). \qquad (21,2,7)$$

В свою очередь доля компонента в каждой бинарной фазе определяется массами обоих компонентов в ней; так,

$$x_2' = \frac{m_2'}{m_1' + m_2'}, \qquad x_2'' = \frac{m_2''}{m_1'' + m_2''}.$$

Следовательно, вместо (21,2,7) можем написать:

$$\mu_1' = \mu_1'(p,\ t,\ m_1',\ m_2'), \quad \mu_1'' = \mu_1''(p,\ t,\ m_1'',\ m_2'') \qquad (21,2,8)$$

и аналогично этому для химических потенциалов компонента A_2 в фазах Φ' и Φ''

$$\mu_2' = \mu_2'(p,\ t,\ m_1',\ m_2',), \quad \mu_2'' = \mu_2''(p,\ t,\ m_1'',\ m_2''). \qquad (21,2,9)$$

Из (21,2,8) следует, например:

$$d\mu_1' = \left(\frac{\partial\mu_1'}{\partial t}\right)_{p,\,m_1',\,m_2'} dt \left(\frac{\partial\mu_1'}{\partial p}\right)_{t,\,m_1',\,m_2'} dp +$$
$$+ \left(\frac{\partial\mu_1'}{\partial m_1'}\right)_{p,\,t,\,m'_2} dm_1' + \left(\frac{\partial\mu_1'}{\partial m_2'}\right)_{p,\,t,\,m_1'} dm_2',$$

причем приращения dm_1' и dm_2' считаются независимыми друг от друга.

По (17,2,3), (17,2,4), (17,3,5) и (18,7,1)

$$\left(\frac{\partial\mu_1'}{\partial t}\right)_{p,\,m_1',\,m_2'} = -s_1' \quad \left(\frac{\partial\mu_1'}{\partial p}\right)_{t,\,m_1',\,m_2'} = v_1';$$
$$\left(\frac{\partial\mu_1'}{\partial m_1'}\right)_{p,\,t,\,m_2'} = \alpha_1' \quad \left(\frac{\partial\mu_1'}{\partial m_2'}\right)_{p,\,t,\,m_1'} = \beta'.$$

Поэтому предыдущее выражение для $d\mu_1'$ принимает вид:

$$d\mu_1' = -s_1'\,dt + v_1'\,dp + \alpha_1'\,dm_1' + \beta'\,dm_2'. \qquad (21,2,10)$$

Заменив индекс фазы Φ' индексом фазы Φ'', получим для элементарного приращения химического потенциала компонента A_1 в фазе Φ'':

$$d\mu_1'' = -s_1''\,dt + v_1''\,dp + \alpha_1''\,dm_1'' + \beta''\,dm_2''.$$

Согласно (21,2,2) можно заменить dm_1'' и dm_2'' соответственно дифференциалами dm_1' и dm_2'. Тогда выражение для $d\mu_1''$ перепишется так:

$$d\mu_1'' = -s_1''\,dt + v_1''\,dp - \alpha_1''\,dm_1' - \beta\,dm_2'. \qquad (21,2,11)$$

Вычтя (21,2,11) из (21,2,10) и помня (21,2,1), получаем:

$$(s_1'' - s_1')\,dt - (v_1'' - v_1')\,dp + (\alpha_1' + \alpha_1'')\,dm_1' + (\beta' + \beta'')\,dm_2' = 0. \qquad (21,2,12)$$

Введем обозначения:

$$\alpha_1' + \alpha_1'' = \alpha_1, \quad \beta' + \beta'' = \beta \qquad (21,2,13)$$

и воспользуемся уже принятыми обозначениями:

$$s_1'' - s_1' = \Delta s_1, \quad v_1'' - v_1' = \Delta v_1.$$

Теперь (21,2,12) примет вид:

$$\Delta s_1\,dt - \Delta v_1\,dp + \alpha_1\,dm_1' + \beta\,dm_2' = 0. \qquad (21,2,14)$$

Согласно (17,1,4) и (17,1,8) во всех состояниях, не являющихся критическими,

$$\alpha_1' > 0, \quad \alpha_1'' > 0, \quad \beta' < 0, \quad \beta'' < 0;$$

следовательно,

$$\alpha_1 = \alpha_1' + \alpha_1'' > 0, \quad \beta = \beta' + \beta'' < 0. \tag{21,2,15}$$

(21,2,14) относится к компоненту A_1. Чтобы получить аналогичную зависимость для компонента A_2, нужно иметь в виду, что

$$\mu_2' = \mu_2'(p,\ t,\ m_1',\ m_2'), \quad \mu_2'' = \mu_2''(p,\ t,\ m_1'',\ m_2''),$$

и поэтому в выражения для $d\mu_2'$ и $d\mu_2''$ войдут в числе других частные производные:

$$\left(\frac{\partial \mu_2'}{\partial m_1'}\right)_{p,\ t,\ m_2'}, \quad \left(\frac{\partial \mu_2'}{\partial m_2'}\right)_{p,\ t,\ m_1'}, \quad \left(\frac{\partial \mu_2''}{\partial m_1''}\right)_{p,\ t,\ m_2''}, \quad \left(\frac{\partial \mu_2''}{\partial m_2''}\right)_{p,\ t,\ m_1''},$$

причем по (15,6,2) и (18,7,1)

$$\left(\frac{\partial \mu_2'}{\partial m_1'}\right)_{p,\ t,\ m_2'} = \left(\frac{\partial \mu_1'}{\partial m_2'}\right)_{p,\ t,\ m_1'} = \beta',$$

$$\left(\frac{\partial \mu_2''}{\partial m_1''}\right)_{p,\ t,\ m_2''} = \left(\frac{\partial \mu_1''}{\partial m_2''}\right)_{p,\ t,\ m_1''} = \beta'',$$

и

$$\left(\frac{\partial \mu_2'}{\partial m_2'}\right)_{p,\ t,\ m_1'} = \alpha_2', \quad \left(\frac{\partial \mu_2''}{\partial m_2''}\right)_{p,\ t,\ m_1''} = \alpha_2''.$$

Учтя (21,2,6) и только что упомянутые частные производные химического потенциала компонента A_2, находим:

$$\Delta s_2\, dt - \Delta v_2\, dp + \alpha_2\, dm_2' + \beta\, dm_1' = 0, \tag{21,2,16}$$

где

$$\left.\begin{aligned} \Delta s_2 = s_2'' - s_2' = \frac{\partial S}{\partial m_2''}, \quad \Delta v_2 = v_2'' - v_2' = \frac{\partial V}{\partial m_2''} \\ \alpha_2 = \alpha_2' + \alpha_2'', \quad \beta = \beta' + \beta''. \end{aligned}\right\} \tag{21,2,17}$$

Согласно (17,1,8) величины β', β'' и β всегда отрицательны в случае бинарных систем. Их исследование весьма облегчается этим обстоятельством.

Сравнивая (21,2,14) и (21,2,16) замечаем, что первые два слагаемых левой части (21,2,14) вполне соответствуют первым двум членам (21,2,16), коэффициентами же дифференциалов dm_1' и dm_2' являются в (21,2,14) α_1 и β, а в (21,2,16) — β и α_2. Обратим внимание на то, что два уравнения (21,2,14) и (21,2,16) содержат четыре дифференциала (dp, dt, dm_1', dm_2'), и поэтому значения двух из них могут быть выбраны по нашему усмотрению, значения же двух остальных получатся из уравнений (21,2,14) и (21,2,16).

Таким образом, можно задать бесконечно малые значения дифференциалов dp и dt, а это значит, что давление и температура могут произвольно изменяться, являются независимыми интенсивными переменными. Это заключение вполне соответствует правилу фаз, согласно которому вариантность бинарной двухфазной системы равна 2.

§ 21,3. Применения зависимостей (21,2,14) и (21,2,16)

1°. Преобразованием уравнений (21,2,14) и (21,2,16) можно получить более удобные для применения два других уравнения, из которых одно содержит дифференциалы dp, dt, dm_1', а другое — дифференциалы dp, dt; dm_2'. Исключим из уравнений (21,2,14) и (21,2,16) dm_2'. Для этого нужно умножить (21,2,14) на α_2, а (21,2,16) — на β, после чего вычесть (21,2,16) из (21,2,14); при этом члены, содержащие dm_2', выпадут, и мы получим:

$$(\beta\Delta s_2 - \alpha_2\Delta s_1)\,dt + (\alpha_2\Delta v_1 - \beta\Delta v_2)\,dp = (\alpha_1\alpha_2 - \beta^2)\,dm_1'. \quad (21,3,1)$$

Умножив (21,2,14) на β, а (21,2,16)—на α_1 и вычтя (21,2,14) из (21,2,16), исключим dm_1' и получим:

$$(\beta\Delta s_1 - \alpha_1\Delta s_2)\,dt + (\alpha_1\Delta v_2 - \beta\Delta v_1)\,dp = (\alpha_1\alpha_2 - \beta^2)\,dm_2'. \quad (21,3,2)$$

Следует обратить внимание на то, что коэффициент при dm_1' и dm_2' один и тот же.

2°. Для удобства письма введем обозначения:

$$\left.\begin{array}{l} \beta\Delta s_2 - \alpha_2\Delta s_1 = \Gamma_1, \quad \alpha_2\Delta v_1 - \beta\Delta v_2 = P_1, \quad \alpha_1\alpha_2 - \beta^2 = M; \\ \beta\Delta s_1 - \alpha_1\Delta s_2 = \Gamma_2, \quad \alpha_1\Delta v_2 - \beta\Delta v_1 = P_2. \end{array}\right\} \quad (21,3,3)$$

Тогда соотношения (21,3,1) и (21,3,2) напишутся так

$$\Gamma_1\,dt + P_1\,dp = M\,dm_1'; \quad (21,3,4)$$

$$\Gamma_2\,dt + P_2\,dp = M\,dm_2'. \quad (21,3,5)$$

В выражениях для Γ_1, Γ_2, P_1, P_2, M знаки α_1, α_2, β известны раз навсегда и не зависят от природы бинарной системы и ее компонентов: $\alpha_1 > 0$, $\alpha_2 > 0$, $\beta < 0$. Каждая же из величин Δs_1, Δs_2, Δv_1, Δv_2 может быть в зависимости от природы компонентов и агрегатных состояний фаз и положительной и отрицательной. Если Δs_1 и Δs_2 имеют один и тот же знак, то последнему противоположны знаки Γ_1 и Γ_2; например, при $\Delta s_1 > 0$, $\Delta s_2 > 0$ оказывается $\Gamma_1 < 0$, $\Gamma_2 < 0$. Это случается, например, когда фаза Φ' — конденсированная, а фаза Φ'' — смесь газов. Если же знаки Δs_1 и Δs_2 различны, то знаки Γ_1 и Γ_2 можно установить только по численным значениям Δs_1 и Δs_2 или соответствующих удельных скрытых теплот L_1 и L_2 (см. (21,2,5)). То же самое можно сказать относительно коэффициентов P_1 и P_2 с тем отличием, что при

$\Delta v_1 > 0$ и $\Delta v_2 > 0$ коэффициенты P_1 и P_2 положительны, а при $\Delta v_1 < 0$ и $\Delta v_2 < 0$ — отрицательны. Что касается коэффициента M при dm_1' и dm_2', то по (21,3,3)

$$M = \alpha_1 \alpha_2 - \beta^2,$$

и поэтому $M > 0$; наименьшее значение $M = 0$ (см. § 21,4,2°).

3°. Приступая к применениям зависимостей (21,3,4), (21,3,5), заметим, что сумма $dm' = dm_1' + dm_2'$ равна изменению массы фазы Φ' и легко может быть определена из (21,3,4) и (21,3,5), когда dp и dt известны:

$$dm' = \frac{(\Gamma_1 + \Gamma_2)\, dt + (P_1 + P_2)\, dp}{M}. \qquad (21,3,6)$$

Как уже сказано, мы имеем право принять за независимые интенсивные признаки p и t, т. е. считать бесконечно малые значения dp и dt произвольными. Положив $dt = 0$, получим из (21,3,4) и (21,3,5):

$$\left.\begin{aligned} dm_1' &= \frac{P_1}{M}\, dp, \quad dt = 0, \\ dm_2' &= \frac{P_2}{M}\, dp, \quad dt = 0. \end{aligned}\right\} \qquad (21,3,7)$$

О коэффициентах P_1, P_2, M см. (21,3,3). Если знаки P_1 и P_2 одинаковы, то dm_1' и dm_2' будут иметь один и тот же знак. Например, при $v_1' < v_1''$, $v_2' < v_2''$ приращения объемов $\Delta v_1 > 0$, $\Delta v_2 > 0$ и по (21,3,3) $P_1 > 0$, $P_2 > 0$ вследствие чего $dm_1' > 0$ и $dm_2' > 0$.

Только что полученный результат справедлив в отношении любой системы, в одной из фаз которой парциальные удельные объемы обоих компонентов меньше, чем в другой, и может быть формулирован так:

(21-Г) *В равновесной материально изолированной бинарной двухфазной системе изотермическое увеличение давления вызывает увеличение масс обоих компонентов в той фазе, в которой их парциальные удельные объемы меньше.* Так, когда Φ'' — газовая смесь, а фаза Φ' — конденсированная, то

$$v_1'' > v_1', \quad v_2'' > v_2' \quad \text{т. е.} \quad \Delta v_1 > 0, \quad \Delta v_2 > 0,$$

и при изотермическом повышении давления увеличиваются массы обоих компонентов в фазе Φ'. Однако нужно иметь в виду, что вполне возможны случаи, когда знаки Δv_1 и Δv_2 различны. Тогда положение [21-Г] перестанет быть справедливым, и может оказаться, что при изотермическом изменении давления знаки приращений dm_1' и dm_2' масс будут различными (и, таким образом, в одной из фаз увеличится масса компонента A_1, а в другой — масса компонента A_2).

4°. Мы придем к аналогичным результатам, рассмотрев изобарное изменение температуры. Пусть $p = \text{const}$, $dp = 0$. Тогда (21,3,4)

и (21,3,5) дадут:

$$\left.\begin{aligned} dm_1' &= \frac{\Gamma_1}{M}\,dt, \quad dp = 0, \\ dm_2' &= \frac{\Gamma_2}{M}\,dt, \quad dp = 0, \end{aligned}\right\} \qquad (21,3,8)$$

В случае одинаковых по знаку коэффициентов Γ_1 и Γ_2 дифференциалы dm_1' и dm_2' будут иметь один и тот же знак. Это всегда имеет место, когда одна из фаз — газовая, другая — конденсированная.

Действительно, пусть Φ' — конденсированная фаза, а Φ'' — газовая; тогда парциальные удельные энтропии s_1'' и s_2'' больше соответственно парциальных удельных энтропий s_1' и s_2', поэтому $\Delta s_1 > 0$, $\Delta s_2 > 0$ и по (21,3,3) $\Gamma_1 < 0$, $\Gamma_2 < 0$. Отсюда в (21,3,8) $dm_1' < 0$, $dm_2' < 0$, и следовательно (см. 21,2,2) $dm_1'' > 0$, $dm_2'' > 0$. Этот результат справедлив в случае любой бинарной двухфазной системы, в которой $\Delta s_2 > 0$, $\Delta s_1 > 0$, и может быть высказан так:

[21-Д] *В равновесной материально изолированной бинарной двухфазной системе изобарное повышение температуры вызовет увеличение масс обоих компонентов в той фазе, в которой их парциальные удельные энтропии больше.*

Как и в случае [21-Г], положение [21-Д] применимо к тем бинарным двухкомпонентным системам, в которых Δs_1 и Δs_2 имеют один и тот же знак; если же это условие не выполнено, то при изобарном изменении температуры знаки dm_1' и dm_2' могут оказаться различными.

5°. Выскажем два замечания. Заключения [21-Г] и [21-Д] находятся в полном согласии с другими общими положениями термодинамики. В самом деле, заменив в [21,2,3] dm_1'' и dm_2'' приращениями dm_1' dm_2', имеем по [21,2,2]:

$$dV = -(\Delta v_1\, dm_1' + \Delta v_2\, dm_2').$$

Вследствие этого при $dm_1' > 0$, $dm_2' > 0$ и $\Delta v_1 > 0$, $\Delta v_2 > 0$ (см. [21-Г]) получим: $d_l V < 0$, если $d_l p > 0$, как и должно быть на основании критерия устойчивости при $t = \text{const}$.

Таким же образом по [21,2,5] и [21,2,6]

$$D_{pt}Q = T\,(\Delta s_1\, dm_1'' + \Delta s_2\, dm_2''),$$

и если $\Delta s_1 > 0$, $\Delta s_2 > 0$, $dm_1'' > 0$, $dm_2'' > 0$ (см. [21-Д]), то $D_{pt}Q > 0$ при $d_p t > 0$, что также соответствует критерию устойчивости равновесия при $p = \text{const}$.

Другое замечание. Очевидно, в (21,3,7) и (21,3,8) знаки dm_1' и dm_2' изменяются соответственно при изменении знака dp или dt. Но рассмотрим отношения $dm_1' : dm_2'$. Из (21,3,4) и (21,3,5) находим:

$$dm_1' : dm_2' = P_1 : P_2 \text{ при } t = \text{const};$$
$$dm_1' : dm_2' = \Gamma_1 : \Gamma_2 \text{ при } p = \text{const}.$$

В приведенных двух пропорциях dp и dt вовсе не фигурируют. Это означает что отношение $dm_1' : dm_2'$ полностью определяется состоянием системы (так как α_1, α_2, Δv_1, Δv_2, Δs_1 и Δs_2 зависят только от состояния системы) и вовсе не зависит от направления изобарного или изотермического процесса.

§ 21,4. Применения зависимостей (21,3,4) и (21,3,5)

1°. Выясним, возможны ли такие изменения давления и температуры, при которых массы одного из компонентов остаются в обеих фазах неизменными и только изменяются массы другого компонента.

Предположим, неизменными должны быть массы компонента A_1 в фазах. Тогда $dm_1' = 0$, и зависимость (21,3,4) примет вид

$$\left.\begin{aligned} &\Gamma_1\, dt = -P_1\, dp \text{ при } dm_1' = 0. \\ \text{или} \\ &\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_{m_1'} = -\frac{\Gamma_1}{P_1}. \end{aligned}\right\} \qquad (21,4,1)$$

Таким образом, всегда, когда условие (21,4,1) выполнено, массы компонента A_1 в обеих фазах оказываются неизменными. Изменения же масс компонента A_2 можно определить из (21,3,5), внеся в него значение dt, взятое из (21,4,1):

$$dt = -\frac{P_1}{\Gamma_1}\, dp.$$

При этом получим:

$$dm_2' = \frac{P_2\Gamma_1 - P_1\Gamma_2}{M\Gamma_1}\, dp. \qquad (21,4,2)$$

Из (21,4,2) видно, что dm_2' может обратиться в нуль только при условии

$$P_2\Gamma_1 - P_1\Gamma_2 = 0, \text{ т. е. } \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Gamma_2}{\Gamma_1} \text{ или } \frac{P_2}{\Gamma_2} = \frac{P_1}{\Gamma_1}. \qquad (21,4,3)$$

Однако условие (21,4,3), как будет сейчас показано, выполняется только при $M = 0$. Следовательно, за исключением случая $M = 0$, рассматриваемого ниже, $dm_2' \neq 0$ при $dm_1' = 0$. Так и должно быть, так как согласно доказанному в § 21,1,3° при изменяющихся давлении и температуре невозможно сохранить неизменными массы обоих компонентов в фазах.

Показать, что условие (21,4,3) удовлетворяется только при $M = 0$, можно следующим образом. Γ_1 и Γ_2 определяются равенствами (21,3,3); умножим первое из них на α_1, второе на β и сложим:

$$\begin{gathered} \alpha_1\beta\Delta s_2 - \alpha_1\alpha_2\Delta s_1 = \alpha_1\Gamma_1; \\ \beta^2\Delta s_1 - \alpha_1\beta\Delta s_2 = \beta\Gamma_2; \\ -(\alpha_1\alpha_2 - \beta^2)\,\Delta s_1 = \alpha_1\Gamma_1 + \beta\Gamma_2. \end{gathered}$$

При $M=0$ $\alpha_1\alpha_2-\beta^2=0$, и мы имеем: $\alpha_1\Gamma_1:\beta\Gamma_2=-1$. (21,4,4) Умножив на α_1 равенство, определяющее P_1, а на β — равенство, определяющее P_2, получим при $M=0$

$$\alpha_1 P_1:\beta P_2=-1. \qquad (21,4,5)$$

Из (22,4,4) и (22,4,5) следует:

$$\Gamma_1:\Gamma_2=P_1:P_2=-\frac{\beta}{\alpha_1} \text{ при } M=0. \qquad (21,4,6)$$

Это и есть условие (21,4,3).

2°. Прежде чем перейти к рассмотрению уравнений (21,3,4) и (21,3,5) при $M=0$, выразим M через весовые доли компонентов и покажем, что когда это условие выполнено, составы обеих фаз бинарной системы оказываются одинаковыми. Вспомним (15,7,4)

$$x_1'\frac{\partial\mu_1'}{\partial m_1'}+x_2'\frac{\partial\mu_2'}{\partial m_1'}=0,$$

или согласно определению величин α_1' и β'

$$x_1'\alpha_1'+x_2'\beta'=0. \qquad (21,4,7)$$

Таким же образом из равенства

$$x_1'\frac{\partial\mu_1'}{\partial m_2'}+x_2'\frac{\partial\mu_2'}{\partial m_2'}=0$$

получим:

$$x_1'\beta'+x_2'\alpha_2'=0. \qquad (21,4,8)$$

Перейдя от фазы Φ' к фазе Φ'', получим аналогично (21,4,7) и (21,4,8):

$$x_1''\alpha_1''+x_2''\beta''=0; \qquad (21,4,9)$$

$$x_1''\beta''+x_2''\alpha_2''=0. \qquad (21,4,10)$$

Из (21,4,7) и (21,4,9) имеем:

$$\alpha_1'+\alpha_1''=\alpha_1=-\left(\beta'\frac{x_2'}{x_1'}+\beta''\frac{x_2''}{x_1''}\right). \qquad (21,4,11)$$

(21,4,8) и (21,4,10) дают:

$$\alpha_2'+\alpha_2''=\alpha_2=-\left(\beta'\frac{x_1'}{x_2'}+\beta''\frac{x_1''}{x_2''}\right). \qquad (21,4,12)$$

По определению (21,2,13) $\beta=\beta'+\beta''$, поэтому из (21,4,11) и (21,4,12) следует:

$$M=\alpha_1\alpha_2-\beta^2=\beta'\beta''\left(\frac{x_2'}{x_1'}\frac{x_1''}{x_2''}+\frac{x_2''}{x_1''}\frac{x_1'}{x_2'}-2\right). \qquad (21,4,13)$$

В правой части (21,4,13) [см. (21,2,15)] $\beta'<0$, $\beta''<0$, поэтому $\beta'\beta''>0$; весовые доли всегда положительны. Обозначив через

λ первое слагаемое в скобках (21,4,13), т. е. положив

$$\frac{x_2'}{x_1'}\frac{x_1''}{x_2''}=\lambda,$$

видим, что второе слагаемое равно $\frac{1}{\lambda}$.

Таким образом, введя обозначение $\sigma=\left(\frac{x_2'}{x_1'}\frac{x_1''}{x_2''}+\frac{x_2''}{x_1'}\frac{x_1'}{x_2'}-2\right)$, имеем:

$$\sigma=\lambda+\frac{1}{\lambda}-2.$$

Покажем, что σ имеет минимум, равный нулю, для чего найдем производные $\frac{d\sigma}{d\lambda}$ и $\frac{d^2\sigma}{d\lambda^2}$:

$$\frac{d\sigma}{d\lambda}=1-\frac{1}{\lambda^2},\quad \frac{d^2\sigma}{d\lambda^2}=\frac{2}{\lambda^3}.$$

Отсюда следует, что

$$\frac{d\sigma}{d\lambda}=0 \quad \text{при} \quad \lambda=1. \tag{21,4,15}$$

и что $\frac{d^2\sigma}{d\lambda^2}>0$, так как по определению

$$\left(\lambda=\frac{x_2'}{x_1'}\frac{x_1''}{x_2''}\right) \quad \lambda>0; \tag{21,4,16}$$

(21,4,15) и (21,4,16) показывают, что выражение

$$\sigma=\lambda+\frac{1}{\lambda}-2$$

имеет минимум при $\lambda=1$; этот минимум равен нулю. При всех других значениях λ $\sigma>0$. По (21,4,13) и (21,4,14) $M=\beta'\beta''\sigma$ и $M=0$ при $\sigma=0$. Таким образом, $M=0$ при

$$\lambda=\frac{x_2'}{x_1'}\frac{x_1''}{x_2''}=1.$$

Пользуясь тем, что

$$x_1'=1-x_2',\quad x_1''=1-x_2''$$

находим

$$\lambda=\frac{x_2'}{x_1'}\frac{x_1''}{x_2''}=\frac{x_2'}{1-x_2'}\frac{1-x_2''}{x_2''}.$$

При $M=0$ $\lambda=1$, т. е. $\frac{x_2'}{1-x_2'}=\frac{x_2''}{1-x_2''}$ и, следовательно, при $M=0$ имеем

$$x_2'=x_2'' \quad (\text{а } x_1'=x_1''). \tag{21,4,17}$$

3°. Важен случай, когда $dm_1'\neq 0$, $dm_2'\neq 0$, а $M=0$. При этом (21,3,4) и (21,3,5) превращаются в следующие совместные

уравнения:

$$\left.\begin{aligned} \Gamma_1\, dt + P_1\, dp = 0, \\ \Gamma_2\, dt + P_2\, dp = 0, \end{aligned}\right\} \qquad (21,4,18)$$

в которых «неизвестными» являются dp и dt.

