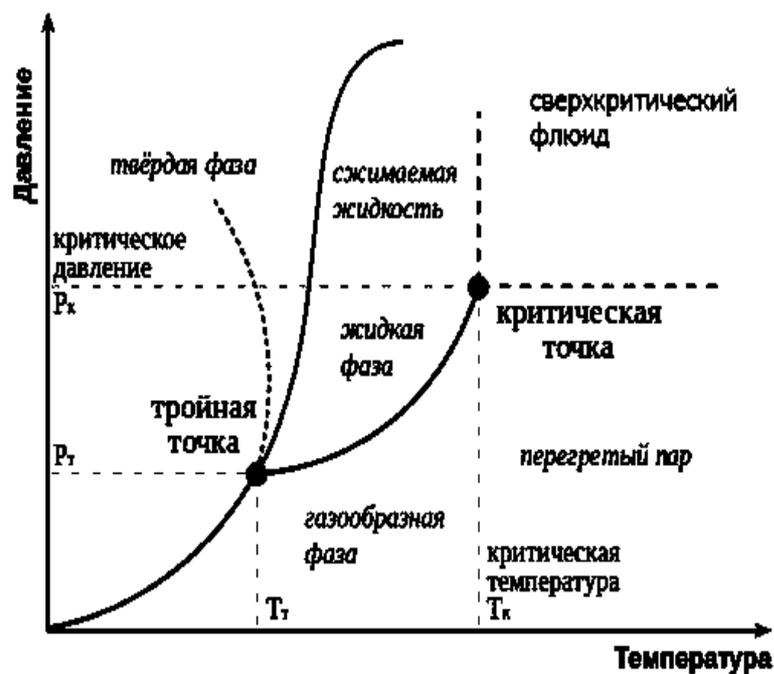


И.А. Васильева, Д.П. Волков, Ю.П. Заричняк

# ТЕРМОДИНАМИКА

## ТЕРМОДИНАМИКА ХИМИЧЕСКИХ И ФАЗОВЫХ ПЕРЕВРАЩЕНИЙ



**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ  
ФЕДЕРАЦИИ**

**УНИВЕРСИТЕТ ИТМО**

**И.А. Васильева, Д.П. Волков, Ю.П. Заричняк**

**ТЕРМОДИНАМИКА  
ТЕРМОДИНАМИКА ХИМИЧЕСКИХ И ФАЗОВЫХ  
ПРЕВРАЩЕНИЙ**

**Учебное пособие**

 **УНИВЕРСИТЕТ ИТМО**

**Санкт-Петербург**

**2015**

Васильева И.А., Волков Д.П., Заричняк Ю.П. ТЕРМОДИНАМИКА. Термодинамика химических и фазовых превращений. Учебное пособие – СПб: Университет ИТМО, 2015. – 38 с.

Учебное пособие разработано в соответствии с программой курса «Термодинамика и молекулярная физика» Государственного стандарта высшего и профессионального образования для бакалавров по направлениям подготовки 16.03.01– «Техническая физика» и программой курса «Техническая и химическая термодинамика» Государственного стандарта высшего и профессионального образования для бакалавров по направлениям подготовки 14.03.01 – «Ядерная энергетика и теплофизика». В настоящее издание вошли лекции, посвященные элементам химической термодинамики и фазовым превращениям. Рассмотрены условия равновесия неоднородных систем и условия химического равновесия, закон действующих масс, правило фаз Гиббса, фазовые переходы первого и второго рода.

Рекомендовано к печати Ученым советом факультета лазерной и световой инженерии 10 ноября 2015 года, протокол №11.



**Университет ИТМО** – ведущий вуз России в области информационных и фотонных технологий, один из немногих российских вузов, получивших в 2009 году статус национального исследовательского университета. С 2013 года Университет ИТМО – участник программы повышения конкурентоспособности российских университетов среди ведущих мировых научно-образовательных центров, известной как проект «5 в 100». Цель Университета ИТМО – становление исследовательского университета мирового уровня, предпринимательского по типу, ориентированного на интернационализацию всех направлений деятельности.

© Университет ИТМО, 2015

©Васильева И.А., Волков Д.П., Заричняк Ю.П., 2015

## Содержание

	Стр.
Введение.....	4
1. Химическая термодинамика.....	5
1.1. Общие условия равновесия неоднородных систем.....	5
1.2. Условия химического равновесия.....	9
1.3. Закон действующих масс.....	10
2. Фазовые переходы.....	18
2.1. Общие условия фазового равновесия.....	18
2.2. Правило фаз Гиббса.....	19
2.3. Классификация фазовых переходов.....	21
2.4. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса.....	23
2.5. Диаграмма состояний однокомпонентной системы.....	24
2.6. Уравнения Эренфеста.....	26
2.7. Критическое состояние вещества.....	28
2.8. Тепловая теорема Нернста. Третье начало термодинамики.....	32
2.9. Свойства тел вблизи абсолютного нуля температуры.....	35
Литература.....	37

## Введение

Настоящее пособие составляет часть методического обеспечения учебного курса «Термодинамика и молекулярная физика», который читается студентам кафедры компьютерной теплофизики и энергофизического мониторинга.

Особенность курса термодинамики в Университете ИТМО состоит прежде всего в том, что он следует непосредственно за курсом общей физики, в котором термодинамика представлена весьма кратким по объему разделом, и является вводным для студентов III курса перед изучением в дальнейшей таких, основных для бакалавров по направлениям 16.03.01- «Техническая физика» и 14.03.01 - «Ядерная энергетика и теплофизика», дисциплин, как "Теплофизические свойства веществ", "Теория тепло- и массообмена".

В первой части пособия рассматриваются некоторые разделы химической термодинамики, такие как условия равновесия неоднородных систем и условия химического равновесия; закон действующих масс.

Во второй части рассматриваются вопросы, связанные с фазовыми превращениями, такие как правило фаз Гиббса, фазовые переходы первого и второго рода, уравнения Клапейрона-Клаузиуса и Эренфеста, критическое состояние вещества и др.

# 1. Химическая термодинамика

## 1.1. Общие условия равновесия неоднородных систем

Характерным для этих процессов является изменение массы веществ, входящих в состав системы. Обычно химические реакции и фазовые переходы происходят в системе, изолированной от окружающей среды в отношении обмена веществом. Поэтому изменение массы веществ при химических реакциях и фазовых превращениях происходит за счет ее внутреннего перераспределения между исходными компонентами и продуктами реакции.

Необычной особенностью рассматриваемых процессов является то, что они протекают без внешних воздействий. Причиной происходящих процессов не является взаимодействие с внешними телами. Это положение противоречит ранее сформулированному пониманию процесса как результата взаимодействия системы с окружающей средой.

Что же является причиной процесса, идущего в системе?

При решении этого вопроса необходимо исходить из следующих соображений. Если система изолирована и если в момент изоляции ее от окружающей среды она не находилась в состоянии равновесия, то, в ней будут происходить процессы, направленные в сторону установления равновесия. Поэтому логично заключить, что система, в которой происходят химические реакции или фазовые превращения, является само по себе неравновесной и, следовательно, в термодинамическом смысле неоднородной. Таким образом, возможность химических реакций и фазовых превращений обусловлена внутренне неравновесностью и неоднородностью самой системы. С точки зрения термодинамики это означает, что потенциалы в различных частях системы имеют различные значения.

Пусть имеется неравновесная система, изолированная от внешней среды. Внутри системы имеется некоторая исходная разность потенциалов. На роль заряда в такой системе подходит масса  $m_i$ , кг, или  $n_i$ , моль (она обладает свойством аддитивности<sup>1</sup>).

Потенциал системы - химический потенциал:  $\mu$ , Дж/кг или Дж/моль.

Тогда  $dQ_{\text{хим}} = \mu dm$ ,  $\frac{\text{Дж}}{\text{кг}} \cdot \text{кг}$ , или  $dQ_{\text{хим}} = \mu dn$ ,  $\frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \cdot \text{моль}$ . Разделим ее мысленно на столь малые области, которые практически однородные, и просуммируем их. Потенциал каждой области мало отличается от соседней

$$P_i \cong P_j ; \frac{\Delta P_{ij}}{P_i P_j} \ll 1.$$

<sup>1</sup> Аддитивность – свойство величин, состоящее в том, что значение величины, соответствующее целому объекту, равно сумме значений величин, соответствующих его частям.

Пусть таких областей будет  $r$ . Обозначим массы, химические потенциалы и внутренние энергии областей соответственно через  $m_1, m_2, \dots, m_r, \mu_1, \mu_2, \dots, \mu_r, u_1, u_2, \dots, u_r$ .

Химический потенциал чистого вещества представляет собой молярную свободную энтальпию и определяется отношением  $\mu = \left( \frac{\partial \Phi}{\partial m} \right)$  или  $\mu = \left( \frac{\partial \Phi}{\partial n} \right)$ , где  $\Phi = \Psi(T, P)$  – свободная энтальпия.

Так как система в целом неравновесна, то влияние прочих областей на данную будут носить характер неравновесных воздействий. Для равновесной системы мы можем записать

$$dU = \sum_{k=1}^n P_k dl_k.$$

Если же состояние системы существенно отличается от равновесного, то к этому слагаемому надо добавить еще один компонент

$$dU = \sum_{k=1}^n P_k dl_k + \sum_{k=1}^n \Delta P_k dl_k$$

Изменения внутренних энергий каждой из  $r$  однородных областей можно представить в виде неравенств

$$\begin{aligned} dU_1 &> \mu_1 dm_1 \\ dU_2 &> \mu_2 dm_2 \\ (1-1) \end{aligned}$$

$$\dots \dots \dots$$

$$dU_r > \mu_r dm_r$$

Просуммируем неравенства (1-1):

$$\sum_{i=1}^r dU_i > \sum_{i=1}^r \mu_i dm_i \quad (1-2)$$

Можно превратить неравенство (1-2) в равенство, если добавить к его правую часть слагаемые, соответствующие новым эффектам, возникающим за счет неравновесности. В случае же химических реакций и фазовых превращений дополнительные эффекты в энергетическом отношении проявляются практически только в выделении тепла.

Если обозначить через  $dQ_{\text{неп}}$  – количество теплоты, выделившееся в системе вследствие неравновесности процессов, а через  $dS_{\text{неп}}$  – соответствующее изменение энтропии системы, то

$$dQ_{\text{неп}} = T dS_{\text{неп}} \quad (1-3)$$

Добавим это слагаемое к правой части (1-2), получаем

$$\sum_{i=1}^r dU_i = \sum_{i=1}^r \mu_i dm_i + T dS_{\text{неп}} \quad (1-4)$$

Так как мы рассматриваем полностью изолированную систему, то изменение внутренней энергии всей системы должно быть равно нулю.

$$dU = \sum_{i=1}^r dU_i = 0 \quad (1-5)$$

Следовательно, выражение (1-4) принимает вид:

$$\sum_{i=1}^r \mu_i dm_i = -TdS_{\text{нер}} \quad (1-6)$$

Так как  $T > 0$  всегда, а  $dS > 0$  в силу неравновесности процесса, то

$$\sum_{i=1}^r \mu_i dm_i < 0 \quad (1-7)$$

Это неравенство справедливо во всех случаях, пока в системе протекают химические реакции или фазовые превращения.

При установлении равновесия выделение теплоты в системе прекратится – правая часть (1-6) обратится в нуль. Тогда форма записи условия химического равновесия

$$\sum_{i=1}^r \mu_i dm_i = 0 \quad (1-8)$$

Объединив (1-7) и (1-8), получаем

$$\sum_{i=1}^r \mu_i dm_i \leq 0 \quad (1-9)$$

Из (1-9) следует, что если в системе идет химическое или фазовое превращение, то алгебраическая сумма количеств химических воздействий, которыми обмениваются между собой различные однородные области, отрицательна, а при достижении равновесия обращается в нуль.

