

План лекции:

1. Общие определения термодинамики многофазных систем
2. Термодинамическое равновесие
3. Химический потенциал

1. ОБЩИЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ МНОГОФАЗНЫХ СИСТЕМ

Прежде чем приступить к изучению термодинамики многофазных систем и фазовых переходов введём ряд новых определений.

Гомогенной называют такую систему, химический состав и физические свойства которой во всех её частях **одинаковы или изменяются непрерывно** (без скачка) от одной точки системы к другой.

Примером гомогенной системы можно считать мысленно выделенный столб воздуха, представляющий собой смесь нескольких газов, в основном азота и кислорода. В такой системе в результате действия силы тяжести будут непрерывно изменяться от одной точки к другой как состав, так и физические свойства.

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

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

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

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

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

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

2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

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

Состояние устойчивого равновесия (стабильное состояние) характеризуется тем, что, если каким-либо внешним воздействием вывести из него рассматриваемую систему, а

затем снять это внешнее воздействие, то система сама возвратится в исходное состояние равновесия.

Состояние неустойчивого равновесия (лабильное состояние) характеризуется тем, что, если систему вывести из этого состояния, то она уже не возвратится в исходное состояние, а перейдет в состояние **устойчивого равновесия**.

Состояние относительно устойчивого равновесия (метастабильное состояние) характеризуется тем, что в этом состоянии система может находиться в течение длительного времени, причем слабые внешние воздействия (возмущения) не приводят к переходу в другое состояние.

Рассмотрим теперь более подробно **состояние устойчивого равновесия для чистых веществ** (однокомпонентных систем). Анализ устойчивости будем вести на основе термодинамического тождества и второго закона термодинамики, которые в обобщённом виде можно записать, так:

$$TdS \geq dU + pdV . \quad (1)$$

Ранее мы установили критерий равновесия для **изолированной** термодинамической системы ($dU = 0, dV = 0$) - при приближении к равновесию энтропия системы стремится к максимуму $dS \geq 0$, а в состоянии равновесия:

$$S = S_{\max}; \quad dS = 0; \quad d^2S < 0 \quad (2)$$

Если же система каким-либо образом может взаимодействовать с окружающей средой, то условия равновесия системы будут иными, кроме того условия равновесия будут зависеть от условий взаимодействия системы с окружающей средой.

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

1. Объем системы сохраняется постоянным, но система может обмениваться с окружающей средой теплотой, причем так, чтобы энтропия системы оставалась постоянной: $V = \text{const}, S = \text{const}$. **Подвод теплоты при $S = \text{const}$ означает, что в системе совершается работа против действия какой-либо силы (кроме давления). Эта работа компенсирует изменением энтропии при подводе теплоты.**

2. Система может обмениваться с окружающей средой и теплотой, и механической работой, но с таким условием, чтобы давление и энтропия системы оставались постоянными: $p = \text{const}, S = \text{const}$.

3. Объем системы сохраняется постоянным, но система может обмениваться с окружающей средой теплотой, причем так, чтобы температура системы оставалась постоянной: $V = \text{const}, T = \text{const}$.

4. Система может обмениваться с окружающей средой и теплотой, и механической работой, но с таким условием, чтобы давление и температура в системе оставались постоянными: $p = \text{const}, T = \text{const}$.

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

1. Условия взаимодействия: $V = \text{const}, S = \text{const}, dV = 0, dS = 0$. Из соотношения (1) следует, что при приближении системы к равновесному состоянию $dU \leq 0$, а в состоянии равновесия:

$$U = U_{\min}; \quad dU = 0; \quad d^2U > 0. \quad (3)$$

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

2. Условия взаимодействия: $p = \text{const}$, $S = \text{const}$, $dp = 0$, $dS = 0$. Из соотношения (1) с учётом определения энтальпии, следует: $dH \leq TdS + Vdp$. При приближении системы к равновесному состоянию $dH \leq 0$, а в состоянии равновесия:

$$H = H_{\min}; \quad dH = 0; \quad d^2H > 0. \quad (4)$$

Иначе говоря, с приближением к состоянию равновесия энтальпия системы убывает, достигая минимума в состоянии равновесия.

3. Условия взаимодействия: $V = \text{const}$, $T = \text{const}$, $dV = 0$, $dT = 0$. Из определения дифференциала произведения можно записать $d(TS) = TdS + SdT$. С учётом этого соотношения выражение (1) можно преобразовать к виду:

$$d(U - TS) = -SdT - pdV. \quad (5)$$

Величину $F = U - TS$ ¹ принято называть **свободной энергией или изохорно-изотермическим потенциалом**. Отсюда следует, что при приближении к состоянию равновесия $dF \leq 0$, а в состоянии равновесия:

$$F = F_{\min}; \quad dF = 0; \quad d^2F > 0 \quad (6)$$

Иначе говоря, с приближением к состоянию равновесия свободная энергия системы убывает, достигая минимума в состоянии равновесия.

