

Условия устойчивости. Фазовые переходы

В самом начале наших лекций мы предупреждали, что почти весь курс будет посвящен объяснению того, что такое термодинамическая система. Сейчас мы готовы сделать последний штрих (скорее, жирный мазок). Состояние термодинамического равновесия должно быть *устойчивым*. С точки зрения физики это понятно, поскольку состояние равновесия — это состояние, в которое система самопроизвольно переходит, а стало быть, будучи из него выведена, должна в него вернуться. Так что устойчивость понимается совсем как в механике, и нам должно быть ясно, что одними равновесными состояниями, как мы это делали до сих пор, мы не обойдемся. Нужно ввести по крайней мере некоторый класс неравновесных состояний и некоторый принцип, определяющий направление неравновесных процессов.

Локально равновесные состояния. Второе начало термодинамики для неравновесных процессов

В качестве класса неравновесных состояний возьмем *локально равновесные состояния*. Они характеризуются тем, что, хотя полностью вся система еще не находится в состоянии термодинамического равновесия, отдельные малые ее части уже находятся в состоянии равновесия. Тогда для отдельных малых частей можно ввести термодинамические параметры. Поскольку они меняются от части к части, то говорят о *локальных значениях термодинамических параметров*. Иными словами, неаддитивные параметры, такие как температура и давление, зависят от координат: $p(\mathbf{r})$, $\theta(\mathbf{r})$. Аддитивные же параметры, например, энтропия, представляются в виде интегралов

$$(*) \quad S = \int_{(V)} s(\theta(\mathbf{r}), v(\mathbf{r})) \frac{d^3 r}{v(\mathbf{r})},$$

где функция $s(\theta, v)$ та же, что для полностью равновесной системы.

Второе начало термодинамики для неравновесных процессов утверждает, что при неравновесном процессе

$$dS > \delta Q/\theta$$

(напомним, что для равновесного процесса имеет место знак равенства). В такой форме второе начало приведено в большинстве книжек. Однако эта форма нуждается в разъяснениях. Сперва перепишем неравенство в интегральном виде

$$S_2 - S_1 > \int \delta Q/\theta.$$

Левую часть следует понимать как разницу энтропий системы в конечном и начальном состояниях. Это могут быть равновесные состояния, либо локально равновесные состояния. Правую же часть следует относить не к системе, а к набору термостатов, с помощью которых проводится процесс, при этом нужно считать, что взаимодействие с системой не нарушает равновесного состояния термостатов. Иначе говоря, θ следует понимать как температуру термостата, а δQ — как переданное от термостата с температурой θ к системе тепло. Таким образом, правая часть фактически означает убыль суммарной энтропии термостатов, а все неравенство утверждает, что при неравновесных процессах энтропия Вселенной (включающей систему и термостаты) возрастает.

Мы не будем пользоваться вторым началом термодинамики в приведенной выше форме. Нам будет достаточно более слабого (а на самом деле эквивалентного) утверждения: *в теплоизолированной в целом системе неравновесные процессы приводят только к возрастанию энтропии*

$$\Delta S > 0.$$

Частным случаем неравновесного процесса является установление равновесия в системе, помещенной в жесткие адиабатические стенки. При этом фиксированы энергия, объем и число частиц. Энтропия локально равновесного состояния в процессе приближения к равновесию может меняться за счет изменения локальных значений $\theta(\mathbf{r})$ и $v(\mathbf{r})$ при условии, что такие изменения сохраняют значения полной энергии и числа частиц

$$(**) \quad \mathcal{E} = \int_{(V)} \varepsilon(\theta(\mathbf{r}), v(\mathbf{r})) \frac{d^3 r}{v(\mathbf{r})}, \quad N = \int_{(V)} \frac{d^3 r}{v(\mathbf{r})}.$$

Таким образом, для системы в жестких адиабатических стенках в состоянии равновесия энтропия имеет максимальное значение. Это аналогично определению устойчивого положения равновесия в механике как такого положения тела, при котором его потенциальная энергия минимальна.