Такие («однородные») уравнения имеют решение, отличное от нуля, только в случае, когда условие (21,4,3) выполнено. Как выше показано, (21,4,3) или совпадающее с ним (21,4,6) всегда имеют место при $M = 0$.

Таким образом, уравнения (21,4,18) имеют два решения:

$$1)\ dp = 0, \quad dt = 0;$$

$$2)\ dp \neq 0, \quad dt \neq 0.$$

Первое решение устанавливает, что при $M = 0$, т. е. в том состоянии, когда составы обеих фаз бинарной системы одинаковы, изменения масс компонентов в фазах должны быть изобарно-изотермическими. К этому результату мы пришли в [21-А]; его следствиями являются теоремы [21-Б] — [21-В] Гиббса — Коновалова. Поэтому не останавливаясь на этом решении, перейдем к решению 2.

В § 21,1, 4° было указано, что на каждой изотерме и изобаре может быть не больше одного состояния, в котором составы обеих фаз одинаковы; для краткости такие состояния были обозначены буквой D. Естественно, ожидать, что если на некоторой изотерме τ имеется состояние D, то на изотерме τ', бесконечно близкой к τ, тоже должно быть одно такое состояние D'; а следовательно такое состояние (D'') будет и на изотерме τ'', бесконечно близкой к τ' и т. д. Ввиду того, что каждой изотерме соответствует своя температура, состояния $D, D,', D''$, ... будут отличаться температурой. Эти состояния должны отличаться и давлением, так как в противном случае на одной изобаре было бы несколько таких состояний, что противоречит экспериментальным результатам.

Согласно (21,1,7) при переходе от D к D', от D' к D'' ... с изменением давления и температуры должен измениться и общий состав фаз. Так,

в состоянии D $x'_{1D} = x''_{1D}$,

в состоянии D' $x'_{1D'} = x''_{1D'}$,

но $x'_{1D} \neq x'_{1D'}$.

Таким образом, если состояния D и D' бесконечно близки, то переходу из D в D соответствуют элементарные приращения:

$$dp \neq 0, \quad dt \neq 0, \quad dx'_2 \neq 0, \quad (dx'_1 \neq 0).$$

Ввиду того что на каждой изотерме и изобаре должно быть не больше одной точки D, то геометрическим местом этих точек будет линия (а не поверхность), называемая линией одинаковых составов (под этим понимается не неизменность состава при переходе от одной точки линии к другой, а одинаковость составов обеих фаз

в каждой точке линии). При одинаковости составов обеих фаз $M = 0$; поэтому во всех точках линии одинаковых составов $M = 0$. Это и позволяет вывести уравнение проекции линии одинаковых составов на плоскость p, t. Действительно, при $M = 0$ справедливы (21,4,6) и уравнения (21,4,18), в которых $dp \neq 0$ и $dt \neq 0$; мы имеем:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_{M=0} = -\frac{\Gamma_1}{P_1} \quad \left(= -\frac{\Gamma_2}{P_2}\right). \tag{21,4,19}$$

С другой стороны, при $M = 0$

$$x_2' = x_2'', \quad x_1' = x_1''$$

и по (21,4,12)

$$\alpha_2 = -\frac{x_1'}{x_2'}(\beta' + \beta'') = -\beta\frac{x_1'}{x_2'}. \tag{21,4,20}$$

Согласно (21,3,3) и (21,4,20)

$$-\frac{\Gamma_1}{P_1} = \frac{\alpha_2\Delta s_1 - \beta\Delta s_2}{\alpha_2\Delta v_1 - \beta\Delta v_2} = \frac{x_1'\Delta s_1 + x_2'\Delta s_2}{x_1'\Delta v_1 + x_2'\Delta v_2}.$$

Но (21,2,5)

$$\left.\begin{aligned} x_1'\Delta s_1 + x_2'\Delta s_2 &= (x_1's_1'' + x_2's_2'') - (x_1's_1' + x_2's_2') = s'' - s'; \\ \text{таким же образом} \\ x_1'\Delta v_1 + x_2'\Delta v_2 &= v'' - v'. \end{aligned}\right\} \tag{21,4,20}$$

Здесь s'' и v'' удельные энтропия и объем фазы Φ'', а s' и v' — удельные энтропия и объем фазы Φ'. Таким образом, (21,4,19) принимает вид:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_{M=0} = \frac{s'' - s'}{v'' - v'}. \tag{21,4,21}$$

(21,4,21) представляет зависимость между давлением и температурой на линии одинаковых составов фаз бинарной системы (и может рассматриваться как дифференциальное уравнение проекции этой линии на плоскость $p - t$). Полное сходство (21,4,21) с формулой Клапейрона (10,3,6), справедливой для унарной двухфазной системы, объясняется тем, что, как сказано в § 21, 1, 2°, при одинаковых составах обеих фаз бинарные системы могут рассматриваться как унарные.

§ 21,5. Общие зависимости между изменениями давления, температуры и составов фаз

1°. В предыдущих параграфах были рассмотрены зависимости между давлением, температурой и массами компонентов в фазах. Обычно же рассматриваются зависимости между давлением, температурой и составами фаз. Эти соотношения могут быть выведены самостоятельно, или преобразованием выражений (21,2,10),

(21,2,11) для $d\mu_1'$, $d\mu_1''$, $d\mu_2'$, $d\mu_2''$. Так как $m_1' = m' x_1'$, $m_2' = m' x_2'$, то

$$dm_1' = m'\, dx_1' + x_1'\, dm', \quad dm_2' = m'\, dx_2' + x_2'\, dm'; \qquad (21,5,1)$$

к тому же по (21,4,7)

$$\alpha_1' x_1' + \beta' x_2' = 0. \qquad (21,5,2)$$

Пользуясь (21,5,1) и (21,5,2), находим:

$$\alpha_1'\, dm_1' + \beta'\, dm_2' = m' (\alpha_1'\, dx_1' + \beta'\, dx_2').$$

Наконец, согласно (21,5,2) можно выразить α_1' через β'; тогда, помня, что $dx_1' + dx_2' = 0$, получим:

$$\alpha_1'\, dm_1' + \beta'\, dm_2' = -\frac{m'\beta'}{x_1'}\, dx_1'.$$

Таким образом, зависимость (21,2,10)

$$d\mu_1' = -s_1'\, dt + v_1'\, dp + \alpha_1'\, dm_1' + \beta'\, dm_2'$$

примет вид:

$$d\mu_1' = -s_1'\, dt + v_1'\, dp - \frac{m'\beta'}{x_1'}\, dx_1'. \qquad (21,5,3)$$

Аналогичным образом мы бы получили:

$$d\mu_2' = -s_2'\, dt + v_2'\, dp + \beta'\, dm_1' + \alpha_2'\, dm_2'; \qquad (21,5,4)$$

$$d\mu_1'' = -s_1''\, dt + v_1''\, dp + \alpha_1''\, dm_1'' + \beta''\, dm_2''; \qquad (21,5,5)$$

$$d\mu_2'' = -s_2''\, dt + v_2''\, dp + \beta''\, dm_1'' + \alpha_2''\, dm_2''. \qquad (21,5,6)$$

Теперь, если воспользоваться тем, что

$$dx_1' + dx_2' = 0 \quad dx_1'' + dx_2'' = 0, \qquad (21,5,7)$$

условия (21,2,1) перехода из одного равновесного состояния в другое, бесконечно близкое, приведут к зависимостям:

$$\Delta s_1\, dt - \Delta v_1\, dp + \frac{m'\beta'}{x_1'}\, dx_2' - \frac{m''\beta''}{x_1''}\, dx_2'' = 0, \qquad (21,5,8)$$

$$\Delta s_2\, dt - \Delta v_2\, dp - \frac{m'\beta'}{x_2'}\, dx_2' + \frac{m''\beta''}{x_2''}\, dx_2'' = 0, \qquad (21,5,9)$$

в которых вместо dm_1' и dm_2' фигурируют дифференциалы весовых долей компонента A_2 в фазах Φ' и Φ''. Здесь дифференциалы dp, dt, dx_2', dx_2'' четырех интенсивных признаков связаны двумя условиями — (21,5,8) и (21,5,9). Следовательно, независимыми могут быть только два из них; это вполне соответствует бивариантности двухфазной бинарной системы (см. § 19,1).

2°. Уравнения (21,5,8) и (21,5,9) можно преобразовать с целью получить два других уравнения, из которых одно содержит dp, dt, dx_2', а другое — dp, dt, dx_2''. Чтобы исключить dx_2', умножим

(21,5,8) на x_1', (21,5,9) — на x_2', и сложим. При этом члены, содержащие dx_2', выпадут, а сумма членов, содержащих dx_2''

$$-m''\beta''\left(\frac{x_1'}{x_1''}-\frac{x_2'}{x_2''}\right)dx_2'',$$

может быть преобразована следующим образом:

$$\frac{x_1'}{x_1''}-\frac{x_2'}{x_2''}=\frac{x_1'x_2''-x_2'x_1''}{x_1''x_2''}.$$

В числителе правой части заменим

$$x_1' \text{ на } 1-x_2' \text{ и } x_1'' \text{ на } 1-x_2''.$$

Тогда

$$\frac{x_1'}{x_2''}-\frac{x_2'}{x_2''}=\frac{x_2''-x_2'}{x_1''x_2''},$$

и мы получим:

$$(x_2'\Delta s_2+x_1'\Delta s_1)\,dt-(x_2'\Delta v_2+x_1'\Delta v_1)\,dp-$$
$$-\frac{m''\beta''}{x_1''x_2''}(x_2''-x_2')\,dx_2''=0. \quad (21,5,10)$$

Подобно этому исключение dx_2'' из (22,5,8) и (22,5,9) приводит к зависимости:

$$(x_2''\Delta s_2+x_1''\Delta s_1)\,dt-(x_2''\Delta v_2+x_1''\Delta v_1)\,dp-$$
$$-\frac{m'\beta'}{x_1'x_2'}(x_2''-x_2')\,dx_2'=0. \quad (21,5,11)$$

В (21,5,10) и (21,5,11) коэффициенты при dt и dp выражаются через Δs_1, Δs_2, Δv_1, Δv_2 и весовые доли компонентов, а не через α_1, α_2 и β, как в зависимостях (21,3,1), (21,3,2). Вследствие этого коэффициенты в (21,5,10) и (21,5,11) приобретают простой физический смысл. Рассмотрим, например, коэффициент $x_2'\Delta v_2+x_1'\Delta v_1$, имея в виду, что

$$\Delta v_2=v_2''-v_2',\ \Delta v_1=v_1''-v_1'.$$

Тогда

$$x_2'\Delta v_2+x_1'\Delta v_1=(x_2'v_2''+x_1'v_1'')-(x_2'v_2'+x_1'v_1'). \quad (21,5,12)$$

По (15,4,6) $x_2'v_2'+x_1'v_1'=v'$ (удельный объем фазы Φ'), $x_2''v_2''+x_1''v_1''=v''$ (удельный объем фазы Φ''), а $x_2'v_2''+x_1'v_1''$ — удельный объем фазы Φ'' в предположении, что ее состав совпадает с составом фазы Φ'. Таким образом, $x_2'\Delta v_2+x_1'\Delta v_1$ — разность удельных объемов фаз Φ'' и Φ' в том предположении, что состав Φ'' совпадает с составом Φ'. Подобно этому можно показать, что сумма $x_2''\Delta v_2+x_1''\Delta v_1$ равна разности удельных объемов фаз Φ'' и Φ' в предположении, что состав фазы Φ' совпадает с составом фазы Φ''.

Смысл сумм $x_2'\Delta s_2+x_1'\Delta s_1$ и $x_2''\Delta s_2+x_1''\Delta s_1$ таков: $x_2'\Delta s_2+x_1'\Delta s_1$ есть разность удельных энтропий фаз Φ'' и Φ' в том предполо-

жении, что состав Φ'' совпадает с составом Φ'. Сумма $x_2''\Delta s_2 + x_1''\Delta s_1$ равна разности удельных энтропий фаз Φ'' и Φ' в том предположении, что состав Φ' совпадает с составом Φ''.

Введем обозначения:

$$v''_{x'} = x'_2 v''_2 + x'_1 v''_1, \quad s''_{x'} = x'_2 s''_2 + x'_1 s''_1$$
$$v'_{x''} = x''_2 v'_2 + x''_1 v'_1, \quad s'_{x''} = x''_2 s'_2 + x''_1 s'_1;$$

$v''_{x'}$ назовем условным удельным объемом фазы Φ'', или удельным объемом фазы Φ'' при составе фазы Φ'; аналогичные названия будут иметь $v'_{x''}, s''_{x'}$ и $s'_{x''}$. При этих обозначениях (21,5,12) напишется так:

$$x'_2\Delta v_2 + x'_1\Delta v_1 = v''_{x'} - v'; \tag{21,5,13}$$

другие три коэффициента в уравнениях (21,5,10) и (21,5,11):

$$\left.\begin{aligned} x'_2\Delta s_2 + x'_1\Delta s_1 &= s''_{x'} - s', \\ x''_2\Delta s_2 + x''_1\Delta s_1 &= s'' - s'_{x''}, \\ x''_2\Delta v_2 + x''_1\Delta v_1 &= v'' - v'_{x''}. \end{aligned}\right\} \tag{21,5,14}$$

Уравнения (21,5,10) и (21,5,11) примут вид:

$$(s''_{x'} - s')\,dt - (v''_{x'} - v')\,dp = \frac{m''\beta''}{x''_1 x''_2}(x''_2 - x'_2)\,dx''_2; \tag{21,5,15}$$

$$(s'' - s'_{x''})\,dt - (v'' - v'_{x''})dp = \frac{m'\beta'}{x'_1 x'_2}\cdot(x''_2 - x'_2)dx'_2. \tag{21,5,16}$$

§ 21,6. Применения соотношений (21,5,15) и (21,5,16)

1°. (21,5,15) и (21,5,16) приводят к заключениям, некоторые из которых будут рассмотрены ниже.

Так как p и t могут считаться независимыми, то, положив $dt = 0$, получим из (21,5,15) и (21,5,16):

$$(v''_{x'} - v')\,dp = -\frac{m''\beta''}{x'_1 x''_2}(x''_2 - x'_2)\,dx''_2; \tag{21,6,1}$$

$$(v'' - v'_{x''})\,dp = -\frac{m'\beta'}{x'_1 x'_2}(x''_2 - x'_2)\,dx'_2. \tag{21,6,2}$$

Разделим почленно (21,6,1) на (21,6,2):

$$\frac{v''_{x'} - v'}{v'' - v'_{x''}} = \frac{m''\beta''}{m'\beta'}\cdot\frac{x'_1 x'_2}{x''_1 x''_2}\cdot\frac{dx''_2}{dx'_2} \quad \text{при } dt = 0. \tag{21,6,3}$$

Согласно (21,5,17) коэффициент при $\frac{dx''_2}{dx'_2}$ в правой части (21,6,3) положителен. Левая часть (21,6,3) окажется положительной, если условные разности удельных объемов обеих фаз будут одного и того же знака. В этом случае dx''_2 и dx'_2 тоже будут одного знака, и (21,6,3) можно сформулировать так:

[21-Ж] *В равновесной двухфазной бинарной системе, в которой составы фаз различны, изотермическое изменение давления вызывает изменения составов фаз. Если условные разности удельных объемов фаз одинаковы по знаку, то составы обеих фаз изменяются в одном и том же направлении.*

Это, например, будет иметь место, если парциальные удельные объемы обоих компонентов в одной и той же фазе больше, чем в другой (как в случае, когда одна фаза конденсированная, а другая — смесь газов). Если же разности $v''_{x'} - v'$ и $v'' - v'_{x''}$ различны по знаку, то и dx''_2 и dx'_2 будут различны по знаку: в одной фазе увеличится весовая доля компонента A_1, в другой — весовая доля компонента A_2.

2°. Другим важным результатом, получаемым из (21,6,1) или (21,6,2), является зависимость между составами фаз и давлением при постоянной температуре.

Рассмотрим (21,6,1). Обозначим через Φ'' ту фазу, условный удельный объем $v''_{x'}$ которой превышает удельный объем v' другой фазы; $v''_{x'} - v' > 0$; примем, что $dp > 0$. Тогда правая часть (21,6,1) будет положительной, и согласно (21,5,17)

$$(x''_2 - x'_2)\, dx''_2 > 0,$$

т. е. множители $(x''_2 - x'_2)$ и dx''_2 должны быть оба положительными или оба отрицательными. Если $x''_2 - x'_2 > 0$, $x''_2 > x'_2$ — это означает, что фаза с бóльшим условным удельным объемом богаче компонентом A_2, чем другая фаза. Поэтому полученный результат можно, используя [21-Ж], высказать так:

[21-З] *Изотермическое увеличение давления равновесной бинарной системы повышает в обеих фазах содержание того компонента, которым богаче фаза, имеющая больший условный удельный объем.*

3°. Положив в (21,5,15) и (21,5,16) $dp = 0$, приходим к зависимостям:

$$(s''_{x'} - s')\, dt = \frac{m''\beta''}{x''_1 x''_2}\,(x''_2 - x'_2)\, dx''_2, \qquad (21,6,4)$$

$$(s'' - s'_{x''})\, dt = \frac{m'\beta'}{x'_1 x'_2}\,(x''_2 - x'_2)\, dx'_2, \qquad (21,6,5)$$

из которых можно получить заключения, аналогичные [21-Ж] и [21-З]. Почленно разделив (21,6,4) на (21,6,5) находим:

$$\frac{m''\beta''}{m'\beta'} \cdot \frac{x'_1 x'_2}{x''_1 x''_2} \cdot \frac{dx''_2}{dx'_2} = \frac{s''_{x'} - s'}{s'' - s'_{x''}} \text{ при } p = \text{const}, \qquad (21,6,6)$$

причем, как сказано выше, коэффициент при $\frac{dx''_2}{dx'_2}$ положителен. Отсюда заключаем:

[21-И] *Если составы двух фаз равновесной бинарной системы различны, то изобарное изменение температуры вызовет измене-*

ния их составов. Если условные разности удельных энтропий в обеих фазах одинаковы по знаку, то составы их изменяются в одном и том же направлении.

В частности, условные разности энтропий $s''_{x'} - s'$ и $s'' - s'_{x''}$ будут иметь одинаковые знаки при одинаковых знаках разностей $s''_2 - s'_2$ и $s''_1 - s'_1$, т. е. когда парциальные удельные скрытые теплоты перехода из одной фазы в другую или обе положительны или обе отрицательны.

Приняв за Φ'' ту фазу, условная удельная энтропия которой превышает удельную энтропию другой фазы, имеем в (21,6,4) $S''_{x'} - S' > 0$ и, считая dt положительным, видим, что левая часть (21,6,4) положительна, между тем в правой части $\beta'' < 0$; поэтому $(x''_2 - x'_2)\, dx''_2 < 0$. Отсюда согласно [21-И] получаем:

[21-К] *Изобарное повышение температуры равновесной бинарной системы уменьшает в обеих фазах содержание того компонента, которым богаче фаза, имеющая большую условную удельную энтропию.*

Положения [21-Ж] — [21-К] были высказаны Гиббсом и Коноваловым для случая, когда одна из фаз — паровая. Они имеют весьма широкую область применений и называются *теоремами Гиббса — Коновалова.*

4°. В § 19,4,3° было указано, что в ряде случаев изменение масс фаз может происходить при постоянном составе одной из фаз.

Рассмотрим, как должны изменяться давление и температура системы, чтобы состав фазы Φ'' оставался постоянным ($dx''_2 = 0$). При этом условие (21,5,15) принимает вид:

$$\left.\begin{aligned} &(s''_{x'} - s')\, dt = (v''_{x'} - v')\, dp \quad \text{при} \quad dx'_2 = 0, \\ &\text{или} \\ &\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_{x''_2} = \frac{s''_{x'} - s'}{v''_{x'} - v'}\,. \end{aligned}\right\} \qquad (21,6,7)$$

(21,6,7) напоминает формулу Клапейрона для удельной скрытой теплоты перехода из одной фазы унарной двухфазной (моновариантной) системы в другую. Считая процесс обратимым, можем ввести удельные энтальпии, вместо удельных энтропий:

$$s''_{x'} - s' = \frac{h''_{x'} - h'}{T}\,, \qquad (21,6,8)$$

где h' — удельная энтальпия фазы Φ', а $h''_{x'}$ — условная удельная энтальпия фазы Φ'', т. е. удельная энтальпия фазы Φ'' в предположении, что ее состав совпадает с составом Φ'. При этом подобно (21,5,13)

$$h''_{x'} - h' = x'_2 (h''_2 - h'_2) + x'_1 (h''_1 - h'_1)$$

равно скрытой теплоте изобарно-изотермического перехода x'_2 *г* компонента A_2 и x'_1 *г* компонента A_1.

Определив dp из первого уравнения (21,6,7) и внеся это значение в (21,5,16), найдем изменение состава фазы Φ' в зависимости от температуры при постоянном составе фазы Φ''; при этом получается довольно сложное выражение.

5°. В § 21,4,3° было установлено существование линии одинаковых составов (если существует хоть одно состояние, в котором составы обеих фаз совпадают) и найдено дифференциальное уравнение проекции этой линии на плоскость $p-t$. Было также указано, что на линии одинаковых составов изменяются не только p и t, но и общий для обеих фаз состав.

Здесь мы можем определить зависимость состава от давления и температуры, а также совершенно простым способом получить зависимость (21,4,21). Чтобы вывести зивисимость (21,4,21), вспомним, что при $M=0$ составы фаз должны быть одинаковы ($x_2''=x_2'$), и поэтому (21,5,15) принимает вид:

$$(s_{x'}''-s')\,dt=(v_{x'}''-v')\,dp. \tag{21,6,9}$$

Но при одинаковых составах обеих фаз

$$s_{x'}''=s'', \quad v_{x'}'=v',$$

поэтому из (21,6,9) следует:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_{M=0}=\frac{s''-s'}{v''-v'},$$

т. е. (21,4,21).

Теперь обратимся к уравнениям (21,5,8) и (21,5,9):

$$\Delta s_1\,dt-\Delta v_1\,dp+\frac{m'\beta'}{x_1'}\,dx_2'-\frac{m''\beta''}{x_1''}\,dx_1''=0; \tag{21,5,8}$$

$$\Delta s_2 dt-\Delta v_2\,dp-\frac{m'\beta'}{x_2'}\,dx_2'+\frac{m''\beta''}{x_2''}\,dx_2''=0. \tag{21,5,9}$$

Предположим, что составы обеих фаз одинаковы:

$$x_2'=x_2''=x_2 \tag{21,6,10}$$

и должны оставаться одинаковыми;

$$dx_2'=dx_2''=dx_2. \tag{21,6,11}$$

При условиях (21,6,10) и (21,6,11) уравнения (21,5,8) и (21,5,9) упростятся:

$$\Delta s_1 dt-\Delta v_1 dp+\frac{m'\beta'}{x_1}\,dx_2-\frac{m''\beta''}{x_1}\,dx_2=0; \tag{21,6,12}$$

$$\Delta s_2 dt-\Delta v_2 dp-\frac{m'\beta'}{x_2}\,dx_2+\frac{m''\beta''}{x_2}\,dx_2=0. \tag{21,6,13}$$

Исключив из (21,6,12) и (21,6,13) dp, получим зависимость между dt и dx_2 при условии, что составы обеих фаз одинаковы

и, изменяясь, остаются одинаковыми. С целью исключения dp умножим (21,6,12) на Δv_2, (21,6,13) — на Δv_1 и вычтем (21,6,13) из (21,6,12):

$$(\Delta s_1 \Delta v_2 - \Delta s_2 \Delta v_1)\, dt = \left[m''\beta'' \left(\frac{\Delta v_2}{x_1} + \frac{\Delta v_1}{x_2} \right) - m'\beta' \left(\frac{\Delta v_2}{x_1} + \frac{\Delta v_1}{x_2} \right) \right] dx_2,$$

или, так как

$$\frac{\Delta v_2}{x_1} + \frac{\Delta v_1}{x_2} = \frac{x_2 \Delta v_2 + x_1 \Delta v_1}{x_1 x_2} = \frac{v'' - v'}{x_1 x_2}$$

по (21,4,20), то

$$(\Delta s_1 \Delta v_2 - \Delta s_2 \Delta v_1)\, dt = (m''\beta'' - m'\beta') \left(\frac{v'' - v'}{x_1 x_2} \right) dx_2$$

или

$$\left(\frac{\partial x_2}{\partial t} \right)_{M=0} = \frac{(\Delta s_1 \Delta v_2 - \Delta s_2 \Delta v_1)\, x_1 x_2}{(m''\beta'' - m'\beta')\,(v'' - v')}. \qquad (21,6,14)$$

Здесь индекс $M = 0$ показывает, что производная взята при условии $M = 0$, когда одинаковые составы остаются одинаковыми.

