

# ВИВЧЕННЯ ЗАГАЛЬНИХ УМОВ РІВНОВАГИ МАКРОСКОПІЧНИХ СИСТЕМ

I.O. Мороз

## Анотація

Розглядається методика викладення загальних умов рівноваги термодинамічних систем.

## Summary

The method of exposition of general conditions of equilibrium of the thermodynamics systems is examined.

Тема «Рівновага фаз та фазові перетворення», не дивлячись на відносну простоту теоретичного матеріалу, як показує досвід, викликає значні труднощі сприйняття студентами. Тому при підготовці до розгляду цієї теми необхідно дуже ретельно підійти не лише до вибору необхідних і раціональних методичних прийомів, але й до відбору теоретичних питань, які необхідно висвітлити. На наш погляд, теоретичний мінімум повинен включати наступні питання: гомогенні й гетерогенні системи, фаза і компонента, загальні умови термодинамічної рівноваги макроскопічних систем, умови рівноваги фаз однокомпонентної системи, умова рівноваги гетерогенної багатокомпонентної системи, правило фаз Гіббса, фазові діаграми, потрійна та критична точки, класифікація фазових перетворень, поняття про фазові перетворення другого роду.

Серед цих питань теоретичного мінімуму найбільші труднощі у студентів виникають при вивченні загальних умов термодинамічної рівноваги макроскопічних систем. Це питання ми пропонуємо викладати наступним чином.

Кожна термодинамічна система може перебувати як в рівноважному, так і в нерівноважному стані. Серед термодинамічних рівноважних станів розрізняють (як і в механіці) стани стійкої і нестійкої рівноваги.

Стойка рівновага термодинамічної системи характеризується тим, що після усунення причини, яка викликала відхилення системи від стану рівноваги, система сама по собі повертається в первинний рівноважний стан. Для того, щоб вивести систему зі стану стійкої рівноваги, необхідно зробити над системою деяку роботу. Час, протягом якого встановлюється термодинамічна рівновага, називається часом релаксації. За час релаксації у системі відбуваються різні нерівноважні процеси, які зводяться до затухання механічних рухів, вирівнювання густини, температури тощо.

Нестійка рівновага відрізняється від стійкої тим, що система, будучи виведеною зі стану рівноваги, до початкового стану не повертається, а сама по собі переходить у новий і притому – стійкий стан рівноваги.

Щоб сформулювати загальні умови термодинамічної рівноваги, скористаємося загальним співвідношенням, яке об'єднує перший і другий закони термодинаміки і враховує можливу зміну кількості частинок системи:

$$dE \leq TdS - pdV + \mu dN . \quad (1)$$

У загальному випадку система може містити багато фаз, які можуть зазнавати взаємні перетворення. Крім того, у системі можуть відбуватися й хімічні реакції. Тому останній доданок в (1) необхідно узагальнити на випадок багатьох ( $m$ ) фаз, кількість частинок яких може змінюватися у результаті проходження фазових перетворень і хімічних реакцій. Із урахуванням цього зауваження, перепишемо (1) у вигляді:

$$dE - TdS + pdV - \sum_m \mu_m dN_m \leq 0 . \quad (2)$$

Ця умова називається *нерівністю Гіббса*. Вона справедливо для будь-яких процесів і будь-яких (відкритих і закритих) систем. Знак « $\Rightarrow$ » відноситься до оборотних процесів, знак « $\Leftarrow$ » – до необоротних. У випадку, коли кількість

частинок у всіх фазах не змінюється, останній доданок у лівій частині виразів (1, 2) дорівнює нулю. Тому для таких систем

$$dE - TdS + pdV \leq 0. \quad (3)$$

Умова (3) називається *нерівністю Клаузіуса*.