Свяжем условие (1-9) с изменением характеристических функций при химических и фазовых превращениях.

С этой целью рассмотрим систему, неравновесно взаимодействующую со средой. Условия взаимодействия (сопряжения системы со средой) примем наиболее общие, то есть будем рассматривать смешанное сопряжение.

Пусть система имеет  $n$  степеней свободы и из них закреплено  $m$  потенциалов. Для нее справедливо соотношение:

$$d\Psi = dU - \sum_{k=1}^m P_k dx_k - \sum_{k=1}^m x_k dP_k \quad (1-10)$$

Согласно основному уравнению термодинамики изменение внутренней энергии системы за счет равновесного взаимодействия с окружающей средой равно:

$$dU = \sum_{k=1}^n P_k dx_k$$

Изменение внутренней энергии каждой из однородных областей (фаз) определяется следующим образом:

$$\begin{aligned} dU_1 &= \left( \sum_{k=1}^n P_k dx_k \right)_1 + \mu_1 dm_1 + dQ_{\text{нер}}^{(1)} \\ dU_2 &= \left( \sum_{k=1}^n P_k dx_k \right)_2 + \mu_2 dm_2 + dQ_{\text{нер}}^{(2)} \\ &\dots \dots \dots \end{aligned} \quad (1-11)$$

$$dU_r = \left( \sum_{k=1}^n P_k dx_k \right)_r + \mu_r dm_r + dQ_{\text{нер}}^{(r)}$$

Первое слагаемое в каждом из уравнений (1-11) представляет собой количество воздействия, приходящееся на долю данной области, последнее слагаемое – количество теплоты, соответствующее возрастанию энтропии в данной области вследствие неравновесности процесса внутри системы.

Сложим уравнения (1-11)

$$dU = \sum_{k=1}^n P_k dx_k + \sum_{i=1}^r \mu_i dm_i + dQ_{\text{нер}} \quad (1-12)$$

Здесь  $dQ_{\text{нер}} = TdS_{\text{нер}}$  - количество теплоты, соответствующее возрастанию энтропии системы вследствие неравновесности происходящих в ней процессов. Подставим (1-12) в (1-10)

$$d\Psi = \sum_{k=1}^n P_k dx_k - \sum_{k=1}^m P_k dx_k - \sum_{k=1}^m x_k dP_k + \sum_{i=1}^r \mu_i dm_i + dQ_{\text{нер}}$$

В общем случае, благодаря тому, что тепловые воздействия всегда имеют место, во второй сумме правой части (1-13) будет член  $TdS$ , а в третьей –  $SdT$ .

Полное изменение энтропии системы  $dS_{\text{полн}}$  складывается из двух величин: изменения за счет равновесного теплообмена с окружающей средой  $dS_r$  и изменений за счет неравновесности процесса между малыми областями внутри системы  $dS$ :

$$dS_{\text{полн}} = dS_r + dS_{\text{нер}} \quad (1-14)$$

Слагаемое, учитывающее равновесный теплообмен, может быть выделено из первой суммы правой части (1-13). Это будет член вида  $TdS_r$ .

Выделим в (1-13) все рассмотренные нами слагаемые, относящиеся к тепловому воздействию. Получим

$$\begin{aligned} d\Psi &= TdS_r + \sum_{k=1}^m P_k dx_k - TdS_{\text{полн}} - \sum_{k=1}^m dP_k x_k - \sum_{k=1}^m x_k dP_k + \sum_{i=1}^r \mu_i dm_i + TdS_n = \\ &= TdS_r + \sum_{k=2}^m P_k dx_k - TdS_r - TdS_n - \sum_{k=2}^m dP_k x_k - \sum_{k=1}^m x_k dP_k + \sum_{i=1}^r \mu_i dm_i + TdS_n \end{aligned} \quad (1-15)$$

Учтем (1-14) и произведем приведение подобных членов, тогда

$$d\Psi = \sum_{k=m+1}^n P_k dx_k - \sum_{k=1}^m x_k dP_k + \sum_{i=1}^r \mu_i dm_i \quad (1-16)$$

По условиям сопряжения первые две суммы обращаются в нуль. Следовательно, всегда при любом типе сопряжения должно быть:

$$d\Psi = \sum_{i=1}^r \mu_i dm_i \quad (1-17)$$

Сопоставляя (1-17) и (1-9), находим, что

$$d\Psi \leq 0 \quad (1-18)$$

Нами получен общий критерий, позволяющий судить об условиях равновесия и направлении процессов внутреннего перераспределения массы в системах.

Очевидно, что химические реакции и фазовые превращения при определенных условиях сопряжения системы со средой могут протекать только в направлении уменьшения соответствующей характеристической функции.

При достижении равновесия характеристическая функция приобретает некоторое определенное минимальное значение.

Если созданы такие условия, при которых характеристическая функция  $e$  может уменьшаться, то система находится в устойчивом состоянии и, соответственно, процессы перераспределения массы делаются невозможными.

Таким образом, исследуя поведение характеристических функций, можно судить о возможности или невозможности возникновения химических реакций и фазовых превращений, о направлении этих процессов и об условиях равновесия.

## 1.2. Условия химического равновесия

Привлечем общие условия химического равновесия неоднородных системы (1-9), чтобы установить условия химического равновесия.

Введем понятие компонента системы.

Компонент системы – это химическое вещество, абсолютное содержание которого в системе не зависит от наличия прочих химических веществ.

Рассмотрим пример. Пусть имеется раствор  $\text{CuSO}_4$  в воде. В состав системы входят вода, медный купорос, ионы меди и ионы  $\text{SO}_4$ . Таким образом, в системе находятся четыре различных вещества. Однако содержание ионов  $\text{Cu}$  и  $\text{SO}_4$  в растворе существенно зависит от концентрации раствора, то есть от содержания  $\text{CuSO}_4$  в нем. Поэтому компонентов в системе будет всего два, а не четыре.

Рассмотрим систему, в которой произошла химическая реакция и находящуюся в состоянии равновесия. Пусть в состав системы входит  $r$  компонентов. Придадим выражению (1-9) более удобный для практического использования вид. Для этого зададим массы компонентов в молях

$$n_1, n_2, \dots, n_r$$

Тогда условие (1-9) можно переписать иначе

$$\sum_{i=1}^r \mu_i dn_i \leq 0, \quad (1-19)$$

где  $n_i$  – молекулярная масса вещества (компонента).

Нужно отметить, что изменения числа молей – величины  $dn_i$  в (1-19) не независимы. Их изменения связаны между собой отношениями, вытекающими из уравнения реакции.

Используем эти соотношения на примере какой-нибудь химической реакции, а затем обобщим.



Числовые коэффициенты перед символами химических реакций в уравнении реакции называются стехиометрическими коэффициентами. Условимся обозначать их буквой  $\nu_i$ .

Стехиометрические коэффициенты отрицательны для исходных (компонентов) веществ и положительны для продуктов реакции. В нашем примере

$$\nu_{\text{H}_2} = -2; \quad \nu_{\text{O}_2} = -1; \quad \nu_{\text{H}_2\text{O}} = 2$$

Изменение числа молей  $dn_1, dn_2, \dots, dn_r$  связано со стехиометрическими коэффициентами равенствами

$$\begin{aligned} dn_i &= \nu_i d\lambda, \\ \Delta n_i &= \nu_i \Delta\lambda, \end{aligned} \quad (1-21)$$

где  $\lambda$  – грамм-эквивалент вещества (химический эквивалент).

Подставим (1-21) в уравнение (1-19), получим

$$d\lambda \sum_{i=1}^r \mu_i \nu_i \leq 0,$$

$$\Delta\lambda \sum_{i=1}^r \mu_i \nu_i \leq 0,$$

где  $d\lambda, \Delta\lambda$  – числовой множитель, переводящий граммы в атомные единицы.

Так как  $d\lambda \neq 0$ ,  $\Delta\lambda \neq 0$  и  $d\lambda \neq \infty$ ,  $\Delta\lambda \neq \infty$ , значит можно левую и правую часть разделить на  $d\lambda$ , тогда

$$\sum_{i=1}^r \mu_i \nu_i \leq 0 \quad (1-22)$$

Уравнение (1-22) представляет собой удобную форму условия химического равновесия.

При протекании химической реакции  $\sum_{i=1}^r \mu_i \nu_i < 0$ , а при химическом равновесии  $\sum_{i=1}^r \mu_i \nu_i = 0$ .

### 1.3. Закон действующих масс

Этот закон устанавливает зависимость между концентрациями химических компонентов в условиях химического равновесия при заданных внешних условиях.

Рассмотрим вывод закона на простейшей термодинамической системе – идеальном газе.

Пусть имеется  $r$  идеальных газов (компонентов) химически реагирующих между собой. Состав такой системы зададим в молях

$n_1, n_2, \dots, n_r$

Привлечем условие химического равновесия (1-22)

$$\sum_{i=1}^r \mu_i \nu_i = 0$$

Химические потенциалы определим из (1-17)

$$\mu_i = \left( \frac{\partial \Psi}{\partial n_i} \right)_{n_{inv}},$$

где  $\Psi$  - соответствующая характеристическая функция.

Чаще всего химические реакции протекают в условиях  $T = \text{const}$  и  $p = \text{const}$ . В этом случае характеристической функцией является изобарно-изотермический потенциал (свободная энтальпия)

$$\mu_i = \left( \frac{\partial \Phi}{\partial n_i} \right)_{n_{inv}} \quad (1-23)$$

Свободная энтальпия связана с внутренней энергией  $U$  и параметрами  $T, S, p, V$  выражением

$$\Phi = U + pV - TS \quad (1-24)$$

Смесь находится в равновесии при фиксированных  $p$  и  $T$ , поэтому полный объем системы  $V$  с учетом закона Авогадро определяется как

$$V = \nu_i \sum_{i=1}^r n_i, \quad (1-25)$$

где  $\nu_i(p, T)$  - объем 1 моля газа при данных  $p$  и  $T$ .

Внутренняя энергия системы

$$U = \sum_{i=1}^r U_i n_i, \quad (1-26)$$

где  $U_i$  - внутренняя энергия 1 моля  $i$ -го газа.

Так как газы идеальны, то

$$U_i = \int C_{\nu_i} dT + U_{0i}, \quad (1-27)$$

Подставим (1-27) в (1-26)

$$U = \sum_{i=1}^r n_i \left( \int C_{\nu_i} dT + U_{0i} \right), \quad (1-28)$$

Энтропия системы

$$S = \sum_{i=1}^r n_i S_i \quad (1-29)$$

$S_i$  - энтропия 1 моля  $i$ -го газа.

Энтропию 1 моля можно определить

$$S_i = \int C_{p_i} \frac{dT}{T} - R \ln p_i + S_{0i}, \quad (1-30)$$

где  $p_i$  - парциальное давление  $i$ -го газа.

Подставим (1-30) в (1-29)

$$S = \sum_{i=1}^r n_i \left( \int C_{p_i} \frac{dT}{T} - R \ln p_i + S_{0i} \right), \quad (1-31)$$

Подставим (1-25), (1-28) и (1-31) в (1-24)

$$\Phi = \sum_{i=1}^r n_i \left[ \int C_{v_i} dT + U_{0i} - T \int C_{p_i} \frac{dT}{T} + RT \ln p_i - TS_{0i} + p v_i \right], \quad (1-32)$$

Преобразуем правую часть  $\int C_{v_i} dT + U_{0i} - T \int C_{p_i} \frac{dT}{T} + \dots + p v_i$  к виду

$$i_i - T \int C_{p_i} \frac{dT}{T}, \text{ где } i_i = U_i + p v_i, U_i = \int C_{v_i} dT + U_{0i}$$

Так как  $U_i = f(T)$ , значит энтальпия 1 моля  $i$ -го газа  $i_i = f(T)$ ,  $C_p = f(T)$ .