Подобным же образом, исключив из (21,6,12) и (21,6,13) dt, получим:

$$\left(\frac{\partial x_2}{\partial p} \right)_{M=0} = \frac{(\Delta v_1 \Delta s_2 - \Delta v_2 \Delta s_1)\, x_1 x_2}{(m''\beta'' - m'\beta')\,(s'' - s')}. \qquad (21,6,15)$$

§ 21,7. О бинарных системах, одна из фаз которых паровая

1°. В этом параграфе мы возвращаемся к бинарным системам, фаза Φ'' которых — паровая (Φ' — конденсированная, т. е. жидкая или твердая). В таких системах знаки величин Δv_1, Δv_2, Δs_1, Δs_2 оказываются вполне определенными, поэтому результаты, полученные в параграфах 21,3 — 21,6 можно выразить проще и четче. Кроме того, здесь будут рассмотрены некоторые вопросы, связанные с системами, паровая фаза которых может считаться смесью идеальных газов.

2°. Прежде всего в полученных выше зависимостях следует заменить массы, весовые доли и парциальные удельные величины соответственно числами молей, мольными долями и мольными парциальными величинами. При этом, так как парциальные мольные объем и энтропия каждого компонента в газовой фазе больше тех же величин в конденсированной фазе, то

$$v_1'' - v_1' = \Delta v_1 > 0, \quad v_2'' - v_2' = \Delta v_2 > 0; \qquad (21,7,1)$$

$$s_1'' - s_1' = \frac{L_1}{T} > 0, \quad s_2'' - s_2' = \frac{L_2}{T} > 0. \qquad (21,7,2)$$

Наконец, в случаях, когда паровая фаза может рассматриваться как смесь идеальных газов

$$v_1'' = v_2''. \qquad (21,7,3)$$

Пренебрегая (в сравнении с v_1'' и v_2'') величинами v_1' и v_2', можно положить:

$$\left.\begin{array}{l} \Delta v_1 = v_1'', \ \Delta v_2 = v_2'', \\ \text{т. е., согласно (21,7,3)} \\ \Delta v_2 = \Delta v_1. \end{array}\right\} \qquad (21,7,4)$$

Также будем помнить, что

$$M = \alpha_1\alpha_2 - \beta^2 > 0 \qquad (21,7,5)$$

во всех состояниях, отличных от критических.

Согласно (21,7,1)—(21,7,5) заключения [21-Г] и [21-Д] можно высказать так:

[21-Л] *В двухфазной равновесной бинарной системе, в которой одна фаза паровая и составы фаз неодинаковы:*

а) при изотермическом увеличении давления увеличиваются в конденсированной фазе массы обоих компонентов и, следовательно, масса этой фазы;

б) изобарное повышение температуры уменьшает в конденсированной фазе массы обоих компонентов и, следовательно, массу этой фазы.

3°. Что касается влияния изменений давления и температуры на составы фаз бинарной системы, то, когда фаза Φ'' паровая, [21-Ж] и [21-З] переходят в [19-Г], а [21-И]—в [19-Г″].

4°. До сих пор вовсе не затрагивался вопрос об изменениях парциальных давлений компонентов в паровой фазе при изотермических или изобарных изменениях состояния равновесной бинарной системы. Так как сумма парциальных давлений компонентов равна давлению паровой фазы только в случае идеальных газов, то вопрос будет рассмотрен именно в предположении, что паровая фаза — смесь идеальных газов. Прежде всего установим зависимости между парциальными давлениями p_1'', p_2'' газов A_1, A_2, общим давлением p'' и мольными долями x_1'' и x_2'', A_1 и A_2 в газовой фазе.

Пусть n_1'' и n_2'' — числа молей A_1 и A_2 в газовой смеси. Тогда

$$x_1'' = \frac{n_1''}{n''} = \frac{p_1''}{p''}, \quad x_2'' = \frac{n_2''}{n''} = \frac{p_2''}{p''},$$

где $n'' = n_1'' + n_2''$. Имеем:

$$p'' = p_1'' + p_2'', \ p_1'' = p''x_1'', \ p_2'' = p''x_2''; \qquad (21,7,6)$$

$$dp_1'' = p''dx_1'' + x_1''dp'', \ dp_2'' = p''dx_2'' + x_2''dp''. \qquad (21,7,7)$$

Таким образом, из (21,7,7) следует, так как $dx_1'' + dx_2'' = 0$, что в изобарном процессе

$$dp_1'' + dp_2'' = 0, \text{ или } dp_1'' = -dp_2'',$$

как и должно быть согласно (21,7,6).

По [19-Г″] при изобарном изменении температуры в обеих фазах увеличивается мольная доля одного и того же компонента, уменьшается мольная доля другого, и (21,7,7) при $dp'' = 0$ дает:

$$dp''_1 = p''dx''_1,\ dp''_2 = p''dx''_2.$$

Это означает, что увеличивается парциальное давление того компонента, мольные доли которого в обеих фазах возрастают, и уменьшается парциальное давление другого компонента. Например при изобарном увеличении температуры увеличивается мольная доля менее летучего компонента; следовательно, в паровой фазе возрастает парциальное давление этого компонента.

Попробуем воспользоваться зависимостями [21,7,7] при изотермическом изменении давления. Пусть более летучим является компонент A_2. Тогда по [19-Д] увеличению общего давления соответствуют: $dp'' > 0$, $dx'_2 > 0$, $dx''_2 > 0$ и $dx''_1 < 0$ (так как $dx''_1 + dx''_2 = 0$); из (21,7,7) получаем:

$$dp''_2 > 0.$$

Что же касается изменения парциального давления менее летучего компонента A_1, то согласно (21,7,7)

$$dp''_1 = p''dx''_1 + x''_1 dp''.$$

Здесь $dx''_1 < 0$, $dp'' > 0$; следовательно, без дополнительных данных нельзя установить знак dp''_1. Таким образом, пользуясь (21,7,7), можно при изотермическом изменении давления определить только знак изменения парциального давления более летучего компонента. Однако можно поступить иначе.

Прежде всего введем для краткости письма индекс k, которому затем будем придавать значения 1 и 2. В конденсированной фазе примем за независимые переменные t и x'_k. Тогда

$$\mu'_k = \mu'_k(t, x'_k). \qquad (21,7,8)$$

В паровой же фазе

$$\mu''_k = \mu''_k(t, p''_k), \qquad (21,7,9)$$

где p''_k — парциальное давление газа A_k. В случае изотермического процесса, приводящего к новому состоянию равновесия, по (21,7,8) и (21,7,9)

$$d\mu'_k = \left(\frac{\partial \mu'_k}{\partial x'_k}\right)_t dx'_k,\ d\mu''_k = \left(\frac{\partial \mu''_k}{\partial p''_k}\right) dp''_k; \qquad (21,7,10)$$

$$d\mu'_k = d\mu''_k. \qquad (21,7,11)$$

При этом $\left(\frac{\partial \mu''_k}{\partial p''_k}\right)_t = v''_k$; так как давление весьма мало влияет

на свойства жидкой фазы, то согласно (20,10,3)

$$\left(\frac{\partial\mu_k'}{\partial x_k'}\right)_t = \left(\frac{\partial\mu_k'}{\partial x_k'}\right)_{t,\,p'} > 0.$$

Таким образом, (21,7,11) и (21,7,10) дают:

$$\left(\frac{\partial\mu_k'}{\partial x_k'}\right)_t dx_k' = v_k'' dp_k'', \quad \left(\frac{\partial\mu_k'}{\partial x_k'}\right)_t > 0,\ v_k'' > 0.$$

Отсюда следует, что dx_k' и dp_k'' имеют один и тот же знак. Это заключение и является решением вопроса.

Действительно, пусть при $t = \text{const}\ dp'' > 0$, а более летучим является газ A_2. Тогда по [19-Г], положив $k = 2$, имеем: $dx_k'' > 0$; следовательно, $dp_2'' > 0$. При $k = 1$ имеем $dx_1'' < 0$, следовательно. $dp_1'' < 0$.

Мы пришли к результату:

[21-М] *Когда паровую фазу бинарной смеси можно рассматривать как смесь идеальных газов, то изотермическое увеличение давления повышает парциальное давление более летучего газа и понижает парциальное давление менее летучего.*

Для наших целей удобно выразить это положение в другой форме:

[21-М′] *В газовой фазе равновесной бинарной системы изотермические изменения мольной доли и парциального давления одного и того же компонента одинаковы по знаку.*

5°. Теперь мы можем ответить еще на один вопрос, продолжая считать паровую фазу за смесь идеальных газов. Пусть p_k^0 — давление унарной системы жидкость — пар, образованной компонентом A_k при температуре бинарной системы. При постепенном увеличении мольной доли компонента A_2 от 0 до 1 парциальное давление p_2'' увеличивается от 0 до p_2^0. При постепенном уменьшении мольной доли A_1 от 1 до 0 парциальное давление p_1'' уменьшается от p_1^0 до 0. Следовательно, когда паровая фаза — смесь обоих компонентов, $p_2'' < p_2^0$ и $p_1'' < p_1^0$, а общее давление $p'' = p_1'' + p_2'' < p_1^0 + p_2^0$, т. е. давление паровой фазы всегда меньше суммы давлений p_1^0 и p_2^0.

§ 21,8. Идеальные бинарные смеси, одна из фаз которых паровая

1°. В гл. 18 были исследованы идеальные системы, в которых одна фаза бинарная, а другая унарная. В настоящем параграфе мы рассмотрим идеальные системы, обе фазы которых — смеси, причем одна фаза жидкая (общее — конденсированная), а другая паровая, принимаемая за идеальный газ. Жидкую и паровую фазы будем соответственно обозначать одним и двумя штрихами.

Законы Рауля (18,8,4) и (18,8,9) были выведены из (18,7,6) и (18,7,7); эти же обе зависимости в свою очередь получаются

из того, что $d\mu_1' = dg_1''$, где μ_1' — химический потенциал компонента A_1 в фазе Φ', а g_1'' — мольная свободная энтальпия компонента A_1 в паровой фазе Φ'', считаемой за идеальный газ. Так как относительно любого компонента A_r можно написать: $d\mu_r' = dg_r''$, то, следовательно, относительно каждого компонента справедливы и законы Рауля.

Помня, что дополнительное давление на жидкую фазу вызывает весьма малые изменения парциальных давлений в паровой фазе, примем закон Рауля в виде (18,8,8):

$$p_r'' = p_r^0 x_r', \tag{21,8,1}$$

где p_r'' — парциальное давление компонента A_r в паровой смеси (рассматриваемой как смесь идеальных газов), когда мольная доля A_r в жидкой смеси равна x_r', а p_r^0 равно значению p_r'' при $x_r' = 1$, когда обе фазы образованы только компонентом A_r и подвержены одинаковому давлению.

Зависимость (21,8,1) имеет место для каждого компонента двухфазной идеальной смеси при любом числе компонентов.

2°. Ограничимся случаем, когда обе фазы бинарны, а компоненты — A_1 и A_2. Тогда по (21,8,1)

$$p_1'' = p_1^0 x_1', \quad p_2'' = p_2^0 x_2', \tag{21,8,2}$$

и полное давление паровой фазы

$$\left.\begin{aligned} p'' &= p_1'' + p_2'', \\ \text{или} \qquad p'' &= p_1^0 x_1' + p_2^0 x_2'. \end{aligned}\right\} \tag{21,8,3}$$

Помня, что $x_1' = 1 - x_2'$, можем написать:

$$p'' = p_1^0 + (p_2^0 - p_1^0) x_2'. \tag{21,8,4}$$

При $x_2' = 0$ мы имеем унарную систему жидкость — пар, образованную компонентом A_1; давление $p'' = p_1^0$; при $x_2' = 1$ имеем унарную систему жидкость — пар, образованную компонентом A_2; давление на обе фазы этой системы одинаково и равно p_2^0 ($p'' = p_2^0$).

К таким же результатам непосредственно приводит и (21,8,4). Эта зависимость означает, что функция $p'' = p''(t = \text{const}, x_2')$ линейна, т. е. ее график (в координатной системе $p'' - x_2'$) — прямая линия B_1B_2 (см. рис. 153), причем координаты точек B_1 и B_2 $x_2' = 0$, p_1^0; $x_2' = 1$, p_2^0. Прямые OB_2, DB_1 и B_1B_2 изображают соответственно парциальные давления газов A_2, A_1 и полное давление газовой смеси. Парциальные давления p_1'' и p_2'' компонентов A_1 и A_2 в паровой смеси можно выразить посредством их мольных долей x_1'' и x_2'' в этой фазе: $p_1'' = p'' x_1''$, $p_2'' = p'' x_2''$. (21,8,5)

Сопоставив (21,8,2) с (21,8,5), находим:

$$x_1'' = \frac{p_1^0}{p''} x_1', \quad x_2'' = \frac{p_2^0}{p''} x_2'. \qquad (21,8,6)$$

На рис. 153 $DB_2 = p_2^0$, $OB_1 = p_1^0$, $p_2^0 > p_1^0$, т. е. из двух компонентов более летуч A_2. В этом случае при всех значениях x_2', удовлетворяющих условию $0 < x_2' < 1$, имеем: $p'' < p_2^0$ и $x_2'' > x_2'$, т. е. мольная доля более летучего компонента A_2 в паровой фазе больше, чем в жидкой, как и должно быть согласно [19-В].

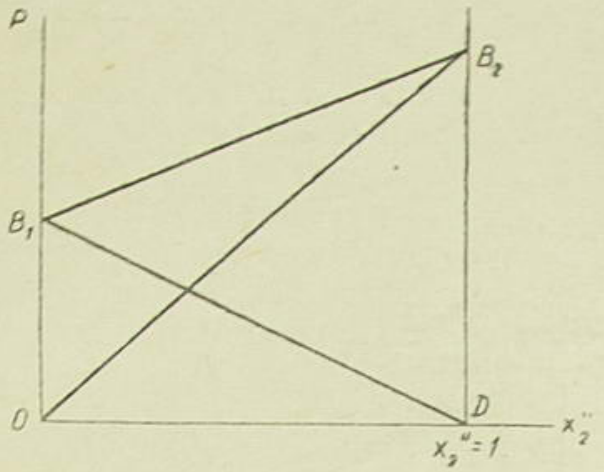


Рис. 153

На рис. 154, наоборот, $DB_2 < OB_1$ т. е. $p_2^0 < p_1^0$. Поэтому при $0 < x_2' < 1$ $p'' > p_2^0$, и по (21,8,6) $x_2'' < x_2'$ в полном согласии с [19-В], так как теперь A_2 — менее летучий из двух компонентов.

Итак, когда давления p_1^0 и p_2^0 неодинаковы, в состоянии равновесия составы паровой и жидкой фаз также неодинаковы.

Рассмотрим частный случай, когда $p_1^0 = p_2^0$, т. е. когда при данной температуре оба компонента оказываются одинаково летучими

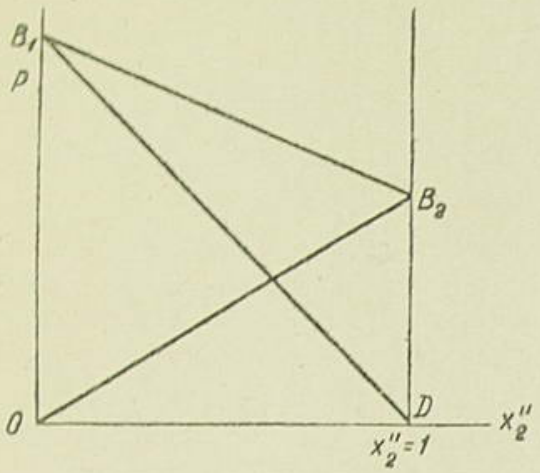


Рис. 154

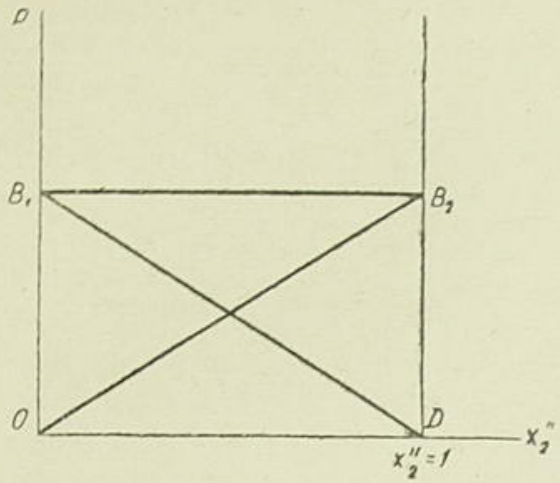


Рис. 155

(рис. 155). При этом (21,8,4) дает: $p'' = p_1^0 = p_2^0 = \text{const}$, а из (21,8,6) следует: $x_1'' = x_1'$, $x_2'' = x_2'$, т. е. в случае, когда оба компонента оказываются одинаково летучими ($p_1^0 = p_2^0$), состав паровой фазы совпадает с составом жидкой, а давление паровой фазы не зависит от состава.

3°. Вообще, $p_1^0 \neq p_2^0$. Следовательно, составы фаз различны и вид функций $p'' = p''(t = \text{const}, x_2')$ и $p'' = p''(t = \text{const}, x_2'')$ не может быть одинаковым. Последнюю функцию можно определить следующим образом. Выразим в (21,8,4) x_2' через x_2'', пользуясь (21,8,6). Тогда $p'' = p_1^0 + (p_2^0 - p_1^0)\frac{p''}{p_2^0} x_2''$, или $p_1^0 p_2^0 = p''[p_2^0 - (p_2^0 - p_2^0)\, x_2'']$. Отсюда

$$p'' = \frac{p_1^0 p_2^0}{p_2^0 - (p_2^0 - p_1^0)\, x_2''}. \qquad (21,8,7)$$

Правая часть (21,8,7) и есть функция $p''(t = \text{const}, x_2'')$. График этой функции имеет вид линии $B_1 C B_2$ (рис. 156), которая согласно [19-В] во всех случаях лежит ниже прямой $B_1 B_2$.

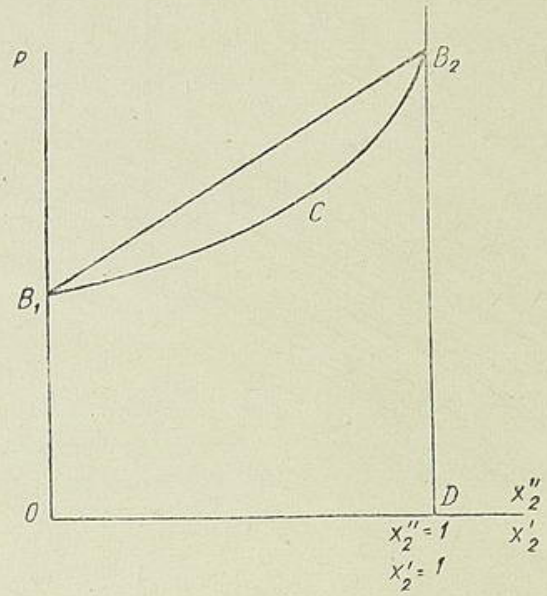


Рис. 156

4°. Разница в составах паровой и жидкой фаз может быть выражена посредством мольных долей компонента A_2 в этих фазах. По (21,8,6)

$$x_2'' - x_2' = \left(\frac{p_2^0}{p''} - 1\right) x_2'. \qquad (21,8,8)$$

По (21,8,8) разность $x_2'' - x_2'$ обращается в нуль при $x_2' = 0$ (когда $p'' = p_1^0$) и при $x_2' = 1$ (так как в последнем случае $p'' = p_2^0$). Отсюда следует, что эта разность имеет экстремум при некотором давлении p_m'' между p_1^0 и p_2^0. p_m'' и экстремальное значение разности $x_2'' - x_2'$ можно определить, исходя из (21,8,8) и (21,8,4). Эти две зависимости приводят к результату:

$$x_2'' - x_2' = \left(\frac{p_2^0}{p''} - 1\right)\left(\frac{p'' - p_1^0}{p_2^0 - p_1^0}\right).$$

Отсюда при $t = \text{const}$

$$d(x_2'' - x_2') = \left[-\frac{p_2^0}{p''^2}\frac{p'' - p_1^0}{p_2^0 - p_1^0} + \left(\frac{p_2^0}{p''} - 1\right)\frac{1}{p_2^0 - p_1^0} \right] dp'',$$

или

$$d(x_2'' - x_2') = \frac{1}{(p_2^0 - p_1^0)\, p''^2}\left[-p_2^0 (p'' - p_1^0) + (p_2^0 - p'')\, p''^2 \right] dp'';$$

$$d(x_2'' - x_2') = \frac{1}{(p_2^0 - p_1^0)\, p''^2}\,(p_2^0 p_1^0 - p''^2)\, dp''.$$

При экстремуме разности $x_2'' - x_2'$

$$d(x_2'' - x_2') = 0, \text{ т. е. } p_2^0 p_1^0 = p''^2. \qquad (21,8,9)$$

Внеся это значение p'' в (21,8,4), получим:

$$x_2' = \frac{\sqrt{p_1^0}(\sqrt{p_2^0} - \sqrt{p_1^0})}{p_2^0 - p_1^0} = \frac{\sqrt{p_1^0}}{\sqrt{p_2^0} + \sqrt{p_1^0}}, \qquad (21,8,10)$$

и по (21,8,8)

$$x_2'' - x_2' = \left(\frac{p_2^0}{\sqrt{p_2^0 p_1^0}} - 1\right) \frac{\sqrt{p_1^0}}{\sqrt{p_2^0} + \sqrt{p_1^0}},$$

т. е.

$$x_2'' - x_2' = \frac{\sqrt{p_2^0} - \sqrt{p_1^0}}{\sqrt{p_2^0} + \sqrt{p_1^0}}. \qquad (21,8,11)$$

Таким образом, когда $p_2^0 \neq p_1^0$, при постепенном увеличении x_2' от нуля разница в составах обеих фаз сначала непрерывно возрастает, достигает максимума, а затем уменьшается до нуля при $x_2' = 1$. Наибольшая разница в составах наступает при давлении $p'' = \sqrt{p_2^0 p_1^0}$, равном среднему геометрическому давлений p_1^0 и p_2^0, когда мольная доля A_2 в жидкой фазе равна $\frac{\sqrt{p_1^0}}{\sqrt{p_2^0} + \sqrt{p_1^0}}$.

Абсолютное значение экстремальной разности мольных долей компонента A_2:

$$|x_2'' - x_2'|_{max} = \frac{|\sqrt{p_2^0} - \sqrt{p_1^0}|}{\sqrt{p_2^0} + \sqrt{p_1^0}}.$$

Экстремум же самой разности $x_2'' - x_2'$ является максимумом при $p_2^0 > p_1^0$ и минимумом при $p_2^0 < p_1^0$.

5°. В заключение посмотрим, при каких особенностях компонентов образуемые ими смеси оказываются идеальными.

Рассмотрим три жидкие фазы, имеющие одну и ту же температуру: унарную фазу Φ_1^0, образованную компонентом A_1, унарную фазу Φ_2^0, образованную компонентом A_2, и фазу Φ', представляющую смесь A_1 и A_2. Предположим, компоненты A_1 и A_2 таковы, что молекулы A_1 в Φ_1^0 взаимодействуют совершенно так же, как молекулы A_2 в Φ_2^0, и молекулы A_1 и A_2 в Φ'. Это может быть только тогда, когда молекулы A_1 и A_2 химически вполне сходны, а их размеры и форма одинаковы, например: а) A_1 и A_2 — изотопы или оптические антиподы, или стереоизомеры; б) A_1 и A_2 — соседи в гомологическом ряду.

Очевидно, когда оба условия выполнены (одинаковость взаимодействий, одинаковость размеров и форм), одна и та же масса компонента A_1 будет занимать одинаковый объем в Φ_1^0 и Φ'; то же относится и к компоненту A_2 в Φ_2^0 и Φ'. Следовательно, в данном случае объем смеси A_1 и A_2 будет равен сумме объемов этих компонентов. Аналогично внутренняя энергия смеси A_1 и A_2 будет равна сумме внутренних энергий компонентов; будет соблюдаться и закон Рауля.