Як нерівність Гіббса, так і нерівність Клаузіуса відносяться до систем, у яких вся здійснювана робота пов'язана лише зі зміною об'єму. Нерівність Гіббса дозволяє встановити, чи можливі в даній системі будь-які зміни її стану. Дійсно, уявимо, що у результаті самовільних процесів відбулася нескінченно мала зміна стану системи. Така уявна зміна стану називається віртуальною. Віртуальні зміни параметрів стану позначаються буквою ( $\delta$ ). Якщо при цьому нерівність Гіббса виконується, то така зміна можлива. І навпаки, якщо віртуальна зміна стану системи приводить до порушення нерівності Гіббса, то така зміна неможлива. Якщо будь-яка із віртуальних змін станів системи приводить до порушення нерівності Гіббса, то жодна із змін стану здійснитися не може, і, отже, система перебуває у стані рівноваги. Таким чином, можна сформулювати загальну умову рівноваги системи: система перебуває у стані термодинамічної рівноваги, якщо при будь-якій із віртуальних змін її стану не задовольняється нерівність Гіббса, тобто виконується нерівність:

$$\delta E - T\delta S + p\delta V - \sum_m \mu_m \delta N_m > 0. \quad (4)$$

У цьому виразі буквою ( $\delta$ ) підкреслюється, що йдеться про віртуальні зміни параметрів (функцій) стану при віртуальній зміні стану системи.

Конкретизуємо умову рівноваги (4) стосовно термодинамічних систем, які найчастіше зустрічаються. Вивчення умов рівноваги різних термодинамічних систем доцільно почати з розгляду найбільш простих систем, у яких відсутні фазові перетворення і хімічні реакції (надалі можуть розглядатися і складніші системи):

**а) ізольовані системи.** В ізольованій системі внутрішня енергія  $E$  і об'єм  $V$  мають постійні значення. Якщо систему вивести із стійкої рівноваги, то, як

впливає із (4), варіація ентропії за знаком негативна ( $\delta S < 0$ ), тобто ентропія у новому стані буде меншою, ніж у стані рівноваги. Отже, в стані рівноваги ентропія ізольованої системи максимальна, і будь-які процеси відбуваються без зміни ентропії

$$dS = 0. \quad (5)$$

Це можуть бути лише оборотні процеси, що узгоджується з другим законом термодинаміки. Умова (5) є лише необхідною умовою стійкої рівноваги системи. Дійсно, у стані нестійкої рівноваги ентропія теж матиме екстремальне значення, для якого також виконується умова (5). У стані нестійкої рівноваги система не може перебувати тривалий час, оскільки молекулярні флуктуаційні процеси неминуче виведуть її із стану нестійкої рівноваги і, як показує досвід, з часом (за незмінних зовнішніх умов) система сама собою перейде у стійкий стан рівноваги із максимальною ентропією. Як відомо із математики, необхідною і достатньою умовою максимуму функції (у даному випадку – ентропії) є:

$$dS = 0; \quad d^2S < 0. \quad (6)$$

**б) адіабатично-ізольована система постійним об'ємом.** У цьому випадку при виведенні системи із стану стійкої рівноваги, варіація внутрішньої енергії (вираз 4) позитивна  $\delta E > 0$ , тобто значення енергії у новому стані буде більшим, ніж у початковому рівноважному стані. Отже, стійкому стану рівноваги даної системи відповідає мінімум внутрішньої енергії. У цьому випадку необхідною і достатньою умовою стійкої рівноваги є:

$$dE = 0; \quad d^2E > 0. \quad (7)$$

**в) адіабатично-ізольована система постійним тиском.** Якщо у системі із незмінною кількістю частинок у кожній фазі створені умови, за яких не змінюються тиск й ентропія, але система віртуально виходить із стану стійкої рівноваги, то вираз (4) можна переписати у вигляді:

$$\delta E - T\delta S + \delta(pV) > 0,$$

або:  $\delta(E + pV) > 0 \Rightarrow \delta I > 0$ .

Отже, при виведенні такої системи із стану стійкої рівноваги ентальпія зростає. Таким чином, для системи, у якій незмінними є тиск й ентропія необхідною і достатньою умовою стійкої рівноваги є:

$$dI = 0; \quad d^2I > 0. \quad (8)$$

г) Аналогічно можна переконатися, що при **незмінному тиску і температурі** стійкому стану рівноваги термодинамічної системи відповідає мінімум термодинамічного потенціалу Гіббса, тобто виконуються умови:

$$dZ = 0; \quad d^2Z > 0. \quad (9)$$

Результати (6-9) не є несподіваними. Як відомо, однією із найважливіших властивостей характеристичних функцій ( $E$ ,  $F$ ,  $I$ ,  $Z$ ) є досягнення мінімального значення у стані рівноваги системи. Тут цей же результат отриманий як наслідок загальних умов рівноваги. Необхідно, проте, мати на увазі, що і введення термодинамічних потенціалів із їх важливими властивостями, і отримання загальних умов рівноваги (4), із яких одержані умови (6-9), в першооснові базується на першому і другому законах термодинаміки.

