

План лекции:

1. Условия устойчивости и равновесия в изолированной однородной системе
2. Условия фазового равновесия
3. Фазовые переходы

1. УСЛОВИЯ УСТОЙЧИВОСТИ И РАВНОВЕСИЯ В ИЗОЛИРОВАННОЙ ОДНОРОДНОЙ СИСТЕМЕ

Специальный термодинамический анализ позволяет показать, что из соображений термодинамической устойчивости системы для любого вещества должны выполняться следующие соотношения:

$$c_v > 0, \quad (1)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T < 0. \quad (2)$$

т.е., во-первых, **изохорная теплоемкость**, всегда **положительна** и, во-вторых, в изотермическом процессе **увеличение давления** всегда **приводит к уменьшению объема** вещества. Условие (1) называют условием термической устойчивости, а условие (2) - условием механической устойчивости.

Условия устойчивости можно объяснить так называемым **принципом смещения равновесия**, смысл которого заключается в том, что если система, находившаяся в равновесии, выводится из него, соответствующие параметры системы изменяются таким образом, чтобы система вернулась в состояние равновесия.

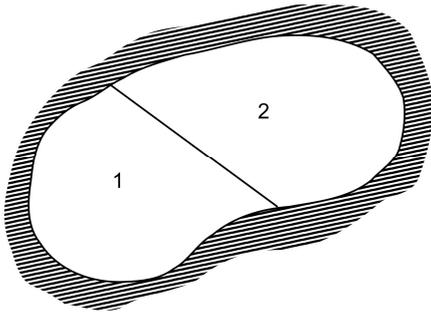
Представим себе, что теплоемкость $c_v = (dq/dT)_v$ некоторого вещества отрицательна. Это означало бы, что **подвод теплоты к веществу при постоянном объёме приводил бы не к повышению, а к понижению температуры**. Таким образом, чем больше теплоты мы подводили бы к веществу в изохорном процессе, тем больше становилась бы разность между температурами этого вещества и источника теплоты (окружающая среда). В результате увеличения перепада температуры система все дальше и дальше отклонялась бы от состояния равновесия **вместо того, чтобы стремиться к нему**. Такая система была бы неустойчивой - любая возникшая разность температур между исследуемым веществом и окружающей средой приводила бы к лавинообразному нарастанию неустойчивости системы.

Напротив, аналогичные рассуждения для случая, когда $c_v > 0$ приводят к выводу о том, что процесс теплообмена между рассматриваемым веществом и окружающей средой, сопровождающийся ростом температуры вещества, прекратится тогда, когда температуры среды и вещества сравняются, и в системе установится равновесие.

Предположим, что для некоторого вещества $(\partial p/\partial v)_T > 0$. Это означает, что с **увеличением объема вещества давление в нем будет увеличиваться**. Рассмотрим систему, состоящую из двух частей - из вещества и окружающей среды, причем между ними осуществляется теплообмен, при котором температуры обеих частей системы одинаковы. Пусть **объём** исследуемого вещества несколько **увеличился**. Очевидно, что

объем окружающей среды уменьшится (она сожмется). Однако при $(\partial p/\partial v)_T > 0$ это приведет к дальнейшему росту давления рассматриваемого вещества, что в свою очередь вызовет увеличение его объема. Этот процесс приведет к безграничному расширению вещества при бесконечно большом росте давления. **Рассматриваемая система будет неустойчива.**

Напротив, если $(\partial p/\partial v)_T < 0$, то при давлении вещества больше давления окружающей среды, расширение этого вещества будет приводить к уменьшению его давления до тех пор, пока давления вещества и окружающей среды не сравняются, т.е. пока система не достигнет состояния равновесия.



Рассмотрим условия равновесия в однофазных термодинамических системах. Наибольший интерес представляет рассмотрение **условий равновесия в изолированной термодинамической системе.**

Рассмотрим изолированную систему, изображенную на рисунке. Мысленно разделим эту систему на две части (или, как иногда говорят, на две подсистемы) 1 и 2 и выясним, при каких условиях существует равновесие между этими подсистемами.

Поскольку в целом система изолирована, то $U = \text{const}$, $V = \text{const}$.