Условия устойчивости системы типа газа

С математической точки зрения поиск равновесного состояния и исследование его устойчивости представляет собой вариационную задачу для функционала (*) при ограничениях (**). Если бы величина S была просто функцией двух переменных θ и v , и не было бы дополнительных условий, то необходимые условия экстремума

$$\frac{\partial S}{\partial \theta} = 0, \quad \frac{\partial S}{\partial v} = 0$$

определили бы равновесные значения параметров, а достаточное условие максимума — условие отрицательной определенности матрицы

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial^2 S}{\partial \theta^2} & \frac{\partial^2 S}{\partial v \partial \theta} \\ \frac{\partial^2 S}{\partial \theta \partial v} & \frac{\partial^2 S}{\partial v^2} \end{pmatrix}$$

(два неравенства) как раз было бы условием устойчивости. Нечто подобное происходит и в задаче (*)—(**). Необходимое условие экстремума говорит, что $\theta(\mathbf{r})$ и $v(\mathbf{r})$ в равновесии не зависят от координат (пространственная однородность восстанавливается), при этом значения термодинамических параметров оказываются связанными обычными уравнениями состояния. Достаточные же условия экстремума приводят к следующим условиям устойчивости системы типа газа

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\theta < 0, \quad c_V > 0.$$

Замечание. Теперь мы знаем о термодинамических системах все. Термодинамические системы описываются термодинамическими параметрами, которые разбиваются на пары сопряженных параметров, для газа: $p—V$, $\theta—S$, $\mu—N$. Мы можем фиксировать стенками половину параметров (по одному из каждой пары сопряженных), равновесные значения второй половины определяются из уравнений состояния. Справедлив принцип аддитивности. Уравнения состояния согласованы друг с другом (это следствие начал термодинамики) и удовлетворяют условиям устойчивости.

Проверим, что условия устойчивости выполняются для уравнений состояния идеального газа

$$pv = \theta, \quad c_V = \text{const.}$$

Имеем $(\partial p / \partial v)_\theta = -\theta / v^2 < 0$, так что первое условие выполняется. Второе же выполняется, если постоянная $c_V > 0$ (например, $c_V = 3/2$ для одноатомного газа).

Математическое исследование задачи (*)—(**) довольно сложно, но приведем его в качестве необязательного материала.

Решение вариационной задачи. Имеем

$$S = \int_{(V)} s(\theta(\mathbf{r}), v(\mathbf{r})) \frac{d^3 r}{v(\mathbf{r})} = \max,$$

$$\mathcal{E} = \int_{(V)} \varepsilon(\theta(\mathbf{r}), v(\mathbf{r})) \frac{d^3 r}{v(\mathbf{r})}, \quad N = \int_{(V)} \frac{d^3 r}{v(\mathbf{r})},$$

где $\varepsilon(\theta, v)$ и $s(\theta, v)$ — локальные значения удельных внутренней энергии и энтропии. Эта задача на условный экстремум с помощью процедуры Лагранжа сводится к эквивалентной задаче на безусловный экстремум для функционала

$$\tilde{S} = S + \lambda_1 \left(\int_{(V)} \varepsilon(\theta, v) \frac{d^3 r}{v} - \mathcal{E} \right) + \lambda_2 \left(\int_{(V)} \frac{d^3 r}{v} - N \right) = \max$$

по отношению к вариациям $\theta(\mathbf{r})$, $v(\mathbf{r})$ и изменениям не зависящих от \mathbf{r} множителей Эйлера λ_1 и λ_2 . Приравнявая нулю первую вариацию этого функционала

$$\delta \tilde{S} = \int_{(V)} \frac{d^3 r}{v} \left\{ \left(\frac{\partial s}{\partial \theta} + \lambda_1 \frac{\partial \varepsilon}{\partial \theta} \right) \delta \theta + \left(\frac{\partial s}{\partial v} + \lambda_1 \frac{\partial \varepsilon}{\partial v} - \frac{s}{v} - \lambda_1 \frac{\varepsilon}{v} - \frac{\lambda_2}{v} \right) \delta v \right\} = 0,$$

получаем, что равный нулю коэффициент при вариации $\delta \theta$

$$\frac{\partial s(\theta(\mathbf{r}), v(\mathbf{r}))}{\partial \theta(\mathbf{r})} + \lambda_1 \frac{\partial \varepsilon(\theta(\mathbf{r}), v(\mathbf{r}))}{\partial \theta(\mathbf{r})} = c_V(\theta(\mathbf{r}), v(\mathbf{r})) \left(\frac{1}{\theta(\mathbf{r})} + \lambda_1 \right) = 0$$

определяет всюду одинаковое значение температуры

$$1/\theta(\mathbf{r}) = 1/\theta = -\lambda_1 = \text{const.}$$

Приравнявая нулю коэффициент при δv и подставляя в него $\lambda_1 = -1/\theta$, получаем, учитывая, что $\partial s/\partial v = \partial p/\partial \theta$ и $\partial \varepsilon/\partial v = \theta(\partial p/\partial \theta) - p$,

$$\frac{pv - \theta s + \varepsilon - \lambda_2 \theta}{\theta v} = \frac{\mu(\theta, v(\mathbf{r})) - \lambda_2 \theta}{\theta v(\mathbf{r})} = 0,$$

т. е. $\lambda_2 \theta = \mu(\theta, v(\mathbf{r})) = \text{const}$, что определяет всюду в равновесной системе одинаковое значение плотности $1/v(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r}) = \text{const}$.