З'ясуємо тепер, якими фізичними властивостями повинна володіти система, щоб стани рівноваги були дійсно стійкими. Із цією метою розглянемо просту систему, що знаходиться у зовнішньому середовищі, тиск і температура якого постійні. Вибір таких фіксованих параметрів пояснюється тим, що багато систем перебувають під постійним атмосферним тиском, і процеси в них відбуваються настільки повільно, що температура системи практично не відрізняється від температури навколишнього середовища. Однак способом, який ми застосуємо нижче, можна розглянути і системи з іншими фіксованими параметрами.

У таких системах у стані стійкої рівноваги термодинамічний потенціал Гіббса набуває мінімального значення. Уявимо, що в результаті віртуальних змін параметрів система дещо змінила свій стан і вийшла зі стану рівноваги.

Очевидно, що перша варіація термодинамічного потенціалу, як різниця між його кінцевим і початковим (мінімальним) значенням повинна бути позитивною  $\delta\Phi > 0$ . Цю варіацію (при постійних  $T$  і  $p$ ) можна виразити, використовуючи визначення  $Z = E + pV - TS$ . Дійсно, із цього визначення маємо:

$$\delta Z = \delta E - T\delta S + p\delta V > 0. \quad (10)$$

Розглянемо внутрішню енергію як функцію параметрів ( $S$  і  $V$ ), тобто  $E = E(S, V)$ . Варіація  $\delta E$  внутрішньої енергії визначатиметься також варіаціями параметрів  $S$  і  $V$ . Розкладемо варіацію внутрішньої енергії  $\delta E$  у ряд Тейлора і обмежимося першими двома похідними:

$$\delta E = \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S \delta V + \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V \delta S + \frac{1}{2} \left[ \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\right)_V \delta^2 S + \frac{2\partial^2 E}{\partial S\partial V} \delta S \delta V + \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\right)_S \delta^2 V \right] + \dots \quad (11)$$

Скористаємося тим, що  $\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V = T$  і  $\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S = -p$ . Підставляючи ці значення в (11), а потім отриманий результат – в (10), одержимо:

$$\delta Z = \frac{1}{2} \left[ \frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \delta^2 S + \frac{2\partial^2 E}{\partial S\partial V} \delta S \delta V + \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\right)_S \delta^2 V \right]. \quad (12)$$

Зрозуміло, що вираз (12) – це критерій (4) стійкості стану рівноваги, конкретизований для вибраної системи. Такий вираз для функції 2-х незалежних змінних у математиці називається квадратичною формою.

Із математики відомо, що наявність мінімуму функції двох незалежних змінних визначається властивостями другого диференціала, який у точці мінімуму функції повинен бути позитивним:

$$\frac{1}{2} \left( \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\right)_V d^2 S + 2 \frac{\partial^2 E}{\partial S\partial V} dS dV + \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\right)_S d^2 V \right) > 0. \quad (13)$$

Відомо, що нерівність виду (13) задовольняється, якщо:

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\right)_V > 0 ; \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\right)_S > 0 ; -\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S\partial V}\right)^2 + \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\right)_V \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\right)_S > 0. \quad (14)$$

Розглянемо кожну із цих нерівностей окремо. Нерівність  $\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\right)_V > 0$

перепишемо у вигляді:

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\right)_V = \left(\frac{\partial}{\partial S} \frac{\partial E}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{C_V} > 0. \quad (15)$$

Оскільки  $T > 0$ , то й  $c_V > 0$ . Використовуючи відомий зв'язок між  $c_V$  і  $c_p$ , можна стверджувати, що й  $c_p > 0$ .