Чтобы убедиться в последнем, прежде всего вспомним, что в любой двухфазной системе жидкость — пар ввиду беспрестанного движения частиц равновесие будет *подвижным*, т. е. равновесие может иметь место только тогда, когда число молекул, перешедших из жидкости в пар, будет равно числу молекул, перешедших за то же время из пара в жидкость. Последнее число, если пар рассматривать как идеальный газ, пропорционально (при заданной температуре) давлению пара.

Сравним унарную систему жидкость — пар, образованную компонентом A_1, с бинарной системой жидкость — пар, состоящей из молекул A_1 и A_2. Пусть в последней мольная доля компонента A_1 в жидкости равна x_1'. Тогда, очевидно, числа молекул A_1 в одинаковых объемах бинарной и унарной систем относятся как $x_1' : 1$. Так же будут относиться и числа молекул A_1, перешедших в течение одного и того же промежутка времени из жидкой фазы в паровую или из паровой в жидкую. А это означает, что $p_1'' : p_1^0 = x_1' : 1$, т. е. $p_1'' = p_1^0 x_1'$ (здесь p_1' — парциальное давление компонента A_1 в паровой фазе бинарной системы, а p_1^0 — давление пара в унарной системе). Таким же образом мы бы получили $p_2'' = p_2^0 x_2'$. Эти равенства и выражают *закон Рауля*.

Глава двадцать вторая

ЛЕТУЧЕСТЬ, АКТИВНОСТЬ, КОЭФФИЦИЕНТ АКТИВНОСТИ

§ 22,1. Определение понятия летучесть

1°. Число независимых интенсивных признаков всякой однородной системы постоянного состава равно двум. Если за эти признаки принять t и p, то любой интенсивный признак однородной системы постоянного состава можно рассматривать как функцию t и p. В идеальном газе мольная внутренняя энергия u и мольная энтальпия h зависят только от t, поэтому его мольная свободная энтальпия g выражается через t и p проще, чем мольная свободная энтальпия других однородных систем постоянного состава, а именно

$$\left.\begin{aligned} g &= \psi(t) + RT \ln p; \\ \psi(t) &= g, \quad \text{если} \quad p = 1, \end{aligned}\right\} \qquad (22,1,1)$$

т. е. мольная свободная энтальпия идеального газа постоянного состава является суммой двух членов, из которых один $\psi(t)$ зависит только от температуры.

Возникает вопрос: можно ли мольную свободную энтальпию какой-либо другой однородной системы постоянного состава, например реального газа, представить в виде двучлена, первое слагаемое которого равно $\psi(t)$, т. е. равно первому слагаемому в правой части (22,1,1)? В положительном ответе на этот вопрос легко убедиться, выполнив формальное преобразование:

$$g = [g - \psi(t)] + \psi(t).$$

Выражению в квадратных скобках можно придать вид, напоминающий второе слагаемое в (22,1,1). В самом деле, напишем:

$$g - \psi(t) = RT \ln f.$$

Отсюда

$$g = \psi(t) + RT \ln f. \qquad (22,1,2)$$

Внешнее сходство (22,1,2) с (22,1,1) полное.

Существенное отличие (22,1,2) от (22,1,1) заключается в том, что в общем случае f должно зависеть от t и p. Признак f в выражении (22, 1, 2) для мольной свободной энтальпии называется *летучестью*, или *фугитивностью*.

В последующем сначала рассматривается летучесть химически чистых фаз (идеального и реального газов, жидкостей и твердых тел), а затем летучесть однородных смесей. Основная цель введения в термодинамику понятия летучесть — придать мольной свободной энтальпии химически чистых фаз и смесей вид, совпадающий с видом мольной свободной энтальпии идеального газа и смеси идеальных газов.

Сопоставив (22,1,2) с (22,1,1,), видим, что те зависимости в чистых фазах, которые выводятся из (22, 1, 2), будут выражаться через f совершенно так же, как аналогичные зависимости в идеальном газе, выводимые из (22,1,1) — через p.

2°. Как уже сказано, (22,1,2) относится к одному молю любого однородного чистого вещества, в частности к одному молю идеального газа. Для мольной свободной энтальпии последнего имеем еще выражение (22, 1, 1).

Из сравнения (22,1,2,) с (22,1,1,) следует, что для идеального газа

$$f = p, \quad f : p = 1, \tag{22,1,3}$$

т. е. при любых значениях температуры и давления летучесть идеального газа равна его давлению. С другой стороны, при любой температуре всякий газ считается идеальным, когда его давление близко к 0 ($p \to 0$). Таким образом, для любого газа при $p \to 0$ должно быть:

$$f : p = 1. \tag{22,1,4}$$

Пользуясь летучестью, нужно всегда дополнять ее определение (22,1,2) зависимостью (22,1,4). Некоторое расширение понятия летучесть дано в (22,4,2).

3°. Рассмотрим две фазы одного и того же чистого вещества. Одна из фаз — идеальный газ; $g_{\text{ид}}$ и $h_{\text{ид}}$ означают его мольную свободную энтальпию и мольную энтальпию. Те же величины другой фазы будем писать без индексов (g, h).

По (22,1,1) и (22,1,2)

$$g_{\text{ид}} = \psi(t) + RT \ln p \text{ или } \psi(t) = g_{\text{ид}} - RT \ln p; \tag{22,1,5}$$

$$g = \psi(t) + RT \ln f \text{ или } \psi(t) = g - RT \ln f. \tag{22,1,6}$$

Отсюда

$$\ln f = \frac{g - g_{\text{ид}} + RT \ln p}{RT}.$$

Частная производная по t при $p = \text{const}$ будет:

$$\left(\frac{\partial \ln f}{dt}\right)_p = \left[\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{g - g_{\text{ид}}}{RT}\right)\right]_p.$$

Но по (9,6,13)

$$\left[\frac{\partial\left(\frac{g}{RT}\right)}{\partial t}\right]_p = -\frac{h}{RT^2}, \quad \left[\frac{\partial\left(\frac{g_{ид}}{RT}\right)}{\partial t}\right]_p = -\frac{h_{ид}}{RT^2}.$$

Таким образом, имеем:

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial t}\right)_p = -\frac{h - h_{ид}}{RT^2}, \qquad (22,1,7)$$

где f — летучесть какой-либо фазы рассматриваемого чистого вещества.

Чтобы найти частную производную $\ln f$ по давлению при $t = \text{const}$, продифференцируем (22,1,2):

$$d_t g = RT d_t \ln f,$$

или, так как согласно (9,6,9) $d_t g = v d_t p$,

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial p}\right)_t = \frac{v}{RT}, \qquad (22,1,8)$$

где v — мольный объем рассматриваемой чистой фазы.

§ 22,2. Летучесть реального газа

1°. Больше всего пользуются летучестью при исследованиях реальных газов. Поэтому весьма важно уметь ее определять.

Начнем с качественного рассмотрения вопроса, пользуясь *диаграммой Амага* (рис. 157). Проведя изотермы ABC и EG идеального газа, мы видим, что при низких температурах изотермы реального газа (например $AHBD$) состоят из двух участков; левый участок (AHB) располагается под соответствующей изотермой ABC идеального газа, а правый участок (BD) — выше ABC (см. § 2,2).

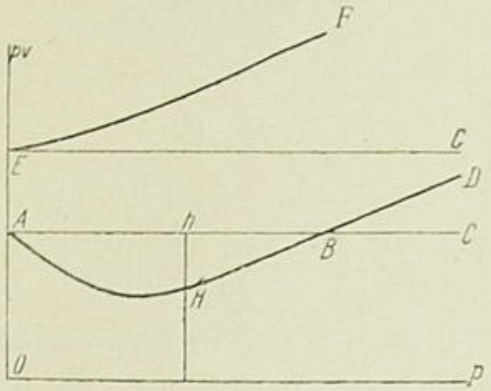


Рис. 157

С повышением температуры участок изотермы реального газа, расположенный ниже изотермы идеального газа, уменьшается и, наконец, вовсе исчезает при некоторой температуре t_0. Выше t_0 изотерма реального газа, начиная от $p = 0$, поднимается кверху, например изотерма EF. На участке изотермы (BD, EF), расположенном выше соответствующей изотермы идеального газа, при одинаковом давлении мольный объем v реального газа больше мольного объема v идеального газа. На участке AHB изотермы, расположенном ниже соответствующей изотермы ABC идеального газа при одинаковом давлении v меньше $v_{ид}$, например

$v_н < v_{ид,\,н}$. Так как по (22,1,8) для летучести реального газа имеем:

$$RT\,d_t \ln f = v d_t p,$$

а для идеального газа: $\frac{RT}{p} = v$, а поэтому

$$RT\,d_t \ln p = v_{ид}\,d_t p,$$

то, вычтя из верхней строки нижнюю, получим:

$$RT\,d_t \ln\left(\frac{f}{p}\right) = (v - v_{ид})\,d_t p. \qquad (22,2,1)$$

Из (22,2,1) следует, что при увеличении давления ($dp > 0$) знак $d_t \ln\left(\frac{f}{p}\right)$ и, следовательно, знак $d_t\left(\frac{f}{p}\right)$ совпадают со знаком разности $v - v_{ид}$.

Таким образом, на участках BD, EF, расположенных выше соответствующей изотермы идеального газа, $v - v_{ид} > 0$ и отношение $\frac{f}{p}$ является возрастающей функцией p.

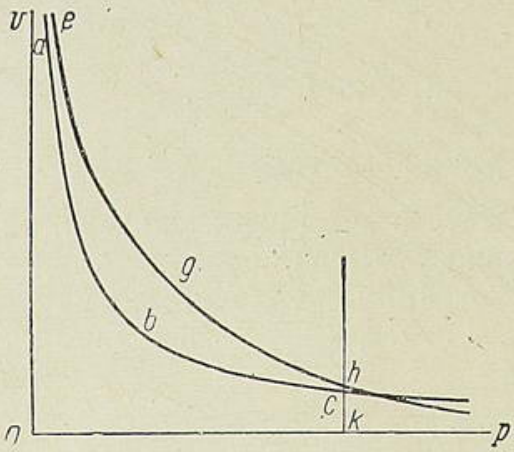


Рис. 158

На таких же участках, как AHB, которые расположены под изотермой идеального газа, $v - v_{ид} < 0$ и отношение $\frac{f}{p}$ оказывается убывающей функцией p.

Имея в виду, что при $p = 0$ отношение $f : p = 1$, приходим к следующему заключению: на таких изотермах, как $AHBD$, при постоянном увеличении давления, начиная от нуля, отношение $\frac{f}{p}$ в реальном газе падает, начиная от единицы, достигает минимума при давлении $Ob = p_β$, затем неизменно увеличивается, достигает единицы и еще больших значений.

На изотермах типа EF при увеличении давления от нуля отношение $\frac{f}{p}$ монотонно увеличивается, начиная от $p = 0$.

2°. Зависимостью (22,2,1) можно воспользоваться для графического определения летучести реального газа. В самом деле, определенное интегрирование (22,2,1) от 0 до p дает:

$$RT \ln\left(\frac{f}{p}\right) = \int_0^p (v - v_{ид})\,dp, \qquad (22,2,2)$$

так как по (22,1,6) $\ln\frac{f}{p} = 0$ при $p = 0$.

Предположим, нам даны в координатной системе $v - p$ изотермы abc и egh реального и идеального газа (egh — равнобочная

гипербола). Обе кривые приближаются асимптотически к оси Ov (рис. 158). Пусть верхний предел интегрирования $p = Ok$ и hck — изобара. Тогда:

$\int_0^p v\,dp$ равен площади $Okcbaa'O$, где a' — общая точка линии cba и оси Ov;

$\int_0^p v_{ид}\,dp$ равен площади $Okhgee'O$, где e' — общая точка линии hge и оси Ov;

$\int_0^p (v - v_{ид})\,dp$ равен площади, ограниченной отрезком hc и идущими от него вверх линиями cba и hge до их касания с осью Ov. Однако, понятно, часть площади, соответствующая очень малым значениям p, весьма мала, и ею можно пренебречь.

3°. Соотношение (22,2,2) может служить и для аналитического определения летучести реальных газов, если только известна функция $v = v(t = \text{const},\ p)$.

Обычно мольный объем реального газа v задают в виде суммы [иначе записанной в (22,2,2)]:

$$v = \frac{RT}{p} + a_0 + \sum_1^k a_r p^r, \qquad (22,2,3)$$

причем a_0, a_1, ..., a_k — функции температуры. Так как $\frac{RT}{p} = v_{ид}$, то из (22,2,3) следует, что

$$v - v_{ид} = a_0 + \sum_1^k a_r p^r,$$

и поэтому (22,2,2) можно переписать так:

$$RT \ln\left(\frac{f}{p}\right) = \int_0^p \left(a_0 + \sum_1^k a_r p^r\right) dp,$$

или по интегрировании (при $t = \text{const}$, вследствие чего a_0, a_1, ..., ..., a_k оказываются постоянными):

$$RT \ln\left(\frac{f}{p}\right) = \left(a_0 p + \sum_1^k \frac{a_r p^{r+1}}{r+1}\right)\Big|_0^p = a_0 p + \sum_1^k \frac{a_r p^{r+1}}{r+1}.$$

Таким образом,

$$RT \ln f = RT \ln p + a_0 p + \sum_1^k \frac{a_r p^{r+1}}{r+1},$$

а более подробно

$$RT \ln f = RT \ln p + a_0 p + \frac{a_1 p^2}{2} + \frac{a_2 p^3}{3} + \ldots \qquad (22,2,4)$$

Следует указать, что при небольших значениях давления можно ограничиться первыми двумя слагаемыми правой части (22,2,4), а при невысоких температурах $a_0 < 0$. Ввиду этого при малых давлениях и невысоких температурах летучесть реального газа меньше его давления ($f < p$); это находится в полном согласии с тем, что сказано в 1°.

4°. Пусть $p_{\text{ид}}$ — давление идеального газа, температура и мольный объем которого равны тем же величинам реального газа. В тех условиях, когда возможно в правой части (22,2,4) сохранить только два первых слагаемых, между f, p и $p_{\text{ид}}$ существует простая связь. Сохранив в правой части (22,2,4) только два члена, имеем:

$$\ln\left(\frac{f}{p}\right) = \frac{a_0 p}{RT} \text{ или } \frac{f}{p} = e^{\frac{a_0 p}{RT}}$$

Вспомним, что

$$e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{6} + \ldots,$$

при очень малых x

$$e^x = 1 + x.$$

Поэтому, считая дробь $\frac{a_0 p}{RT}$ очень малой, можем написать:

$$\frac{f}{p} = 1 + \frac{a_0 p}{RT} = \frac{RT + a_0 p}{RT}. \qquad (22,2,5)$$

Но если отбросить в (22,2,3) сумму $\sum_1^k a_r p^r$, то числитель правой части (22,2,5) равен произведению pv, а знаменатель $RT = p_{\text{ид}} v$.

Таким образом, сократив на v, находим:

$$\frac{f}{p} = \frac{p}{p_{\text{ид}}}, \text{ или } f = \frac{p^2}{p_{\text{ид}}}. \qquad (22,2,6)$$

Для температур, при которых изотерма реального газа имеет вид $AHBD$ (см. рис. 157), при малых давлениях $p_{\text{ид}} > p$ и по (22,2,6) $f < p$; при высоких же температурах, когда изотерма реального газа имеет вид EF, при малых давлениях $p_{\text{ид}} < p$ и, следовательно, $f > p$.

Зависимость (22,2,6) можно несколько видоизменить:

$$\frac{f-p}{p} = \frac{p - p_{\text{ид}}}{p_{\text{ид}}}, \text{ или } f - p = (p - p_{\text{ид}}) \frac{p}{p_{\text{ид}}}. \qquad (22,2,7)$$

Когда при малых p изотерма очень медленно спускается или поднимается слева направо и поэтому отношение $\frac{p}{p_{\text{ид}}}$ очень близко к единице, то, приняв это отношение равным единице, получим из (22,2,7):

$$f - p = p - p_{\text{ид}}, \text{ или } f = 2p - p_{\text{ид}}. \qquad (22,2,8)$$

5°. Выражение (22,2,4) очень удобно для практических целей. Для теоретического рассмотрения целесообразнее определить зависимость между f и p посредством величины α:

$$\alpha = v_{\text{ид}} - v, \quad -\alpha = (v - v_{\text{ид}}),$$

которой мы уже пользовались в (22,2,1). Тогда вместо (22,2,4) будем иметь:

$$RT \ln\left(\frac{f}{p}\right) = -\int_0^p \alpha d_t p. \qquad (22,2,9)$$

Для интегрирования необходимо знать функцию $\alpha = \alpha(t, p)$.

§ 22,3. Летучесть произвольной чистой фазы

1°. Условие равновесия двухфазной системы, образованной чистым веществом, состоит в равенстве удельных или мольных свободных энтальпий обеих фаз. Обозначив величины, относящиеся к фазам Φ' и Φ'', соответственно одним и двумя штрихами, имеем при равновесии согласно (10,2,3):

$$g' = g'',$$

или по (22,1,2)

$$\psi'(t) + RT \ln f' = \psi''(t) + RT \ln f''. \qquad (22,3,1)$$

Но согласно определению понятия летучести (§ 23,1,1°) функция $\psi(t)$ должна быть одной и той же для всех агрегатных состояний одного и того же вещества, т. е.

$$\psi'(t) = \psi''(t) \equiv \psi(t),$$

а, следовательно, условие (22,3,1) равносильно условию

$$f' = f''. \qquad (22,3,2)$$

2°. Этим пользуются, чтобы по летучести вещества в газообразном состоянии определять летучесть этого вещества в жидком или твердом состоянии.

Пусть, например, нужно определить летучесть чистой жидкости в состоянии A. Тогда на основании (22,3,2) сначала определяют ее летучесть f''_B в состоянии B равновесия со своим паром (рис. 159):

$$f''_B = f'_B, \qquad (22,3,3)$$

где f'_B — летучесть пара в состоянии B. Так как состояния A и B жидкости принадлежат одной и той же изотерме, то по (22,1,8)

$$RT d_t \ln f = v'' d_t p,$$

$$RT \ln\left(\frac{f''_A}{f''_B}\right) = \int_{p_B}^{p_A} v'' dp,$$

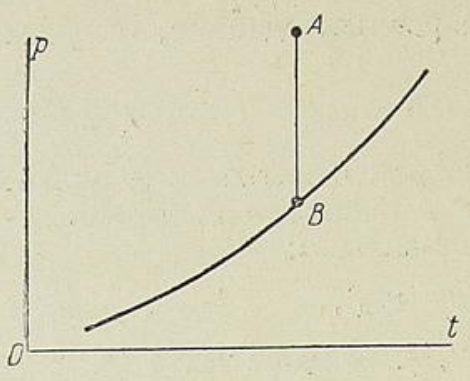


Рис. 159

где v'' — мольный объем жидкости.

Таким образом, пользуясь (22,3,3) имеем:

$$\ln f''_A = \ln f'_B + \frac{1}{RT} \int_{p_B}^{p_A} v'' dp.$$

Следует иметь в виду, что:

а) в обычных условиях давление пара в состоянии B оказывается настолько небольшим, что летучесть f'_B можно принять равной p_B;

б) если разность давлений $p_A - p_B$ невелика, то благодаря малой изотермической сжимаемости жидкостей (при температурах, далеких от критической) можно считать v'' постоянным и заменить $\int_{p_B}^{p_A} v'' dp$ произведением $v''(p_A - p_B)$.

§ 22,4. Летучесть компонента в смеси

1°. Помимо однокомпонентных систем, летучестью пользуются и при исследовании систем с произвольным числом компонентов.

Прежде всего в случае однокомпонентных систем понятия *мольная свободная энтальпия и химический потенциал* совпадают. Поэтому, заменив в (22,1,2) g через μ, получим для однокомпонентной фазы:

$$\mu = \psi(t) + RT \ln f. \qquad (22,4,1)$$

Очевидно, мы имеем право написать аналогичное выражение для химического потенциала μ_r компонента A_r фазы, образованной несколькими компонентами:

$$\mu_r = \psi_r(t) + RT \ln f_r. \qquad (22,4,2)$$

Здесь f_r — летучесть компонента A_r в рассматриваемой фазе.

Предположим, что в фазе Φ^0, образованной компонентом A_r, и в фазе Φ, одним из компонентов которой является A_r, одинаковы агрегатные состояния, температуры и давления. Для Φ^0 и Φ можем соответственно написать:

$$g^0_r = \psi^0_r(t) + RT \ln f^0_r;$$

$$\mu_r = \psi_r(t) + RT \ln f_r,$$

причем $\psi_r^0(t) = \psi_r(t)$, так как эта функция зависит только от t, температуры же обеих фаз одинаковы. Таким образом,

$$\mu_r = g_r^0 + RT \ln\left(\frac{f_r}{f_r^0}\right). \qquad (22,4,3)$$

Согласно (17,7,2), если Φ^0 и Φ имеют общую температуру, общее давление и одинаковые агрегатные состояния, то

$$\mu_r < g_r^0.$$

Следовательно, $\ln \frac{f_r}{f_r^0} < 0$ и $f_r < f_r^0$, т. е.:

[22-А] *При одних и тех же температуре, давлении и агрегатном состоянии летучесть компонента в чистой фазе Φ^0 больше его летучести в смеси Φ.*

2°. Пусть фаза Φ — идеальная смесь. Так как агрегатные состояния Φ^0 и Φ одинаковы, то по (18,2,7)

$$\mu_r = g_r^0 + RT \ln x_r, \qquad (22,4,4)$$

где x_r — мольная доля компонента A_r в Φ. Сопоставление (22,4,3) и (22,4,4) дает:

$$x_r = \frac{f_r}{f_r^0}, \quad f_r = x_r f_r^0. \qquad (22,4,5)$$

Таким образом, в любой идеальной смеси, независимо от ее агрегатного состояния, летучесть какого-либо компонента равна его мольной доле, умноженной на ту летучесть, которую имел бы этот компонент в чистой фазе при температуре, давлении и агрегатном состоянии смеси.

Зависимость (22,4,5) по форме напоминает зависимость между парциальным и полным давлением смеси идеальных газов: $p_r = x_r p$.

3°. Мы уже знаем, что как идеальные, так и реальные газы могут образовать идеальную смесь.

К каждому компоненту идеальной газовой смеси применима (22,4,5). Но нужно уметь определить также летучести газов, образующих произвольные, в общем случае неидеальные, смеси. Прием, при помощи которого можно прийти к цели, аналогичен тому, который был использован в § 22,2 для получения (22,2,9).

Отмечая индексом x постоянство состава смеси, имеем для компонента A_r:

$$d_{t,\,x}\mu_r = \bar{v}_r d_{t,\,x} p, \qquad (22,4,6)$$

а по (22,4,2)

$$d_{t,\,x}\mu_r = RT d_{t,\,x} \ln f_r, \qquad (22,4,7)$$

где p — общее давление смеси, а $\bar{v}_r$ — парциальный мольный объем газа A_r. Положим

$$\frac{RT}{p} - \bar{v}_r = \bar{\alpha}_r.$$

Отсюда

$$\bar{v}_r = \frac{RT}{p} - \bar{\alpha}_r, \quad \bar{v}_r dp = \frac{RT}{p} dp - \bar{\alpha}_r dp.$$

Поэтому (22,4,6) и (22,4,7) приводят к результату:

$$d \ln f_r = d \ln p - \frac{1}{RT} \bar{\alpha}_r dp. \qquad (22,4,8)$$

Проинтегрируем (22,4,8) между пределами p' и p. Тогда

$$\ln \left(\frac{f_r}{f'_r} \right) = \ln \frac{p}{p'} - \frac{1}{RT} \int_{p'}^{p} \bar{\alpha}_r dp. \qquad (22,4,9)$$

Предположим, p' настолько мало, что при этом общем давлении можно считать газы, образующие смесь, идеальными и смесь — идеальной. В этом предположении парциальное давление газа A_r:

$$p'_r = x_r p',$$

где x_r мольная доля A_r в смеси; по (22,4,5)

$$f'_r = x_r f_r^{01}$$

и по (22,1,4)

$$f'_r = p'_r, \quad f_r^{01} = p'.$$

Следовательно,

$$f'_r = x_r p', \qquad (22,4,10)$$

$$\int_{p'}^{p} \bar{\alpha}_r dp = \int_{0}^{p} \bar{\alpha}_r dp. \qquad (22,4,11)$$

Внеся (22,4,10) и (22,4,11) в (22,4,9), получим:

$$\ln f_r = \ln x_r + \ln p' + \ln \frac{p}{p'} - \frac{1}{RT} \int_{0}^{p} \bar{\alpha}_r dp,$$

или

$$\ln f_r = \ln x_r + \ln p - \frac{1}{RT} \int_{0}^{p} \bar{\alpha}_r dp. \qquad (22,4,12)$$

Это и есть искомая зависимость, по которой определяется летучесть газа A_r в любой (реальной или идеальной) смеси.