Для второй вариации, взятой при условии $\delta \tilde{S} = 0$ (при этом выражение, стоящее в фигурных скобках под интегралом в $\delta \tilde{S}$ равно нулю), имеем

$$\begin{aligned} \delta^2 \tilde{S}|_{\delta \tilde{S}=0} &= \int_{(V)} d^3 r \delta \left(\frac{1}{v} \right) \{ \dots \} + \int_{(V)} \frac{d^3 r}{v} \left\{ \left(\frac{\partial^2 s}{\partial \theta^2} + \lambda_1 \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial \theta^2} \right) \delta \theta^2 + \right. \\ &+ \left(\frac{\partial^2 s}{\partial v^2} + \lambda_1 \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial v^2} + \frac{s + \lambda_1 \varepsilon + \lambda_2}{v^2} - \frac{1}{v} \frac{\partial s}{\partial v} - \frac{\lambda_1}{v} \frac{\partial \varepsilon}{\partial v} \right) \delta v^2 + \\ &\left. + \left(2 \left(\frac{\partial^2 s}{\partial \theta \partial v} + \lambda_1 \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial \theta \partial v} \right) - \frac{1}{v} \left(\frac{\partial s}{\partial \theta} + \lambda_1 \frac{\partial \varepsilon}{\partial \theta} \right) \right) \delta v \delta \theta \right\}. \end{aligned}$$

Используя ранее найденные значения λ_1 и λ_2 , а также выписанные выше термодинамические соотношения, находим, что коэффициент при $\delta \theta^2$ равен $-c_V/\theta^2$, коэффициент при δv^2 — $(\partial p/\partial v)_\theta/\theta$, а коэффициент при $\delta \theta \delta v$ равен нулю. Таким образом, под интегралом в выражении для $\delta^2 \tilde{S}$ остается диагональная квадратичная форма относительно независимых вариаций $\delta \theta$ и δv

$$\delta^2 \tilde{S}|_{\delta \tilde{S}=0} = \int_{(V)} d\mathbf{r} \frac{1}{v} \left\{ -\frac{1}{\theta^2} c_V \delta \theta^2 - \frac{1}{\theta} \left(-\frac{\partial p}{\partial v} \right)_\theta \delta v^2 \right\}.$$

Термодинамическая устойчивость равновесного состояния системы типа газа реализуется в случае $\delta^2 \tilde{S}|_{\delta \tilde{s}=0} < 0$, что эквивалентно условиям

$$c_V > 0, \quad \left(-\frac{\partial p}{\partial v} \right)_\theta > 0.$$

Равновесное значение удельного объема определяется из условия $\partial \tilde{S} / \partial \lambda_2 = 0$, что сразу дает $v = V/N$, а равновесное значение удельной внутренней энергии — из условия $\partial \tilde{S} / \partial \lambda_1 = 0$, что при условии независимости от \mathbf{r} величин θ и v дает $\varepsilon = \mathcal{E}/N$.

Равновесие газа во внешнем поле. Распределение Больцмана

Задача о равновесии системы во внешнем потенциальном поле $U(\mathbf{r})$ ставится точно так же, как для пространственно однородной системы, только внутренняя энергия равна

$$\mathcal{E} = \int_{(V)} [\varepsilon(\theta(\mathbf{r}), v(\mathbf{r})) + U(\mathbf{r})] \frac{d^3 r}{v(\mathbf{r})}.$$

Условие равновесия имеет вид

$$\mu(\theta, v(\mathbf{r})) + U(\mathbf{r}) = \text{const.}$$

Решение вариационной задачи. Единственное отличие от случая пространственно однородной системы — в уравнение для v входит новый член

$$\frac{pv - \theta s + \varepsilon + U - \lambda_2 \theta}{\theta v} = \frac{\mu(\theta, v(\mathbf{r})) + U(\mathbf{r}) - \lambda_2 \theta}{\theta v(\mathbf{r})} = 0,$$

что и приводит к выписанному выше уравнению.