4. Условия взаимодействия: $p = \text{const}$, $T = \text{const}$, $dp = 0$, $dT = 0$. Используя определение энтальпии, соотношение (5) можно преобразовать к виду:

$$d(H - TS) \leq -SdT + Vdp \quad (7)$$

Величину $\Phi = H - TS$ ¹ принято называть **изобарно-изотермическим потенциалом**. Отсюда следует, что при приближении к состоянию равновесия $d\Phi \leq 0$, а в состоянии равновесия:

$$\Phi = \Phi_{\min}; \quad d\Phi = 0; \quad d^2\Phi > 0 \quad (8)$$

Иначе говоря, с приближением к состоянию равновесия изобарно-изотермический потенциал системы убывает, достигая минимума в состоянии равновесия.

Несколько особое положение среди всех термодинамических потенциалов занимает свободная энергия F , имеющая значение не только как **изохорно-изотермический потенциал, но и как изотермический потенциал**. Рассмотрим систему, на которую наложено только одно условие $T = \text{const}$. В этом случае система может совершать работу за счёт изменения своего объёма pdV . Предположим, что кроме работы расширения система ещё совершает работу против действия других сил (тяжести, магнитных, электрических и др.) - dL' , тогда выражение (5) можно переписать в виде:

$$dF = -SdT - pdV - dL'. \quad (9)$$

¹ Термодинамическую функцию $(U-TS)$ иногда называют свободной энергией Гельмгольца, а $(H-TS)$ называют свободной энергией Гиббса

В состоянии равновесия $dF = -pdV - dL' = -dL$. Другими словами, в изотермических условиях взаимодействия системы с окружающей средой, полная работа, которую может совершить система, равна убыли свободной энергии системы.

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

$$U = F + TS \quad (10)$$

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

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

$$H = \Phi + TS \quad (11)$$

Величины F и Φ образованы из функций состояния H , V , S и, следовательно, также являются функциями состояния. Внутренняя энергия U , энтальпия H , свободная энергия F и изобарно-изотермический потенциал Φ , характеризующие условия равновесия термодинамической системы при различных условиях взаимодействия со средой, носят название **характеристических функций или потенциалов**.

3. ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ

До сих пор мы рассматривали критерии равновесия различных термодинамических систем с неизменным в процессе установления равновесия количеством вещества – G . Однако для решения проблем фазового и/или химического равновесия, необходимо знать, как изменяется потенциал системы при удалении из системы некоторого количества вещества или при добавлении к системе некоторого количества вещества dG . Иными словами, нам нужно найти величины:

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial G}\right)_{p,T}, \left(\frac{\partial F}{\partial G}\right)_{V,T}, \left(\frac{\partial H}{\partial G}\right)_{p,S}, \left(\frac{\partial U}{\partial G}\right)_{V,S} \quad (12)$$

Рассмотрим, например, изохорно - изотермическую систему, для которой, как мы помним, $V = \text{const}$, $T = \text{const}$, $dV = 0$, $dT = 0$.

Поскольку характеристические функции аддитивны, то свободная энергия такой системы:

$$F = fG, \quad (13)$$

где $f = u - Ts$ - удельная свободная энергия. Раскрывая дифференциал произведения (13), используя определение удельной свободной энергии и первое начало термодинамики в удельных величинах можно получить:

$$\begin{aligned} dF &= fdG + Gdf = fdG + Gd(u - Ts) = fdG + G(du - Tds - sdT) = \\ &= fdG + G(-pdv - sdT) = fdG - pGdv - SdT = fdG - p(Gdv + vdG - vdG) - SdT = \\ &= (f + pv)dG - pdV - SdT \end{aligned} \quad (14)$$

Для изохорно-изотермического потенциала выражение (14) упрощается:

$$\left(\frac{dF}{dG}\right)_{v,T} = f + pv \quad (15)$$

Нетрудно показать, что комплекс $f + pv = u + pv - Ts = h - Ts = \varphi$ является **удельным изобарно-изотермическим потенциалом**.

Удельный изобарно-изотермический потенциал принято называть химическим потенциалом вещества и обозначать φ :

$$\varphi = h - Ts, \quad (16)$$

где h и s - удельная энтальпия и энтропия соответственно.

Проведя аналогичные преобразования для других условий взаимодействия системы с внешней средой можно прийти к выводу:

$$\left(\frac{\partial\Phi}{\partial G}\right)_{p,T} = \left(\frac{\partial F}{\partial G}\right)_{v,T} = \left(\frac{\partial H}{\partial G}\right)_{p,s} = \left(\frac{\partial U}{\partial G}\right)_{v,s} = \varphi \quad (17)$$

Химический потенциал обладает замечательным свойством – он позволяет рассчитать изменение характеристик любой функции при изменении количества вещества в системе.