

ФАЗОВА РІВНОВАГА

Переходимо до іншого виду рівноваг - до рівноваги фазової. Поряд з хімічною рівновагою, це важлива принципова задача хімічної термодинаміки. Згадуємо, що фаза - це однорідна частина гетерогенної системи. Гетерогенна система може мати скільки завгодно різних фаз. Фази відділені одна від одної поверхнею розділу. Компоненти на всю систему одні й ті ж. Компоненти можуть переходити з фази у фазу. Уявімо систему, що складається з декількох фаз (Рис.1).

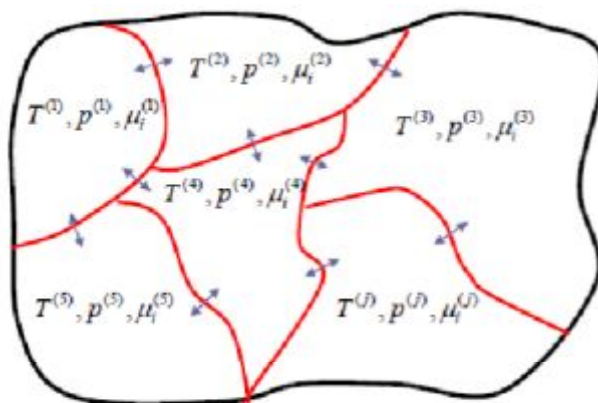


Рис.1. Умове зображення гетерогенної системи.

Чорна лінія - це контрольна поверхня, яка відокремлює систему від навколишнього середовища. Червоні лінії - це границі розділу фаз. Значить, області, обмежені червоними лініями, і області, обмежені червоними і чорними лініями, - це фази. Нехай кожна фаза характеризується температурою, тиском і хімічним потенціалом. Домовимося розглядати систему при постійних об'ємі, ентропії і числі молей молекул. Як ми пам'ятаємо, за цих умов характеристичною функцією є внутрішня енергія системи. Значить, умовою рівноваги системи при цих умовах буде рівняння

$$(dU)_{V,S,n_i} = 0 \quad (1)$$

У довільному процесі внутрішня енергія зменшується. Коли значення внутрішньої енергії досягне мінімуму і припинить змінюватися, система перейде в стан рівноваги. Ми могли б вибрати для характеристичної функції і будь-яку іншу функцію, наприклад, енергію Гіббса. Але для цього треба було б стабілізувати у всіх фазах температуру, тиск і те ж число молей молекул компонентів. Але це мало цікаво, для практики не так важливо, що буде при переході до рівноваги з ентропією, а ось як вирівнюються температура і тиск - це набагато важливіше.

Які перетворення проходять в спрямованих процесах, поки система переходить з нестійкого в стійкий стан? Дивимося на параметри, якими ми вирішили характеризувати фази. Отже, в результаті міжфазного теплообміну температура у всій системі вирівнюється, тобто усуваються температурні градієнти. За рахунок зміни конфігурації міжфазних границь вирівнюється тиск у всіх фазах. Компоненти, що містяться в кожній фазі, будуть переходити через міжфазні границі, поки не досягнуть певного стану, при якому цей перехід буде енергетично не вигідним. Таким чином, коли в системі настане рівновага, температура і тиск у всіх фазах стануть однаковими, і хімічні потенціали кожного компонента у всіх фазах будуть мати однакові значення. А як це вирішував

Гіббс?Гіббс припускав, що в кожній фазі рівновага вже настала. Тому для першої фази, наприклад, можна записати

$$(dU)_{V,S,n_i}^{(1)} = T^{(1)}dS^{(1)} - p^{(1)}dV^{(1)} + \sum_{i=1}^{i=k} \mu_i^{(1)}dn_i^{(1)} \quad (2)$$

Тоді елементарна зміна внутрішньої енергії для всієї системи дорівнює

$$(dU)_{V,S,n_i} = \sum_{j=1}^{j=m} (dU)_{V,S,n_i}^{(j)} \quad (3)$$

Розпишемо рівняння (3) з урахуванням (2). Очевидно, в стані рівноваги має виконуватися умова (1):

$$\begin{aligned} (dU)_{V,S,n_i} &= T^{(1)}dS^{(1)} - p^{(1)}dV^{(1)} + \sum_{i=1}^{i=k} \mu_i^{(1)}dn_i^{(1)} + \\ &+ T^{(2)}dS^{(2)} - p^{(2)}dV^{(2)} + \sum_{i=1}^{i=k} \mu_i^{(2)}dn_i^{(2)} + \dots + T^{(j)}dS^{(j)} - p^{(j)}dV^{(j)} + \sum_{i=1}^{i=k} \mu_i^{(j)}dn_i^{(j)} + \dots + \\ &+ T^{(m)}dS^{(m)} - p^{(m)}dV^{(m)} + \sum_{i=1}^{i=k} \mu_i^{(m)}dn_i^{(m)} = 0 \end{aligned} \quad (4)$$