Иногда (22,4,12) пишут несколько иначе. Предположим, что зависимость $p_r = x_r p$ справедлива при любых давлениях p, т. е. и тогда, когда газы, образующие смесь, перестают быть идеаль-

ными. Тогда $\ln x_r + \ln p = \ln x_r p = \ln p_r$, и поэтому (22,4,12) переходит в зависимость:

$$\ln f_r = \ln p_r - \frac{1}{RT}\int_0^p \bar{\alpha}_r\, dp. \qquad (22,4,13)$$

Однако нужно помнить, что простая зависимость $p_r = x_r p$ строго справедлива только для смеси идеальных газов.

Допустим, реальные газы образовали идеальную смесь. В этом случае парциальный мольный объем газа A_r равен его мольному объему $\bar{v}_r = v_r$, поэтому

$$\bar{\alpha}_r = \alpha_r \quad \left(\bar{\alpha}_r = \frac{RT}{p} - \bar{v}_r,\ \alpha_r = \frac{RT}{p} - v_r\right).$$

Теперь (22,4,12) примет вид:

$$\ln f_r = \ln x_r + \ln p - \frac{1}{RT}\int_0^p \alpha_r\, dp.$$

Но по (22,2,9)

$$\ln p - \frac{1}{RT}\int_0^p \alpha_r\, dp = f_r^0,$$

и, таким образом, получаем:

$$\ln f_r = \ln x_r + \ln f_r^0, \text{ или } f_r = x_r f_r^0.$$

Это означает, что в случае идеальной смеси, образованной реальными газами, (22,4,12) переходит в (22,4,5).

4°. В применении к идеальным газовым смесям положение (22,4,12) было высказано и обосновано Льюисом и Рендаллом и называется *правилом Льюиса и Рендалла*. Оно состоит в следующем:

[22-Б]. *В идеальной газовой смеси летучесть каждого газа равна произведению его мольной доли на ту летучесть, которую имел бы этот газ в чистой фазе, температура и давление которой равны температуре и общему давлению смеси.*

Однако это правило вследствие своей простоты сравнительно с (22,4,13) часто применяется и для определения летучести компонентов реальных газовых смесей.

Чтобы вычислять летучести по формуле (22,4,12), нужно иметь в достаточном количестве данные для графического или аналитического определения функции $\bar{v}_r = \bar{v}_r(t,\ p,\ x_r)$.

До сих пор, по-видимому, собраны и использованы необходимые данные только для трех газовых систем: этилен — аргон, водород — азот и водород — азот — аммиак. Сравнение значений

летучести, вычисленных по (22,4,12) и по правилу Льюиса и Рендалла, показывает, что в системе аргон — этилен до давления 50 *атм* правило [22-Б] дает отклонения, не превышающие 20%, а при давлениях 100 *атм* отклонения достигают 100%. В системе же водород — азот отклонения остаются в пределах 20% и при давлении 1000 *атм*.

§ 22,5. Применения летучести

1°. Пусть в смеси реальных газов A_r возможна реакция по уравнению (8,1,1):

$$\alpha_1 A_1 + \alpha_2 A_2 + \ldots + \alpha_k A_k = 0, \qquad (22,5,1)$$

или более кратко

$$\sum_1^k \alpha_r A_r = 0.$$

Чтобы определить равновесное состояние этой смеси, поступим как обычно: предполагая температуру и общее давление смеси постоянными, потребуем, чтобы в элементарном изменении состава, вызванном реакцией (22,5,1),

$$d_{tp} G = 0$$

(G — свободная энтальпия всей смеси газов). Но по (15,6,1)

$$d_{tp} G = \Sigma \mu_r dn_r,$$

где n_r — число молей газа A_r, а dn_r изменение n_r, вызванное элементарной реакцией. Как мы уже видели (8,1,3),

$$\frac{dn_1}{\alpha_1} = \frac{dn_2}{\alpha_2} = \ldots = \frac{dn_k}{\alpha_k} \equiv d\lambda;$$

поэтому $dn_1 = \alpha_1 d\lambda$, $dn_2 = \alpha_2 d\lambda$, $\ldots$, $dn_k = \alpha_k d\lambda$,

$$d_{tp} G = (\Sigma \alpha_r \mu_r)\, d\lambda = 0;$$

следовательно,

$$\Sigma \mu_r \alpha_r = 0. \qquad (22,5,2)$$

Согласно (22,4,2)

$$\mu_r = \psi_r(t) + RT \ln f_r,$$

где f_r — летучесть газа A_r в смеси.

Таким образом, из (22,5,2) следует

$$\Sigma \alpha_r \ln f_r = \Sigma \ln f_r^{\alpha_r} = -\frac{\Sigma \alpha_r \psi_r(t)}{RT},$$

или положив $\Sigma \ln f_r^{\alpha_r} = \ln K_f$,

$$\ln K_f = -\frac{\Sigma \alpha_r \psi_r(t)}{RT}. \qquad (22,5,3)$$

Сравнив (22,5,3) с (9,11,7), видим, что $\ln K_f$ — та же функция температуры, что $\ln K_p$. Это вполне понятно, так как химический потенциал реального газа отличается от химического потенциала идеального газа только тем, что парциальное давление заменено его летучестью. Отсюда следует, что достаточно заменить в выражении для $\ln K_p$ парциальные давления летучестями, чтобы получить выражение $\ln K_f$.

2°. Интересно сравнить константы K_f и K_p и сопоставить их с экспериментальными данными. Если давление p смеси очень мало, то газы можно считать почти идеальными, и тогда $K_f = K_p$. Изотермически увеличивая давление, можно при каждом значении давления по составу равновесной смеси устанавливать парциальные давления газов (полагая, что $p_r = x_r p$) и определять K_p. В той области давлений, в которой отклонения газов от идеальности заметны или значительны, состав смеси и константа K_p равновесия будут зависеть от давления, так как K_p — функция только температуры в случае идеальных, а не реальных газов.

Вот таблица экспериментально вычисленных значений K_p для смеси NH_3, N_2, H_2; $K_p = \dfrac{p_{NH_3}}{(p_{N_2})^{\frac{1}{2}} (p_{H_2})^{\frac{3}{2}}}$, где p — общее давление смеси:

p, *атм*	10	30	50	100	300	600	1000
$K_p \cdot 10^3$, *атм*$^{-1}$	6,59	6,76	6,90	7,25	8,84	12,94	23,28

При $p = 1000$ *атм* K_p в 3,5 раза больше K_p при 10 *атм*!

Предположим, что при давлениях от 10 *атм* до 1000 *атм* реальные газы образуют идеальную смесь; тогда по правилу Льюиса и Рендалла, зная состав и давление, можно определять летучести f_r газов и вычислять K_f. Полученные таким образом значения K_f будут:

p, *атм*	10	30	50	100	300	600	1000
$K_f \cdot 10^3$, *атм*$^{-1}$	6,5	6,6	6,6	6,6	6,6	7,4	10,3

Мы видим, что при давлениях от 10 до 300 *атм* K_f постоянна, как и должно быть при постоянной температуре. Выше 300 *атм* постоянство K_f нарушается, может быть, ввиду неприменимости правила Льюиса и Рендалла из-за того, что смесь реальных газов с увеличением давления все больше и больше отклоняется от идеальной смеси.

3°. Так как при всех температурах K_f и K_p — одна и та же функция температуры, то их производные должны быть равны:

$$\frac{d \ln K_f}{dt} = \frac{d \ln K_p}{dt}. \qquad (22,5,4)$$

С другой стороны,

$$\frac{d \ln K_p}{dt} = \frac{L_p}{RT^2}, \qquad (22,5,5)$$

где L_p — скрытая теплота изобарной реакции в смеси идеальных газов (так как K_p относится именно к равновесию в смеси идеальных газов).

Таким образом, по (22,5,4) и (22,5,5)

$$\frac{d \ln K_f}{dt} = \frac{L_p}{RT^2}. \qquad (22,5,6)$$

Но нужно помнить, что L_p — это скрытая теплота реакции не в смеси реальных газов, а в смеси идеальных газов при рассматриваемой температуре.

4°. Законы Рауля и Генри. Пусть в двухфазной системе одна фаза — жидкая смесь, другая фаза — паровая смесь. Если жидкая смесь идеальна, то химический потенциал компонента A_r будет:

$$\mu_r = \omega_r(t, p) + RT \ln x_r.$$

Химический потенциал этого же компонента в паровой фазе равен:

$$\mu_r = \psi_r(t) + RT \ln f_r,$$

где f_r — летучесть компонента в паровой смеси.

Согласно условию равновесия

$$\omega_r(t, p) + RT \ln x_r = \psi_r(t) + RT \ln f_r; \qquad (22,5,7)$$

отсюда

$$\ln \frac{f_r}{x_r} = \omega_r(t, p) - \psi_r(t);$$

$$\frac{f_r}{x_r} = e^{\omega_r - \psi_r} \equiv \varphi_r(t, p). \qquad (22,5,8)$$

Это означает, что отношение летучести компонента в паровой фазе к его мольной доле в жидкой фазе постоянно при постоянных температуре и общем давлении.

Если идеальность смеси имеет место при любых значениях x_r, то положив $x_r = 1$ и обозначив через f_r^0 летучесть чистого компонента A_r при тех же t и p, имеем из (22,5,7):

$$\frac{f_r}{x_r} = \frac{f_r^0}{1} = f_r^0;$$

$$f_r = x_r f_r^0. \qquad (22,5,9)$$

Это закон Рауля, справедливый и тогда, когда в паровой фазе компоненты не являются идеальными газами. Зависимость (22,5,9) справедлива и тогда, когда смесь идеальна только при значениях x_r, близких к единице.

Если же идеальность имеет место только при $x_r \to 0$ то (22,5,8) является *законом Генри*. Однако нужно иметь в виду, что вследствие конечного значения функции $\varphi_r(t, p)$ весьма малым значениям x_r должны соответствовать в (22,5,8) весьма малые значения f_r; при этом летучесть может быть заменена парциальным давлением p_r.

5°. Мембранное равновесие. Мы уже видели в (22,3,2), что при равновесии неоднородной системы летучесть одного и того же компонента должна быть одинаковой во всех фазах. Так, если фазы обозначить через Φ', Φ'', Φ''', то для компонента A_r имеем:

$$f'_r = f''_r = f'''_r = \ldots . \qquad (22,5,10)$$

Если две фазы отделены полупроницаемой диафрагмой, пропускающей одни компоненты и не пропускающей другие, то (22,5,10) справедливо только для компонентов, пропускаемых диафрагмой, а относительно летучестей компонентов, которые не пропускаются диафрагмой, ничего нельзя сказать.

В частном случае двух газовых смесей, отделенных диафрагмой, пропускающей газ A_r, мы имеем из (22,5,10):

$$f'_r = f''_r .$$

При малых давлениях или в случае, когда обе смеси образованы идеальными газами, можно заменить летучести парциальными давлениями. Тогда мы придем к равенству:

$$p'_r = p''_r ,$$

полученному раннее [см. (9,10,16)].

6°. Система с неодинаковыми давлениями на фазы. Представим, что компонент A_1 образует двухфазную систему; фаза Φ' — жидкая или твердая, Φ'' — паровая; давления на эти фазы равны соответственно p' и p'', причем $p'' \neq p'$.

Согласно (10,9,1)

$$v' d_t p' = v'' d_t p'', \qquad (22,5,11)$$

где v' и v'' — удельные или мольные объемы фаз Φ' и Φ''.

Согласно (22,1,8)

$$v\, dp = RT d \ln f,$$

где v — мольный объем.

Применив (22,1,8) к фазе Φ'', можем (22,5,11) переписать так:

$$v'\, d_t p' = RT d_t \ln f'' .$$

Отсюда

$$\left(\frac{\partial \ln f''}{\partial p'} \right)_t = \frac{v'}{RT} ,$$

где v' — мольный объем фазы Φ'.

Мы уже знаем из (10,9,1), что если давления на фазы различны, то под бóльшим давлением должна находиться фаза с меньшим удельным или мольным объемом, т. е. $p' > p''$.

Можно представить, что дополнительное давление $p' - p''$ на конденсированную фазу создается поршнем, пропускающим пар и непроницаемым для молекул фазы Φ'. В этом предположении обе фазы однокомпонентны. В действительности же дополнительное давление вызывается каким-нибудь инертным газом, введенным в паровую фазу и пренебрежимо мало растворяющимся в Φ'. При этом фазу Φ' можно считать однокомпонентной, паровая же фаза становится двухкомпонентной: пар компонента A_1 и газ A_2.

Здесь инертным назван газ, не вступающий в химическое соединение с паром A_1. Но молекулы пара и инертного газа будут взаимодействовать. Если это взаимодействие очень малое, инертный газ играет роль только что упомянутого поршня. Иногда же взаимодействие оказывается весьма значительным, и тогда присутствие инертного газа заметно увеличивает концентрацию пара A_1. В этом случае говорят, что фаза Φ' растворяется в газе A_2.

Вот характерный пример. Пусть фаза Φ' образована нафталином, а инертный газ — этилен. Тогда при 12° С и 100 *атм* концентрация пара нафталина в 25,6 раза больше той, которая наблюдается при той же температуре без дополнительного давления на Φ'. Между тем, если этилен заменить другим газом, слабо взаимодействующим с паром нафталина и, следовательно, играющим только роль поршня, то согласно (22,5,11) увеличения концентрации и давления очень малы. При наличии в паровой фазе инертного газа зависимости, характеризующие поведение пара, можно выразить посредством летучести следующим образом.

Обозначим через μ' и μ'' химические потенциалы компонента A_1, а мольную свободную энтальпию фазы Φ' через g'. Так как фаза Φ' однокомпонентна, то $\mu' = g'$, и по (22,4,2)

$$\mu'' = \psi(t) + RT \ln f''.$$

Условие равновесия $\mu' = \mu''$ примет вид:

$$\left.\begin{aligned} g' &= \psi(t) + RT \ln f'', \\ \text{или} \qquad \ln f'' &= \frac{g' - \psi(t)}{RT}. \end{aligned}\right\} \qquad (22,5,12)$$

Здесь $g' = g'(t, p')$ зависит только от температуры и давления p' фазы Φ'. Поэтому правая часть (22,5,12) и $\ln f''$ тоже должны зависеть только от t и p', как и должно быть в бинарной двухфазной системе.

Из (22,5,12) следует:

$$\left(\frac{\partial \ln f''}{\partial p'}\right)_t = \frac{v'}{RT}, \qquad (22,5,13)$$

$$\left(\frac{\partial \ln f''}{\partial t}\right)_{p'} = \left[\frac{\partial\left(\frac{g' - \psi(t)}{RT}\right)}{\partial t}\right]_{p'}. \qquad (22,5,14)$$

Здесь функция $\psi(t)$ относится к компоненту A_1 в паровой фазе. Но мы знаем (см. § 22,1,1°), что при одинаковой температуре эта функция одинакова во всех агрегатных состояниях компонента A_1. Поэтому, считая, что не только g', но и $\psi(t)$ относятся к фазе Φ', и обозначив мольную энтальпию этой фазы через h', имеем по (22,1,7):

$$\left(\frac{\partial \ln f''}{\partial t}\right)_{p'} = \frac{h_{\text{ид}} - h'}{RT^2}, \qquad (22,5,15)$$

где $h_{\text{ид}}$ — мольная энтальпия идеального газа A_1 при температуре T.

Чтобы раскрыть смысл правой части (22,5,15), установим связь между энтальпией H системы и разностью $h_{\text{ид}} - h'$. Обозначив числа молей фазы Φ' и компонентов A_1 и A_2 в фазе Φ'' соответственно через n', n''_1, n''_2, а парциальные мольные энтальпии компонентов A_1 и A_2 в фазе Φ'' через $\bar{h}''_1$ и $\bar{h}''_2$, имеем:

$$H = n'h' + n''_1\bar{h}''_1 + n''_2\bar{h}''_2.$$

Так как общее число молей компонента A_1 в обеих фазах неизменно, то

$$dn' + dn''_1 = 0, \quad dn' = -dn''_1;$$

к тому же при $t = \text{const}$, $p' = \text{const}$ также $n''_2 = \text{const}$.

Таким образом,

$$\left(\frac{\partial H}{\partial n''_1}\right)_{t,\,p'} = \bar{h}''_1 - h'.$$

Но

$$d_{t,\,p'}H = D_{t,\,p'}Q, \text{ и}$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial n''_1}\right)_{t,\,p'} = \left(\frac{DQ}{\partial n''_1}\right)_{t,\,p'} = L = \bar{h}''_1 - h', \qquad (22,5,16)$$

где L — скрытая теплота изобарного перехода одного моля компонента из Φ' в Φ''.

Представим, что в фазе Φ'' пар A_1 находится в состоянии идеального газа. Так как парциальная мольная энтальпия $\bar{h}_{\text{ид}}$ равна его мольной энтальпии $h_{\text{ид}}$, то в этом случае вместо $\bar{h}''_1 - h'$ мы бы имели: $h_{\text{ид}} - h'$, т. е. числитель правой части

(22,5,15). Вместо (22,5,16) имели бы:

$$h_{\text{ид}} - h' = L_{\text{ид}},$$

где $L_{\text{ид}}$ — скрытая теплота изобарного перехода одного моля A_1 из Φ' в Φ'' в том предположении, что в Φ'' компонент A_1 находится в состоянии идеального газа.

Теперь мы можем переписать (22,5,15) так:

$$\left(\frac{\partial \ln f''}{\partial t}\right)_{p'} = \frac{L_{\text{ид}}}{RT^2}. \qquad (22,5,17)$$

§ 22,6. Активность, определение и некоторые свойства

1°. Представим смесь идеальных газов, температура и общее давление которой t и p. Для химического потенциала газа A_r, участвующего в этой смеси, имеем: $\mu_r = g_r$ * и по (9,9,5)

$$\mu_r = \psi_r(t) + RT \ln p_r,$$

где p_r — парциальное давление A_r. Так как $p_r = x_r p$, то

$$\mu_r = [\psi_r(t) + RT \ln p] + RT \ln x_r, \qquad (22,6,1)$$

где x_r — мольная доля A_r в смеси. Сумма в квадратных скобках (22,6,1) зависит только от t и p (и природы газа: функция $\psi_r(t)$ различна для различных газов).

В случае идеальной смеси реальных газов согласно (18,3,2)

$$\mu_r = \omega_r(t, p) + RT \ln x_r. \qquad (22,6,2)$$

Правая часть этого выражения сходна с правой частью (22,6,1); отличие состоит только в том, что $\omega_r(t, p)$ и $[\psi_r(t) + RT \ln p]$, являющиеся функциями температуры и общего давления смеси, не равны друг другу.

Выражение (22,6,2) применимо, как мы видели, к химическому потенциалу компонента A_r любой — твердой, жидкой, газообразной — идеальной смеси. Желая сохранить форму выражения (22,6,2) для химического потенциала компонента A_r любой — идеальной и неидеальной — смеси, можем написать:

$$\mu_r = \omega_r(t, p) + RT \ln a_r. \qquad (22,6,3)$$

В правой части (22,6,3) $\omega_r(t, p)$ — функция t и p смеси и совершенно не зависит от ее состава; вместо же слагаемого $RT \ln x_r$, фигурирующего в правой части (22,6,2), в (22,6,3) находим $RT \ln a_r$, причем a_r — функция t, p и состава смеси:

$$a_r = a_r(t, p, \text{состав}).$$

---

* Это следует из того, что по (9,9,3) в смеси идеальных газов $G = \Sigma n_r g_r$, а по определению химического потенциала $G = \Sigma n_r \mu_r$.

2°. Очевидно, в (22,6,3) химический потенциал μ_r может быть разбит на слагаемые типа $\omega_r(t, p)$ и $RT \ln a_r$ весьма различными способами. Чтобы в этом убедиться, прибавим и вычтем в правой части (22,6,3) $RT \ln \varphi_r(t, p)$, где $\varphi_r(t, p)$ — произвольная функция t и p. Тогда

$$\mu_r = \omega_r(t, p) - RT \ln \varphi_r(t, p) + RT \ln [\varphi_r(t, p) a_r],$$

или, положив $\omega_r(t, p) - RT \ln \varphi_r(t, p) \equiv \omega'_r(t, p)$;

$$\varphi_r(t, p) a_r(t, p, \text{состав}) \equiv a'_r(t, p, \text{состав});$$

$$\mu_r = \omega'_r(t, p) + RT \ln a'_r. \qquad (22,6,3')$$

Итак, левые части (22,6,3) и (22,6,3′) одинаковы, но в их правых частях

$$\omega_r(t, p) \neq \omega'_r(t, p) \text{ и } a_r(t, p, \text{состав}) \neq a'_r(t, p, \text{состав}).$$

Ясно, что выбором одного из слагаемых $\omega_r(t, p)$ и $RT \ln a_r$ вполне определяется другое.

[22-В] *Признак a_r в выражении* (22,6,3), *выбранный, так, что отношение* $\frac{a_r}{x_r}$ *становится равным единице, когда фаза оказывается идеальной, называется активностью компонента A_r в рассматриваемой фазе.*

3°. Обозначим через Φ фазу, представляющую смесь, а через Φ^r — фазу, образованную компонентом A_r этой смеси. Если Φ и Φ^r имеют одну и ту же температуру и одно и то же давление, то в зависимости от особенностей компонента A_r возможны два случая:

а) агрегатные состояния фаз Φ и Φ^r одинаковы;

б) агрегатные состояния фаз Φ и Φ^r различны.

Примеры. Пусть Φ — раствор каменной соли или спирта, или кислорода в воде. При 20° С и 1 *атм* вода, спирт и все эти растворы — жидкие, кислород газообразен, а соль — твердое тело. Следовательно, если за компонент A_r принять воду или спирт, то при 20° С и 1 *атм* Φ^r будет жидкой, т. е. будет иметь место случай *а*; если же за компонент A_r принять кислород или каменную соль, то при тех же температуре и давлении Φ^r будет газообразной или твердой, т. е. будет иметь место случай *б*.

Нужно иметь в виду, что смеси — это фазы переменного состава; при изобарно-изотермическом увеличении x_r до 1 фаза Φ переходит в фазу Φ^r. В случае *а*, когда агрегатные состояния Φ и Φ^r одинаковы, Φ и Φ^r могут рассматриваться как одна и та же фаза при различных составах. В случае же *б* различие в агрегатных состояниях Φ и Φ^r не позволяет считать их за одну и ту же фазу при различных составах.

В последующем будем говорить: компонент группы *а*, компонент группы *б*.

4°. Приняв определение [22-В] активности a_r, можно установить физический смысл функции $\omega_r(t, p)$. Для этого нужно помнить, что по § 18,3,1° всякая однокомпонентная фаза Φ^r является идеальной, и поэтому в фазе Φ^r

$$x_r = 1, \quad \frac{a_r}{x_r} = 1, \quad a_r = 1, \quad \ln a_r = 0. \tag{22,6,4}$$

Сначала рассмотрим смеси, в которых все компоненты относятся к группе a, т. е. агрегатное состояние каждой фазы Φ^r, образованной компонентом A_r, при температуре и давлении смеси одинаково с агрегатным состоянием смеси.

Вспомним, что каждая однокомпонентная фаза Φ^r идеальна и что при $x_r = 1$ фаза Φ переходит в фазу Φ^r. Тогда по (22,6,4)

$$a_r = 1, \quad \ln a_r = 0,$$

и поэтому (22,6,3) принимает вид:

$$\mu_r = \omega_r(t, p). \tag{22,6,5}$$

С другой стороны, в однокомпонентной фазе Φ^r

$$\mu_r = g_r, \tag{22,6,6}$$

где g_r — мольная свободная энтальпия фазы Φ^r. Сопоставив (22,6,5) и (22,6,6), получаем:

$$\text{при } x_r = 1 \quad \omega_r(t, p) = g_r. \tag{22,6,7}$$

Но $\omega_r(t, p)$ вовсе не зависит от состава, поэтому и при любом значении x_r для химического потенциала компонента A_r в фазе Φ будет иметь место (22,6,7).

Таким образом,

[22-Г] *В неидеальной смеси химический потенциал компонента A_r, принадлежащего группе a, выражается так:*

$$\mu_r = g_r + RT \ln a_r. \tag{22,6,8}$$

Если смесь такова, что часть компонентов принадлежит группе $б$, то, понятно, должен быть по крайней мере один компонент A_0, который относится к группе a, но компонентов группы a может быть и несколько.

Если к группе a относится только один компонент A_0, то он нередко называется растворителем.

Чтобы определить физический смысл функции $\omega_r(t, p)$ и установить выражение химического потенциала μ_r компонента A_r группы $б$, нецелесообразно рассматривать фазу Φ при $x_r = 1$, так как при этом Φ превращается в Φ^r, отличающуюся от Φ по своему агрегатному состоянию. Здесь можно воспользоваться тем, что смесь Φ становится идеальной не только при $x_r \to 1$, но и при $x_r \to = 0$.