Тогда обозначим

$$i(T)_i - T \int C_{p_i} \frac{dT}{T} = g_i(T), \quad (1-33)$$

и подставим в (1-32)

$$\Phi = \sum_{i=1}^r n_i [g_i(T) + RT \ln p_i - TS_{0i}] \quad (1-34)$$

Вычислим химические потенциалы из (1-23)

$$\mu_i = \left( \frac{\partial \Phi}{\partial n_i} \right)_{n_{mv}} = g_i(T) + RT \ln p_i - TS_{0i} \quad (1-35)$$

и подставим в (1-22) при химическом равновесии

$$\sum_{i=1}^r v_i [g_i(T) + RT \ln p_i - TS_{0i}] = 0 \quad (1-36)$$

Разделим (1-36) на  $RT$  и перепишем в виде трех отдельных сумм

$$\sum_{i=1}^r v_i \ln p_i = \frac{1}{R} \sum_{i=1}^r v_i S_{0i} - \frac{1}{RT} \sum_{i=1}^r v_i g_i(T) \quad (1-37)$$

Введем обозначение

$$\frac{1}{R} \sum_{i=1}^r v_i S_{0i} = \ln a = \text{const}$$

Перепишем (1-37) и умножим второе слагаемое на 2.

$$\sum_{i=1}^r v_i \ln p_i = \ln a - \frac{1}{RT} \sum_{i=1}^r v_i g_i(T) \cdot 1, \quad (1-38)$$

где  $1 = \ln e$ .

Преобразуем левую и правую части

$$\begin{aligned} v_1 \ln p_1 + v_2 \ln p_2 + \dots + v_r \ln p_r &= \ln p_1^{v_1} + \ln p_2^{v_2} + \dots + \ln p_r^{v_r} = \\ &= \ln \prod_{i=1}^r p_i^{v_i} \end{aligned}$$

$$\ln a + \ln e^{-\frac{1}{RT} \sum_{i=1}^r v_i g_i(T)} = \ln a \cdot e^{-\frac{1}{RT} \sum_{i=1}^r v_i g_i(T)}$$

$$\ln \prod_{i=1}^r p_i^{v_i} = \ln a \cdot e^{-\frac{1}{RT} \sum_{i=1}^r v_i g_i(T)}$$

Проведем операцию потенцирования и получим

$$\prod_{i=1}^r p_i^{\nu_i} = a \cdot e^{-\frac{1}{RT} \sum_{i=1}^r \nu_i g_i(T)} \quad (1-39)$$

Это одна из форм закона действующих масс, представленная через парциальные давления.

Примем, что стехиометрические коэффициенты для компонентов имеют знак «-», для продуктов – «+», индексы для компонентов от 1 до  $k$ , для продуктов – от  $k+1$  до  $r$ .

Тогда

$$\frac{p_{k+1}^{\nu_{k+1}} \cdots p_k^{\nu_k}}{p_1^{\nu_1} \cdots p_k^{\nu_k}} = a \cdot e^{-\frac{1}{RT} \sum_{i=1}^r \nu_i g_i(T)} \quad (1-40)$$

Часто вместо парциальных давлений удобно использовать молярные концентрации.

Для каждого  $i$ -го газа можно записать уравнение состояния

$$p_i V_i = n_i RT, \quad i=1, 2, \dots, r$$

Сложим эти  $r$  уравнений

$$V \sum_{i=1}^r p_i = RT \sum_{i=1}^r n_i \quad (1-41)$$

Разделим последовательно каждой из  $r$  уравнений на (1-41)

$$\frac{p_i}{\sum_{i=1}^r p_i} = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^r n_i} \quad (1-42)$$

По закону Дальтона  $\sum_{i=1}^r p_i = p$ ,  $p$  - общее давление.

$$\frac{p_i}{p} = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^r n_i} = x_i - \text{молярные концентрации} \quad (1-43)$$

Отсюда парциальные давления

$$p_i = x_i \cdot p \quad (1-44)$$

Подставим (1-44) в (1-39) и получим

$$\prod_{i=1}^r (p \cdot x_i)^{\nu_i} = p^{\sum_{i=1}^r \nu_i} \cdot \prod_{i=1}^r x_i^{\nu_i}$$

$$\prod_{i=1}^r x_i^{\nu_i} = a \cdot e^{-\frac{1}{RT} \sum_{i=1}^r \nu_i g_i(T)} \cdot p^{-\sum_{i=1}^r \nu_i} \quad (1-45)$$

Правая часть для данной реакции это функции давления и температуры. Но обе эти величины сохраняют в ходе реакции постоянные значения. Поэтому правая часть равенства – постоянное число. Его обычно обозначают  $K(p, T)$  и называют константой равновесия.

$$K(p, T) = \prod_{i=1}^r x_i^{\nu_i} \quad (1-46)$$

Из этого следует, что химическое равновесие в заданных физических условиях наступает при вполне определенных соотношениях между концентрациями исходных веществ и продуктов реакции.

Проанализируем закон действующих масс. Мы приняли, что для исходных компонентов  $\nu_i < 0$ , а для продуктов реакции  $\nu_i > 0$ . Пусть для исходных компонентов индексы  $i=1, 2, \dots, k$ ; а для продуктов  $i=k+1, \dots, r$ .

Тогда выражение (1-46) можно записать в виде

$$\frac{x_{k+1}^{\nu_{k+1}} \cdot x_{k+2}^{\nu_{k+2}} \dots x_r^{\nu_r}}{x_1^{\nu_1} \cdot x_2^{\nu_2} \dots x_k^{\nu_k}} = K(p, T) \quad (1-47)$$

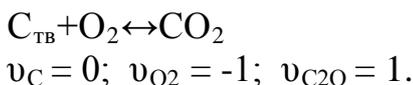
Отсюда следует, что так как правая часть  $K(p, T) > 0$ , не равна нулю и не равна бесконечности, то знаменатель левой части не равен нулю и не равен бесконечности, то есть конечен и левая часть выражения имеем вполне определенное числовое значение. Это означает, что реакция никогда не идет до полного исчерпания исходных веществ. Равновесие наступает при наличии некоторого количества исходных веществ.

Закон действующих масс может быть использован в качестве критерия степени завершенности реакции.

Действительно в начале реакции, когда продуктов еще мало, а исходных компонентов много  $\prod_{i=1}^r x_i^{\nu_i} < K(p, T)$ .

По мере протекания реакции и приближения системы к равновесию  $\prod_{i=1}^r x_i^{\nu_i}$  будет приближаться к равновесному значению, так как концентрации исходных компонентов (знаменатель) будут уменьшаться, а концентрации продуктов (числитель) будут увеличиваться.

Для конденсированных сред стехиометрические коэффициенты принимаются равными нулю. Их парциальным давлением можно пренебречь,  $\nu_{\text{СТВ}} = 0$ .



Исследуем зависимость константы равновесия  $K(p, T)$  от  $p$  и  $T$ .

Прологарифмируем функцию  $K(p, T)$

$$\ln K = \ln a - \frac{1}{RT} \sum_{i=1}^r \nu_i g_i(T) - \sum_{i=1}^r \nu_i \ln p \quad (1-48)$$

Возьмем производную по  $p$  при  $T = \text{const}$

$$\left( \frac{\partial \ln K}{\partial p} \right)_T = -\frac{1}{p} \sum_{i=1}^r \nu_i \quad (1-49)$$

Из (1-49) видно, что вид функции зависит от знака  $\sum_{i=1}^r \nu_i$ .

Могут быть три случая:

1.  $\sum_{i=1}^r \nu_i = 0$  – число молекул при реакции не меняется.

Это значит, что константа равновесия  $K$  не зависит от давления.

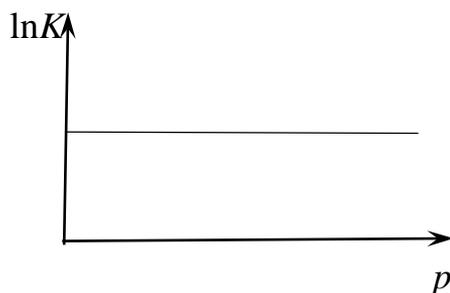


Рис.1. Зависимость константы равновесия  $K$  от давления.

2.  $\sum_{i=1}^r \nu_i > 0$  – реакция диссоциации (распада), знак производной «-»,  
 $\left(\frac{\partial \ln K}{\partial p}\right)_T < 0$ . Например, реакция диссоциации паров воды  $2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$ .

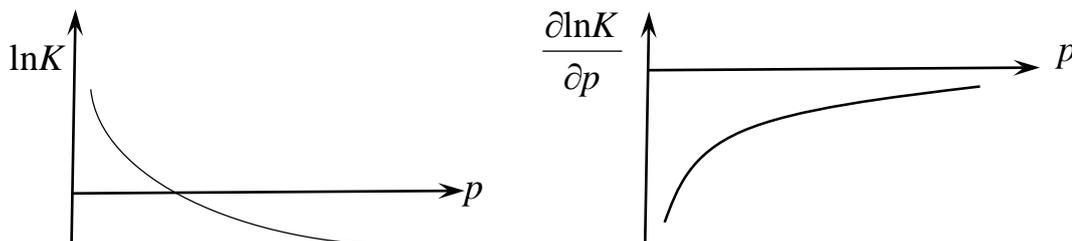


Рис. 2. Зависимость логарифма константы равновесия от давления.

$$\ln K = - \sum_{i=1}^r \nu_i \int \frac{dp}{p} = - \sum_{i=1}^r \nu_i \ln p$$

Реакция идет с увеличением числа молекул, то есть с увеличением давления константа равновесия  $K$  уменьшается тем сильнее, чем ниже давление. Давление препятствует распаду, массы ( $x_i p_i$ ) продуктов будут уменьшаться, массы ( $x_i p_i$ ) компонентов будут расти с ростом давления.

3.  $\sum_{i=1}^r \nu_i < 0$  – реакция синтеза, знак производной «+»,  $\left(\frac{\partial \ln K}{\partial p}\right)_T > 0$ .

Число молекул уменьшается ( $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ ).

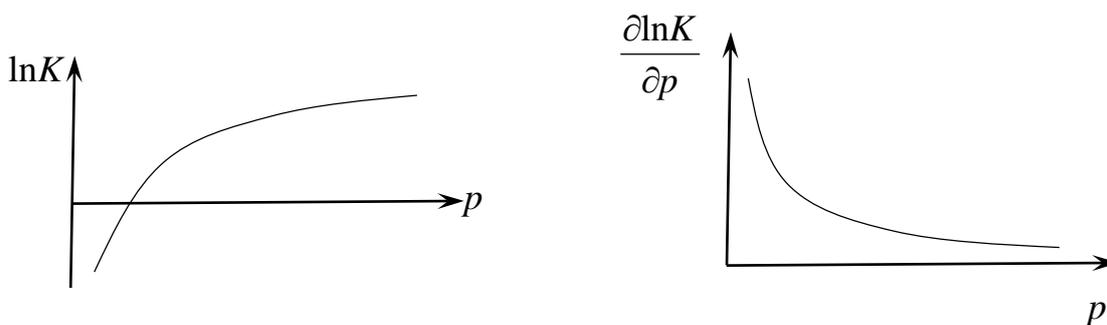


Рис. 3. Зависимость логарифма константы равновесия от давления.