Щоб повний диференціал дорівнював нулю, треба, щоб всі приватні похідні дорівнювали нулю. Відповідно до останнього рівняння, в кожній фазі по три приватні похідні: T , p , μ . Значить, у всіх фазах температури, тиски і хімічні потенціали повинні бути рівними нулю, і тоді настане рівновага. Як бачимо, це дурниця. У чому ж справа? В наші міркування вкралася помилка. Міркування були б коректними, якби всі змінні були незалежними. Але в нашому випадку змінні S , V , n пов'язані певною умовою. Наприклад, ентропія системи повинна бути постійною. Це означає, що сума елементарних змін ентропії по всіх фазах дорівнює нулю. Аналогічно, сума елементарних змін об'єму і сума елементарних змін кількості молей молекул **кожного компонента** теж дорівнюють нулю. Ці обмеження відображені системою рівнянь (5). З цього випливає, наприклад, що

$$dS^{(1)} = -(dS^{(2)} + dS^{(3)} + \dots + dS^{(j)} + \dots + dS^{(m)})$$

$$dV^{(1)} = -(dV^{(2)} + dV^{(3)} + \dots + dV^{(j)} + \dots + dV^{(m)})$$

Або для певного i -го компонента

$$dn_i^{(1)} = -(dn_i^{(2)} + dn_i^{(3)} + \dots + dn_i^{(j)} + \dots + dn_i^{(m)})$$

$$\begin{aligned}
dS^{(1)} + dS^{(2)} + dS^{(3)} + \dots + dS^{(j)} + \dots + dS^{(m)} &= 0 \\
dV^{(1)} + dV^{(2)} + dV^{(3)} + \dots + dV^{(j)} + \dots + dV^{(m)} &= 0 \\
dn_1^{(1)} + dn_1^{(2)} + dn_1^{(3)} + \dots + dn_1^{(j)} + \dots + dn_1^{(m)} &= 0 \\
dn_2^{(1)} + dn_2^{(2)} + dn_2^{(3)} + \dots + dn_2^{(j)} + \dots + dn_2^{(m)} &= 0 \\
dn_3^{(1)} + dn_3^{(2)} + dn_3^{(3)} + \dots + dn_3^{(j)} + \dots + dn_3^{(m)} &= 0 \\
\dots & \\
dn_i^{(1)} + dn_i^{(2)} + dn_i^{(3)} + \dots + dn_i^{(j)} + \dots + dn_i^{(m)} &= 0 \\
\dots & \\
dn_k^{(1)} + dn_k^{(2)} + dn_k^{(3)} + \dots + dn_k^{(j)} + \dots + dn_k^{(m)} &= 0
\end{aligned} \tag{5}$$

Тоді якщо в рівняння (4) підставити $dS^{(1)}$, $dV^{(1)}$, $dn_1^{(1)}$, то виявиться, що при $dS^{(2)}$ стоїть коефіцієнт $(T^{(2)} - T^{(1)})$, при $dS^{(3)}$ - коефіцієнт $(T^{(3)} - T^{(1)})$ і т.д. Аналогічно - з об'ємами, тобто при $dV^{(2)}$ буде коефіцієнт $(p^{(2)} - p^{(1)})$, при $dV^{(3)}$ - коефіцієнт $(p^{(3)} - p^{(1)})$, при $dV^{(j)}$ - коефіцієнт $(p^{(j)} - p^{(1)})$. Особливу увагу треба приділити молям молекул компонентів. Тут аналогічне рівняння можна написати для кожного компонента. Наприклад, для першого компонента при $dn_1^{(2)}$ буде коефіцієнт $(\mu_1^{(2)} - \mu_1^{(1)})$, при $dn_1^{(3)}$ - коефіцієнт $(\mu_1^{(3)} - \mu_1^{(1)})$, при $dn_1^{(j)}$ - коефіцієнт $(\mu_1^{(j)} - \mu_1^{(1)})$. Подібні коефіцієнти отримають збільшення молей молекул всіх інших компонентів. Але щоб зберегти рівність нулю лівої частини рівняння (4), необхідно, щоб всі дужки-коефіцієнти були рівні нулю. А це можливо тільки в тому випадку, коли температура у всіх фазах однакова, тиск у всіх фазах однаковий і хімічні потенціали у всіх фазах **для кожного компонента** однакові. Для кожного компонента буде в загальному випадку свій хімічний потенціал, але у всіх фазах для цього компонента він буде тим самим.

