

# Глава VIII

## РАВНОВЕСИЕ ФАЗ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

### § 28. ПРИМЕНЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ УСЛОВИЙ РАВНОВЕСИЯ

#### 28.1. Критерии наличия равновесия и его устойчивости

Второе начало термодинамики позволяет найти критерий наличия равновесия в системе и его устойчивости. В зависимости от того, при каких условиях устанавливается равновесие, формулировки критерия оказываются различными. Однако во всех случаях общим является то, что в состоянии равновесия какой-нибудь термодинамический потенциал имеет экстремум.

Назовем виртуальным такое бесконечно малое отклонение от равновесия, которое совместимо с заданными внешними условиями. Изменение параметра  $x$  при виртуальном отклонении обозначим через  $\delta x$ . По определению  $\delta x = x - x_0$ , где  $x_0$  — значение параметра в положении равновесия.

Изменение термодинамической функции  $I(x)$ , происшедшее в результате виртуального отклонения, равно  $\delta I$ . Причем

$$\delta I = \left(\frac{\partial I}{\partial x}\right)_0 \delta x.$$

Если функция  $I(x)$  в состоянии равновесия имеет экстремум, то

$$\delta I = 0 \tag{28.1}$$

или

$$\left(\frac{\partial I}{\partial x}\right)_0 = 0. \tag{28.2}$$

Это необходимое условие равновесия, но не достаточное. Достаточное условие состоит в том, чтобы наряду с (28.2) вторая производная  $\left(\frac{\partial^2 I}{\partial x^2}\right)_0$  имела определенный знак, обеспечивая существование максимума или минимума. (Если окажется, что  $\left(\frac{\partial^2 I}{\partial x^2}\right)_0 = 0$ , то третья производная должна равняться нулю, а знак четвертой производной опять-таки зависит от характера экстремума.)

Испытав отклонение от равновесия, всякая термодинамическая система согласно второму началу термодинамики возвращается в равновесное состояние. Поэтому наличие максимума или минимума соответствующей термодинамической функции необходимо для того, чтобы равновесие было устойчивым. Рассмотрим приложения указанных выше

критериев, причем ограничимся простой  $(P, V, T)$ -системой и разберем только три типичные ситуации.

1. Изолированная система с фиксированными значениями энергии, объема и числа частиц.

Система будет в равновесии, если

$$\delta S = 0, \quad (28.3)$$

и равновесие будет устойчивым, если

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial x^2}\right)_0 < 0. \quad (28.4)$$

Смысл написанных выражений заключается в том, что в равновесном состоянии энтропия максимальна, и поэтому любое малое отклонение от равновесия вызывает уменьшение энтропии. Предоставленная самой себе, система стремится перейти в состояние с большей энтропией. Это означает, что она самопроизвольно возвращается к равновесию. Следовательно, равновесное состояние является устойчивым. (Если окажется, что  $\left(\frac{\partial^2 S}{\partial x^2}\right)_0 = 0$ , то четвертая производная должна быть отрицательной, а третья — равна нулю.)

2. Система в термостате при постоянных температуре, объеме и числе частиц.

Так как система не изолирована, то ее энергия и энтропия не постоянны. Поскольку эти величины имеют смысл как для равновесных, так и для неравновесных состояний, постольку в условиях данной задачи во всех состояниях имеет смысл свободная энергия  $F = U - ST$ . Система будет находиться в равновесии, если

$$\delta F = 0, \quad (28.5)$$

и оно окажется устойчивым, если

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial x^2}\right)_0 > 0. \quad (28.6)$$

Соотношения (28.5) и (28.6) являются следствиями того, что свободная энергия изотермо-изохорической системы в равновесном состоянии минимальна.

3. Система в термостате при постоянных температуре, давлении и числе частиц.

Критерий устойчивого равновесия имеет вид

$$\delta G = 0, \quad (28.7)$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2}\right)_0 > 0. \quad (28.8)$$

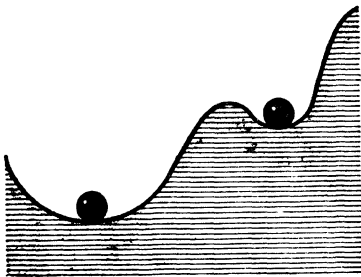


Рис. 37

Заметим, что все термодинамические функции могут иметь несколько максимумов или соответственно минимумов. Так, например, для изолированной системы состояние с наибольшей энтропией назы-

вается стабильным (абсолютно устойчивым), состояния с меньшими по величине максимумами называются метастабильными. (На рисунке 37 проводится аналогия с механической системой: шарик в поле тяготения; для него устойчивое равновесие связано с минимумом потенциальной энергии.)