Для идеального газа $\mu(\theta, v) = -\theta \ln v + \varphi(\theta)$, а потому

$$n(\mathbf{r}) = 1/v(\mathbf{r}) = n_0 \exp \left(-\frac{U(\mathbf{r})}{\theta} \right).$$

Эта формула называется *распределением Больцмана*. Отметим, что распределение давления

$$p(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r})\theta$$

совпадает с распределением концентрации.

В частном случае поля тяжести плоской Земли, когда $U = mgz$, формула

$$n(z) = n_0 e^{-mgz/\theta}$$

называется *барометрическим распределением*.

Замечание. Подчеркнем, что распределение Больцмана справедливо только для идеального газа, поскольку получено с использованием формулы для химического потенциала идеального газа. Для других систем распределение будет другим (смотри пример для газа Ван-дер-Ваальса ниже).

Газ Ван-дер-Ваальса

Газ Ван-дер-Ваальса описывается уравнениями состояния

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = \theta, \quad c_V = \text{const},$$

где a и b — некоторые положительные постоянные. При $a = 0$, $b = 0$ газ Ван-дер-Ваальса переходит в идеальный газ.

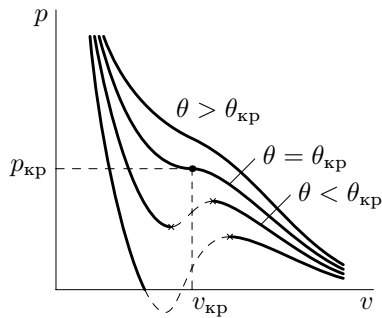
Домашнее задание. Проверьте, что выполняется условие согласованности.

Свободная энергия газа Ван-дер-Ваальса имеет вид

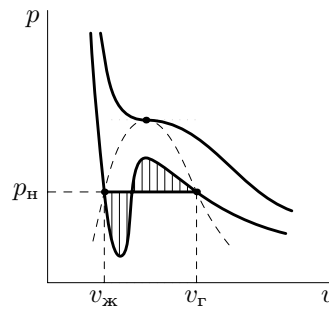
$$f = c_V \theta (\ln \theta - 1) - \theta \ln v + \varepsilon_0 - \theta s_0 - a/v - \theta \ln(1 - b/v)$$

(два последних слагаемых отличают ее от свободной энергии идеального газа).

Домашнее задание. Проверьте, что из этого выражения действительно следуют уравнения состояния.



Изотермы Ван-дер-Ваальса



Правило Максвелла

Что касается условий устойчивости, то второе из них выполняется, если постоянная $c_V > 0$, а вот первое выполняется только при температурах, выше *критической* $\theta_{\text{кр}} = 8a/27b$. При температурах ниже критической изотерма Ван-дер-Ваальса имеет характерный вид, показанный на рисунке, так что существует область $(\partial p / \partial v)_\theta > 0$ (при достаточно низких температурах существует даже область $p < 0$). Очевидно, что уравнение Ван-дер-Ваальса должно быть как-то подправлено в этой области.

Оказывается, что при температурах ниже критической и некотором интервале значений объема системы, устойчивое равновесное состояние не является пространственно однородным. Система разделяется на две *фазы*, которые характеризуются одинаковыми значениями неаддитивных параметров (давления и температуры), но разными значениями удельного объема v . Фазу с большим значением v_{Γ} называют *газом*, а фазу с меньшим $v_{\text{ж}}$ — *жидкостью*. Саму область значений температуры и объема, в которой происходит расслоение на фазы называют *областью двухфазных состояний*. Оказывается, что уравнение состояния $p(\theta, v)$ в двухфазной области устроено очень просто — давление не зависит от объема (его еще называют *давлением насыщенного пара* $p_{\text{н}}$). Чтобы свободная энергия в однофазной области всюду совпадала со своим исходным выражением, должно выполняться условие

$$\int_{v_{\text{ж}}}^{v_{\Gamma}} p(\theta, v) dv = p_{\text{н}}(v_{\Gamma} - v_{\text{ж}}),$$