С увеличением давления константа равновесия  $K$  увеличивается, массы компонентов уменьшаются и увеличиваются массы продуктов реакции.

Исследуем теперь влияние температуры.

Используем выражение (1-48). Возьмем частную производную по  $T$  при  $p=\text{const}$

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{RT^2} \sum_{i=1}^r \nu_i \left( g_i - T \frac{dg_i}{dT} \right) \quad (1-50)$$

Функция  $g_i$  определена уравнением (1-33)

$$g_i(T) = i_i - T \int C_{p_i} \frac{dT}{T}$$

Тогда

$$\frac{dg_i}{dT} = \frac{di_i}{dT} - \int C_{p_i} \frac{dT}{T} - T \frac{d}{dT} \int \frac{C_{p_i} dT}{T} \quad (1-51)$$

Если вспомнить, что  $\frac{di_i}{dT} = C_{p_i}$ , то

$$\frac{dg_i}{dT} = - \int C_{p_i} \frac{dT}{T} \quad (1-52)$$

Подставим (1-52) в (1-50), получим

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{RT^2} \sum_{i=1}^r \nu_i \left[ i_i - T \int \frac{C_{p_i} dT}{T} - T \left( - \int C_{p_i} \frac{dT}{T} \right) \right] = \frac{1}{RT^2} \sum_{i=1}^r \nu_i \cdot i_i = \frac{1}{RT^2} \Delta I, \quad (1-53)$$

где  $\Delta I$  – изменение энтальпии системы в результате химической реакции.

Энтальпия  $I = U + pV$ , тогда  $dI_p = dU + pdV + Vdp = TdS - pdV + pdV = TdS = dQ_p$ ,  $Q_p$  – тепловой эффект реакции, протекающей при  $p=\text{const}$ .

Тогда вместо (1-53) можно записать

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_p = \frac{Q_p}{RT^2} \quad (1-54)$$

Здесь возможны случаи:

1.  $Q_p=0, \left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_p = 0, \ln K$  не зависит от  $T$

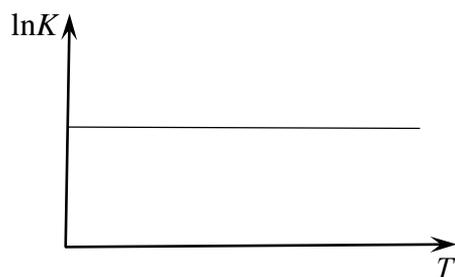


Рис.4. Зависимость константы равновесия  $K$  от температуры.

2.  $Q_p > 0$  – эндотермическая реакция (тепло подводится к системе; поглощение тепла).

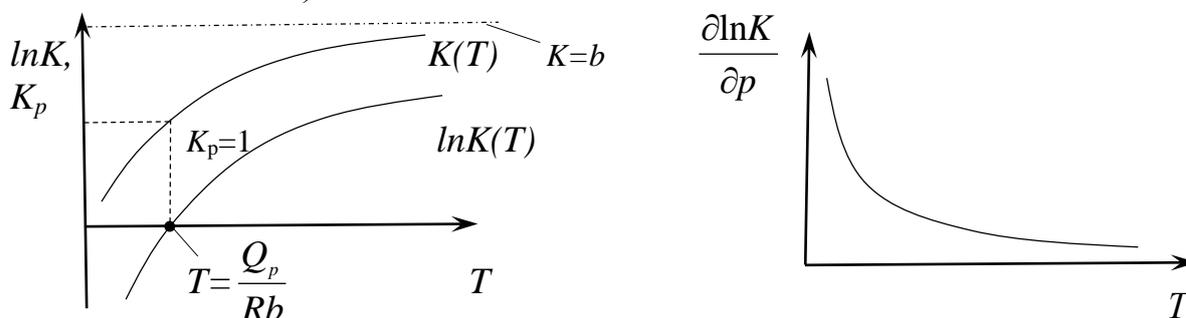


Рис. 5. Зависимость логарифма константы равновесия от температуры.

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_p > 0$$

$$\ln K_p = \int d \ln K_p = \frac{Q_p}{R} \int \frac{dT}{T^2} = -\frac{Q_p}{RT} \cdot 1 + \text{const} = \ln \cdot e^{\frac{Q_p}{RT}} + \ln b$$

$$K_p = \frac{b}{\exp\left(\frac{Q_p}{RT}\right)}$$

$$\ln K_p(T) = -\frac{Q_p}{RT} + \ln b$$

1. При  $T \rightarrow 0$   $x = \frac{Q_p}{RT} \rightarrow \infty$ ,  $K_p = \frac{b}{\exp x} \rightarrow 0$

2. При  $T \rightarrow \infty$   $x = \frac{Q_p}{RT} \rightarrow 0$ ,  $\exp x \approx 1+x$ ,  $K_p = \frac{b}{1+x} \approx b$

С ростом  $T$  константа равновесия  $K$  увеличивается и, следовательно, реакция продолжается. При этом будут уменьшаться массы исходных веществ и увеличиваться массы продуктов реакции.

3.  $Q_p < 0$  – экзотермическая реакция (тепло отводится от системы) поглощение тепла),  $\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_p > 0$ .

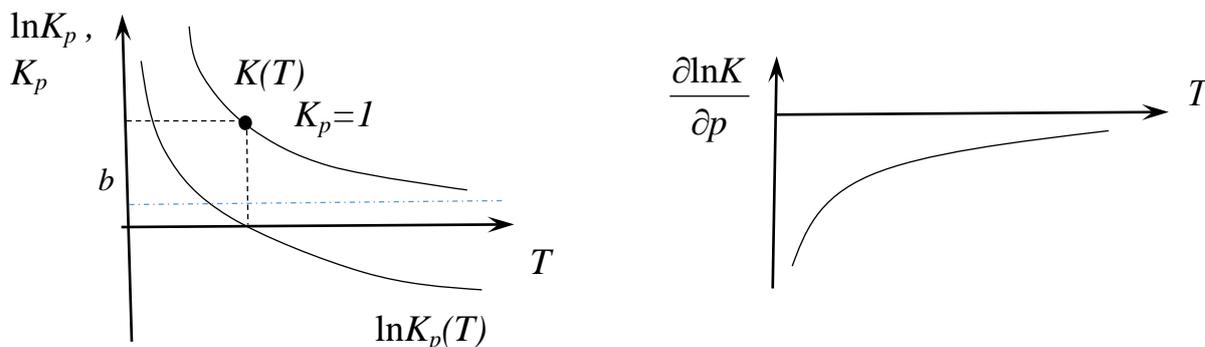


Рис. 6. Зависимость логарифма константы равновесия от температуры.

$$\ln K_p = -\frac{Q_p}{R} \int \frac{dT}{T^2} = \frac{Q_p}{RT} \cdot 1 + \text{const} = \ln \cdot e^{\frac{Q_p}{RT}} + \ln b$$

$$K_p = b \cdot \exp\left(\frac{Q_p}{RT}\right)$$

1. При  $T \rightarrow 0$   $x = \frac{Q_p}{RT} \rightarrow \infty$ ,  $K_p \rightarrow \infty$

2. При  $T \rightarrow \infty$   $x \rightarrow 0$ ,  $\exp x \approx 1+x$ ,  $K_p = b(1+x) \approx b$

При увеличении  $T$  константа равновесия убывает. Массы продуктов при этом уменьшаются, а массы компонентов растут.

## 2. Фазовые переходы

### 2.1. Общие условия фазового равновесия

Рассмотрим некоторые понятия, существенные для теории фазового равновесия.

Условимся называть фазой термодинамически равновесное состояние вещества, отличающееся по физическим свойствам от других возможных равновесных состояний того же вещества. В зависимости от условий взаимодействия возможно фазовое равновесие (сосуществование фаз без

изменения их масс) или фазовые превращения (переход вещества из одного фазового состояния в другое).

Часто между фазами, находящимися в различных агрегатных состояниях обнаруживается граница раздела. Обычно в качестве примера фазы приводят агрегатное состояние вещества. Однако понятие фазы шире. Сюда входят, например, разные кристаллические структуры в твердом веществе.

Начнем с анализа однокомпонентной системы, состоящей из двух фаз.

Пусть  $m_1$  – масса первой фазы,  $m_2$  – масса второй фазы. Рассмотрим равновесия такой системы, привлекая общее условие равновесия неоднородных систем (1-8)

$$\sum_{i=1}^r \mu_i dm_i = 0$$

В нашем случае

$$\mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2 = 0 \quad (2-1)$$

Учтем, что контрольная поверхность системы непроницаема для вещества. В таком случае количества вещества которыми обменялись между собой фазы, должны быть равны по величине и противоположны по знаку

$$dm_1 = - dm_2 \quad (2-2)$$

Следовательно,

$$\mu_1 = \mu_2 \quad (2-3)$$

Получено условие фазового равновесия однокомпонентной двухфазной системы.

Обобщим полученные результаты. Пусть равновесная система состоит из « $p$ » фаз и в состав каждой из них входит по « $c$ » компонентов.

Для каждого из « $c$ » компонентов, находящихся в « $p$ » фазах, должно удовлетворяться условие равновесия (2-3)

$$\mu_1^{(i)} = \mu_2^{(i)} = \dots = \mu_p^{(i)}; \quad i=1 \div c \quad (2-4)$$

Нижний индекс относится к фазе, верхний к компоненту.

В целом для системы

$$\begin{aligned} \mu_1^{(1)} &= \mu_2^{(1)} = \dots = \mu_p^{(1)} \\ \mu_1^{(2)} &= \mu_2^{(2)} = \dots = \mu_p^{(2)} \\ &\dots \dots \dots \dots \dots \dots \end{aligned} \quad (2-5)$$

$$\mu_1^{(c)} = \mu_2^{(c)} = \dots = \mu_p^{(c)}$$

В условиях равновесия многофазной многокомпонентной системы должны быть равны между собой химические потенциалы каждого компонента во всех фазах.

## 2.2. Правило фаз Гиббса

Это правило позволяет определить число степеней свободы (число независимых параметров) многокомпонентной, многофазной системы в условиях равновесия.

Рассмотрим  $c$ -компонентную  $p$ -фазную систему в условиях равновесия. Найдем в ней полное число переменных и вычтем из них зависимые – это и будет число степеней свободы.

Каждая из однородных областей – фаз характеризуется химическим составом (составом по компонентам). Химический состав фазы может быть охарактеризован заданием концентраций веществ, входящих в состав фазы. Если число компонентов в данной фазе « $c$ », то для определения их химического состава в долях достаточно задать  $(c-1)$  концентраций  $x$ , а концентрация последнего определится из условия

$$\sum_{i=1}^c x_i = 1$$

Химический состав всей системы определяется  $p(c-1)$  концентрациями. Это число определяет число переменных, характеризующих химический состав системы. К этому числу нужно добавить два термодинамических параметра, определяющих внешние условия. Обычно это давление  $p$  и температура  $T$ .

Итак, полное число переменных:

$$N_{\text{полн}} = p(c-1) + 2 \quad (2-6)$$

Для выявления зависимых переменных привлечем условия равновесия (2-5). Для каждой пары равновесных фаз можно построить систему уравнений вида  $\mu_i^{(k)} = \mu_j^{(k)}$  с общим числом связей такого типа  $(p-1)$ . Учитывая число компонентов « $c$ » найдем число взаимосвязанных переменных:

$$N_{\text{завис}} = c(p-1) \quad (2-7)$$

Следовательно, число независимых переменных

$$\begin{aligned} n &= N_{\text{полн}} - N_{\text{завис}} \\ n &= c - p + 2 \end{aligned} \quad (2-8)$$

Число степеней свободы многофазной, многокомпонентной системы равно разности между числами компонентов и фаз, увеличенной на 2.