С точки зрения термодинамики система может находиться в метастабильном состоянии до тех пор, пока внешние воздействия «не столкнут ее с промежуточного уровня на основной». Реальные системы рано или поздно выходят из таких «полуустойчивых» состояний сами вследствие флуктуаций. Однако иногда время перехода в основное состояние может быть настолько большим, что с практической точки зрения метастабильное состояние может считаться стабильным. В качестве примера укажем обычное стекло. Оно находится в метастабильном аморфном состоянии и с течением времени кристаллизуется.

Детальное изучение критерия устойчивости дает важные данные о свойствах термодинамических систем. Проведем более подробное исследование изотермо-изобарической системы.

Пусть система из равновесного состояния  $A$  с параметрами  $(P, T, U, S, V)$  перейдет в близкое к начальному неравновесное состояние  $A_1$  с параметрами  $(P, T, U_1, S_1, V_1)$ . Если исходное состояние устойчиво, то для соответствующего переходу  $AA_1$  изменения термодинамического потенциала Гиббса должно выполняться неравенство  $\Delta G > 0$  или

$$(U_1 - U) - T(S_1 - S) + P(V_1 - V) > 0. \quad (28.9)$$

Точно так же для переходов из равновесного состояния  $B$  с параметрами  $(P_1, T_1, U_1, S_1, V_1)$  в близкое к нему неравновесное состояние  $B_1$  с параметрами  $(P_1, T_1, U, S, V)$  получаем:

$$(U - U_1) - T_1(S - S_1) + P_1(V - V_1) > 0. \quad (28.10)$$

Складывая неравенства (28.9) и (28.10), приходим к соотношению

$$(S_1 - S)(T_1 - T) - (P_1 - P)(V_1 - V) > 0, \quad (28.11)$$

в которое входят разности параметров, описывающих два близких равновесных состояния  $A$  и  $B$ . Формула (28.11) представляет собой достаточное условие устойчивости равновесия. Ее удобно записать в виде

$$\Delta S \Delta T - \Delta P \Delta T > 0. \quad (28.12)$$

Рассматривая различные пути перехода системы из одного равновесного состояния в другое, с помощью соотношения (28.12) можно найти конкретные критерии устойчивости. При изохорическом процессе  $\Delta V = 0$ , и условие (28.12) приводит к неравенству

$$\Delta S_V \Delta T > 0. \quad (28.13)$$

Поскольку

$$\Delta S_V = \frac{C_V \Delta T}{T},$$

из (28.13) следует критерий устойчивости:

$$C_V > 0. \quad (28.14)$$

Если предположить изотермический способ перехода, то  $\Delta T = 0$  и неравенство (28.12) примет вид

$$-\Delta P_T \Delta V > 0. \quad (28.15)$$

При достаточно малых  $\Delta V$  с точностью до линейных членов

$$\Delta P_T = \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \Delta V.$$

Поэтому приходим к выводу, что для устойчивости равновесия необходимо

$$\left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T < 0. \quad (28.16)$$

Если для системы почему-либо  $\left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = 0$ , то следует перейти в анализе к следующим приближениям:

$$\Delta P_T = \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \Delta V + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_T \Delta V^2 + \frac{1}{6} \left( \frac{\partial^3 P}{\partial V^3} \right)_T \Delta V^3 + \dots$$

Во всяком случае,  $\Delta V$  и  $\Delta P_T$  непременно должны быть противоположны по знаку. Отсюда условия:

$$\left( \frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_T = 0; \quad \left( \frac{\partial^3 P}{\partial V^3} \right)_T < 0. \quad (28.17)$$

Физический смысл требования (28.16) заключается в следующем: система должна «пружинить». Это означает, что при уменьшении объема в системе должно возрастать давление и уравновешивать внешнюю силу, вызвавшую первоначальное сжатие. В противном случае система будет сжиматься неограниченно. Точно так же при  $C_V < 0$  система, получив теплоту, охладится, что вызовет дальнейшее поступление теплоты и, следовательно, дальнейшее охлаждение.

Результаты термодинамического исследования критериев наличия равновесия и его устойчивости совпадают с данными статистического анализа устойчивости равновесия относительно флуктуаций, полученными в § 26.

## 28.2. Равновесие в системе, состоящей из двух подсистем

Рассмотрим изолированную систему, для которой  $U = \text{const}$ ,  $V = \text{const}$ ,  $N = \text{const}$ , и допустим, что она состоит из двух подсистем. Пусть каждая из них находится в равновесии, но система в целом не обязательно равновесна. Выясним условия, при которых наступит равновесие всей системы.