По [22-B] и (22,6,3)

$$\frac{a_r}{x_r} \to 1 \text{ при } x_r \to 0;$$

$$\mu_r = \omega_r(t,\ p) + RT \ln x_r \text{ при } x_r \to 0.$$

Но при $x_r \to 0$ раствор должен следовать закону Генри; если бы этот закон был справедлив при любых значениях x_r, то значению $x_r = 1$ соответствовала бы функция:

$$\omega_r(t,\ p) = g_r^{\text{фик}}, \tag{22,6,9}$$

где $g_r^{\text{фик}}$ — мольная свободная энтальпия фиктивной фазы Φ^r, находящейся при температуре и давлении смеси Φ в том же агрегатном состоянии, что и Φ.

Помня, что $\omega_r(t,\ p)$ не зависит от состава, получим для химического потенциала μ_r компонента A_r группы $б$ при любом значении x_r:

$$\mu_r = g_r^{\text{фик}} + RT \ln a_r. \tag{22,6,10}$$

Часто бывает достаточно знать, что $\omega_r(t,\ p)$ — функция только температуры и давления; в таких случаях вместо (22,6,8) и (22,6,10) химический потенциал μ_r выражают посредством (22,6,3).

5°. Нетрудно показать, что активность может быть представлена в виде отношения летучестей. Пусть, например, в смеси Φ компонент A_r относится к группе $а$. Тогда по (22,6,8) его химический потенциал будет:

$$\mu_r = g_r + RT \ln a_r,$$

где g_r — мольная свободная энтальпия фазы Φ^r в том же агрегатном состоянии, что и смесь Φ. Но μ_r может быть выражен и посредством летучести; по (22,4,2)

$$\mu_r = \psi_r(t) + RT \ln f_r, \tag{22,6,11}$$

где f_r — летучесть компонента A_r в смеси Φ.

Наконец, g_r (мольная свободная энтальпия фазы Φ^r) также может быть выражена посредством летучести f_r^0 компонента A_r в фазе Φ^r. По (22,1,2)

$$g_r = \psi_r(t) + RT \ln f_r^0. \tag{22,6,12}$$

(22,6,8) и (22,6,12) дают:

$$\mu_r = \psi_r(t) + RT \ln f_r^0 a_r, \tag{22,6,13}$$

а из сопоставления (22,6,11) и (22,6,13) следует:

$$f_r = f_r^0 a_r,$$

или

$$a_r = f_r : f_r^0. \tag{22,6,14}$$

Пользуясь этой зависимостью, можно определить активность компонента A_r в смеси Φ как отношение летучести A_r в смеси Φ к летучести этого компонента в фазе Φ^r.

В большинстве американских книг приводится определение активности, аналогичное (22,6,14), а именно:

$$a_r = f_r : f_r^{\text{ст}}, \qquad (22,6,14')$$

где f_r, как и в (22,6,14), — летучесть компонента A_r в смеси Φ, а $f_r^{\text{ст}}$ — летучесть компонента A_r в некотором «стандартном» состоянии фазы Φ^r (за стандартное принимается состояние фазы Φ^r при температуре смеси и под давлением 1 *атм*). При этом, конечно, химический потенциал компонента A_r выразится тоже несколько иначе:

$$\mu_r = g_r^{\text{ст}} + RT \ln a_r,$$

где $g_r^{\text{ст}}$ — мольная свободная энтальпия фазы Φ^r в стандартном состоянии, т. е. при температуре t смеси Φ и давлении 1 *атм*.

Разница между численными значениями активностей (22,6,14) и (22,6,14′) мала при небольших значениях давления p в смеси Φ и становится ощутимой только когда давление p велико.

§ 22,7. Коэффициент активности

1°. Обычно пользуются не активностями, а *коэффициентами активности*. Коэффициент γ_r активности компонента A_r определяется отношением

$$\gamma_r = \frac{a_r}{x_r}, \qquad (22,7,1)$$

показывающим, во сколько раз активность a_r компонента A_r больше его мольной доли x_r.

По определению [22-В] активности в идеальных фазах $\frac{a_r}{x_r} = 1$. Следовательно, в идеальных фазах

$$\gamma_r = 1. \qquad (22,7,2)$$

Введя γ_r в выражение (22,6,3) химического потенциала, получим:

$$\mu_r = \omega_r(t,\ p) + RT \ln \gamma_r x_r, \qquad (22,7,3)$$

причем согласно (22,6,7) и (22,6,9) для компонентов групп *а* и *б* функция $\omega_r(t,\ p)$ соответственно равна g_r или $g_r^{\text{фик}}$. Таким образом, так как при $x_r \to 1$ всякая смесь становится идеальной и $\mu_r \to g_r$, то для компонентов группы *а* имеем по (22,7,2):

$$\left.\begin{array}{r} \gamma_r \to 1 \quad \text{при} \quad x_r \to 1, \\ \text{по (22,6,8) и (22,7,1):} \\ \mu_r = g_r + RT \ln \gamma_r x_r. \end{array}\right\} \qquad (22,7,4)$$

Для компонентов же группы *б*, так как смесь оказывается идеальной и при $x_r \to 0$, находим:

$$\left.\begin{aligned} &\gamma_r \to 1 \quad \text{при} \quad x_r \to 0, \\ &\mu_r = g_r^{\text{физ}} + RT \ln \gamma_r x_r. \end{aligned}\right\} \qquad (22,7,5)$$

2°. Когда один из компонентов смеси может рассматриваться в качестве растворителя (индекс 0), химические потенциалы компонентов группы *б*, иногда выражают и посредством моляльности. Чтобы прийти к этому выражению, проще всего воспользоваться зависимостью между мольной долей (x_r) и моляльностью (m_r) компонента A_r.

По определению

$$m_r = \frac{1000}{M_0 n_0} n_r,$$

где n_r и n_0 — числа молей, а M_0 — молекулярный вес растворителя. Отсюда

$$m_r = k \frac{x_r}{x_0}, \quad k = \frac{1000}{M_0};$$

$$x_r = \frac{m_r x_0}{k}, \quad \gamma_r x_r = \frac{\gamma_r m_r x_0}{k}. \qquad (22,7,6)$$

Положим

$$\gamma_r x_0 = \gamma_r'. \qquad (22,7,7)$$

Тогда

$$\left.\begin{aligned} \gamma_r x_r &= \frac{\gamma_r' m_r}{k}, \\ \ln \gamma_r x_r &= -\ln k + \ln \gamma_r' m_r. \end{aligned}\right\} \qquad (22,7,8)$$

По (22,7,3) и (22,7,8)

$$\mu_r = \omega_r(t,\ p) + RT \ln \gamma_r x_r,$$
$$\mu_r = \omega_r(t,\ p) - RT \ln k + RT \ln \gamma_r' m_r.$$

Здесь $RT \ln k = RT \ln \frac{1000}{M_0}$ зависит только от температуры (и природы компонента A_r); поэтому, положив

$$\omega_r(t,\ p) - RT \ln \frac{1000}{M_0} = \omega_r'(t,\ p),$$

видим, что $\omega_r'(t,\ p)$ — функция t и p. Теперь имеем:

$$\left.\begin{aligned} &\mu_r = \omega_r'(t,\ p) + RT \ln \gamma_r' m_r, \\ &\text{причем по (22,7,6)} \\ &\gamma_r' = \gamma_r x_0 = \frac{\gamma_r x_r}{m_r} \frac{1000}{M_0}; \\ &\omega_r'(t,\ p) = \omega_r(t,\ p) - RT \ln \frac{1000}{M_0}. \end{aligned}\right\} \qquad (22,7,9)$$

[Сравнить это с тем, что сказано в § 22,6 относительно возможности различного выбора слагаемых правой части (22,6,3).]

3°. Сделаем несколько замечаний. Коэффициенты γ_r и γ'_r активности называются соответственно рациональными и практическими коэффициентами. По (22,7,7) $\gamma'_r \to \gamma_r$ при $x_0 \to 1$.

Состав бинарной смеси полностью определяется мольной долей x_0. Если число компонентов больше 2, одной только мольной долей x_0 нельзя определить состав смеси.

Коэффициент γ'_r всегда (т. е. независимо от числа компонентов) определяется формулой (22,7,7), зависит от γ_r и от x_0.

Согласно (17,1,4) $\mu_r < g_r$. Поэтому из (22,6,3) и (22,7,1) следует:

$$\ln a_r = \ln \gamma_r x_r < 0, \quad a_r = \gamma_r x_r < 1,$$

т. е. активность компонента в смеси всегда меньше единицы. Коэффициент γ_r может быть и больше и меньше единицы, но всегда должен удовлетворять условию $\gamma_r x_r < 1$.

§ 22,8. Зависимость коэффициента активности от состава, температуры и давления

1°. Чтобы лучше понять смысл коэффициента активности и одновременно познакомиться с одним из способов экспериментального определения этого коэффициента, целесообразно рассмотреть систему, образованную двумя неидеальными смесями: жидкой и газообразной.

По (22,7,3) и (22,4,2) химические потенциалы компонента A_r в жидкой и газообразной (паровой) смесях соответственно напишутся так:

$$\mu_r = \omega_r(t,\ p) + RT \ln \gamma_r x_r; \qquad (22,8,1)$$

$$\mu_r = \psi_r(t) + RT \ln f_r, \qquad (22,8,2)$$

где f_r — летучесть газа A_r в паровой смеси.

Так как при равновесии системы химические потенциалы компонента A_r в обеих фазах должны быть равны, то

$$\omega_r(t,\ p) + RT \ln \gamma_r x_r = \psi_r(t) + RT \ln f_r. \qquad (22,8,3)$$

Теперь представим, что при тех же температуре, общем давлении и составе жидкая смесь идеальна. Очевидно, состав паровой смеси над идеальной жидкой отличается от состава паровой смеси над неидеальной жидкой. Следовательно, будут различными и летучести компонента A_r в паровых фазах. Обозначим через $f_{\text{гид}}$ летучесть компонента A_r в паровой фазе над идеальной жидкой смесью. Введя в (22,8,3) $f_{\text{гид}}$ и положив $\gamma_r = 1$ (ввиду идеальности жидкой смеси), имеем:

$$\omega_r(t,\ p) + RT \ln x_r = \psi_r(t) + RT \ln f_{\text{гид}}. \qquad (22,8,4)$$

Вычтя (22,8,4) из (22,8,3), находим:

$$RT \ln \gamma_r = RT \ln f_r - RT \ln f_{r\,\text{ид}},$$

т. е.

$$\gamma_r = f_r : f_{r\,\text{ид}}. \qquad (22,8,5)$$

Если бы можно было рассматривать обе паровые фазы как смеси идеальных газов, то, заменив летучести f_r и $f_{r\,\text{ид}}$ парциальными давлениями p_r и $p_{r\,\text{ид}}$, мы бы получили:

$$\gamma_r = p_r : p_{r\,\text{ид}}. \qquad (22,8,6)$$

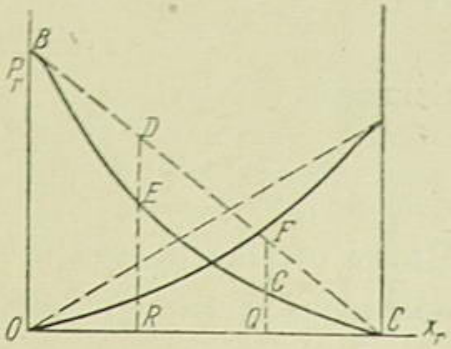


Рис. 160

Зависимости (22,8,5) и (22,8,6) могут быть использованы для определения коэффициента активности по экспериментальным данным. В самом деле, предположим, что компонент A_r относится к группе a. Тогда при $t = \text{const}$ и $p = \text{const}$ графиком функции $p_{r\,\text{ид}} = p_{r\,\text{ид}}(x_r)$ будет прямая BDC (рис. 160), график же функции $p_r = p_r(x_r)$ окажется кривой BEC. При мольной доле $x_r = OR$ компонента A_r в жидкой фазе, имеем:

$$p_r = RE, \quad p_{r\,\text{ид}} = RD$$

и по (22,8,6) $\gamma_r = \dfrac{RE}{RD}$; при другом значении мольной доли

$$x_r = OQ, \quad p_r = QG, \quad p_{r\,\text{ид}} = QF,$$

$$\gamma_r = \frac{QG}{QF}.$$

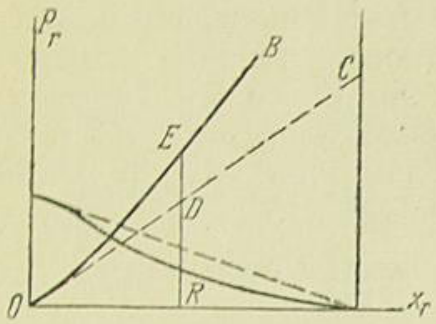


Рис. 161

Таким образом, коэффициент активности компонента A_r группы a при $0 < x_r < 1$, больше единицы при положительном отклонении от закона Рауля, меньше единицы при отрицательном отклонении от этого закона.

Если A_r — компонент группы b, то при $t = \text{const}$, $p = \text{const}$ графиками функций $p_r = p_r(x_r)$ и $p_{r\,\text{ид}} = p_{r\,\text{ид}}(x_r)$ соответственно будут кривая OEB и прямая ODC; линия OEB касается прямой ODC при $x_r = 0$.

Аналогично тому, что мы видели на рис. 160 и здесь (рис. 161), некоторому значению мольной доли $x_r = OR$ соответствуют:

$$p_r = RE, \quad p_{r\,\text{ид}} = RD, \quad \gamma_r = RE : RD.$$

Следовательно, и для компонентов группы b при положительных отклонениях от закона Генри коэффициент активности больше единицы, а при отрицательных отклонениях от этого закона меньше единицы.

При больших давлениях коэффициент активности таким же способом определяется при помощи зависимости (22,8,5).

На рис. 160 и 161 видно, что отношение $p_r : p_{r\,\text{ид}}$ (а также $f_r : f_{r\,\text{ид}}$) изменяется с изменением состава; следовательно, коэффициент активности при $t = \text{const}$ и $p = \text{const}$ зависит от состава.

2°. Теперь установим зависимость коэффициента от температуры и давления. Для этого проще всего воспользоваться (22,8,5), (22,1,7) и (22,1,8). Из (22,8,5) следует:

$$d \ln \gamma_r = d \ln f_r - d \ln f_{r\,\text{ид}}. \qquad (22,8,7)$$

Согласно (22,1,7)

$$\left(\frac{\partial \ln f_r}{\partial t}\right)_p = \frac{h_{r\,\text{ид}} - h_r}{RT^2}. \qquad (22,8,8)$$

Чтобы отсюда получить частную производную $\left(\frac{\partial \ln f_{r\,\text{ид}}}{\partial t}\right)_p$, нужно в правой части (22,8,8) заменить h_r на $h_{r\,\text{ид}}$; тогда получаем:

$$\left(\frac{\partial \ln f_{r\,\text{ид}}}{\partial t}\right)_p = 0.$$

Таким образом, из (22,8,7), (22,8,8) имеем:

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_r}{\partial t}\right)_p = \frac{h_{r\,\text{ид}} - h_r}{RT^2}. \qquad (22,8,9)$$

Для компонентов группы *а* (например спирта и воды в смеси, образованной водой и спиртом) рассматриваем идеальное состояние при $x_r \to 1$. Значит $h_{r\,\text{ид}}$ равна мольной энтальпии компонента A_r, образующего фазу Φ^r, агрегатное состояние, температура и давление которой такие же, как и в смеси Φ. Для компонентов группы *б* (например газообразного кислорода в смеси кислорода с водой) рассматриваем состояние при $x_r \to 0$. Тогда $h_{r\,\text{ид}}$ — это парциальная мольная энтальпия $\bar{h}_r^0$ компонента A_r в бесконечно разбавленной смеси, т. е. $h_{r\,\text{ид}} = \bar{h}_r^0$. По (22,1,8)

$$\left(\frac{\partial \ln f_r}{\partial p}\right)_t = \frac{\bar{v}_r}{RT},$$

где $\bar{v}_r$ — парциальный мольный объем компонента A_r в смеси.

Следовательно,

$$\left(\frac{\partial \ln f_{r\,\text{ид}}}{\partial p}\right)_t = \frac{\bar{v}_{r\,\text{ид}}}{RT},$$

и из (22,8,7) следует:

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_r}{\partial p}\right)_t = \frac{\bar{v}_r - \bar{v}_{r\,\text{ид}}}{RT}. \qquad (22,8,10)$$

В случае компонентов группы *а*, когда рассматривается идеальное состояние при $x_r \to 1$, $\bar{v}_{r\,\text{ид}} = v_r^0$, где v_r^0 — мольный объем

фазы Φ' при температуре и давлении смеси Φ. Поэтому

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_r}{\partial p}\right)_t = \frac{\bar{v}_r - v_r^0}{RT}. \qquad (22,8,11)$$

В случае же компонентов группы *б* рассматриваются идеальные состояния при $x_r \to 0$, $\bar{v}_{r\,\text{ид}} = \bar{v}_r^0$, где $\bar{v}_r^0$ — парциальный молярный объем компонента A_r при $x_r \to 0$. Поэтому (22,8,10) принимает вид:

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_r}{\partial p}\right)_t = \frac{\bar{v}_r - \bar{v}_r^0}{RT}. \qquad (22,8,12)$$

Нужно отметить, что производные $\ln \gamma_r$ по давлению гораздо меньше, чем производные $\ln \gamma_r$ по температуре. Но и последние малы. Так, даже при комнатной температуре ($T = 300°$ K) и при $h_{r\,\text{ид}} - h_r = 600$ *кал/моль* имеем:

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_r}{\partial t}\right)_p = \frac{600}{2 \cdot 300^2} = 3{,}3 \cdot 10^{-3}.$$

§ 22,9. Некоторые применения активности и коэффициента активности

1°. Сравнив выражения химических потенциалов идеальных и неидеальных систем

$$\left.\begin{aligned} \mu_r &= \omega_r(t, p) + RT \ln x_r, \\ \mu_r &= \omega_r(t, p) + RT \ln a_r, \\ \mu_r &= \omega_r(t, p) + RT \ln \gamma_r x_r, \end{aligned}\right\} \qquad (22,9,1)$$

мы видим, что по замене в выражении, выведенном для идеальной системы, x_r на a_r или $\gamma_r x_r$ получим аналогичное выражение для произвольной неидеальной системы. Приведем несколько примеров.

2°. Согласно (18,10,2)

$$P = -\frac{RT}{v_{1\,\text{ср}}} \ln x_1'', \qquad (22,9,2)$$

где P осмотическое давление жидкой смеси Φ'', отделенной полупроницаемой диафрагмой от унарной жидкой фазы Φ', образованной компонентом A_1 смеси Φ''; x_1'' — мольная доля A_1 в Φ'', а $v_{1\,\text{ср}}'$ — средний мольный объем Φ' между давлениями p' и p''.

Если смесь неидеальна, то, заменив $\ln x_1''$ на $\ln \gamma_1'' x_1''$ или $\ln a_1''$, имеем вместо (22,9,2):

$$P = -\frac{RT}{v_{1\,\text{ср}}'} \ln \gamma_1'' x_1'' = -\frac{RT}{v_{1\,\text{ср}}'} \ln a_1''. \qquad (22,9,3)$$

Из (22,9,3) следует, что, зная a_1'' или γ_1'', мы можем определить P, и, наоборот, если измерено P при различных значениях x_1'', то

можем определить a_1'' или γ_1'' в функции P при заданной температуре T.

3°. Пусть Φ^a — жидкая смесь A и C (см. § 18,9), Φ^b — жидкая смесь B и C, а давление на Φ^a и Φ^b одинаково. Считая эти смеси идеальными, мы получим *закон распределения Нернста* (18,9,7):

$$\ln \frac{x_c^b}{x_c^a} = \ln K_N(t, p), \quad \frac{x_c^b}{x_c^a} = K_N(t, p), \tag{22,9,4}$$

где x_c^b и x_c^a — мольные доли компонента C в фазах Φ^b и Φ^a.

Следовательно, заменив x_c^b и x_c^a на $\gamma_c^b x_c^b$ и $\gamma_c^a x_c^a$, мы придем к закону распределения в неидеальных фазах Φ^b и Φ^a:

$$\frac{\gamma_c^b x_c^b}{\gamma_c^a x_c^1} = K_N(t, p); \tag{22,9,5}$$

$$-RT \ln K_N = \omega_c^b(t, p) - \omega_c^a(t, p). \tag{22,9,6}$$

Может оказаться, что одна из фаз (например Φ^a) идеальна, а неидеальна только Φ^b. Тогда $\gamma_c^a = 1$, и

$$\frac{\gamma_c^b x_c^b}{x_c^a} = K_N(t, p). \tag{22,9,7}$$

Зная отношение $\gamma_c^b : \gamma_c^a$, мы можем установить и численное значение константы $K_N(t, p)$.

Из (22,9,5) ясно, что зависимость K_N от давления и температуры будет выражаться так же, как в (18,9,12) и (18,9,13).

4°. Условия равновесия различных однородных систем, в которых возможна химическая реакция, обсуждались в этой книге несколько раз:

в смеси идеальных газов (§§ 8,2 — 8,3);

в произвольной идеальной смеси (§ 18,6);

в смеси реальных газов (§ 22,5).

Теперь мы рассмотрим условия равновесия в произвольной однородной смеси (например в жидком неидеальном растворе), в которой возможна химическая реакция. Воспользуемся (22,5,2) и (22,9,1):

$$\Sigma \alpha_r \mu_r = 0;$$

$$\mu_r = \omega_r(t, p) + RT \ln a_r = \omega_r(t, p) + RT \ln \gamma_r x_r.$$

Тогда

$$\Sigma \alpha_r \omega_r(t, p) = -RT \Sigma \alpha_r \ln a_r, \tag{22,9,8}$$

или

$$\Sigma \alpha_r \omega_r(t, p) = -RT \Sigma \alpha_r \ln(\gamma_r x_r). \tag{22,9,9}$$

Обозначив $\Sigma\alpha_r \ln a_r$ через $\ln K_a$ и $\Sigma\alpha_r \ln(\gamma_r x_r)$ через $\ln K_\gamma$ (22,9,10), имеем:

$$\left.\begin{aligned} RT \ln K_a &= -\Sigma\alpha_r\omega_r(t, p), \\ RT \ln K_\gamma &= -\Sigma\alpha_r\omega_r(t, p). \end{aligned}\right\} \qquad (22,9,11)$$

Таким образом, константы K_a и K_γ оказываются функциями температуры и давления.

Нетрудно убедиться, что константа равновесия может быть выражена и посредством моляльностей. Для этого достаточно снова воспользоваться условием равновесия:

$$\Sigma\alpha_r\mu_r = 0,$$

а для химического потенциала взять выражение (22,7,9):

$$\mu_r = \bar{\omega}_r(t, p) + RT \ln(\bar{\gamma}_r \bar{m}_r),$$

в котором $\bar{m}_r$ — моляльность компонента A_r, а $\bar{\gamma}_r$ и $\bar{\omega}_r(t, p)$ определяются второй и третьей строками (22,7,9). Тогда мы придем к результату:

$$\Sigma\alpha_r\bar{\omega}_r(t, p) = -RT\,\Sigma\alpha_r \ln(\bar{\gamma}_r \bar{m}_r).$$

Положив

$$\Sigma\alpha_r \ln(\bar{\gamma}_r \bar{m}_r) = \ln K_{\bar{\gamma}}, \qquad (22,9,12)$$

получаем:

$$RT \ln K_{\bar{\gamma}} = -\Sigma\alpha_r\bar{\omega}_r(t, p). \qquad (22,9,13)$$

Это выражение аналогично (22,9,11).

Глава двадцать третья

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ И АДСОРБЦИЯ

§ 23,1. Формула Лапласа

1°. В этой главе будут рассмотрены системы, в которых, кроме давления, может совершать внешнюю работу и поверхностное натяжение (см. § 3,4).

Исследуя в гл. 10 унарные неоднородные системы, мы предполагали поверхности раздела фаз плоскими, здесь (в настоящем и следующем параграфах) это ограничение снимается. Известно же, что при неплоских поверхностях раздела давления в фазах вообще не бывают одинаковыми.

Зависимость разности давлений от поверхностного натяжения и формы поверхности раздела была выведена еще Лапласом и другими физиками. Здесь дается термодинамический вывод этой зависимости.

2°. Найдем выражение элементарной внешней работы обратимого процесса, изменяющего объемы V' и V'' фаз Φ', Φ'' и величину ω их поверхности раздела, предполагая, что давления p' и p''

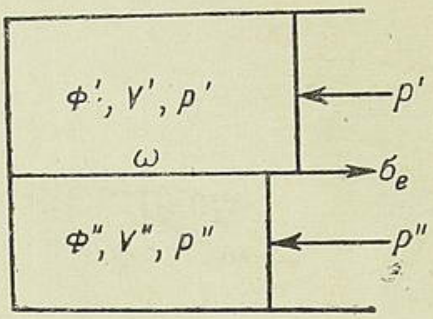


Рис. 162

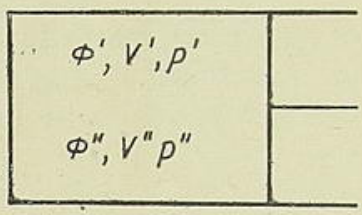


Рис. 163

фаз различны. Фазы заключены в прямоугольные параллелепипеды, снабженные поршнями (рис. 162). Оба параллелепипеда имеют общее отверстие, площадь ω которого изменяется под действием внешней силы σ_e (на единицу длины).

