

Лекция 7.

Вывод условия химического равновесия – заключительное обсуждение.

Фазовое равновесие.

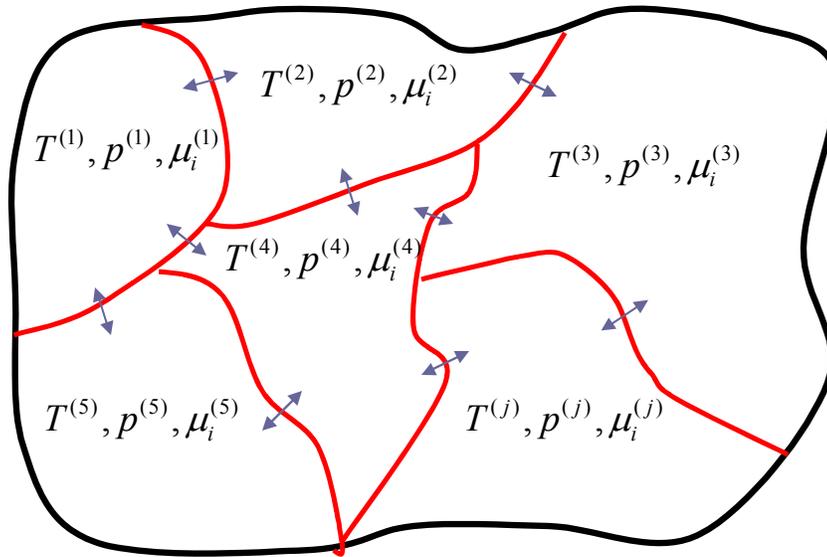


Рис.1. Вывод условия фазового равновесия.

Пусть система, состоит из  $p$  фаз и  $C$  компонентов. Она не достигла термодинамического равновесия. Каждая из фаз уже находится в состоянии равновесия, однако, объем, энтропия и количество молей компонентов в фазах продолжают меняться, вещества (компоненты) продолжают переходить из фазы в фазу. Фазы продолжают менять объём и обмениваться теплом (рис.1). Каково будет условие равновесия для системы в целом? Оно и будет условием фазового равновесия.

Почему для решения этой задачи выбирается характеристическая функция  $U$ , а не  $G$  ?

Будем следить за движением к равновесию с помощью функции  $U$ , внутренней энергии. Если  $S$  - энтропия всей системы,  $V$  - объем всей системы и  $n_i$  - число молей компонента во всей системе (для всех  $i$  !) остаются постоянными, то, согласно Второму закону

$$(dU)_{S,V,n_i} \leq 0 \tag{1}$$

где знак “равно” отвечает моменту достижения равновесия. Запишем выражение для  $dU^j$ , изменения внутренней энергии фазы с номером  $j$ .

Поскольку фаза уже находится в состоянии равновесия, можно записать

$$dU^{(j)} = T^{(j)} dS^{(j)} - p^{(j)} dV^{(j)} + \sum_i \mu_i^{(j)} dn_i^{(j)} \quad (2)$$

(верхний индекс – фаза, нижний – компонент).

В последнем слагаемом суммирование ведется по всем компонентам  $C$ . Уравнение (2) записываем для каждой из  $p$  фаз. Согласно (1)

$$(dU)_{S,V,n_i} = \sum_{j=1}^p dU^{(j)} = \sum_{j=1}^p \left( T^{(j)} dS^{(j)} - p^{(j)} dV^{(j)} + \sum_{i=1}^c \mu_i^{(j)} dn_i^{(j)} \right) \leq 0 \quad (3)$$

причем

$$dS = \sum_{j=1}^p dS^{(j)} = 0, \quad dV = \sum_{j=1}^p dV^{(j)} = 0, \quad dn_i = \sum_{j=1}^p dn_i^{(j)} = 0, \quad (4)$$

Последнее из условий (4) выполняется для всех  $C$  компонентов.