Уравнение (2-8) носит название правила фаз Гиббса.

Так как число  $n \geq 0$  всегда, то

$$\begin{aligned} c - p + 2 &\geq 0 \\ \text{или } p &\leq c + 2 \end{aligned} \quad (2-9)$$

В условиях равновесия число фаз  $p$  не может превышать число компонентов более, чем на два.

Пример.

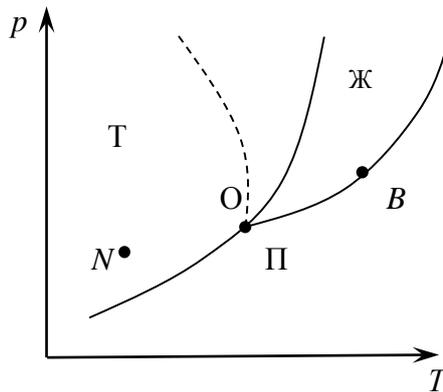


Рис. \_ Диаграмма состояния.

Точка  $O$  – точка равновесия трех фаз. В этой точке число степеней свободы  $n=c-p+2=1-3+2=0$ . Из этой точки нельзя уйти никуда не изменяя  $p$  и  $T$ . В любой точке на кривой  $n=1$ . В точке  $B$   $n=1-2+2=1$ . В любой точке внутри области  $n=2$ . В точке  $N$   $n=1-1+2=2$ .

### 2.3. Классификация фазовых переходов

Переходы вещества из одной фазы в другую (фазовые превращения) принято называть фазовыми переходами. Различают фазовые переходы первого и второго рода.

Характерной особенностью фазовых переходов первого рода является то, что они сопровождаются изменением удельного объема и энтропии скачком.

$$\Delta v = v_2 - v_1 \neq 0, \Delta s = s_2 - s_1 \neq 0, \quad (2-10)$$

здесь  $v_2$  и  $v_1$  – удельные объемы первой и второй фаз,  $s_2$  и  $s_1$  – удельные энтропии первой и второй фаз.

Так как происходит скачкообразное изменение энтропии, то обязательно имеет место выделение или поглощение тепла.

$$q = T \cdot ds$$

Расширение вещества на  $\Delta v = v_2 - v_1$ , в свою очередь, сопровождается работой расширения системы

$$a_{12} = p \cdot (v_2 - v_1) = p \cdot \Delta v_{21}$$

Следовательно, если привлечь уравнение первого начала термодинамики

$$u_2 - u_1 = T \cdot \Delta s_{21} - p \cdot \Delta v_{21},$$

то  $\Delta u_{21} = q_{12} - a_{12}$

Изменение внутренней энергии вещества при фазовом переходе не совпадает с теплотой перехода.

С теплотой перехода совпадает здесь изменение энтальпии вещества

$$\Delta i_{21} = q_{12},$$

так как  $di_p = T \cdot ds = q$ .

Выражение для  $q_{12}$  можно записать так:

$$q_{12} = (u_2 - u_1) - p \cdot (v_2 - v_1) \quad (2-11)$$

Теплота перехода как бы складывается из двух составляющих:

из  $(u_2 - u_1)$  – так называемой теплоты дисгрегации (теплоты разрушения структуры) и  $p \cdot (v_2 - v_1)$  – работы расширения системы.

Итак, фазовые переходы первого рода характеризуются определенной теплотой перехода  $q$  и работой расширения. Примерами таких переходов являются переходы из одного агрегатного состояния в другое (испарение, плавление, сублимация и обратные им процессы – конденсация, затвердевание) и некоторые переходы из одной кристаллической формы в другую (например, переход серы ромбической в моноклиническую и обратно).

При фазовых переходах второго рода удельный объем и энтропия изменяются непрерывно. Поэтому для них не существует теплоты перехода, но происходит скачкообразное изменение таких величин, как теплоемкость, коэффициент теплового расширения, сжимаемость.

Примеры: переход ферромагнетика в парамагнетик в точке Кюри, переход металла из нормального в сверхпроводящее состояния, переход гелия I в гелий II.

В условиях фазового равновесия должно выполняться уравнение (2-3)  $\mu_1 = \mu_2$ .

Если система находится в условиях изобарно-изотермического сопряжения ( $p = \text{const}$ ,  $T = \text{const}$ ), то

$$\mu_1 = \left( \frac{\partial \Phi}{\partial m_1} \right)_{m_2}; \quad \mu_2 = \left( \frac{\partial \Phi}{\partial m_2} \right)_{m_1}$$

Следовательно,  $\mu_1$  и  $\mu_2$  – удельные значения свободной энтальпии (изобарно-изотермических потенциалов).

Если обозначить их соответственно через  $\mu_1(p, T)$  и  $\mu_2(p, T)$ , то

$$\mu_1(p, T) = \mu_2(p, T) \quad (2-12)$$

Из свойств характеристических функций имеем  $\left( \frac{\partial \psi}{\partial P_i} \right)_{P_j} = -\ell_i$ . Тогда

$$\left( \frac{\partial \mu_1}{\partial (-p)} \right)_T = v_1, \quad \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial T} \right)_p = -s_1 \quad (2-13)$$

и соответственно

$$\left( \frac{\partial \mu_2}{\partial (-p)} \right)_T = v_2, \quad \left( \frac{\partial \mu_2}{\partial T} \right)_p = -s_2 \quad (2-14)$$

При фазовых переходах первого рода скачком меняется величина первой производной химического потенциала:  $v$  и  $s$ . При этом сам потенциал скачка не испытывает.

Следовательно,  $\Delta v = v_2 - v_1 \neq 0$ ,  $\Delta s = s_2 - s_1 \neq 0$ ,  $T \cdot \Delta S = \Delta Q$  – количество теплоты, выделившееся (поглотившееся) при фазовом переходе первого рода.

При фазовых переходах второго рода и сам потенциал и его первые производные изменяются непрерывно, но скачкообразно изменяются вторые производные химического потенциала.

Выясним, являются ли эти вторые производные физическими свойствами или параметрами.

Образует вторые производные от химического потенциала по  $p$  и  $T$ :

$$\left(\frac{\partial^2 \mu_i}{\partial p^2}\right)_T = \left[\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_T\right]_T = \left(\frac{\partial v_i}{\partial p}\right)_T - \text{изотермическая сжимаемость.}$$

$$\left(\frac{\partial^2 \mu_i}{\partial T^2}\right)_p = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_p\right]_p = -\left(\frac{\partial s_i}{\partial T}\right)_p = -\frac{T}{T} \left(\frac{\partial s_i}{\partial T}\right)_p = -\frac{1}{T} \left(\frac{\partial q_p}{\partial T}\right)_p = -\frac{c_{pi}}{T} \quad (2-15)$$

- скачок теплоемкости

$$\left(\frac{\partial^2 \mu_i}{\partial T \partial p}\right)_{T,p} = \left[\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_T\right]_p = \left(\frac{\partial v_i}{\partial T}\right)_p - \text{изобарный коэффициент термического расширения.}$$

При фазовых переходах второго рода скачкообразно меняются вторые производные от  $\mu$  по соответствующим параметрам.

Пока не открыто таких процессов, в которых одновременно скачком меняются первые и вторые производные.

## 2.4. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса

Система, образованная из двух фаз одного вещества, обладает одной степенью свободы. Это следует непосредственно из правила фаз Гиббса. Действительно, для  $c=1$  и  $p=2$  уравнение (2-8) дает  $n=1$ . В условиях равновесного сосуществования двух фаз чистого вещества давление есть однозначная функция температуры  $p=f(T)$ , а соответственно и  $T=f(p)$ .

Получим дифференциальное уравнение кривой равновесия  $p(T)$  в плоскости  $p-T$ .

Предметом исследования является однокомпонентная двухфазная система. Для этого случая условия равновесия определяются уравнением (2-12)

$$\mu_1(p, T) = \mu_2(p, T)$$

При равновесном изменении температуры и давления (то есть изменении, не приводящем к нарушению фазового равновесия) потенциалы, изменяясь, должны получать все время одинаковые значения. Следовательно,

$$d\mu_1(p, T) = d\mu_2(p, T)$$

Образуюем полный дифференциал:

$$d\mu_1(T, p) = \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial (-p)} \right)_T dp + \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial T} \right)_p dT = v_1 dp - s_1 dT$$

$$d\mu_2(T, p) = v_2 dp - s_2 dT.$$

Т.к. левые части последних двух уравнений равны между собой, то равны и правые части. Следовательно можно записать:

$$v_1 dp - s_1 dT = v_2 dp - s_2 dT$$

$$(s_2 - s_1) dT = (v_2 - v_1) dp$$

Отсюда

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1} = \frac{T (s_2 - s_1)}{T (v_2 - v_1)} = \frac{q_{\text{ф.п.}}}{T (v_2 - v_1)}, \quad (2-16)$$

где  $q_{\text{ф.п.}}$  - удельная теплота фазового перехода.

Уравнение Клапейрона-Клаузиуса (2-16) определяет зависимость давления от температуры при равновесном существовании двух фаз (твердая-жидкая; твердая – газообразная).

## 2.5. Диаграмма состояний однокомпонентной системы

Рассмотрим простейший случай неоднородной системы – однокомпонентную систему. Пусть в качестве фаз выступают различные агрегатные состояния вещества. Применим к нашей системе условия (2-9). Так как  $c=1$ , то число фаз, которые могут находиться в равновесии, определится в виде

$$p \leq 3$$

Следовательно, однокомпонентная система может существовать равновесно только как однородная (однофазная), неоднородная (двухфазная или трехфазная).

Рассмотрим все три возможных случая.

1. Однокомпонентная однофазная система ( $c=1, p=1$ ). Вещество может быть в твердом, жидком или газообразном состоянии.

Привлекая правило фаз (2-8), определим число независимых переменных:

$$n = 1 - 1 + 2 = 2$$

Произвольно могут быть заданы два параметра, определяющие внешние условия, в которых пребывает система. Так независимым образом могут изменяться  $p$  и  $T$  в пределах физически возможного существования данного агрегатного состояния.

2. Однокомпонентная двухфазная система ( $c=1, p=2$ ). Число степеней свободы согласно (2-8)

$$n=1-2+2=1$$

Следовательно, при равновесном сосуществовании двух фаз независимо может изменяться только один термодинамический параметр: давление  $p$  или температура  $T$ . При заданном  $p$  однозначно определяется  $T=T(p)$  и наоборот.

Примером такой системы может служить жидкость, находящаяся в равновесии со своим паром.

3. Однокомпонентная трехфазная система ( $c=1, p=3$ ). Число степеней свободы согласно (2-8)

$$n=1-3+2=0$$

Это означает, что однокомпонентная трехфазная система может находиться в состоянии равновесия только при определенном сочетании внешних условий (определенном давлении и определенной температуре).

Это состояние однокомпонентной системы принято называть тройной точкой. Важной особенностью тройной точки является равновесное сосуществование трех агрегатных состояний. Тройная точка называется также фундаментальной точкой. Каждое вещество обладает только одной тройной фундаментальной точкой. Например, тройная точка для воды характеризуется следующими значениями давления и температуры:  $p=0,006$  атм,  $t=0,02$  °С.

Дадим теперь графическую интерпретацию состояния равновесия однофазной, двухфазной и трехфазной однокомпонентной системы. Будем вести описание в координатной системе  $p, T$ .