Аналогічні перетворення виконаємо із нерівністю  $\left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\right)_S > 0$ :

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\right)_S = \left(\frac{\partial}{\partial V} \frac{\partial E}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S > 0, \quad (16)$$

де  $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S$  – адіабатичний коефіцієнт пружності, який показує, як

змінюється тиск всієї системи при адіабатичній зміні об'єму.

Остання нерівність задовольняється, якщо зміни об'єму і тиску мають різний знак, наприклад  $\partial V < 0$ ,  $\partial P > 0$ . Таким чином, в адіабатичних умовах при зменшенні об'єму тиск повинен рости і навпаки – система повинна пружинити.

Нерівність  $-\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V}\right)^2 + \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\right)_V \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\right)_S > 0$  можна записати у вигляді

визначника:  $\begin{vmatrix} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\right)_S & \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} & \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\right)_V \end{vmatrix} > 0$ . Перетворимо визначник, використовуючи

відомі співвідношення Максвелла:

$$\begin{vmatrix} -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S & -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \\ \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S & \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \end{vmatrix} > 0, \quad (17)$$

який можна представити у вигляді якобіана  $\frac{\partial(-p,T)}{\partial(V,S)} > 0$ . Цей вираз

перепишемо наступним чином:  $\frac{\partial(-p,T)}{\partial(V,T)} \cdot \frac{\partial(V,T)}{\partial(V,S)} > 0$ , або, використовуючи

властивості якобіанів, у вигляді:  $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V < 0$ .

Для того, щоб остання нерівність задовольнялася, необхідно, щоб множники  $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$  і  $\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V$  у його лівій частині мали різний знак. Як

впливає із (15) множник  $\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{C_V} > 0$  завжди позитивний, тому

приходимо до висновку, що і в ізотермічних умовах зменшення об'єму повинно призводити до зростання тиску:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0. \quad (18)$$

Із нерівностей (16, 18), які є умовою механічної стійкості, витікає, що збільшення об'єму тіла при постійній температурі, або в адіабатичних умовах, завжди супроводжується зменшенням тиску. Ця умова абсолютно природна з погляду механічної інтерпретації, тому що у протилежному

випадку, тобто при  $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{S,T} > 0$ , стан тіла був би абсолютний нестійкий,

оскільки найменше зменшення об'єму, наприклад при випадковому збільшенні зовнішнього тиску, призводило б не до зростання тиску тіла (і тим самим – до протидії зовнішній дії, як це повинно бути в стані стійкої рівноваги), а до зменшення власного тиску тіла. Це в результаті перевищення тиску навколишнього середовища стиснуло б тіло до свого граничного об'єму.

Згідно з другою нерівністю (15), яку можна назвати умовою термічної стійкості, у стані стійкої рівноваги теплоємність тіла завжди позитивна. При  $c < 0$  поглинання тілом при  $(p,V)=\text{const}$  деякої кількості теплоти (наприклад, у наслідок випадкового підвищення температури навколишнього середовища)



викликало б зменшення температури тіла в порівнянні з навколишнім середовищем. У результаті виник би потік теплоти від середовища до тіла, що призвело б до подальшого пониження температури тіла, а отже, і до зростання притоку теплоти і т.п. Тому, при  $c < 0$  стійка рівновага системи (не тільки однорідної, але й неоднорідної) неможлива.

Таким чином, стани стійкої рівноваги простої системи із фіксованими параметрами  $(p, T)$  можливі лише у випадку, коли система володіє наступними властивостями:  $c_v > 0$  і  $c_p > 0$ ;  $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0$  і  $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S < 0$ .

Одержаний результат доцільно проілюструвати на прикладі аналізу ізотерм Ван-дер-Ваальса.

Розглянутий метод викладення загальних умов термодинамічної рівноваги не лише розкриває суть питання, але й демонструє можливість і корисність математичного апарату у фізичних дослідженнях.

#### *Бібліографія*

1. Базаров И.П. Термодинамика. – М.: Высшая школа, 1991. - 447 с.
2. Мороз І.О. Основи термодинаміки. Навчальний посібник для студентів вищих навчальних закладів. – Суми: Видавництво «МакДен», 2011. – 352 с.
3. Квасников А.И. Термодинамика. – М.: Едиториал УРСС, 2002. – 280 с.