Нас интересует ситуация, когда левая часть уравнения (3) равна нулю. Это – минимум внутренней энергии системы. При заданных условиях (4) этот минимум соответствует фазовому равновесию в системе.

Для решения задачи нужно найти условный экстремум (минимум) внутренней энергии системы (условие (3)) при обязательном выполнении условий (4). (В общем случае подобные задачи решаются методом неопределенных множителей Лагранжа.)

Если бы все переменные  $S^{(j)}, V^{(j)}, n_i^{(j)}$  были независимыми (их общее число  $p(c + 2)$ ), то для выполнения условия (3) было бы необходимо и достаточно обращения в ноль всех  $T^{(j)}, p^{(j)}, n_i^{(j)}$ . Однако, этот абсолютный (и физически бессмысленный) экстремум  $U$  нас не интересует. Если выполняются условия (4), то можно исключить из (3) с помощью (4) переменные, относящиеся, например, к фазе 1:

$$\begin{aligned}
dS^{(1)} &= -dS^{(2)} - dS^{(3)} - dS^{(4)} \dots \\
dV^{(1)} &= -dV^{(2)} - dV^{(3)} - dV^{(4)} \dots \\
dn_1^{(1)} &= -dn_1^{(2)} - dn_1^{(3)} - dn_1^{(4)} \dots
\end{aligned}$$

(последняя строчка – для всех компонентов )

Тогда (3) превращается в

$$\begin{aligned}
(dU)_{S,V,n_i} &= \sum_j dU^{(j)} = \\
&= \sum_{j=2} \left( (T^{(j)} - T^{(1)}) dS^{(j)} - (p^{(j)} - p^{(1)}) dV^{(j)} + \sum_i (\mu_i^{(j)} - \mu_i^{(1)}) dn_i^{(j)} \right) = 0
\end{aligned} \tag{5}$$

Все переменные в уравнении (5) независимы, поэтому (5) справедливо тогда и только тогда, когда

$$T^{(j)} - T^{(1)} = 0 \quad \text{для всех } j$$

$$p^{(j)} - p^{(1)} = 0 \quad \text{для всех } j$$

$$\mu_i^{(j)} = \mu_i^{(1)} = 0 \quad \text{для всех } j \text{ при любом фиксированном } i \tag{6}$$

Условие (6) означает, что при достижении фазового равновесия температуры всех фаз одинаковы, давления на все фазы одинаково, химические потенциалы каждого из  $i$  компонент одинаковы во всех фазах. Возможно, в состоянии равновесия какой-то из компонентов  $S$  не будет вообще присутствовать в одной из фаз  $t$ . Это не противоречит условию фазового равновесия (6). В этом случае в фазе  $t$  компонент  $S$  является *возможным* компонентом. Последнее из условий (6) для компонента  $S$  записывается так

$$\mu_s^{(1)} = \mu_s^{(2)} = \dots \mu_s^{(t-1)} < \mu_s^{(t)} \tag{7}$$

Присутствие возможного компонента в фазе даже в минимальном количестве термодинамически невыгодно.

#### Примеры записи условия фазового равновесия.

1) Расплав Au-Ag находится в равновесии с собственным насыщенным паром. В системе две фазы, жидкость и пар, и два компонента, золото и серебро. Оба компонента присутствуют в обеих фазах:

$$T^{(n)} = T^{(ж)}; p^{(n)} = p^{(ж)}$$

$$\mu_{Au}^{(n)} = \mu_{Au}^{(ж)}$$

$$\mu_{Ag}^{(n)} = \mu_{Ag}^{(ж)}$$

Вторая строчка означает, что давление пара в точности равно давлению на расплав.