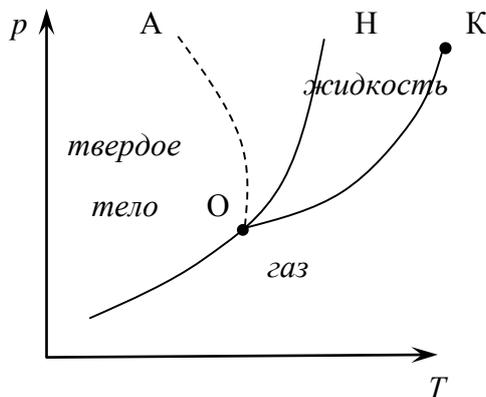


Рис. \_ Диаграмма состояния.

Нанесем на диаграмму фундаментальную точку  $O$ . Справа от точки  $O$  расположится область газообразного состояния (малые давления и большие температуры). Слева расположится область твердого состояния. Жидкое состояние займет промежуточную область.

Очевидно кривые раздела двух фаз должны выходить из точки  $O$ .

В предыдущем разделе мы получили уравнение Клапейрона-Клаузиуса. Производная  $\frac{dp}{dT}$  определяет на диаграмме тангенс угла наклона касательной к кривой  $p=f(T)$  в данной точке к оси абсцисс.

Используем уравнение (2-16) для построения кривых равновесия на диаграмме.

Построим кривую равновесия жидкость – пар. При переходе жидкости в пар производная  $\frac{dp}{dT} > 0$  всегда, так как  $q_{ф.п.} > 0$  (теплота испарения положительна, тепло подводится к системе);  $(v_2 - v_1) > 0$  всегда;  $T > 0$  всегда. Поэтому  $\frac{dp}{dT} > 0$  и кривая будет направлена вверх слева направо. С увеличением температуры  $\frac{dp}{dT}$  будет увеличиваться, так как разность  $v_2 - v_1$  резко уменьшается при сравнительно небольшом росте температуры  $T$  и теплоты перехода  $q_{ф.п.}$ . Поэтому  $\frac{d^2p}{dT^2} > 0$  и кривая равновесия жидкость-пар обращена выпуклостью в сторону оси абсцисс. В области высоких температур, вблизи критической температуры  $T_{кр}$ , наклон кривой будет наибольшим.

Кривая равновесия заканчивается в точке К, отвечающей критическому состоянию. Выше этой точки исчезает различие между фазами, границы между жидкостью и газом нет.

Построим далее кривую равновесия твердое тело – жидкость. При переходе твердого тела в жидкость  $\frac{dp}{dT} > 0$  у нормальных веществ и  $\frac{dp}{dT} < 0$  у аномальных (лед, чугун, висмут).

Действительно, для нормальных веществ  $q_{ф.п.} > 0$ ,  $T > 0$ ,  $(v_2 - v_1) > 0$ , для аномальных  $q_{ф.п.} > 0$ ,  $T > 0$ ,  $(v_2 - v_1) < 0$ .

Кривая равновесия соответственно отклоняется вправо в первом случае и влево – во втором.

Численное значение производной  $\frac{dp}{dT}$  при переходе из твердого состояния в жидкое будет значительно больше, чем при переходе из жидкого в газообразное, так как разность  $(v_2 - v_1)$  при плавлении во много раз (в сотни) меньше, чем при испарении, а прочие величины  $q_{ф.п.}$  и  $T$  примерно равны. Поэтому кривые  $\frac{dp}{dT}$  для перехода твердое тело – жидкость начинаются в точке О и идут круто вверх.

Кривая равновесия системы твердое тело-пар начинается также от точки О и идет по направлению вниз.

Производная  $\frac{dp}{dT}$  для перехода твердое тело-пар всегда положительна ( $q_{\text{Ф.П.}} > 0$ ,  $T > 0$ ,  $(v_2 - v_1) > 0$ ). Кривая идет круче, чем кривая испарения, так как  $q_{\text{Ф.П.}} = q_{\text{субл.}} = q_{\text{плавл.}} + q_{\text{исп.}}$  (при примерно одинаковых значениях величин, стоящих в знаменателе выражения для  $\frac{dp}{dT}$ ).

## 2.6. Уравнения Эренфеста

Впервые соотношения, характеризующие фазовые переходы II рода с количественной стороны, были получены в 1933 г. П.С. Эренфестом. Он вывел уравнения, связывающие между собой скачки различных физических величин, испытывающих разрыв:

$$c_p \quad ; \quad \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \quad ; \quad \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T$$

Вывод этих уравнений основан на условии непрерывности первых производных от изобарно-изотермического потенциала по  $p$  и  $T$ .

Условие отсутствия скачков первых производных записывается в виде:

$$\Delta \left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p = 0 \quad ; \quad \Delta \left( \frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T = 0 \quad (2-17)$$

где  $\Delta \left( \frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T = \left( \frac{\partial \mu_2}{\partial p} \right)_T - \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial p} \right)_T = v_2 - v_1 = 0$

$$\Delta \left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial \mu_2}{\partial T} \right)_p - \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial T} \right)_p = s_1 - s_2 = 0$$

Здесь  $\mu_1$  и  $\mu_2$  - изобарно-изотермические удельные потенциалы первой и второй фаз.

Если рассматривать равновесные изменения переменных  $p$  и  $T$ , т.е. принять, что изменение состояния системы происходит вдоль кривой фазового равновесия, то уравнение (2-17) будет справедливо не только для самих скачков, но и для их дифференциалов. Поэтому продифференцируем уравнение (2-17), учитывая, что  $\mu = \mu(p, T)$ :

$$d \left[ \Delta \left( \frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T \right] = 0 \quad ; \quad d \left[ \Delta \left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p \right] = 0$$

Но т.к. дифференциал разности равен разности дифференциалов, то можно записать:

$$\Delta \left[ d \left( \frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T \right] = 0 \quad ; \quad \Delta \left[ d \left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p \right] = 0$$

Тогда

$$\Delta \left( \frac{\partial^2 \mu}{\partial p^2} \right)_T dp + \Delta \left( \frac{\partial^2 \mu}{\partial T \partial p} \right)_{T,p} dT = 0$$

$$\Delta\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial p \partial T}\right)_{p,T} dp + \Delta\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2}\right)_p dT = 0 \quad (2-18)$$

Здесь дифференциалы  $dp$  и  $dT$  взяты вдоль кривой равновесия.

Подставим вместо вторых производных их значения из (2-15):

$$\begin{aligned} \Delta\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T dp + \Delta\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dT &= 0 \\ \Delta\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dp - \frac{\Delta c_p}{T} dT &= 0 \end{aligned} \quad (2-19)$$

Эти уравнения носят название уравнений Эренфеста.

Найдем из этих уравнений производную  $dp/dT$ :

$$\begin{aligned} \frac{dp}{dT} &= -\frac{\Delta\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p}{\Delta\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T} \\ \frac{dp}{dT} &= \frac{\Delta c_p}{T \Delta\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p} \end{aligned} \quad (2-20)$$

Эти уравнения определяют производную  $dp/dT$  вдоль кривой равновесия в случае фазовых переходов второго рода. Они являются аналогами уравнения Клапейрона-Клаузиуса справедливого для фазовых переходов I рода. Уравнения (2-20) дают возможность связать между собой скачки  $\Delta c_p$ ,  $\Delta(\partial v/\partial T)_p$  и  $\Delta(\partial v/\partial p)_T$ :

$$\Delta c_p = -T \frac{\left[\Delta\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\right]^2}{\Delta\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T} \quad (2-21)$$

## 2.7. Критическое состояние вещества

Состояние равновесия системы «жидкость – газ», как известно, описывается уравнением Клапейрона-Клаузиуса и на диаграмме  $p(T)$  изображается кривой испарения ОК.

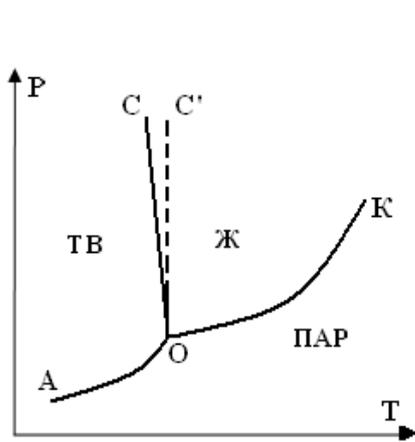


Рис.1.

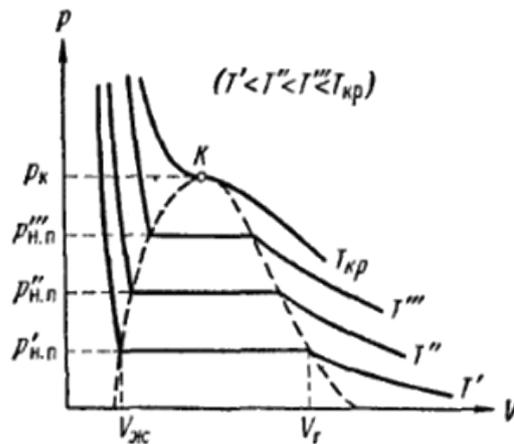


Рис 2.

Конечная точка этой кривой К является критической. Выше нее вещество может находиться только в газообразном состоянии. Более наглядное представление об особенностях критической точки дает диаграмма  $p(v)$ . На диаграмме  $p(v)$  вместо линии ОК равновесное состояние жидкость-пар изображается целой областью. Эту область удастся получить из опыта, строя изотермы вещества в плоскости  $p(v)$ . По мере повышения температуры разница в удельных объемах, занимаемых жидкостью  $v_{жс}$  и паром  $v_n$ , уменьшается. То же самое имеет место и для плотности  $\rho_{жс}$  и  $\rho_n$ . Наконец, при некоторой температуре  $T_K$  оказывается, что  $v_{жс} = v_n$  и  $\rho_{жс} = \rho_n$ , т.е. жидкость и пар по свойствам перестают различаться. Переход жидкость-пар происходит в этой точке без скачка удельного объема, незаметно. Эта точка и называется критической.

Вещество в этой точке обладает целым рядом необычных физических свойств.

В этой точке переход жидкость-пар происходит не только без скачка объемов ( $v_n - v_{жс}$ ), но и без скачка энтропии ( $s_n - s_{жс}$ ). Т.е. для  $T_K$   $\Delta s = (s_n - s_{жс}) = 0$  и, следовательно  $q_{жс-n} = \lambda_{кр} = 0$ . Теплота фазового перехода в критической точке отсутствует. Внешне критическая точка уподобляется фазовому переходу II рода, т.к. по мере перемещения по кривой ОК (рис.1) от О к К фазовый переход I рода постепенно вырождается в фазовый переход II рода. Заметим, однако, что критическая точка далеко не полностью совпадает с понятием фазового перехода II рода. Некоторые ее свойства остаются специфическими.

Многочисленными опытами было установлено, что в критической точке изменяются скачком теплоемкость  $c_p$ , коэффициент объемного расширения  $(dv/dT)_p$  и изотермическая сжимаемость  $(dv/dp)_T$ . Но характер их

изменения отличается от аналогичного изменения при фазовых переходах второго рода.

Классическая термодинамика рассматривает критические явления как точечные, происходящие при  $T_K$ ,  $p_K$  и  $v_K$ . В действительности же эти явления охватывают некоторую область вокруг критической точки, обладающую специфическими свойствами. Поэтому приходится говорить о критической области вещества.

Уравнение, описывающее изотермы на рис.2, это уравнение Ван-дер-Ваальса:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \quad (2-22)$$

Константа «b» совпадает с учетверенным объемом молекул (предел до которого можно сжать газ), константа «a» характеризует величину сил притяжения молекул и пропорциональна значению потенциальной энергии взаимодействия молекул в точке  $r_0$ .