где под интегралом стоит исходное уравнение состояния. Это условие называется *правилом Максвелла*. Геометрически оно означает, что площади на p — v -диаграмме под исходной изотермой и исправленной равны. Правило Максвелла определяет зависимость величин v_{Γ} , $v_{\text{ж}}$, $p_{\text{н}}$ от температуры. Зависимость $p_{\text{н}}(\theta)$ называют *кривой фазового равновесия*. К сожалению, выписать эту зависимость явно для уравнения Ван-дер-Ваальса не удастся. Мы приведем приближенные формулы для температуры много ниже критической

$$v_{\Gamma} = \frac{\theta b^2}{a} e^{a/b\theta} + \dots, \quad v_{\text{ж}} = b + \dots, \quad p_{\text{н}} = \frac{a}{b^2} e^{-a/b\theta} + \dots$$

и для температур, близких к критической

$$v_{\Gamma/\text{ж}} = v_{\text{кр}} \left(1 \pm 2\sqrt{1 - \theta/\theta_{\text{кр}}} + \dots \right), \quad p_{\text{н}} = p_{\text{кр}}(1 - 4(1 - \theta/\theta_{\text{кр}}) + \dots),$$

где *критической объем* и *критическое давление* равны $v_{\text{кр}} = 3b$, $p_{\text{кр}} = a/27b^2$.

Поскольку калорическое уравнение должно быть согласовано с уравнением состояния, то исправление уравнения состояния влечет за собой изменение калорического уравнения. Оказывается, что в двухфазной области теплоемкость перестает быть постоянной, она зависит и от температуры и от объема (от объема — линейно). Кроме того, на границе двухфазной

области она испытывает скачок. Поведение теплоемкости в двухфазной области описывается формулой

$$\tilde{c}_V(\theta, v) = c_V(\theta, v_\Gamma) + (v - v_\Gamma)\theta \frac{d^2 p_\Pi}{d\theta^2} - \theta \left(\frac{dv_\Gamma}{d\theta} \right)^2 \frac{\partial p_\Gamma}{\partial v_\Gamma}$$

(или такой же формулой с заменой “Г” на “Ж”). Первый член — это теплоемкость в однофазной области на границе с двухфазной (для газа Ван-дер-Ваальса — просто постоянная c_V). Второй член дает линейную зависимость от объема и обеспечивает согласованность с уравнением состояния, третий же дает скачок на границе двухфазной области. Производная $\partial p_\Gamma / \partial v_\Gamma$ вычисляется в однофазной области на границе с двухфазной и по условию устойчивости отрицательна, так что скачок теплоемкости положителен.

Для газа Ван-дер-Ваальса можно привести приближенные выражения для температур, много меньших критической

$$\tilde{c}_V(\theta, v) = c_V + 1 + (v - v_{\text{ж}}) \frac{a^3}{b^4 \theta^3} e^{-a/b\theta} + \dots,$$

и близких к ней

$$\tilde{c}_V = c_V + \frac{9}{2} + (v - v_\Gamma) \frac{24\theta p_{\text{кр}}}{5\theta_{\text{кр}}^2} + \frac{36}{5} \sqrt{1 - \theta/\theta_{\text{кр}}} + \dots$$

Вывод формулы для теплоемкости в двухфазной области приведем в качестве необязательного материала.

Вывод формулы для теплоемкости. Так как вдоль прямолинейного участка изотермы, определяемой условием Максвелла

$$\mu(\theta, p_\Pi(\theta)) = \mu(\theta, v_{\text{ж}}(\theta, p_\Pi(\theta))) = \mu(\theta, v_\Gamma(\theta, p_\Pi(\theta))),$$

химический потенциал не зависит от величины “суммарного” удельного объема v , то на участке изотермы $v_{\text{ж}}(\theta) \leq v \leq v_\Gamma(\theta)$ имеем

$$\mu = f(\theta, v_{\text{ж}}) + p_\Pi v_{\text{ж}} = f(\theta, v_\Gamma) + p_\Pi v_\Gamma = \tilde{f}(\theta, v) + p_\Pi v,$$

где $f(\theta, v_{\text{ж}}(\theta, p_\Pi(\theta)))$ и $f(\theta, v_\Gamma(\theta, p_\Pi(\theta)))$ — значения удельной свободной энергии, определяемой исходными уравнениями состояния $p = p(\theta, v)$ и $c_V = c_V(\theta, v)$ в точках $v = v_{\text{ж}}$ и $v = v_\Gamma$, а $\tilde{f}(\theta, v)$ — удельная свободная энергия на прямолинейном не вандерваальсовском участке изотермы. Дифференцируя эту величину $\tilde{f}(\theta, v)$ по температуре

$$\begin{aligned} \tilde{s}(\theta, v) &= -\frac{\partial \tilde{f}(\theta, v)}{\partial \theta} = -\frac{\partial}{\partial \theta} [\mu(\theta, p_\Pi(\theta)) - p_\Pi(\theta)v] = \\ &= -\frac{\partial \mu(\theta, p_\Pi)}{\partial \theta} - \frac{\partial \mu(\theta, p_\Pi)}{\partial p_\Pi} \frac{dp_\Pi}{d\theta} + v \frac{dp_\Pi}{d\theta}, \end{aligned}$$