2) Твердый хлорид натрия находится в равновесии с насыщенным водным раствором. В системе две фазы, твердая и жидкая, два компонента, хлорид натрия и вода, однако, в твердой фазе воды нет. Она является возможным компонентом в твердой фазе. Условия фазового равновесия:

$$T^{(тв)} = T^{(ж)}; p^{(тв)} = p^{(ж)}$$

$$\mu_{NaCl}^{(тв)} = \mu_{NaCl}^{(ж)}$$

$$\mu_{H_2O}^{(тв)} > \mu_{H_2O}^{(ж)}$$

Вторая строчка означает, что давления на твердую и жидкую фазы одинаковы. Неважно, каким образом создается это давление (насыщенный пар, инертный газ с заданным давлением, поршень и т.д.).

#### Экстракция.

Рассмотрим систему, состоящую из двух жидких фаз. Водная фаза (1) и органическая фаза (2) практически не смешиваются. Компонент А может переходить из фазы в фазу, тогда:

$$T^{(1)} = T^{(2)}; p^{(1)} = p^{(2)}; \mu_A^{(1)} = \mu_A^{(2)}$$

$$\mu_{H_2O}^{(1)} < \mu_{H_2O}^{(2)}; \mu_{C_6H_6}^{(1)} > \mu_{C_6H_6}^{(2)}$$

Вода во второй фазе и органический растворитель в первой - являются *возможными* компонентами.

**Другие примеры записи условий фазового равновесия.**

Условия мембранного равновесия.

При выводе условий (6) мы предполагали, что единственным ограничением, накладываемым на изменения энтропий, объемов фаз системы и числа молей компонентов в каждой из фаз являются соотношения (4). Представим себе, однако, что между какими-то фазами существуют перегородки, мембраны. Формально, для фазы  $t$ , ограниченной мембранами, объем сохраняется постоянным, и, кроме условий (4), нужно записать дополнительно

$$dV^{(t)} = 0 \quad (8)$$

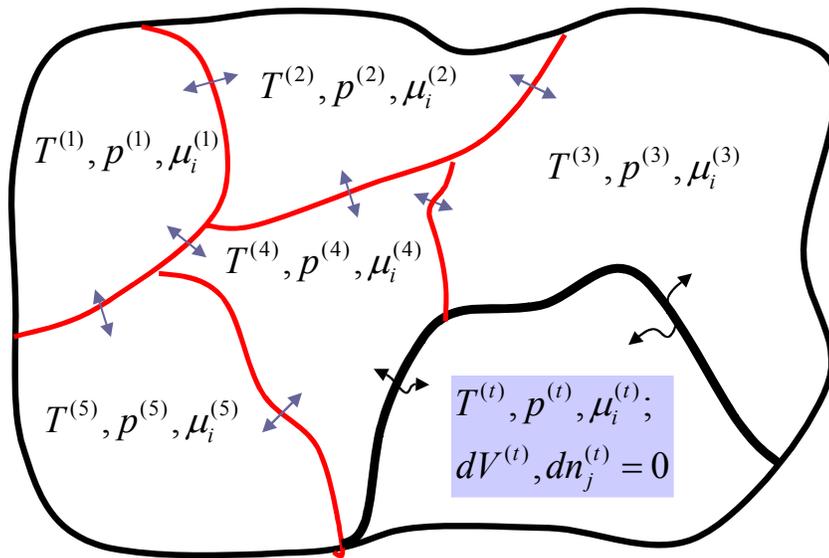


Рис.2. Вывод условия мембранного равновесия.

Мембраны могут не пропускать какие-то компоненты из фазы в фазу, например, количество молей компонента  $S$  в фазе  $t$  будет, благодаря мембранам, оставаться постоянным:

$$dn_s^{(t)} = 0 \quad (9)$$

Условия (8) и (9) - это дополнительные ограничения, которые вместе с (4) нужно учитывать в задаче о поиске условного экстремума внутренней энергии (условие (3)). В результате вместо условий фазового равновесия (6) получаем:

$$T^{(j)} = T^{(1)} \text{ для всех } j$$

$$p^{(j)} = p^{(1)} \text{ для всех } j, \text{ кроме } j=t$$

$$\mu_i^{(j)} = \mu_i^{(1)} \text{ для всех } j \text{ при любом фиксированном } i, \text{ кроме } i=s,$$

$$\mu_s^{(j)} = \mu_s^{(1)} \text{ для всех } j, \text{ кроме } j=t \quad (10)$$

При мембранном равновесии давление в фазе  $t$  может отличаться от давления во всех остальных фазах, а химический потенциал компонента  $S$  в фазе  $t$  не равен химическому потенциалу компонента  $S$  во всех остальных фазах. В системе может быть несколько мембран.

*Осмотическое равновесие.*

Мембранные равновесия - весьма распространенное явление в природе. Наиболее известный пример - осмотическое равновесие в двухкомпонентной системе **А-В**. Система состоит из двух фаз. Одна из них, фаза  $^{(1)}$ , - чистый растворитель **А**. Другая, фаза  $^{(2)}$ , - жидкий раствор **В** в **А** (рис.2). Фазы разделены мембраной, которая препятствует движению компонента **В** и позволяет поддерживать фазы под разными давлениями. Условия мембранного равновесия имеют вид

$$T^{(1)} = T^{(2)}$$

$$p^{(1)} \neq p^{(2)}$$

$$\mu_A^{(1)} = \mu_A^{(2)}$$

$$\mu_B^{(1)} \neq \mu_B^{(2)}$$

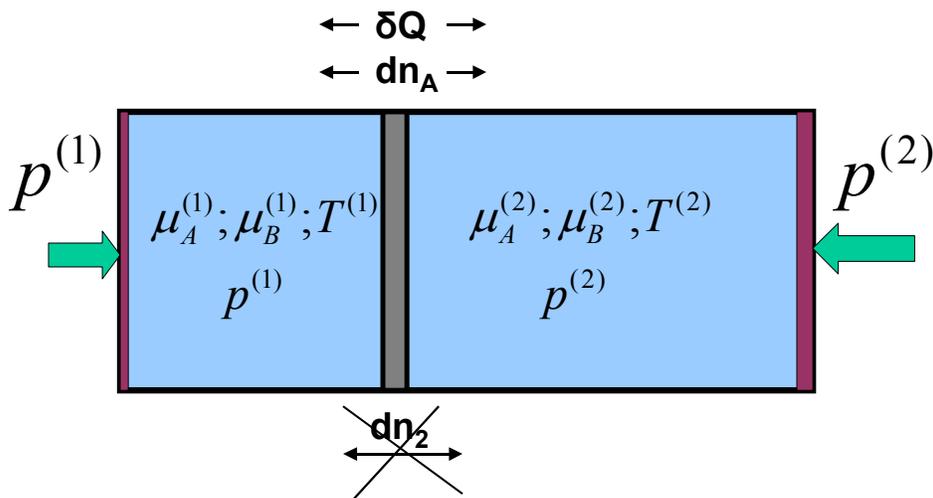


Рис 3. Осмотическое равновесие

Компонент **A** имеет одинаковый химический потенциал в фазах **1** (чистая жидкость) и **2** (раствор). Температура фаз одинакова, однако, давления, оказываемые на фазы, не совпадают. Химический потенциал компонента **B** в фазах не выравняется.

Правило фаз.

**П. стр. 119-122, Э. стр. 333-334**

Сколько фаз и сколько компонентов могут участвовать в фазовом равновесии? Ответ дает правило фаз:

$$f = c + 2 - ph \quad (11)$$

Количество степеней свободы  $f$  – это количество параметров, которые можно независимо менять, сохраняя условия фазового равновесия (**6**). Параметрами являются температуры и давления в фазах (всего фаз  $ph$ ) и химические потенциалы компонентов в фазах (всего компонентов  $c$ ).