Представим себе такой малый процесс внутри изолированной системы, при котором объем и внутренняя энергия каждой из подсистем меняется. Пусть изменения для подсистем можно записать так: dV_1, dV_2, dU_1, dU_2 . Поскольку в целом система изолирована: $dV_1 = -dV_2, dU_1 = -dU_2$.

Известно, что в состоянии термодинамического равновесия энтропия изолированной системы сохраняет постоянное (максимальное) значение, т.е. в состоянии равновесия:

$$dS = 0. \quad (3)$$

Поскольку энтропия является аддитивной величиной, применительно к рассматриваемому случаю:

$$\begin{aligned} S &= S_1 + S_2 \\ dS &= dS_1 + dS_2 \end{aligned} \quad (4)$$

Из термодинамического тождества для системы в целом и подсистем можно записать:

$$\begin{aligned} TdS &= dU + pdV \\ T_1dS_1 &= dU_1 + p_1dV_1, \\ T_2dS_2 &= dU_2 + p_2dV_2 \end{aligned} \quad (5)$$

тогда, используя уравнения (3), (4) получим:

$$\begin{aligned} \frac{dU_1}{T_1} + \frac{dU_2}{T_2} + \frac{p_1}{T_1}dV_1 + \frac{p_2}{T_2}dV_2 &= 0 \\ \text{или} & \\ \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)dU_1 + \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2}\right)dV_1 &= 0 \end{aligned} \quad (6)$$

Последнее равенство выполняется только при условии, что:

$$\boxed{T_1 = T_2 \text{ и } p_1 = p_2} \quad (7)$$

Таким образом, в изолированной системе в состоянии равновесия температура и давление во всех частях системы должны быть одинаковы.

2. УСЛОВИЯ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ

Рассмотрим изолированные системы, состоящие из двух (или более) фаз, и найдем общие условия фазового равновесия.

Рассматривая изолированную термодинамическую систему, состоящую из двух подсистем 1 и 2, используем тот же метод, что и в предыдущем параграфе. Отличие будет состоять в том, что теперь вещество в подсистемах находится в двух разных фазах, причем количество вещества в подсистемах может меняться (переход вещества из одной фазы в другую).

Рассматривается система, для которой $U = \text{const}$, $V = \text{const}$, $G = \text{const}$.

Такую систему можно представить себе, например, в виде **сосуда постоянного объема с идеально теплоизолированными стенками**, одна часть которого заполнена **водой**, а другая - находящимся над ней **водяным паром**.

Очевидно, что:

$$\begin{aligned} V &= V_1 + V_2, & dV_1 &= -dV_2 \\ U &= U_1 + U_2, & dU_1 &= -dU_2 \\ G &= G_1 + G_2, & dG_1 &= -dG_2 \end{aligned} \quad (8)$$

Как и для однофазной термодинамической системы:

$$S = S_1 + S_2, \quad dS = dS_1 + dS_2 = 0. \quad (9)$$

Особенность рассматриваемого случая заключается в том, что энтропия каждой из подсистем будет являться функцией трёх параметров: $S_i = f(U_i, V_i, G_i)$, $i = 1, 2$. Полный дифференциал от энтропии в этом случае можно записать так:

$$dS_1 = \left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1} \right)_{V_1, G_1} dU_1 + \left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1} \right)_{U_1, G_1} dV_1 + \left(\frac{\partial S_1}{\partial G_1} \right)_{U_1, V_1} dG_1. \quad (10)$$

При рассмотрении дифференциальных уравнений термодинамики мы получили:

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1} \right)_{V_1, G_1} = \frac{1}{T_1}; \quad \left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1} \right)_{U_1, G_1} = \frac{p_1}{T_1}; \quad \left(\frac{\partial S_1}{\partial G_1} \right)_{U_1, V_1} = -\frac{\phi_1}{T_1}, \quad (11)$$

отсюда для обеих фаз термодинамической системы можно получить:

$$\begin{aligned} dS_1 &= \frac{1}{T_1} dU_1 + \frac{p_1}{T_1} dV_1 - \frac{\phi_1}{T_1} dG_1 \\ dS_2 &= \frac{1}{T_2} dU_2 + \frac{p_2}{T_2} dV_2 - \frac{\phi_2}{T_2} dG_2 \end{aligned} \quad (12)$$