и учитывая, что если $\mu(\theta, p)$ — химический потенциал, рассчитанный с помощью исходных, т. е. не спрямленных уравнений состояния, то производные $-\partial\mu(\theta, p)/\partial\theta$ и $\partial\mu(\theta, p)/\partial p$ в точках левее $v = v_{\text{ж}}$ и правее $v = v_{\text{г}}$ при $p = p_{\text{н}}(\theta)$ соответствуют значениям удельной энтропии и удельного объема чистых жидкой $s_{\text{ж}} = s(\theta, v_{\text{ж}}(\theta))$ и газообразной $s_{\text{г}} = s(\theta, v_{\text{г}}(\theta))$ фаз, сразу получаем два варианта выражения для удельной энтропии двухфазной системы

$$\bar{s}(\theta, v) = s_{\text{ж}} + (v - v_{\text{ж}}) \frac{dp_{\text{н}}}{d\theta} = s_{\text{г}} + (v - v_{\text{г}}) \frac{dp_{\text{н}}}{d\theta}.$$

Сопоставление этих выражений приводит к уравнению Клапейрона—Клаузиуса

$$\frac{dp_{\text{н}}}{d\theta} = \frac{s_{\text{г}} - s_{\text{ж}}}{v_{\text{г}} - v_{\text{ж}}}$$

(название глупое, потому что гораздо проще промерить кривую фазового равновесия непосредственно, чем решать это уравнение).

Обозначим $c_V(\theta, v_{\text{ж}})$ и $c_V(\theta, v_{\text{г}})$ величины удельных теплоемкостей системы, задаваемой исходным калорическим уравнением в точках, непосредственно левее $v = v_{\text{ж}}(\theta)$ и правее $v = v_{\text{г}}(\theta)$, и заметим, что ввиду равенства давления насыщенного пара давлению, определяемому исходным уравнением состояния в только что упомянутых “внешних” точках $v_{\text{ж}}$ и $v_{\text{г}}$,

$$p_{\text{н}}(\theta) = p(\theta, v_{\text{ж}}(\theta)) = p(\theta, v_{\text{г}}(\theta)),$$

производную $dp_{\text{н}}/d\theta$ можно выразить через производные от функции, выражающей уравнение состояния $p = p(\theta, v)$, взятые в точках $v = v_{\text{ж}}(\theta)$ и $v = v_{\text{г}}(\theta)$,

$$\frac{dp_{\text{н}}(\theta)}{d\theta} = \frac{\partial p_{\text{ж}}}{\partial \theta} + \frac{\partial p_{\text{ж}}}{\partial v_{\text{ж}}} \frac{dv_{\text{ж}}}{d\theta} = \frac{\partial p_{\text{г}}}{\partial \theta} + \frac{\partial p_{\text{г}}}{\partial v_{\text{г}}} \frac{dv_{\text{г}}}{d\theta},$$

где $p_{\text{ж}} = p(\theta, v_{\text{ж}})$ и $p_{\text{г}} = p(\theta, v_{\text{г}})$. Тогда для теплоемкости в двухфазной области $v_{\text{ж}} \leq v \leq v_{\text{г}}$

$$\tilde{c}_V(\theta, v) = \theta \frac{\partial \bar{s}(\theta, v)}{\partial \theta}$$

получим, учитывая сложную зависимость $s_{\text{ж}}$ (а также $s_{\text{г}}$) от температуры, $s_{\text{ж}} = s(\theta, v_{\text{ж}}(\theta))$, вследствие чего

$$\frac{\partial s_{\text{ж}}}{\partial \theta} = \frac{\partial s(\theta, v_{\text{ж}})}{\partial \theta} + \frac{\partial s(\theta, v_{\text{ж}})}{\partial v_{\text{ж}}} \frac{dv_{\text{ж}}}{d\theta} = c_V(\theta, v_{\text{ж}}) + \frac{\partial p(\theta, v_{\text{ж}})}{\partial \theta} \frac{dv_{\text{ж}}}{d\theta},$$