Имеется  $ph$  температур и  $ph$  давлений. Однако, только одну температуру и одно давление можно менять независимо, поскольку для сохранения условий фазового равновесия, должно быть

$$dT^{(1)} = dT^{(2)} = dT^{(3)} \dots$$

$$dp^{(1)} = dp^{(2)} = dp^{(3)} \dots$$

Химический потенциал каждого компонента может свободно меняться только в одной какой-то фазе. Изменение в остальных фазах – задано условием фазового равновесия. Например, для первого компонента

$$d\mu_1^{(1)} = d\mu_1^{(2)} = d\mu_1^{(3)}$$

Свободно могут меняться  $C$  химических потенциалов.

Таким образом, условия фазового равновесия оставляют  $C + 2$  свободных переменных. Однако, кроме условий фазового равновесия, есть условия равновесия каждой из фаз. Изменения температуры, давления и химических потенциалов каждой равновесной фазы связаны уравнением Гиббса – Дюгема. Например, для фазы с номером  $t$ :

$$S^{(t)} dT - V^{(t)} dp + \sum_i^c n_i^{(t)} d\mu_i = 0$$

Сколько в системе фаз, столько и уравнений Гиббса-Дюгема. В правой части уравнения (11) число свободных переменных  $C + 2$  нужно уменьшить на число фаз  $ph$ , т.е. на количество уравнений Гиббса-Дюгема.

Итак, уравнение (11) определяет количество переменных, которые можно менять, сохраняя условия данного фазового равновесия с участием  $ph$  фаз и  $C$  компонентов.

Если

$$f = C + 2 - ph = 0,$$

фазовое равновесие возможно при одном единственном наборе температур, давлений и химических потенциалов.

Если

$$f = C + 2 - ph < 0$$

решения скорее всего нет, но оно не запрещено в принципе.

Уравнение Клаузиуса - Клапейрона (Clapeyron).

Е. стр. 101-108; Э. стр. 245-250

Рассмотрим фазовое равновесие в однокомпонентной двухфазной системе.

$$T^{(1)} = T^{(2)} \Rightarrow dT^{(1)} = dT^{(2)}$$

$$p^{(1)} = p^{(2)} \Rightarrow dp^{(1)} = dp^{(2)}$$

$$\mu^{(1)} = \mu^{(2)} \Rightarrow d\mu^{(1)} = d\mu^{(2)}$$

$$d\mu^{(1)} = -S^{(1)}dT + V^{(1)}dp = d\mu^{(2)} = -S^{(2)}dT + V^{(2)}dp \quad (12)$$

Правило фаз:  $f = 1 + 2 - 2 = 1$ . Только одну переменную ( $p, T$  или  $\mu$ ) можно менять свободно.

Последняя строчка в (12) даёт

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S^{(2)} - S^{(1)}}{V^{(2)} - V^{(1)}} \quad (13)$$

Поскольку

$$\mu^{(1)} = G^{(1)} = H^{(1)} - TS^{(1)} = \mu^{(2)} = H^{(2)} - TS^{(2)}$$

получаем

$$\frac{H^{(2)} - H^{(1)}}{T} = S^{(2)} - S^{(1)}$$

Можно записать вместо (13)

$$\frac{dp}{dT} = \frac{H^{(2)} - H^{(1)}}{(V^{(2)} - V^{(1)})T} \quad (13a)$$

Для фазового равновесия жидкость (фаза 1) - пар (фаза 2) (13), (13а) дают зависимости давления насыщенного пара от температуры. Уравнение (13а) можно преобразовать:

$$\{V^{(2)} \gg V^{(1)}\}, \frac{dp}{dT} = \frac{H^{(2)} - H^{(1)}}{TV^{(2)}}$$

Если пар - идеальный газ, получаем :

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{H^{(2)} - H^{(1)}}{RT^2}$$

Для равновесия твердая фаза – жидкая фаза останавливаемся на соотношениях (13), (13а).

Производная слева определяет зависимость температуры плавления от давления.