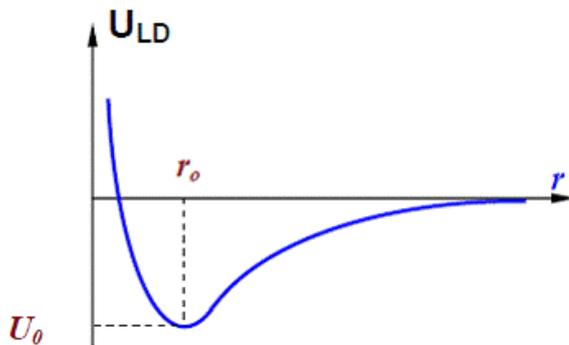


Рис.

Критическая точка в (2-22) соответствует такому сочетанию  $p_K$  и  $T_K$ , при которых уравнение относительно удельного объема  $v$  имеет все три корня одинаковыми:  $v_1 = v_2 = v_3 = v_K$ . Чтобы найти параметры критической точки воспользуемся тем, что в ней для кривой  $p(v)$  справедливы соотношения:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = 0 \quad ; \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T = 0 \quad (2-23)$$

После подстановки уравнения (2-22) в условия (2-23) удастся получить аналитические выражения для  $p_K$ ,  $v_K$  и  $T_K$ :

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{T_K} = -\frac{RT}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3} = 0$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_{T_K} = \frac{2RT}{(v-b)^3} - \frac{6a}{v^4} = 0$$

$$p_K = \frac{1}{27} \frac{a}{b^2} \quad ; \quad v_K = 3b \quad ; \quad T_K = \frac{8}{27} \frac{a}{Rb} \quad (2-24)$$

Введем безразмерные переменные:

$$\pi = p/p_K \quad ; \quad \omega = v/v_K \quad ; \quad \tau = T/T_K \quad (2-25)$$

$\pi$ ,  $\omega$ ,  $\tau$  – приведенные давление, объем и температура.

После подстановки (2-24) в (2-25) получаем:

$$p = \frac{\pi}{27} \frac{a}{b^2} \quad ; \quad v = 3b\omega \quad ; \quad T = \frac{8}{27} \frac{a\tau}{Rb} \quad (2-26)$$

Подставив (2-26) в уравнение (2-22), получим уравнение Ван-дер-Ваальса в безразмерной форме:

$$\left(\pi + \frac{3}{\omega^2}\right)(3\omega - 1) = 8\tau \quad (2-27)$$

Это уравнение называют приведенным уравнением состояния реальных газов. Оно является универсальным для всех веществ, для которых справедливо уравнение Ван-дер-Ваальса.

В уравнении (2-27) при  $\pi=1$  и  $\omega=1$  обязательно  $\tau=1$ .

Уравнение (2-27) позволяет установить понятие соответственных состояний. Закон соответственных состояний формулируется так: если два или несколько веществ, удовлетворяющих одному и тому же приведенному уравнению состояния, имеют одинаковыми два из трех приведенных параметров ( $\pi$ ,  $\omega$ ,  $\tau$ ), то можно утверждать, что в этом случае они будут иметь одинаковый и третий приведенный параметр, т.е. вещества находятся в соответственных состояниях. Термодинамически подобными называются вещества, подчиняющиеся общему приведенному уравнению состояния.

А сейчас продолжим анализ физических свойств вещества в критической области.

Так из первого условия в (2-23) имеем:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = 0 \quad \rightarrow \quad \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = \infty$$

следовательно, относительный коэффициент изотермической сжимаемости вещества в критической точке оказывается равным

$$\beta_T = -\frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = \infty \quad (2-28)$$

Анализ критической точки показал, что в ней помимо условий (2-23) должны выполняться такие же условия и для других степеней свободы, т.е. в нашей задаче также и для тепловой степени свободы. В критической точке

$$\left( \frac{\partial T}{\partial s} \right)_{p_K} = 0 \quad (2-29)$$

Условия

$$\left( \frac{\partial T}{\partial s} \right)_{p_K} = 0 \quad \text{и} \quad \left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_T = 0 \quad (2-30)$$

называются условиями устойчивости критической фазы.

Ранее было получено следующее выражение для теплоемкости  $c_p$  :

$$c_p = T \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_p$$

Из (2-29) имеем:

$$c_p = T \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_p = \infty \quad (2-31)$$

Вывод (2-31) подтверждается экспериментальными данными.

Итак, критические параметры  $T_K$ ,  $p_K$  и  $v_K$  относятся к фундаментальным характеристикам вещества. Через них проявляется вся природа молекулярных взаимодействий.

Если известно уравнение состояния вещества и его параметры  $T_K$ ,  $p_K$ ,  $v_K$ , то по термодинамически подобному, хорошо изученному веществу можно рассчитать все термодинамические и теплофизические свойства первого вещества, в частности,  $c_p$ ,  $c_v$ ,  $q_K$ ,  $\sigma$  (коэффициент поверхностного натяжения),  $\nu$  (коэффициент вязкости),  $\lambda$  (коэффициент теплопроводности),  $D$  (коэффициент диффузии).

## 2.8. Тепловая теорема Нернста. Третье начало термодинамики.

В начале XX века, в 1906 г., к первому и второму началам термодинамики присоединилось ещё одно положение, называемое тепловой теоремой Нернста. Эта теорема не вытекает из первых двух начал термодинамики, а выражает новый закон природы, поэтому её иногда называют третьим началом термодинамики.

Исторически теорема Нернста была установлена при решении проблемы химического сродства. Химическое сродство – это способность тел химически реагировать друг с другом. И здесь важно найти количественную меру химического сродства. Впервые правильное толкование химического сродства было дано Вант-Гоффом. Он показал, что химическое сродство необходимо измерять не по тепловому эффекту, т.е. по уменьшению внутренней энергии тел  $\Delta U$ , вступающих в реакцию, а по уменьшению соответствующей характеристической функции системы: по уменьшению свободной энергии  $F$  этих тел при постоянных значениях температуры  $T$  и объема  $V$ , или же по уменьшению изобарно-изотермического потенциала (свободная энтальпия) этих тел, если реакция протекает при  $T=const$  и  $p=const$ .

Объясняется это тем, что изменение  $\Delta F$  и  $\Delta \Phi$  при соответствующих внешних условиях оказывается равным работе химических сил  $A^*$ .

Рассмотрим систему с тремя степенями свободы: тепловой, деформационной и химической.

1. При  $T=const$  и  $V=const$  характеристической функцией является свободная энергия:

$$F = U - TS - A^* , \quad (2-31)$$

где  $A^*$  - работа по химическим степеням свободы.

Ее полный дифференциал:

$$dF = TdS - pdV - TdS - SdT - dA^* = -A^*$$

здесь  $dT=0$  и  $dV=0$

Следовательно изменение свободной энергии такой системы совпадает по величине с работой химических сил.

Запишем уравнение Гиббса-Гельмгольца для свободной энергии

$$F = U + T \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V$$

Рассмотрим процесс при котором система переходит из состояния 1 в состояние 2:

$$F_1 - F_2 = (U_1 - U_2) + \left( \frac{\partial (F_1 - F_2)}{\partial T} \right)_V \quad (2-32)$$

Ранее было показано, что при  $T, V=const$   $U_1 - U_2 = Q_V$  - тепловой эффект реакции при  $V=const$ , а  $F_1 - F_2 = A^*$ . Тогда (2-32) преобразуется к виду:

$$A^* = Q_v + T \left( \frac{\partial A^*}{\partial T} \right)_v \quad (2-33)$$

2. При  $T=const$  и  $p=const$  характеристической функцией является свободная энтальпия:

$$\Phi = U - TS + pV - A^* ,$$

а ее полный дифференциал:

$$d\Phi = TdS - pdV - TdS - SdT + pdV + Vdp - dA^* = -dA^* \quad (2-34)$$

Здесь  $dT=0$  ;  $dp=0$ .

Изменение свободной энтальпии равно изменению работы по химическим степеням свободы.

Запишем уравнение Гиббса-Гельмгольца для свободной энтальпии:

$$\Phi = I + T \left( \frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_p$$

При переходе системы из состояния 1 в состояние 2 (по аналогии с предыдущим примером) имеем:

$$A^* = Q_p + T \left( \frac{\partial A^*}{\partial T} \right)_p , \quad (2-35)$$

где  $I_1 - I_2 = Q_p$  - тепловой эффект реакции при  $p=const$ .

Вернемся к уравнению (2-33) и преобразуем его, разделив на  $T^2$  правую и левую части:

$$\frac{A^*}{T^2} - \frac{1}{T} \left( \frac{\partial A^*}{\partial T} \right)_v = \frac{Q_v}{T^2} \quad \text{или} \quad \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{A^*}{T} \right) = -\frac{Q_v}{T^2}$$

Проинтегрируем левую и правую части:

$$\frac{A^*}{T} = -\int_0^T \frac{Q_v}{T^2} dT + B(V),$$

$$A^* = -T \int_0^T \frac{Q_v}{T^2} dT + B(V) \cdot T , \quad (2-36)$$

где  $B(V)$  – постоянная интегрирования.

Работа  $A^*$  химических сил при реакции определяется через теплоту реакции  $Q_v$  с точностью до постоянной интегрирования  $B(V)$ .

Методы термодинамики, основанные на первом и втором началах, не позволяют найти  $B(V)$ . Её можно определить или экспериментально, или методами статистической физики. То же самое относится и к  $Q_v$ . Будем считать, что эти величины  $B(V)$  и  $Q_v(T)$  мы нашли экспериментально. На основании экспериментальных данных получили функции:

$$\Delta F = A^* \quad \text{и} \quad \Delta U = Q_v$$

Рис.

Нернст, используя экспериментальные данные, накопленные при изучении конденсированных сред (жидких и твердых) при низких температурах установил, что разность  $A^* - Q_V$  мала и с понижением температуры до абсолютного нуля уменьшается быстрее, чем по линейному закону (при  $T \rightarrow 0$ ,  $A^* \rightarrow Q_V$ ).

Постулат Нернста.

Для конденсированных сред:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial A^*}{\partial T} \right) = \lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial Q_V}{\partial T} \right) = 0$$

Тогда в (2-36)  $B(V)=0$ ;  $Q_V \neq f(T)_{T \rightarrow 0}$ ,  $Q_V$  перестает зависеть от температуры,  $Q_V = \text{const}$ .

$$A^* = -T \int_0^T \frac{Q_V}{T^2} dT + \theta \cdot T = -T \cdot Q_V \int_0^T \frac{dT}{T^2} = Q_V, \quad A^* = Q_V \quad (2-37)$$

Но из  $\lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial A^*}{\partial T} \right) = 0$  Нернст увидел, что

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial A^*}{\partial T} \right) = \lim_{T \rightarrow 0} \left[ \left( \frac{\partial F_1}{\partial T} \right)_V - \left( \frac{\partial F_2}{\partial T} \right)_V \right] = 0 \quad (2-38)$$

Известно, что  $\left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -S$ , поэтому вместо ( ) можно записать

$$\lim_{T \rightarrow 0} (S_2 - S_1) = 0 \quad (2-39)$$

Следовательно, вблизи абсолютного нуля температуры ( $T \approx 0\text{K}$ ) все процессы происходят без изменения энтропии. Но изменение энтропии  $S$  определяет возможность отвода или подвода тепла к телу, т.е. воздействие по тепловой степени свободы.

Чем больше тело охлаждается, тем меньше его способность отдавать тепло, следовательно никакое тело нельзя до абсолютного нуля температуры. В этом суть III начала термодинамики по Нернсту.