По [3-A′] и (3,4,4)

$$D_t W_e = -p'_e\,dV' + (-p''_e\,dV'') + \sigma_e\,d\omega;$$

так как ввиду обратимости внешние давления p'_e и p''_e равны соответственно давлениям фаз ($p'_e = p'$, $p''_e = p''$), то по (3,1,6)

$$D_t W_e = -p'\,dV' - p''\,dV'' + \sigma\,d\omega = d_t F, \qquad (23,1,1)$$

Если фаза Φ'' будет заключена в фазу Φ', т. е. стенок параллелепипеда и поршня касается только фаза Φ' (рис. 163), то поверхностное натяжение уже не оказывается внешней силой, и при одном только поршне соприкасающемся с фазой Φ', внешняя работа

$$DW_e = -p'_e\,dV = -p'\,dV = d_t F,$$

где V — объем всей системы и

$$dV = dV' + dV''. \qquad (23,1,2)$$

Таким образом, внешняя работа

$$DW_e = -p'\,dV = -p'\,(dV' + dV''). \qquad (23,1,3)$$

Пусть в обоих случаях изменения dV' и dV'' объемов те же, что и при расположении фаз друг в друге; тогда и изменение свободной энергии будет одним и тем же. Поэтому (23,1,1) и (23,1,3) дадут $-p'\,dV' - p''\,dV'' + \sigma\,d\omega = -p'\,dV$ или по (23,1,2)

$$(p'' - p')\,d_t V'' = \sigma\,d_t\omega. \qquad (23,1,4)$$

Из (23,1,4) непосредственно следует, что во всех случаях, когда dV'' и $d\omega$ одновременно отличны от 0, разность

$$p'' - p \neq 0.$$

В случае сферической поверхности раздела, радиус которой r,

$$d\omega = 8\pi r\,dr, \qquad dV'' = 4\pi r^2\,dr$$

и (23,1,4) даст

$$p'' - p' = \frac{2\sigma}{r}. \qquad (23,1,5)$$

Это и есть формула Лапласа.

Из (23,1,5) следует, что давление фазы, заключенной в сферическую оболочку, больше давления фазы, расположенной вне оболочки. При плоской поверхности раздела $r = \infty$, $p'' - p' = 0$.

Отметим, что способ, аналогичный тому, каким выведена зависимость (23,1,5), применим и при термодинамическом рассмотрении кристаллов.

§ 23,2. Некоторые применения формулы Лапласа

1°. Ниже приведены некоторые применения зависимости (23,1,5). Обратим внимание на то, что элементарное изменение разности $p'' - p'$ давлений на фазы Φ' и Φ'' может быть установлено двумя способами. В самом деле, если g' и g'' — удельные (или мольные) свободные энтальпии фаз Φ' и Φ'', то условие равновесия унарной двухфазной системы (10,2,6) состоит в том, что $g' = g''$. При переходе из одного равновесного состояния в другое, бесконечно близкое, должно быть $dg' = dg''$, т. е. по (9,6,9)

$$-s'\,dt + v'\,dp' = -s''\,dt + v''\,dp''.$$

Так что, считая t постоянной, имеем:

$$v'\,dp' = v''\,dp''. \qquad (23,2,1)$$

Этой зависимостью мы пользовались в § 10,9.

Так как v' и v'' положительны, то dp' и dp'' имеют один и тот же знак. Из (23,2,1) находим:

$$dp'' - dp' = \frac{v' - v''}{v'}\,dp''; \qquad (23,2,2)$$

$$dp'' - dp' = \frac{v' - v''}{v''}\,dp'. \qquad (23,2,3)$$

Другое выражение левой части дает зависимость (23,1,5):

$$dp'' - dp' = d\left(\frac{2\sigma}{r}\right). \qquad (23,2,4)$$

2°. Сопоставление (23,2,3) и (23,2,4) приводит к результату:

$$\frac{v' - v''}{v''}\,dp' = d\left(\frac{2\sigma}{r}\right). \qquad (23,2,5)$$

Предположим, фаза Φ' — пар, который можно рассматривать как идеальный газ. Считая v' и v'' за мольные объемы идеального газа и жидкости (фаза Φ''), можно пренебречь v'' по сравнению с v' в числителе левой части (23,2,5) и принять

$$v' = \frac{RT}{p'}.$$

Тогда (23,2,5) примет вид:

$$RT\,d\ln p' = v''d\left(\frac{2\sigma}{r}\right). \qquad (23,2,6)$$

Интегрируя при постоянной температуре и считая, что мольный объем жидкой сферы не зависит от σ и r, получаем:

$$\ln p' = \frac{v''}{RT}\,\frac{2\sigma}{r} + C,$$

где C — интеграционная постоянная.

Обозначив через p_0 значение p' при $r = \infty$, имеем:

$$C = \ln p_0;$$

$$\ln \frac{p'}{p_0} = \frac{v''}{RT} \frac{2\sigma}{r}. \qquad (23,2,7)$$

Так как правая часть (23,2,7) положительна, то

$$p' > p_0,$$

а по (23,1,5)

$$p'' = p' + \frac{2\sigma}{r}. \qquad (23,2,8)$$

Следовательно,

$$p'' > p' > p_0. \qquad (23,2,9)$$

Вспомним, что при $r = \infty$ жидкая фаза отделена от паровой плоской поверхностью раздела; учтем, что зависимость (23,2,7) справедлива не только при одной капле, а при любом их числе. Тогда (23,2,9) может быть выражена так. Пусть одно и то же вещество образует две системы жидкость — пар: в одной из них поверхность раздела паровой и жидкой фаз — плоская, в другой же жидкость раздроблена на сферические капли одинакового радиуса r. В первой из систем давление p_0 в обеих фазах одинаково и меньше, чем в паровой фазе второй системы p', давление же в каплях больше, чем p'. Количественные соотношения между этими давлениями определяются зависимостями (23,2,7) и (23,2,8).

Нужно заметить, что (23,2,9) — прямое следствие (23,2,1). В самом деле, в § 10,9 мы получили, что если при плоской поверхности раздела оказывать на жидкость дополнительное давление, то и давление пара несколько увеличится. Когда жидкость имеет форму капли, это дополнительное давление создается поверхностным натяжением; вследствие этого несколько (очень незначительно) повышается и давление пара.

3°. Теперь представим, что пар имеет сферическую форму (*пузырек пара*) и находится в толще жидкости, т. е. что фаза Φ' — жидкость, а фаза Φ'' — пузырек пара или совокупность дискретных пузырьков пара. Таким образом, в (23,2,2) можем положить:

$$v'' = \frac{RT}{p''}, \quad v'' dp'' = RT d \ln p''.$$

Пренебрегая в числителе правой части (23,2,2) v' в сравнении с v'', получаем из сопоставления (23,2,2) и (23,2,4):

$$-\frac{RT}{v'} d \ln p'' = d\left(\frac{2\sigma}{r}\right),$$

или

$$d \ln p'' = -\frac{v'}{RT} d\left(\frac{2\sigma}{r}\right). \qquad (23,2,10)$$

Интегрирование (23,2,10) приводит к зависимости:

$$\ln \frac{p''}{p_0} = -\frac{v'}{RT} \frac{2\sigma}{r}. \qquad (23,2,11)$$

(23,2,11) получается из (23,2,10) так же, как (23,2,7) из (23,2,6), p_0 — давление в системе жидкость — пар с плоской поверхностью раздела. Правая часть (23,2,11) отрицательна, поэтому (23,2,11) и (23,2,9) приводят к неравенствам:

$$p_0 > p'' > p'. \qquad (23,2,12)$$

Имея в виду, что (23,2,12) справедливо при любом числе пузырьков, можем формулировать: *при одинаковой температуре давление в унарной системе жидкость — пар больше давления в пузырьках (или пузырьке) пара в толще жидкости; давление в жидкости меньше давления в пузырьках пара.*

Количественные зависимости даются формулами (23,2,11) и (23,2,9).

4°. Экспериментами не обнаружена какая-либо зависимость поверхностного натяжения от формы поверхности, в частности от r. Но даже если бы σ зависело от r, в соотношения (23,2,5) и (23,2,10) входит дифференциал отношения $\frac{\sigma}{r}$, поэтому интегрирование (23,2,6) и (23,2,10) может быть выполнено без знания этой зависимости.

В (23,2,7) и (23,2,11) отношения $\frac{p'}{p_0}$ и $\frac{p''}{p_0}$ зависят от r. Поэтому если в паре находятся капли жидкости, размеры которых различны, то равновесие невозможно: в окрестности меньшей капли давление p' будет больше, чем в окрестности большей. Поэтому пар, образовавшийся в окрестности малой капли, будет осаждаться на большей капле; таким образом, малая капля будет испаряться и исчезнет, а большая будет все увеличиваться.

Представим пересыщенный пар, т. е. такой, давление p' которого больше давления $p_0 = p_0(t)$ насыщенного пара. Внесем в этот пар капли (или каплю) жидкости, радиусы которой несколько больше радиуса, определяемого зависимостью (23,2,7). Тогда в ближайшей окрестности каждой капли образуется пар, давление которого несколько меньше p', поэтому пересыщенный пар начнет осаждаться на каплях, а последние будут неограниченно увеличиваться: образуется жидкая фаза. Такие капли называются *зародышами сжижения.*

Если бы, наоборот, радиусы капель были меньше, чем это следует из (23,2,7), то капли стали бы испаряться и исчезли; жидкая фаза не образовалась бы.

§ 23,3. Адсорбция

1°. В § 3,4 было сказано, что слой жидкости или газа, расположенный в непосредственной близости от поверхности раздела, неоднороден. Вследствие малости толщины этого слоя можно вместо него рассматривать эквивалентный ему однородный слой. Поверхностный слой по своим свойствам отличается от остальной массы. Поэтому, когда поверхность раздела настолько велика, что нельзя пренебрегать ее влиянием, следует жидкость или газ считать двухфазной: одну фазу (Φ^s) образует «эквивалентный» поверхностный слой, а другую (Φ') — вся остальная масса. Φ^s называется *поверхностной, или капиллярной*, фазой, а фазу Φ' назовем *основной*. Φ' находится по одну сторону от Φ^s; фазу, расположенную по другую сторону от Φ^s, обозначим через Φ''.

В последующем будем считать фазу Φ' иногда химически чистой, а иногда смесью различных веществ, фаза же Φ'' всегда будет рассматриваться как химически чистая, образованная веществом, не входящим в состав фазы Φ'.

2°. Очевидно капиллярная фаза Φ^s отличается по свойствам от основной Φ' еще и потому, что в Φ^s молекулы взаимодействуют не только с молекулами Φ', но и с отличающимися от них молекулами фазы Φ''. Таким образом, свойства Φ^s зависят от обеих фаз — Φ' и Φ''.

Одним из проявлений неодинаковости свойств фаз Φ' и Φ^s оказывается различие в плотностях одного и того же вещества в обеих фазах. Так, если плотности вещества A_r в Φ' и Φ^s обозначить соответственно через δ'_r и δ^s_r, то иногда $\delta^s_r - \delta'_r > 0$, а иногда $\delta^s_r - \delta'_r < 0$.

[23-А] *Возникновение разности $\delta^s_r - \delta'_r$ плотностей какого-нибудь вещества A_r в обеих фазах называется адсорбцией этого вещества. Адсорбция считается положительной, если $\delta^s_r > \delta'_r$, и отрицательной при $\delta^s_r < \delta'_r$.*

Вещества, образующие фазу Φ', являются *адсорбируемыми* — они адсорбируются фазой Φ'', называемой *адсорбентом*.

3°. Для последующего нам нужны зависимости между массами и плотностями веществ в фазах Φ' и Φ^s, понятия поверхностной плотности, плотности адсорбции и вариантность системы, состоящей из Φ', Φ^s и Φ''. По условию фаза Φ'' не содержит веществ, находящихся в фазе Φ'. Поэтому, обозначив через m_r, m'_r и m^s_r массы вещества A_r во всей системе и в Φ', Φ^s, а через V' и V^s — объемы фаз Φ' и Φ^s, имеем:

$$m_r = m'_r + m^s_r = \text{const}; \tag{23,3,1}$$

$$\left.\begin{aligned} m'_r &= \delta'_r V', \quad m^s_r = \delta^s_r V^s, \\ m_r &= \delta'_r V' + \delta^s_r V^s = \text{const}. \end{aligned}\right\} \tag{23,3,2}$$

Пусть площадь поверхности раздела равна ω. Вследствие малости толщины фазы Φ^s плотность δ_r^s обычно заменяют поверхностной плотностью ε_r^s, определяемой соотношением

$$\varepsilon_r^s = \frac{m_r^s}{\omega} = \frac{\delta_r^s V^s}{\omega}. \qquad (23,3,3)$$

Если бы плотность вещества A_r в Φ^s была такой же, как плотность A_r в Φ', то масса A_r в Φ^s равнялась бы $\delta_r' V^s$; следовательно, различие плотностей A_r в обеих фазах приводит к избытку массы A_r в Φ^s;

$$\Delta m_r = (\delta_r^s - \delta_1') V^s, \qquad (23,3,4)$$

где Δm_r — адсорбированная масса вещества A_r. Поверхностная плотность адсорбированной массы

$$\gamma_r^s = \frac{\Delta m_r}{\omega} = \frac{(\delta_r^s - \delta_r')}{\omega} \cdot V^s \qquad (23,3,5)$$

называется *плотностью адсорбции* вещества A_r.

Из [23-А] следует, что плотность адсорбции может быть и положительной и отрицательной; ее знак совпадает со знаком адсорбции.

Массу m_r вещества A_r во всей системе можно выразить посредством γ_r^s, если в правую часть (23,3,2) вместо объемов V' и V^s ввести объем V фаз Φ' и Φ^s:

$$V = V' + V^s. \qquad (23,3,6)$$

Имеем:

$$V' = V - V^s,$$

$$\delta_r' V' = \delta_r' V - \delta_r' V^s;$$

по (23,3,2) и (23,3,5)

$$m_r = \delta_r' V + (\delta_r^s - \delta_r') V^s = \text{const},$$

или

$$m_r = \delta_r' V + \gamma_r^s \omega = \text{const}. \qquad (23,3,7)$$

Если вместо массы m_r ввести число n_r молей вещества A_r, то нужно плотности δ_r' и δ_r^s заменить объемными концентрациями:

$$c_r' = \frac{n_r'}{V'} \quad \text{и} \quad c_r^s = \frac{n_r^s}{V^s}. \qquad (23,3,2')$$

Тогда

$$\Delta n_r = (c_r^s - c_r') V^s \qquad (23,3,4')$$

будет *адсорбированным числом* молей вещества A_r, а

$$\Gamma_r^s = \frac{\Delta n_r}{\omega} = \frac{(c_r^s - c_r') V^s}{\omega} \qquad (23,3,5')$$

— *поверхностной концентрацией адсорбции* вещества A_r; вместо (23,3,7) получим:

$$n_r = c'_r V + \Gamma^s_r \omega. \qquad (23,3,7')$$

На одно существенное обстоятельство нужно обратить внимание: число молей n_r будет постоянно только при условии, что адсорбция вещества A_r не сопровождается ни диссоциацией, ни полимеризацией.

4°. Если бы поверхность фазы Φ^s не была плоскостью, то давления p' и p'' фаз не могли быть одинаковыми. Но в дальнейшем мы будем предполагать, что поверхностный слой ограничен двумя параллельными плоскостями. Это дает нам право считать давления p' и p'' одинаковыми:

$$p' = p'' = p. \qquad (23,3,8)$$

Теперь мы можем определить вариантность системы фаз Φ', Φ^s, Φ''.

В самом деле, в произвольном обратимом процессе

$$DQ = T\,dS$$

(так как система предполагается термически однородной), а внешняя работа согласно (3-A′) и (3,4,4)

$$DW_e = -pd(V' + V^s + V'') + \sigma\,d\omega. \qquad (23,3,9)$$

Таким образом, число слагаемых в выражении для dU

$$dU = T\,dS - pd(V' + V^s + V'') + \sigma\,d\omega$$

равно 3; согласно (16,5,4′) в § 16,5,3°

$$\nu = c - \varphi + 3,$$

где c — число компонентов, φ — число фаз. В нашем случае $\varphi = 3$, поэтому

$$\nu = c. \qquad (23,3,10)$$

В простейшем случае, когда фазы Φ' и Φ'' химически чистые и по условию вещество фазы Φ'' отличается от вещества фазы Φ', число компонентов равно 2; следовательно, $\nu = 2$.

§ 23,4. Адсорбция в случае, когда основная фаза унарна

1°. Как только что сказано, в этом случае $\nu = 2$, система бивариантна. Если в качестве независимых интенсивных признаков принять p и t, то

$$\sigma = \sigma(p, t), \quad \delta' = \delta'(p, t), \quad \gamma^s = \gamma^s(p, t); \qquad (23,4,1)$$

$$V' = V'(p, t, m'), \quad V^s = V^s(p, t, m^s), \quad V'' = V''(p, t, m''). \qquad (23,4,2)$$

По условию масса химически чистой фазы Φ'' постоянна, поэтому при $t = \text{const}$, $p = \text{const}$, имеем:

$V'' = \text{const}$, $d(V' + V^s + V'') = dV$, где $V = V' + V^s$. (23,4,3)

Из (23,3,7), (23,4,1) и (23,4,2) следует, что при $p = \text{const}$ $t = \text{const}$ изменение ω вызывает изменения V и масс m' и m^s. Частную производную $\left(\frac{\partial V}{\partial \omega}\right)_{t,p}$ легко определить из (23,3,7): при $t = \text{const}$, $p = \text{const}$ согласно (23,4,1)

$$dm = \delta' dV + \gamma^s d\omega = 0,$$

или

$$\left(\frac{\partial V}{\partial \omega}\right)_{t,p} = -\frac{\gamma^s}{\delta'}. \quad (23,4,4)$$

Но левая часть (23,4,4) может быть выражена и иначе. В произвольном обратимом изотермическом процессе $D_t W_e = d_t F$, где F — свободная энергия системы. Следовательно, по (23,3,9)

$$d_t F = -pd(V' + V^s + V'') + \sigma d\omega.$$

Прибавив к обеим частям $d[p(V' + V^s + V'')]$, получаем:

$$d_t[F + p(V' + V^s + V'')] = (V' + V^s + V'')dp + \sigma d\omega.$$

Левая часть этого равенства — полный дифференциал, поэтому

$$\left[\frac{\partial(V' + V^s + V'')}{\partial \omega}\right]_{t,p} = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial p}\right)_{t,\omega}.$$

На основании (23,4,1) в правой части этой зависимости можно отбросить индекс ω (так как σ зависит только от t и p), а согласно (23,4,3) левая часть равна $\left(\frac{\partial V}{\partial \omega}\right)_{t,p}$. Таким образом, мы получаем:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial \omega}\right)_{t,p} = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial p}\right)_t. \quad (23,4,5)$$

Сравнение (23,4,4) и (23,4,5) приводит к результату

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial p}\right)_t = -\frac{\gamma^s}{\delta'}, \quad (23,4,6)$$

устанавливающему влияние давления на поверхностное натяжение:

[23-Б] *При положительной адсорбции изотермическое увеличение давления уменьшает поверхностное натяжение, при отрицательной адсорбции — наоборот.*

Действительно, $\delta' > 0$ всегда; так как знак плотности γ^s адсорбции совпадает со знаком адсорбции, то из (23,4,6) следует [23-Б].

2°. (23,4,6) и [23-Б] справедливы всегда, независимо от того, является ли унарная основная фаза Φ' жидкой или газообразной. Представим, что эта фаза — идеальный газ. Тогда

$$p = c'RT,$$

где c' — объемная концентрация этого газа в фазе Φ';

$$d_t p = RT\, d_t c'.$$

Поэтому

$$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial p}\right)_t = \frac{1}{RT}\left(\frac{\partial\sigma}{\partial c'}\right)_p. \qquad (23,4,7)$$

С другой стороны, считая, что в Φ' и Φ^s молекулярный вес газа один и тот же, можем (23,7,3) переписать, опустив индекс r, так:

$$n = c'V + \Gamma^s\omega = \text{const}.$$

Отсюда при $p = \text{const}$, $t = \text{const}$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial\omega}\right)_{t,\,p} = -\frac{\Gamma^s}{c'}. \qquad (23,4,8)$$

(23,3,5) (23,4,7) и (23,4,8) дают:

$$\frac{1}{RT}\left(\frac{\partial\sigma}{\partial c'}\right)_t = -\frac{\Gamma^s}{c'},$$

или

$$\Gamma^s = -\frac{c'}{RT}\left(\frac{\partial\sigma}{\partial c'}\right)_t, \qquad (23,4,9)$$

где по (23,3,5) $\Gamma^s = \frac{(c^s - c')V^s}{\omega}$ — поверхностная концентрация адсорбции.

Зависимость (23,4,9) впервые получена Гиббсом и носит его имя.

§ 23,5. Адсорбция из смеси идеальных газов

1°. Когда основная фаза Φ' жидкая или газовая смесь, каждое вещество, участвующее в смеси, может адсорбироваться фазой Φ'' и кажется вполне естественным, что адсорбированные количества одних веществ влияют на адсорбированные количества других. Это влияние легко установить, когда Φ' — смесь идеальных газов. Но для этого целесообразно рассмотреть не трехфазную стстему Φ', Φ^s, Φ'', а более сложную, называемую *ящиком Вант-Гоффа*.

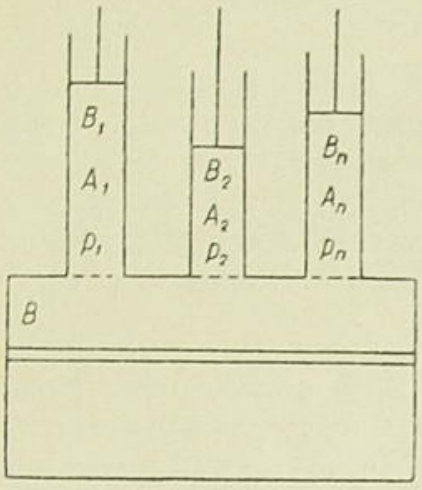


Рис. 164

Пусть Φ' — смесь идеальных газов A_1, A_2, ..., A_n (рис. 164) и фазы Φ', Φ^s и Φ'' заключены в сосуд B, а в каждом из сосудов B_1, B_2, ..., B_n содержится по одному идеальному газу: A_1 — в сосуде B_1, A_2 в сосуде B_2 и т. д. Каждый из сосудов B_r снабжен непроницаемым поршнем D_r и отделяется от фазы Φ' полупроницаемой диафрагмой, пропускающей только газ A_r. В сосуде B за фазой Φ' располагается Φ^s, а за нею — Φ''. На рис. 164 не видно, что площадь ω может изменяться; не изображен также поршень D, позволяющий изменять объем сосуда B.

Итак, газ A_r находится в двух сосудах: B и B_r; парциальное давление p_r в сосуде B равно давлению этого газа в B_r; плотность δ_r и объемная концентрация этого газа в обоих сосудах одинаковы, т. е.

$$\delta'_r = \delta^r_r, \quad c'_r = c^r_r \tag{23,5,1}$$

(верхний индекс r — это индекс сосуда B_r).

Какие бы процессы ни происходили в Φ', Φ^s, Φ'', можно по нашему усмотрению поддерживать любое из давлений p_r постоянным или изменять как угодно, перемещая поршни D_r. Это и является преимуществом ящика Вант-Гоффа перед трехфазной системой Φ', Φ^s, Φ'' (§ 23,3).

2°. Пусть V_r объем газа A_r в сосуде B_r; тогда его масса и число молей в B_r будут согласно (23,5,1) равны:

$$\delta'_r V_r \text{ и } c'_r V_r;$$

масса же и число молей A_r в Φ' и Φ^s выражаются соответственно формулами (23,3,7) и (23,3,7′). Следовательно, вся масса газа A_r и общее число его молей равны:

$$m_r = \delta'_r (V_r + V) + \gamma^s_r \omega = \text{const}; \tag{23,5,2}$$

$$n_r = c'_r (V_r + V) + \Gamma^s_r \omega, \tag{23,5,2'}$$

где $r = 1, 2, 3, \ldots$

Вариантность ящика Вант-Гоффа равна вариантности трехфазной системы Φ', Φ^s, Φ''. Действительно, вариантность последней согласно (23,3,10)

$$v = c - \varphi + 3 = c \quad (\text{так как } \varphi = 3).$$

В ящике Вант-Гоффа, кроме трех фаз Φ', Φ^s, Φ'', имеется еще n фаз, образованных отдельными газами $A_1, A_2, \ldots, A_n$, так что $\varphi = 3 + n$. Но каждой новой фазе соответствует свое давление (p_1 в сосуде B_1, p_2 — в сосуде B_2 и т. д.); число этих давлений равно n. Так что к разности $c - \varphi$ здесь нужно прибавить не 3, а $3 + n$. Следовательно,

$$v = c - (3 + n) + (3 + n) = c. \tag{23,5,3}$$

Число компонентов равно $n + 1$: n газов $A_1, A_2, \ldots, A_n$ + отличное от них вещество химически чистой фазы Φ''. За $n + 1$ независимых интенсивных признаков можем принять температуру t и давления газов $A_1, A_2, \ldots, A_n$: $p_1, p_2, \ldots, p_n$.

