

Равновесие фаз. Уравнение Клапейрона- Клаузиуса.

Условие равновесия двух фаз определяется равенством удельных термодинамических потенциалов для этих фаз.

Рассмотрим уравнение, выражающее равновесие 2-х фаз: $\mu_1(p, T) = \mu_2(p, T)$

Для определенности рассмотрим процессы испарения и конденсации. Выражения выше в принципе может быть разрешено относительно давления p , при этом получаем давление как функцию температуры $p = p(T)$. Найдем **наклон кривой испарения**, т.е. найдем производную $\frac{dp}{dT}$. При смещении вдоль кривой испарения имеем равенство приращения удельных термодинамических потенциалов: $d\mu_1 = d\mu_2$

Приращение удельного термодинамического потенциала может быть записано согласно соотношению, где $s = S/m$ – **удельная энтропия**, а $v = V/m$ – **удельный объем**.

$$\begin{aligned}dG &= -SdT + Vdp \\dG &= \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT \\d\mu &= -sdT + vdp,\end{aligned}$$

Подставляем в равенство и получаем:

$$\begin{aligned}v_1 dp - s_1 dT &= v_2 dp - s_2 dT \\ \frac{dp}{dT} &= \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1}\end{aligned}$$

Фазовые превращения, вообще говоря, сопровождаются изменениями энтропии, т.е. при таких превращениях поглощается или выделяется тепло. При равновесном процессе имеем, как и ранее:

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T}$$

Так при переходе единицы массы из газовой фазы (состояние 2) в жидкую фазу (состояние 1) выделяется тепло, называемое иногда **скрытым теплом**: $q = T(s_2 - s_1)$

Соответственно, при переходе из жидкого состояния в газовое это же тепло поглощается. Фазовый переход происходит при постоянном давлении и постоянной температуре. В рамках рассматриваемого случая в уравнении скрытого тепла q – **удельная теплота испарения** (парообразования). В общем случае q – **теплота фазового превращения**.

Итак, подставляя разность удельной энтропии, получаем уравнение **Клапейрона-Клаузиуса**:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q}{T(v_2 - v_1)}$$

Уравнение Клапейрона – Клаузиуса, определяющее наклон кривой $p(T)$ равновесия двух фаз, справедливо для всех фазовых превращений, сопровождающихся выделением или поглощением тепла.