Планк сузил теорему Нернста, наложив дополнительное условие на энтропию. Он предположил, что при  $T \rightarrow 0$  не только  $\Delta S \rightarrow 0$ , но и сама энтропия  $S \rightarrow 0$ .

При  $T=0$  равновесная система находится в единственном состоянии с наименьшей энергией  $U_0$ . Термодинамическая вероятность такого состояния  $W_T=1$ . Поэтому по формуле Больцмана получим

$$S = k \cdot \ln W_T = 0$$

При приближении к абсолютному нулю температуры энтропия каждого однородного кристаллического тела неограниченно стремится к нулю.

Это III начало термодинамики в формулировке Планка.

## 2.9. Свойства тел вблизи абсолютного нуля температуры.

Изучение свойств веществ вблизи абсолютного нуля температуры представляет большой интерес. Всем известны явления сверхтекучести и сверхпроводимости. При  $T \rightarrow 0$  резко меняются многие свойства тел.

1. Значение изохорного коэффициента термической упругости  $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$  при  $T \rightarrow 0$ .

Для изотермического процесса  $dF = -pdV$ ;  $F = \int_V pdV$

Продифференцируем это выражение по  $T$  при  $V = \text{const}$ :

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = \int_V \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV$$

Но если  $T=0$ , то по теореме Нернста  $\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S$  и т.к.  $dV \neq 0$ , то

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = 0 \quad (2-40)$$

Вблизи абсолютного нуля температуры изменение температуры тела при постоянном объеме не вызывает изменение давления.

2. Значение изобарного коэффициента термического расширения  $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$  при  $T \rightarrow 0$ .

Из уравнения состояния в частных производных  $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = -1$  получим  $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$ .

Но из экспериментальных данных известно, что  $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T=0} \neq \infty$ , а в соответствии с (2-40)  $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = 0$ .

Тогда и  $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = 0$  (2-41)

Вблизи абсолютного нуля температуры изменение температуры тела при постоянном давлении не вызывает изменение объема.

3. Значение теплоемкости при абсолютном нуле температуры.

$$c_p - c_v = \left[ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p \right] \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (2-42)$$

Но при  $T=0$   $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = 0$  следовательно

$$c_p - c_v = 0 \quad (2-43)$$

По теореме Нернста  $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = 0$ , откуда  $c_v = 0$ .

Следовательно  $\lim_{T \rightarrow 0} c_p = \lim_{T \rightarrow 0} c_v = 0$  (2-44)

Общий вывод: при абсолютном нуле температуры и вблизи него ряд свойств твердых тел перестают зависеть от температуры.

**Миссия университета** – генерация передовых знаний, внедрение инновационных разработок и подготовка элитных кадров, способных действовать в условиях быстро меняющегося мира и обеспечивать опережающее развитие науки, технологий и других областей для содействия решению актуальных задач.

---

## **КАФЕДРА КОМПЬЮТЕРНОЙ ТЕПЛОФИЗИКИ И ЭНЕРГОФИЗИЧЕСКОГО МОНИТОРИНГА**

Начало теплофизической научной школы в университете было положено организацией в 1938 году кафедры приборов теплосилового контроля, заведующим которой стал профессор, доктор технических наук Г.М. Кондратьев (1887-1958). В 1954 году вышла в свет его монография «Регулярный тепловой режим». Изложенные в ней идеи впоследствии были успешно применены в различных областях, например, при создании нового типа приборов для исследования теплофизических свойств веществ и параметров теплообмена. В начале 50-х годов началась разработка методов теплового расчета радиоэлектронных устройств, а в дальнейшем и других приборов – оптических, оптико-электронных, гироскопических. Серия этих работ была выполнена под руководством Заслуженного деятеля науки и техники РСФСР, профессора, доктора технических наук Дульнева Г.Н., возглавлявшего кафедру с 1958 года по 1995 год. В результате был создан новый математический аппарат анализа теплового режима сложных технических систем и приборов, разработаны методы проектирования приборов с заданным тепловым режимом. Комплекс этих работ признается и в нашей стране, и за рубежом как новое научное направление в теплофизике. Кафедра приборов теплосилового контроля за свою многолетнюю историю не раз изменяла свое название. Так, с 1947 года она именовалась кафедрой тепловых и контрольно-измерительных приборов, с 1965 года – кафедрой теплофизики, с 1991 года – кафедрой компьютерной теплофизики и энергофизического мониторинга. Однако основным направлением ее научной и педагогической деятельности оставалось применение учения о теплообмене в физике и приборостроении. С 1995 года заведующим кафедрой является профессор, доктор технических наук А.В.Шарков.

Многолетняя деятельность кафедры привела к созданию научной и педагогической школы теплофизиков-приборостроителей, из которой вышли доктора наук А.Н.Гордов, А.И.Лазарев, Г.Н.Дульнев, Б.Н.Олейник, Е.С.Платунов, Н.А.Ярышев, В.Н.Васильев, Ю.П.Заричняк, А.В.Шарков и другие ученые-теплофизики.

Сотрудники кафедры принимали участие в разработке нового поколения вычислительных машин, исследовании термооптических явлений в космических комплексах, в реализации международных программ космических исследований. Так, предложенные на кафедре методы были использованы при проектировании телевизионных камер космических аппаратов в проекте «ВЕГА», при создании лазерного устройства в проекте «ФОБОС». Возможности разработанных на кафедре методов математического моделирования тепловых процессов в сложных системах и технике теплофизического эксперимента были продемонстрированы при анализе процессов теплообмена в организме человека; при создании электрогенераторов, работа которых использует явления сверхпроводимости; при создании оригинальных образцов оборонной, медицинской и измерительной техники. В рамках традиционных направлений развиваются работы по созданию методов и приборов для измерения температуры, тепловых потоков, теплофизических свойств

веществ, исследования коэффициентов переноса в неоднородных средах, а также работы по созданию принципиально новых композиционных материалов – особо прочных, термостойких, теплоизоляционных и т.д.

В последние годы наряду с традиционными научными направлениями появился ряд новых направлений, связанных с экологическим мониторингом, энергосберегающими технологиями, биологией и медицинским теплофизическим приборостроением. На базе ведущихся на кафедре научных исследований осуществляется обучение молодых специалистов, первый выпуск которых по специальности «Теплофизика» состоялся в 1969 году. В 1998 году кафедра получила также право обучения по новому для нашего университета направлению – «Техническая физика». В июне 1998 года состоялся первый выпуск бакалавров, а в 2000 году – магистров.

На кафедре ведется подготовка научных кадров высшей квалификации в аспирантуре и докторантуре по специальностям 01.04.14 – «Теплофизика и теоретическая теплотехника» и 05.11.01 «Приборы и методы измерения тепловых величин». Сейчас коллектив кафедры продолжает развитие как ставших уже традиционными научных направлений и направлений подготовки специалистов, так и ведет поиск в новых областях науки и техники.

**Миссия университета** – генерация передовых знаний, внедрение инновационных разработок и подготовка элитных кадров, способных действовать в условиях быстро меняющегося мира и обеспечивать опережающее развитие науки, технологий и других областей для содействия решению актуальных задач.

---

## **КАФЕДРА КОМПЬЮТЕРНОЙ ТЕПЛОФИЗИКИ И ЭНЕРГОФИЗИЧЕСКОГО МОНИТОРИНГА**

Начало теплофизической научной школы в университете было положено организацией в 1938 году кафедры приборов теплосилового контроля, заведующим которой стал профессор, доктор технических наук Г.М.Кондратьев (1887-1958). В 1954 году вышла в свет его монография «Регулярный тепловой режим». Изложенные в ней идеи впоследствии были успешно применены в различных областях, например, при создании нового типа приборов для исследования теплофизических свойств веществ и параметров теплообмена. В начале 50-х годов началась разработка методов теплового расчета радиоэлектронных устройств, а в дальнейшем и других приборов – оптических, оптико-электронных, гироскопических. Серия этих работ была выполнена под руководством Заслуженного деятеля науки и техники РСФСР, профессора, доктора технических наук Дульнева Г.Н., возглавлявшего кафедру с 1958 года по 1995 год. В результате был создан новый математический аппарат анализа теплового режима сложных технических систем и приборов, разработаны методы проектирования приборов с заданным тепловым режимом. Комплекс этих работ признается и в нашей стране, и за рубежом как новое научное направление в теплофизике. Кафедра приборов теплосилового контроля за свою многолетнюю историю не раз изменяла свое название. Так, с 1947 года она именовалась кафедрой тепловых и контрольно-измерительных приборов, с 1965 года – кафедрой теплофизики, с 1991 года – кафедрой компьютерной теплофизики и энергофизического мониторинга. Однако основным направлением ее научной и педагогической деятельности оставалось применение учения о теплообмене в физике и приборостроении. С 1995 года заведующим кафедрой является профессор, доктор технических наук А.В.Шарков.

Многолетняя деятельность кафедры привела к созданию научной и педагогической школы теплофизиков-приборостроителей, из которой вышли доктора наук А.Н.Гордов, А.И.Лазарев, Г.Н.Дульнев, Б.Н.Олейник, Е.С.Платунов, Н.А.Ярышев, В.Н.Васильев, Ю.П.Заричняк, А.В.Шарков и другие ученые-теплофизики.

Сотрудники кафедры принимали участие в разработке нового поколения вычислительных машин, исследовании термооптических явлений в космических комплексах, в реализации международных программ космических исследований. Так, предложенные на кафедре методы были использованы при проектировании телевизионных камер космических аппаратов в проекте «ВЕГА», при создании лазерного устройства в проекте «ФОБОС». Возможности разработанных на кафедре методов математического моделирования тепловых процессов в сложных системах и технике теплофизического эксперимента были продемонстрированы при анализе

процессов теплообмена в организме человека; при создании электрогенераторов, работа которых использует явления сверхпроводимости; при создании оригинальных образцов оборонной, медицинской и измерительной техники.

В рамках традиционных направлений развиваются работы по созданию методов и приборов для измерения температуры, тепловых потоков, теплофизических свойств веществ, исследования коэффициентов переноса в неоднородных средах, а также работы по созданию принципиально новых композиционных материалов – особо прочных, термостойких, теплоизоляционных и т.д.

В последние годы наряду с традиционными научными направлениями появился ряд новых направлений, связанных с экологическим мониторингом, энергосберегающими технологиями, биологией и медицинским теплофизическим приборостроением. На базе ведущихся на кафедре научных исследований осуществляется обучение молодых специалистов, первый выпуск которых по специальности «Теплофизика» состоялся в 1969 году. В 1998 году кафедра получила также право обучения по новому для нашего университета направлению – «Техническая физика». В июне 1998 года состоялся первый выпуск бакалавров, а в 2000 году – магистров. На кафедре ведется подготовка научных кадров высшей квалификации в аспирантуре и докторантуре по специальностям 01.04.14 – «Теплофизика и теоретическая теплотехника» и 05.11.01 «Приборы и методы измерения тепловых величин». Сейчас коллектив кафедры продолжает развитие как ставших уже традиционными научных направлений и направлений подготовки специалистов, так и ведет поиск в новых областях науки и техники.

Васильева Ирина Александровна  
Волков Дмитрий Павлович  
Заричняк Юрий Петрович

**ТЕРМОДИНАМИКА**  
**ТЕРМОДИНАМИКА ХИМИЧЕСКИХ И ФАЗОВЫХ**  
**ПРЕВРАЩЕНИЙ**

**Учебное пособие**

В авторской редакции

Редакционно-издательский отдел Университета ИТМО

Зав. РИО

Н.Ф. Гусарова

Подписано к печати

Заказ №

Тираж

Отпечатано на ризографе

**Редакционно-издательский отдел  
Университета ИТМО  
197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49**