Таким образом, поверхностное натяжение

$$\left.\begin{gathered} \sigma = \sigma(t, p_1, p_2, \ldots, p_n), \\ d\sigma = \frac{\partial \sigma}{\partial t} dt + \frac{\partial \sigma}{\partial p_1} dp_1 + \frac{\partial \sigma}{\partial p_2} dp_2 + \ldots + \frac{\partial \sigma}{\partial p_n} dp_n, \\ \frac{\partial}{\partial p_2}\left(\frac{\partial \sigma}{\partial p_1}\right) = \frac{\partial}{\partial p_1}\left(\frac{\partial \sigma}{\partial p_2}\right); \end{gathered}\right\} \tag{23,5,4}$$

плотности адсорбции и концентрации адсорбции

$$\gamma_r^s = \gamma_r^s(t, p_1, p_2, \ldots p_n); \quad \Gamma_r^s = \Gamma_r^s(t, p_1, p_2, \ldots, p_n) \quad (23,5,5)$$
$$r = 1, 2, \ldots, n.$$

Нужно помнить, что плотность и объемная концентрация каждого газа

$$\delta_r' = \delta_r'(t, p_r), \quad c_r' = c_r'(t, p_r), \quad (23,5,6)$$

т. е. плотность и объемная концентрация каждого газа зависят только от его давления и температуры, например $p_r = c_r' RT$, или $c_r' = \frac{p_r}{RT}$.

Из сказанного следует, что при постоянных t, p_1, p_2, ..., p_n должны быть постоянными также σ и все γ_r^s, Γ_r^s, δ_r' и c_r',.

3°. Чтобы определить вторые производные в (23,5,4), найдем выражение внешней работы в элементарном обратимом изотермическом процессе, в котором приращения объемов и площади ω равны:

$$dV_r (r = 1, 2, \ldots, n), \; dV (= dV' + dV^s), \; dV'', \; d\omega.$$

Вследствие обратимости внешняя работа при перемещении поршня в сосуде B_r будет $-p_r dV_r$, а во всех n сосудах $-\sum_1^n p_r dV_r$. Работа при перемещении поршня D равна

$$\left.\begin{aligned} -pd(V + V'') &= -p\, d\varphi, \\ \text{если положить} \\ \varphi &= V + V''. \end{aligned}\right\} \quad (23,5,7)$$

В § 23,3,4° мы приняли давления фаз Φ' и Φ'' одинаковыми. Теперь, так как Φ' — смесь идеальных газов, давление фазы Φ' равно $\sum_1^n p_r$. Следовательно, можно сохранить одинаковость давлений на Φ' и Φ'', только считая, что

$$p = \sum_1^n p_r.$$

Тогда

$$-p\, d\varphi = -\sum_1^n p_r\, d\varphi.$$

Внешняя работа при изменении ω на $d\omega$ равна $\sigma\, d\omega$. Таким образом, вся внешняя работа

$$D_t W_e = d_t F = \sigma\, d\omega - \sum_1^n p_r d(V_r + \varphi). \quad (23,5,8)$$

Прибавив к обеим частям (23,5,7) $\sum_1^n dp_r (V_r + \varphi)$, получим:

$$d_t \left[F + \sum_1^n p_r (V_r + \varphi) \right] = \sigma \, d\omega + \sum_1^n (V_r + \varphi) \, dp_r. \qquad (23,5,9)$$

Так как левая часть (23,5,9) — полный дифференциал, то можно написать:

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial p_1} \right)_{\omega, p_2, \ \ldots, p_n, t} = \left[\frac{\partial (\varphi + V_1)}{\partial \omega} \right]_{p_1, \ \ldots, p_n, t}. \qquad (23,5,10)$$

Правую часть (23,5,10) можно найти, пользуясь тем, что при постоянстве всех давлений $p_1, \ \ldots, \ p_n$ постоянно и p; а при постоянных p и t объем V'' унарной фазы Φ'' должен быть постоянным, $V'' = \text{const}$ и по (23,5,7)

$$\left[\frac{\partial (\varphi + V_1)}{\partial \omega} \right]_{p_1, \ \ldots, p_n, t} = \left[\frac{\partial (V + V_1)}{\partial \omega} \right]_{p_1, \ \ldots, p_n, t},$$

а на основании (23,5,2) и (23,5,5)

$$\left[\frac{\partial (V + V_1)}{\partial \omega} \right]_{p_1, \ \ldots, p_n, t} = - \frac{\gamma_1^s}{\delta_1'}. \qquad (23,5,11)$$

Если считать молекулярный вес газа A_1 в Φ' и Φ^s одинаковым, то в зависимости (23,5,2′) $n_r = \text{const}$, и мы бы получили из (23,5,2′) и (23,5,5):

$$\left[\frac{\partial (V + V_1)}{\partial \omega} \right]_{p_1 \ldots p_n, t} \quad \frac{\Gamma_1^s}{C_1'} \qquad (23,5,12)$$

(23,5,10), (23,5,11) и (23,5,12) дают (в последующем индексы p_3, p_4, $\ldots$, p_n опускаются):

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial p_1} \right)_{p_2, t} = - \frac{\gamma_1^s}{\delta_1'} = - \frac{\Gamma_1^s}{c_1'}; \qquad (23,5,13)$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial p_2} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial p_1} \right)_{p_2, t} \right]_{p_1, t} = - \frac{1}{\delta_1'} \left(\frac{\partial \gamma_1^s}{\partial p_2} \right)_{p_1, t} = - \frac{1}{c_1'} \left(\frac{\partial \Gamma_1^s}{\partial p_2} \right)_{p_1, t}, \qquad (23,5,14)$$

так как согласно (23,5,6) δ_1' и c_1' постоянны при $t = \text{const}$ и $p_1 = \text{const}$. Совершенно таким же образом мы бы получили:

$$\left[\frac{\partial}{\partial p_1} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial p_2} \right)_{p_1, t} \right]_{p_2, t} = - \frac{1}{\delta_2'} \left(\frac{\partial \gamma_2^s}{\partial p_1} \right)_{p_2, t} = - \frac{1}{c_2'} \left(\frac{\partial \Gamma_2^s}{\partial p_1} \right)_{p_2, t}. \qquad (23,5,15)$$

Из (23,5,4), (23,5,14) и (23,5,15) находим:

$$\frac{1}{\delta_1'} \left(\frac{\partial \gamma_1^s}{\partial p_2} \right)_{p_1, t} = \frac{1}{\delta_2'} \left(\frac{\partial \gamma_2^s}{\partial p_1} \right)_{p_2, t}; \qquad (23,5,16)$$

$$\frac{1}{c_1'} \left(\frac{\partial \Gamma_1^s}{\partial p_2} \right)_{p_1, t} = \frac{1}{c_2'} \left(\frac{\partial \Gamma_2^s}{\partial p_1} \right)_{p_2, t}. \qquad (23,5,17)$$

В обеих этих зависимостях частные производные по p_1 и p_2 можно заменить частными производными по δ_1' и δ_2' или по c_1' и c_2', так как

$$p_1 = c_1' RT = \frac{\delta_1' RT}{M_1} \quad \text{и} \quad p_2 = c_2' RT = \frac{\delta_2' RT}{M_2}.$$

Таким образом, (23,5,17) преобразуется в следующую зависимость:

$$\left(\frac{\partial \Gamma_1^s}{\partial \ln c_2'}\right)_{p_1, t} = \left(\frac{\partial \Gamma_2^s}{\partial \ln c_1'}\right)_{p_2, t}, \qquad (23,5,18)$$

в которой, очевидно, индексы p_1, p_2 могут быть заменены индексами c_1', c_2'.

Зависимости (23,5,16)—(23,5,18) равноценны и могут быть названы *законами совместной адсорбции*. В основании их вывода положена обратимость адсорбции (так как мы пользовались равенством $D_t W_e = d_t F$, справедливым только при обратимых процессах) и принято, что основная фаза Φ' — смесь идеальных газов. Никаких других допущений, могущих ограничить эти результаты, не сделано. Эти зависимости легко могут быть распространены на случай, когда в капиллярной фазе Φ^s газы вступают в реакцию.

Ниже дана часть заключений, к которым приводит (23,5,16).

§ 23,6. Некоторые следствия зависимости (23,5,16)

1°. Прежде всего установим смысл (а не численное значение) производных

$$\left(\frac{\partial \gamma_1^s}{\partial p_2}\right)_{p_1, t} \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial \gamma_2^s}{\partial p_1}\right)_{p_2, t}.$$

Смысл первой из них таков: приращения плотности адсорбции газа A_1 при изотермическом увеличении парциального давления газа A_2 на единицу, когда парциальные давления всех других газов A_1, A_3, A_4, ... постоянны. Аналогичный смысл имеет вторая производная.

Так как плотности δ_1' и δ_2' положительны, из (23,5,16) следует, что обе производные

$$\left(\frac{\partial \gamma_1^s}{\partial p_2}\right)_{p_1, t} \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial \gamma_2^s}{\partial p_1}\right)_{p_2, t}$$

должны иметь один и тот же знак.

Таким образом, изотермическое увеличение парциального давления p_2 при постоянстве всех других парциальных давлений вызывает такого же знака изменение плотности адсорбции газа A_1, каков знак изменения плотности адсорбции газа A_2 при изотермическом увеличении p_1, когда все другие парциальные давления постоянны. В частности, если изотермическое прибавление газа A_2 к чистому

газу A_1 уменьшает плотность адсорбции A_1, то изотермическое прибавление газа A_1 к чистому газу A_2 должно уменьшить плотность адсорбции A_2.

2°. Присутствие в газовой смеси (т. е. в основной фазе Φ') неадсорбируемого газа или изменение плотности такого газа нисколько не влияет на плотности адсорбции других газов. Действительно, пусть газ A_1 не адсорбируется. Тогда

$$\Gamma_1^s = 0 \text{ и } \left(\frac{\partial \Gamma_1^s}{\partial p_2}\right)_{p_1, t} = 0.$$

Поэтому согласно (23,5,16) также

$$\left(\frac{\partial \Gamma_2^s}{\partial p_1}\right)_{p_2, t} = 0.$$

Здесь, очевидно, за A_2 можно принять любой из адсорбируемых газов смеси Φ'.

3°. (23,5,16) можно переписать так:

$$\left(\frac{\partial \Gamma_1^s}{\partial p_2}\right)_{p, t} : \left(\frac{\partial \Gamma_2^s}{\partial p_1}\right)_{p_2, t} = \frac{\delta_1'}{\delta_2'}. \qquad (23,6,1)$$

Это означает, что отношение производных в левой части (23,6,1) не зависит от природы газов A_1 и A_2 или остальных газов смеси Φ' и вполне определяется плотностями газов A_1 и A_2.

Из (23,6,1), в частности, следует, что если δ_1' и δ_2' отличны от нуля, а одна из производных левой части равна нулю, то и другая производная тоже должна равняться нулю. А это означает, что если при конечных плотностях газов плотность адсорбции одного из них достигает экстремума, то плотности адсорбции других газов тоже должны достичь экстремума.

4°. Здесь выведена только часть следствий зависимости (23,5,16). К аналогичным следствиям приводят (23,5,17) и (23,5,18).

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Авогадро число 26
Адиабата 118
Адсорбент 513
Адсорбированное число 514
Адсорбция 512 сл.
— из смеси идеальных газов 517 сл.
— плотность 514
— поверхностная концентрация 514
— при унарной основной фазе 515 сл.
Активность 497
— применение 505 сл.
Атомный вес 25

Беспорядок 136

Вант-Гоффа ящик 518
Вариантность 332 сл.
Величины парциальные 303, 305 сл.
— мольные в идеальной смеси 370 сл.
Вещества
адсорбируемые 513
активные 152
нейтральные 152
Вещество растворенное 350
Внутренняя энергия 70, 80 сл., 83, 86
— мольная 86
— смеси идеальных газов 89
Второе начало термодинамики 110 сл.
Вырождение газов 289

Газы реальные 26 сл.
Гиббса зависимость 517
Гиббса — Гельмгольца зависимости 281 сл.
Гиббса — Дюгема уравнение 311
Гиббса — Коновалова теорема 418, 449, 450, 468
Грамм-молекула 25

Давление 38
— влияние на фазы 354
— критическое 35
— парциальное 26, 90
Диафрагма
адиабатная 18
диатермическая 18
полупроницаемая 61
Диполь 139
Дифференциал 53
— полный 53
Доля вещества
весовая 30, 303
мольная 30, 303

Жидкости
абсолютно несмешивающиеся 430 сл.
ограниченно смешивающиеся 420 сл.
Жидкость
насыщенная 34
перегретая 219

Закон(ы)
Авогадро 26
Вант-Гоффа 362
взаимности 128
Генри 385 сл., 493
Гесса 92 сл., 96 сл., 99 сл., 115
Дальтона 26, 90
Дебая 285
Джоуля — Ленца 74
модерации (*Ле-Шателье*) 259
распределения (*Нернста*) 390 сл.
Рауля 385 сл., 474, 478, 492
смещения равновесия 248 сл., 250 сл.
— применение 255 сл.
совместной адсорбции 521
сохранения количества движения 72
сохранения энергии 72 сл.
Зародыши сжижения 512

Идеальные газы, смесь 87 сл.
Изобара 25
Изотерма 25, 118
— реального газа 29
Изохора 25
Источники тепла 111 сл.

Калорические величины 283
Кирхгофа формулы 105 сл., 174
Клапейрона формула 213 сл., 468
— применение 215 сл.
Компонент 195, 325, 350
— независимый 327
Компоненты, не дающие твердых растворов 434 сл.
Конденсация обратная 408
Константа
равновесия 157, 170, 234
— применение 238 сл.
— смеси 200
химическая 298 сл.
Коэффициент
активности 500
— зависимость от состава, температуры и давления 502 сл.
— применение 550 сл.
давления 22, 26
изобарной расширяемости 26
изотермической сжимаемости 26
объемной расширяемости 22
Крутящий момент 49

Лапласа формула 508, 509
— применение 509 сл.
Летучесть 479, 480
— компонента в смеси 486 сл.
— применение 490 сл.
— произвольной чистой фазы 485 сл.
— реального газа 481 сл.
Линии
ликвидуса 433
равновесия 213, 224 сл.
солидуса 433
Льюиса и *Рендалла* правило 489

Максвелла соотношения 128
Мембрана 195
Молекулярный вес смеси кажущийся 26
Моль см. Грамм-молекула

Нернста зависимость 298 сл.
Нернста теорема (гипотеза) 281, 284, 290 сл.
— современная формулировка 296 сл.
Нулевой принцип термодинамики 18

Обратимость, критерии 182, 183
Объем
мольный 29
парциальный удельный 304, 305 сл.
— графическое определение 314
удельный 29
— критический 35
Однородность 19 сл.
Осмотическое давление 359 сл.
— смеси 361, 362 сл.

Пар
насыщенный 34
пересыщенный 219
Парообразование обратное (ретроградное) 408
Первое начало термодинамики 66 сл., 69, 70, 71, 91, 127, 130
Переходы
второго порядка 260 сл., 273
высших порядков 274
Планка теория 285
Поверхностное натяжение 46, 47
Поверхностный слой 44, 45
Пойнтинга формула 228
Полимеры термопластические 262
Порядок 136
— ближний 143, 144
— в движении 140 сл.
— в расположении 136 сл.
— дальний 143, 144
— результирующий 141
— связь с энтропией 141 сл.
Потенциал химический 318 сл., 328 сл., 375, 442, 498
— двухкомпонентной фазы 321 сл.
— производные 348 сл.
— свойства 342 сл.
Правило фаз 33, 238, 334
Превращения фазовые первого порядка 264 сл.
— внезапные 269
— предвещаемые 270
— предельные 271
Признак(и) 14, 62, 64
— взаимная зависимость 20 сл.
— интенсивные 19
— независимые 33
— критические 218
— парциальные мольные идеальной фазы 376 сл.
— парциальный удельный 305
— двухкомпонентных систем 312 сл.
— приращение 65
— экстенсивные 19, 33, 83, 188, 189
Принцип эквивалентности 72 сл.

Продукты реакции 151
Процесс(ы) 57
— адиабатные 57, 123, 125
— безработные 184 сл.
— *Джоуля* 84, 85
— изобарный 25, 57
— изодинамические (изоэнергетические) 71
— изотермический 25, 55, 57
— изохорный 25, 57
— изэнтропические 123, 125
— обратимые 59 сл.
— односторонние 110
— обращенные 58
— прямые 58
— неравновесные 60
— равновесные 58 сл.

Работа 38 сл., 62, 90
— веса 47 сл.
— внешняя минимальная 50 сл.
— внешняя образования идеальной смеси 378 сл.
— давления 40, 41, 42, 50
— вычисления 43 сл.
— переноса электрического заряда 48 сл.
— элементарная, обозначения 52 сл.

Равновесие
гетерогенных систем с газовой фазой 231 сл.
двухфазных однокомпонентных систем 211 сл.
идеальной смеси 381
между однокомпонентной и двухкомпонентной фазами 361
мембранное 195 сл., 493
механическое 16
неоднородных однокомпонентных систем 208 сл.
подвижное 477
термическое 16 сл., 51
термодинамическое 16, 19, 179 сл.
— безразличное 207
— виды 179 сл.
— критерии 182, 184, 189 сл., 192 сл.
— лабильное 180
— метастабильное 180
— неустойчивое 179
— стабильное 180
— устойчивое 179, 207
— эквивалентность критериев 193
смеси идеальных газов 154 сл., 169 сл.
смещение 476
унарной системы при различных давлениях 227 сл.
условие устойчивости 203 сл.
химическое 17
Равномерно растянутая пленка 45
Раствор см. Смесь
Растворение дополнительное 257
Растворимость 257
Растворитель 350
Расширение в пустоту 16, 60, 84, 85, 110
Реактанты 151
Реакции химические, изменение направления 152

Силы внешние 14
Система(ы) 14
— — двухфазная 448 сл.
— — жидкая, критическое состояние 424 сл.
— — из жидкой и твердой фаз 432 сл.
— — исследования 445
— — с одной паровой и двумя жидкими фазами 427 сл.
— — с твердыми фазами ограниченного состава 437 сл.
— — с паровой фазой 339 сл., 470
— — — линия насыщения 407
— — — сравнение с унарной системой 405 сл.
— гетерогенные
— — классификация по вариантности 336 сл.
— — моновариантные (универиантные) 336
— — нонвариантные 336
— двухвариантная унарная 448 сл.
— двухвариантные однокомпонентные 211 сл.
— жидкость — пар 33 сл.
— — параметры 37
— конденсированные 290
— — химически чистые 290
— моновариантная 181
— неоднородная 20, 38
— однокомпонентные 208 сл.
— однородная 20
— равновесная 21
— с неодинаковым давлением на фазы 493 сл.
— состояние
— — агрегатное 15
— — изменение 57 сл., 90
— — критическое 344
— — — жидкость — пар 217 сл.

— — метастабильнае жидкость —пар 217 сл.
— — параметры 29 сл., 71
— — термодинамическое 15, 32
— — установившееся (стационарное) 16
— — функции 29 сл., 71
— термически
— — изолированные 183
— — неоднородная 58, 124
— — однородная 38, 123, 126 сл., 193
— термодинамическая 14
— унарные см. однокомпонентные
— химически неоднородная 58
Смесь(и) 349, 350
— идеальные 366 сл.
— — бинарные с одной паровой фазой 473
— эвтектическая 435
Состав
газовой фазы 241 сл.
равновесной смеси 164 сл.
— влияние нейтральных и активных газов 174 сл.
— изменения 164 сл.
Среда 14
Степень превращения 153

Температура 14, 19
— абсолютная 19
— влияние на состав смеси 358 сл.
— критическая 34, 35, 263
— перехода 363
— термодинамическая 120
Теорема
импульсов 72
тепловая см. *Нернста* теорема
Теория квант 285
Тепловое общение 51
Теплоемкость 54 сл., 127, 205
— мольная 55, 87
— при постоянном составе и при реакции 168
— смеси идеальных газов 89
— удельная 54
Теплота 14, 38 сл., 51 сл., 62, 90
— скрытая 54, 55 сл., 92, 93, 94, 95
— — выделения дифференциальная 100, 104
— — — интегральная 102, 103
— — образования идеальной смеси 378 сл.
— — реакции, влияние тока 77 сл.
— — удельная перехода массы 214
Теплота тока 73 сл.
— элементарная, обозначенеи 52 сл.
Термодинамика 13
— химическая 13
Термодинамическая связь 250
Томсона постулат 115 сл.
Точка
критическая 34, 35, 218, 424
Кюри 263
перитектическая 438
тройная 221 сл.
эвтектическая 435
Третий принцип термодинамики см. *Нернста* теорема

Уравнение(я)
изотермы реального газа 29
однородные 462
равновесия системы из унарной и бинарной фаз 383 сл.
состояния идеального газа 25
химических реакций 151
Устойчивость
однокомпонентных систем 225 сл.
равновесия многокомпонентной фазы 346

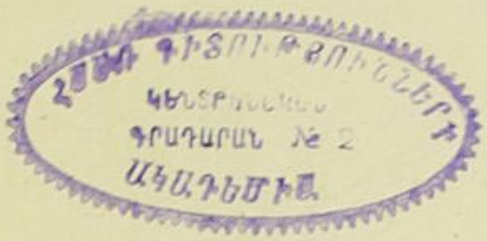
Фаза(ы) 195
— идеальные 373 сл.
— конденсированная 387
— поверхностная (капиллярная) 513
— химически чистые 290
Фугитивность см. Летучесть

Цикл(ы) 111
— общее свойство 66
— с одним источником 111, 112

Частная производная 53
Число фаз 335

Эквивалентный слой 44, 153
Эквивалент теплоты механический 68
Электрический момент диполя 139
Энергия
свободная 184
— свойства 187
— смеси 194 сл.
потенциальная 111 сл.
Энтальпия 80 сл., 83, 86
— мольная 86
— свободная 189, 232 сл., 282
— — производная по λ 232 сл.
— — смеси идеальных газов 194 сл.
— — удельная 264
— смеси идеальных газов 89

Энтропия 118 сл., 135 сл.
— знак приращения 142 сл.
— идеального газа 130 сл.
— свойства 123 сл.
— связь с беспорядком 141 сл.
— смеси идеальных газов 130 сл., 133, 146, 147
— термически изолированной системы 183 сл.
Эренфеста формулы 277 сл.



Александр Аркадьевич Акопян

Химическая термодинамика

Редактор *Н. Д. Стуковнин*
Художественный редактор *И. Ф. Муликова*
Технический редактор *Т. Д. Гарина*
Корректор *Е. С. Гудкова*

Переплет художника О. И. Дяденко

Сдано в набор 9/XI-62 г. Подписано к печати 21/III-63 г. Бумага 60×90¹/₁₆ 33 печ. л. 26,25 уч.-изд. л. Тираж 20.000 Т-04414 Изд. № Фмх -43 Цена 89 коп. Зак. 489 Переплет №5

Государственное издательство «Высшая школа»,
Москва, К-62, Подсосенский пер., 20

Московская типография № 5 Мосгорсовнархоза. Москва, Трехпрудный пер., 9.

Замеченные опечатки

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
45	19 снизу	σ'_A	σ_A
62	9 сверху	$pe_1 = p_2$ и $pe_2 = p_1$	$p_{e1} = p_2$ и $p_{e2} = p_1$
101	7 сверху	$\ldots = \left(\frac{\partial L_s}{\partial m_r}\right)_{t,\, p,\, m_\sigma}$	$\ldots = \left(\frac{\partial L_s}{\partial m_r}\right)_{t,\, p,\, m_Q}$
130	11 сверху	(6,5,18)	(6,5,11)
199	18 снизу	$G'' = \Sigma G'_r$	$G' = \Sigma G'_r$
239	1 сверху	$\alpha_3 = +2$	$\alpha_2 = +2$
283	19 снизу	H	$\overline{\overline{H}}$
331	5 сверху	(16,3,6)	(16,3,9)
331	6 сверху	(16,3,5)	(16,3,6)
439	20 снизу	$\ldots = (dm' + dm')$	$\ldots = (dm^{\overline{1}} + dm')$
463	19 снизу	(21,4,20)	(21,4,20′)

89 коп.

Р II
19605