Обе части сложной системы находятся во взаимодействии, которое в общем случае может осуществляться посредством совершения ра-

боты, теплообмена и перехода частиц из одной подсистемы в другую. Каждая из частей совершает равновесный процесс. Изменение их параметров определяется основным термодинамическим равенством (13.3):

$$\begin{cases} T_1 dS_1 = dU_1 + P_1 dV_1 - \mu_1 dN_1, \\ T_2 dS_2 = dU_2 + P_2 dV_2 - \mu_2 dN_2. \end{cases} \quad (28.18)$$

Как следствие изолированности системы

$$dU_1 = -dU_2; \quad dN_1 = -dN_2; \quad dV_1 = -dV_2.$$

Наступлению равновесия соответствует максимум энтропии. В точке максимума  $dS = 0$ . Поскольку энтропия — аддитивная величина,

$$dS = dS_1 + dS_2.$$

Складывая вместе равенства (28.18) и учитывая связи между изменениями параметров подсистем, получаем:

$$\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) dU_1 + \left(\frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2}\right) dV_1 - \left(\frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2}\right) dN_1 = 0.$$

Поскольку приращения  $dU_1$ ,  $dV_1$  и  $dN_1$  произвольны, то равенство нулю будет иметь место только при выполнении соотношений

$$T_1 = T_2; \quad P_1 = P_2; \quad \mu_1 = \mu_2. \quad (28.19)$$

При  $T_1 = T_2$  нет теплообмена и устанавливается термическое равновесие; равенство давлений означает наличие механического равновесия; при равенстве химических потенциалов говорят о диффузионном равновесии, что соответствует отсутствию переходов частиц из одной подсистемы в другую.

Для простой системы изменения трех параметров  $T$ ,  $P$  и  $\mu$  являются взаимосвязанными. Это следует из уравнений состояния и явно отображается в уравнении (13.19):

$$Nd\mu + SdT - VdP = 0.$$

Такие соотношения должны выполняться для каждой из подсистем в отдельности. При наличии равновесия температуры, давления и химические потенциалы обеих частей системы одинаковы. Поэтому существует только один независимый параметр, который можно изменять, не нарушая равновесия во всей сложной системе.

Для систем, состоящих из частиц одного сорта, химические потенциалы есть функции только давления и температуры. Поэтому можно записать уравнения:

$$\mu_1(T, P) = \mu_2(T, P). \quad (28.20)$$

Решения этого уравнения определяют связь температуры и давления в условиях равновесия. Мы вернемся к нему в дальнейшем при рассмотрении фазовых превращений.

Пусть  $T_1 = T_2$  и  $P_1 = P_2$ , но  $\mu_1 \neq \mu_2$ . Тогда система не будет в равновесии и частицы будут переходить из одной части системы в другую. Энтропия системы будет расти, пока не наступит равновесие.

Вследствие того, что  $dS \geq 0$ , при сложении равенств (28.18) получим

$$\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) dU_1 + \left(\frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2}\right) dV_1 - \left(\frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2}\right) dN_1 \geq 0$$

или

$$\frac{\mu_2 - \mu_1}{T_1} dN_1 \geq 0.$$

Если  $\mu_2 > \mu_1$ , то  $dN_1 > 0$ . Таким образом, частицы перемещаются в область с меньшим химическим потенциалом.

## § 29. РАВНОВЕСИЕ В СИСТЕМЕ, СОСТОЯЩЕЙ ИЗ ДВУХ ФАЗ ОДНОГО И ТОГО ЖЕ ВЕЩЕСТВА

### 29.1. Понятие фазы

Система может состоять из нескольких тел, отличающихся друг от друга по своим физическим характеристикам и химическому составу. Может ли система любой степени сложности находиться в равновесии и каковы условия, при которых оно возможно? Ответ на этот вопрос имеет большое теоретическое и практическое значение. Важным случаем поставленной задачи являются фазовые равновесия.

Определим, что такое фаза. Если физические свойства вещества, составляющего систему, одинаковы во всех ее точках, то система называется гомогенной. Системы, состоящие из нескольких гомогенных, называются гетерогенными. Фазой называется физически однородное тело, являющееся частью гетерогенной системы и отделенное от других частей четко выделенной поверхностью раздела. На границах фаз скачком изменяются некоторые характеристики вещества, термодинамические параметры и функции.

Твердые тела, различающиеся по физическим свойствам, обычно представляют собой отдельные фазы. Жидкие фазы должны быть различными по химическому составу в количественном или качественном отношении. Так, насыщенный раствор этилового эфира в воде и насыщенный раствор воды в эфире являются двумя разными фазами потому, что они не смешиваются и образуют границу раздела. При небольших давлениях газы смешиваются в любых пропорциях, образуя однородную смесь. Вследствие этого обычно имеет место одна газовая фаза. Но и здесь могут быть специальные случаи, когда необходимо различать несколько фаз, например электронный газ внутри и вне металла.

Твердое, жидкое и газообразное агрегатные состояния одного и того же вещества образуют, как правило, отдельные фазы. Не следует, однако, путать понятие фазы с понятием агрегатного состояния. Агрегатных состояний всего три (если не считать плазму), фаз — неограниченное число, потому что одно и то же по химическому составу вещество может иметь в твердом состоянии несколько фаз. К примеру, лед имеет не менее шести кристаллических модификаций — различных фаз.