Тогда на основании уравнений (8) и (9):

$$\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)dU_1 + \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2}\right)dV_1 - \left(\frac{\Phi_1}{T_1} - \frac{\Phi_2}{T_2}\right)dG_1 = 0 \quad (13)$$

Последнее равенство выполняется только при условии, что:

$$\boxed{T_1 = T_2, \quad p_1 = p_2, \quad \Phi_1 = \Phi_2} \quad (14)$$

Таким образом, если две фазы находятся в равновесии, то **температуры, давления и химические потенциалы** этих фаз равны между собой. Аналогичным путем такой же результат может быть получен для системы, в которой количество сосуществующих фаз больше двух.

3. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

Фазовым переходом называют переход вещества из одной фазы в другую, сосуществующую с первой. Говоря о фазах чистого вещества, обычно имеют в виду его агрегатные состояния и поэтому говорят о **газовой, жидкой и твердой фазах**. Однако, строго говоря, понятие фазы несколько уже понятия агрегатного состояния: **некоторые вещества** (например, лед) **в твердом состоянии имеют несколько фаз**.

Из повседневного опыта мы знаем, что одно и то же вещество в зависимости от внешних условий (давление и температура) может находиться в различных агрегатных состояниях. Например, при атмосферном давлении вода существует **в жидком состоянии** при температурах от 0 до 100 °С. При температуре ниже 0 °С при атмосферном давлении вода переходит в твердую фазу - **лед**, а при нагреве выше 100 °С вода переходит в **парообразное состояние**. Известно также, что **при изменении давления изменяются температуры затвердевания и кипения вещества**.

Вещество в разных агрегатных состояниях имеет различные физические свойства и, в частности, **плотность**. Это различие объясняется характером межмолекулярного взаимодействия.

При переходе вещества из жидкой фазы в газообразную **теплота фазового перехода тратится как на работу расширения, так и на преодоление сил межмолекулярного взаимодействия**, выражающееся в разрушении ассоциированных комплексов. При этом уменьшается и плотность вещества.

При плавлении или сублимации **теплота фазового перехода затрачивается на разрушение кристаллической решетки** твердого тела.

Сублимацией называют фазовый переход из твердой фазы сразу в газообразную, минуя жидкое состояние, происходящий при низких давлениях.

При фазовом переходе обычно резко изменяется плотность вещества. При этом в случаях парообразования и сублимации плотность газовой фазы всегда меньше, чем плотность **конденсированной фазы** (жидкости или твёрдого тела). Что же касается плавления, то здесь для разных веществ возможны различные случаи: плотность твердой фазы может быть либо больше, либо меньше плотности жидкости.

Принята следующая классификация точек фазового перехода: точку перехода **жидкость - пар** называют точкой **кипения** (она же точка **конденсации**), точку перехода твердое тело – жидкость - точкой **плавления** (она же точка **затвердевания**), а точку перехода твердое тело - пар - точкой **сублимации** (она же точка **десублимации**).

Некоторые вещества могут, находясь в твердом состоянии, образовывать не одну, а несколько кристаллических модификаций (например, **аллотропические модификации** льда). Каждая из этих модификаций существует в определенной, характерной для нее области параметров состояния, и при изменении этих параметров переходит в другую

модификацию. **Каждая из таких модификаций представляет собой фазу**; переход из одной фазы в другую сопровождается подводом (или отводом) теплоты фазового перехода и соответствующим изменением плотности вещества. Различные фазы в твердом веществе встречаются довольно часто.

При анализе фазовых равновесий и процессов фазовых переходов важную роль играет так называемое **правило фаз Гиббса**. Оно устанавливает зависимость между **числом независимых интенсивных переменных (температура, давление, концентрация компонента и т.д.)**, определяющих состояние термодинамической системы, находящейся в равновесии (эти независимые переменные часто называют **степенями свободы системы**), **числом фаз и числом компонентов системы**.