соответственно с выбором формулы для энтропии тоже два варианта эквивалентных выражений

$$\begin{aligned} \tilde{c}_V(\theta, v) &= c_V(\theta, v_{\text{ж}}) + (v - v_{\text{ж}}) \theta \frac{d^2 p_{\text{н}}}{d\theta^2} - \theta \left(\frac{dv_{\text{ж}}}{d\theta} \right)^2 \frac{\partial p_{\text{ж}}}{\partial v_{\text{ж}}}, \\ \tilde{c}_V(\theta, v) &= c_V(\theta, v_{\text{г}}) + (v - v_{\text{г}}) \theta \frac{d^2 p_{\text{н}}}{d\theta^2} - \theta \left(\frac{dv_{\text{г}}}{d\theta} \right)^2 \frac{\partial p_{\text{г}}}{\partial v_{\text{г}}}. \end{aligned}$$

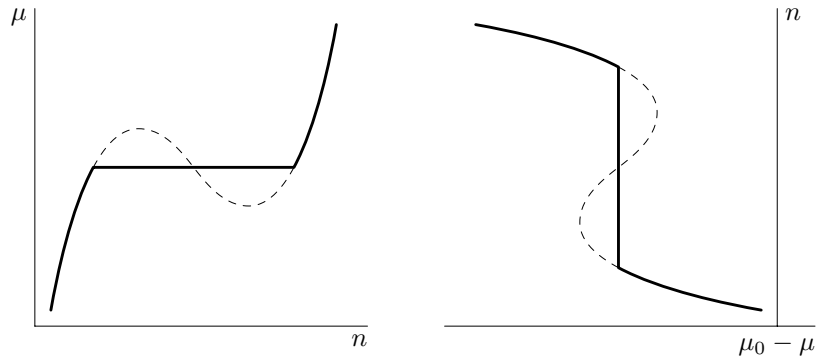
Необходимо отметить, что полученный результат для удельной теплоемкости системы $\tilde{c}_V(\theta, v)$ на максвелловском участке изотермы полностью удовлетворяет требованию согласования с уравнением состояния на этом же участке $\tilde{p}(\theta, v) = p_{\text{н}}(\theta)$,

$$\frac{\partial \tilde{c}_V(\theta, v)}{\partial v} = \theta \frac{\partial^2 p_{\text{н}}(\theta)}{\partial \theta^2}.$$

Газ Ван-дер-Ваальса во внешнем поле. Пространственное разделение фаз

Исследуем качественно распределение давления и плотности числа частиц двухфазной системы, помещенной в однородное поле тяжести и задаваемой уравнением состояния Ван-дер-Ваальса.

Домашнее задание. Используя приведенное ранее выражение для свободной энергии, вычислите химический потенциал газа Ван-дер-Ваальса.



Химический потенциал
газа Ван-дер-Ваальса

Зависимость концентрации
от высоты

При температурах ниже критической график функции $\mu(\theta, n)$, где $n = 1/v$ (нам сейчас удобнее будет рассуждать на языке концентрации) для системы, описываемой уравнением состояния вандерваальсовского типа, имеет характерный вид, показанный на рисунке. “Горбатый” участок графика должен быть заменен горизонтальным отрезком по правилу Максвелла. Если повернуть координатные оси, то можно получить зависимость $n(\mu)$. Поскольку условие равновесия в поле силы тяжести $U(z) = mgz$ имеет вид $\mu + mgz = \mu_0 = \text{const}$, то этот же график определяет зависимость $n(z)$ (с точностью до масштаба по оси z). Видно, что зависимость $n(z)$ имеет скачок при некотором $z = z_0$. Этот скачок есть не что иное как граница раздела фаз. Ниже z_0 мы имеем плотную жидкую фазу, а выше — разреженную газовую. Конечно, попадет ли точка z_0 внутрь сосуда, зависит от условия нормировки

$$N = \int_{(V)} n(z) d^3r.$$

Вполне может случиться, что число частиц в сосуде так мало (или так велико), что весь сосуд окажется заполненным газом (жидкостью).