Правило фаз формулируется следующим образом:

$$\psi = n - r + 2, \quad (15)$$

где: n - число компонентов системы, r - число фаз в системе, ψ - число степеней свободы термодинамической системы. Правило фаз справедливо для систем с любым количеством компонентов и играет особенно важную роль в **химической термодинамике**.

Применительно к чистому веществу (однокомпонентная система, $n = 1$) правило фаз принимает следующий вид:

$$\psi = 3 - r \quad (16)$$

Отсюда следует, что для чистых веществ в однофазной системе ($r = 1$) число степеней свободы $\psi = 2$. Такими независимыми переменными могут являться, например, p и T . Это означает, что если для такой системы произвольно задать, например, **давление и температуру**, то все другие интенсивные параметры системы (удельный объем, энтропия, энтальпия и т.д.) будут определены однозначно.

Рассмотрим систему, которая состоит, как и прежде, из чистого вещества, но содержит не одну, а две фазы, находящиеся в равновесии между собой. Поскольку в этом случае $r = 2$, **система обладает только одной степенью свободы**, т.е. независимыми переменными, полностью определяющими равновесное состояние каждой фазы системы, могут являться, например, давление p или температура T .

Этот вывод очень важен. Если мы знаем, например, температуру фазового перехода, то она однозначно определяет собой все другие интенсивные термодинамические величины каждой из фаз - давление в точке перехода, плотности вещества в каждой из сосуществующих фаз, удельную энтальпию, энтропию и т.д.

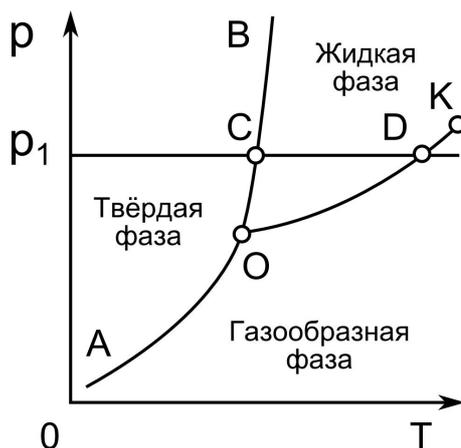
Линию фазового перехода можно изобразить на p, T - диаграмме, если нанести на нее состояния, соответствующие давлениям и температурам фазового перехода.

Рассматривая однокомпонентную трехфазную систему ($r = 3$), получаем, что число степеней свободы такой системы равно нулю. Отсутствие в этом случае степеней свободы означает, что в однокомпонентной системе **три фазы могут находиться в равновесии лишь при вполне определенных температуре и давлении**, характерных для данного конкретного вещества.

На кривой фазового перехода в p, T -диаграмме состояние, в котором сосуществуют три фазы, изобразится точкой (так называемой **тройной точкой**). Наиболее характерной для чистого вещества является тройная точка, в которой сосуществуют твердая, жидкая и паровая фазы.

Для воды тройная точка соответствует температуре $0,01\text{ }^{\circ}\text{C}$ и давлению $610,8\text{ Па}$. Выше мы отмечали, что некоторые вещества в твердом состоянии могут иметь не одну, а несколько фаз. Очевидно, что у таких веществ может быть несколько тройных точек. Ту тройную точку, в которой вещество сосуществует в трех агрегатных состояниях, иногда называют **главной тройной точкой**.

На рисунке представлена p, T -диаграмма произвольного чистого вещества.



Из диаграммы следует, что линия OB представляет собой кривую сублимации вещества, линия OA - кривую плавления (затвердевания), а линия OK — кривую кипения (конденсации). Кривую кипения обычно называют **кривой (или линией) насыщения**. Точка O представляет собой **тройную точку**, в которой вещество сосуществует в трех агрегатных состояниях.

Кривая сублимации OB продолжается вниз в сторону низких температур.

Кривая плавления OA уходит вверх, в сторону больших давлений; исследования, проведенные до настоящего времени, показывают, что кривая плавления не оканчивается даже при сверхвысоких давлениях (порядка десятков и сотен тысяч атмосфер).

Кривая насыщения OK оканчивается в точке K , так называемой **критической точкой**.

Поскольку свойства разных веществ отличаются друг от друга, p, T -диаграммы будут различными для различных веществ.