Итак, важнейший качественный вывод нашего рассмотрения — это явление пространственного разделения фаз во внешнем поле. Отметим сразу же, что оно сохраняется и в пределе выключения поля (т. е. при $g \rightarrow 0$). При этом, поскольку график $n(z)$ получается из графика $n(\mu)$ растягиванием в $1/mg$ раз вдоль горизонтальной оси, жидкостный и газовый “хвосты” выпрямляются, и жидкая и газовая фазы становятся пространственно однородными с характерными значениями плотностей, которые определяются только температурой системы (вся же система в целом пространственно однородной отнюдь не является из-за разделения фаз). Эту привычную картинку двухфазной системы (сосуд с жидкостью и насыщенным паром над ней) можно встретить в любом руководстве по термодинамике. Однако без введения внешнего поля с теоретической точки зрения совершенно непонятно, как из первоначально пространственно однородной системы, взятой при температуре $\theta > \theta_{кр}$, при понижении температуры ниже критической получается пространственно неоднородная система с разделившимися фазами. Дело здесь, конечно, в том, что свободная энергия системы (или другой термодинамический потенциал, минимум которого соответствует равновесному состоянию) вырождена по различным пространственным вариантам расположения фаз друг относительно друга. Включение внешнего силового поля (даже бесконечно малого) снимает это вырождение. Взаимное расположение фаз становится конкретным (в частности, при нашем выборе поля $U(z) = mgz$ жидкость, как это мы привыкли в жизни, располагается внизу в интервале высот $0 < z < z_0$, а выше, при $z > z_0$ — газ) и оно сохраняется при “выключении” поля.

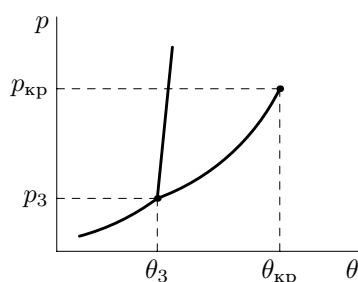
Общие замечания о фазовых переходах

На примере газа Ван-дер-Ваальса мы познакомились с системой, в которой происходит фазовый переход. Эта модель качественно правильно описывает фазовый переход жидкость—газ, наблюдаемый в реальных системах. Основной особенностью является наличие критической температуры, выше которой двухфазные состояния невозможны, а также постоянство давления на двухфазном участке изотермы. Что касается количественного описания, то оно оставляет желать лучшего, особенно в окрестности критической точки. Поэтому эпитет “реальный газ”, которым иногда награждают газ Ван-дер-Ваальса, нужно воспринимать условно.

Как мы видели, важную роль при исследовании фазовых переходов играют условия устойчивости. Именно неустойчивость пространственно однородного состояния системы в некоторой области значений параметров

приводит к расслоению системы на фазы.

Нужно сказать также несколько слов по поводу терминологии. Хотя в отношении фазовых переходов и употребляются слова “переход” и “происходит”, в действительности понятие фазового перехода относится к равновесным состояниям системы, а вовсе не к процессам (“чайник кипит!”). С точки зрения термодинамики фазовый переход — это особенность в уравнениях состояния. Например, у первоначально гладкой изотермы Ван-дер-Ваальса после исправления по правилу Максвелла появляются угловые точки. С геометрической точки зрения особенности уравнений состояния естественно описывать как особенности проекции поверхности равновесных состояний на плоскость неаддитивных параметров (для газа — на плоскость θ и p). При этом в однофазной области проекция однозначная — разные точки на поверхности состояний проецируются в разные точки на плоскости θ и p . В двухфазной области проекция неоднозначна. Так, весь двухфазный участок изотермы Ван-дер-Ваальса проектируется в одну точку. Такие точки на плоскости θ и p с особенностями проектирования группируются в линии, уже названные нами ранее кривыми фазового равновесия. Уравнение Ван-дер-Ваальса описывает одну такую линию, которая начинается в точке $\theta = 0, p = 0$ и заканчивается в *критической точке* $\theta = \theta_{кр}, p = p_{кр}$. У реальных веществ кривых фазового равновесия обычно больше.



Фазовая диаграмма реального вещества

Удовлетворительной классификации фазовых переходов до сих пор не предложено. Вероятно, это связано с тем, что число типов возможных особенностей уравнений состояния слишком велико и не поддается описанию. За неимением лучшего пользуются очень старой классификацией, по которой фазовые переходы делятся на переходы первого и второго родов. Если значения энтропии по разные стороны кривой равновесия S_1 и S_2 различны, то говорят о фазовом переходе *первого рода*. По формуле $\delta Q = \theta dS$

такому переходу соответствует *скрытая теплота* $Q = \theta(S_2 - S_1)$. В газе Ван-дер-Ваальса как раз происходит фазовый переход первого рода во всех точках кривой равновесия, кроме критической. Если же $S_1 = S_2$, то говорят о фазовом переходе *второго рода*. Фазовый переход второго рода происходит, в частности, в газе Ван-дер-Ваальса в критической точке.