ПРИКЛАДИ ВИЗНАЧЕННЯ УМОВ ФАЗОВОЇ РІВНОВАГІЯ

1. Рідина в рівновазі зі своєю парою

$$T_{H_2O}^{ж} = T_{H_2O}^{пар}; \quad P_{H_2O}^{ж} = P_{H_2O}^{пар}; \quad \mu_{H_2O}^{ж} = \mu_{H_2O}^{пар}.$$

2. Розплав Au – Ag знаходиться в рівновазі з власною насиченою парою. В системі дві фази- рідина і пар, і два компоненти – золото і срібло. Обидва компоненти присутні в обох фазах:

$$T_{Au+Ag}^{ж} = T_{Au+Ag}^{пар}; \quad P_{Au+Ag}^{ж} = P_{Au+Ag}^{пар}; \quad \mu_{Au}^{ж} = \mu_{Au}^{пар}; \quad \mu_{Ag}^{ж} = \mu_{Ag}^{пар}$$

3. Твердий хлорид натрію знаходиться в рівновазі з насиченим водним розчином. В системі дві фази, тверда і рідка, два компоненти, хлорид натрію і вода, проте в твердій фазі води немає. Вона є можливим компонентом у твердій фазі.

$$T^{\text{ж}} = T^{\text{тверд.}}; p^{\text{ж}} = p^{\text{тверд.}}; \mu_{\text{NaCl}}^{\text{ж}} = \mu_{\text{NaCl}}^{\text{тверд.}}; \mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ж}} < \mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{тверд.}}$$

Вода є можливим компонентом у твердій фазі, оскільки їй перебувати там не вигідно. Найменші кількості води, що потрапляють в тверду фазу, приведуть до збільшення вільної енергії системи, а це вкрай невигідно. Вода тому відразу повертається назад в рідку фазу. Якби хлорид натрію давав сольвати, тоді замість нерівності була б рівність.

4. Екстракція. Маємо дві рідини, що контактують одна з одною: бензол і воду. Деякий компонент А може переходити з фази у фазу. Водна і органічна фази практично не змішуються. Умови рівноваги:

$$T^{\text{C}_6\text{H}_6} = T^{\text{H}_2\text{O}}; \quad p^{\text{C}_6\text{H}_6} = p^{\text{H}_2\text{O}}; \quad \mu_{\text{A}}^{\text{C}_6\text{H}_6} = \mu_{\text{A}}^{\text{H}_2\text{O}};$$

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{C}_6\text{H}_6} > \mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{H}_2\text{O}}; \quad \mu_{\text{C}_6\text{H}_6}^{\text{C}_6\text{H}_6} < \mu_{\text{C}_6\text{H}_6}^{\text{H}_2\text{O}}$$

Вода в органічному розчиннику (C_6H_6) і фенол у воді є **можливими компонентами**, тому що робимо наступне припущення: вода зовсім не розчиняється у бензолі, а бензол зовсім не розчиняється у воді.

МЕМБРАННА РІВНОВАГА

Уявімо собі, що між якимись фазами існують специфічні перегородки, які будемо називати мембранами. Формально, для деякої фази t , яка відокремлена мембранами, об'єм зберігається постійним, і поряд з умовами (5) необхідно написати додаткову умову

$$dV^{(t)} = 0$$

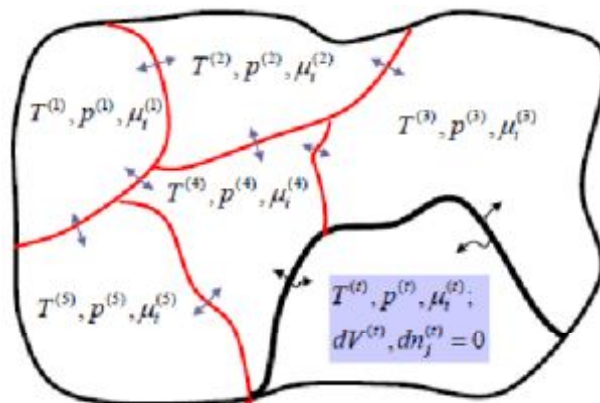


Рис.2. Умовне зображення гетерогенної системи, фаза t в якій відділена мембраною.

У фази t жорстка границя. Тепло через мембрану проходить, а ось тиск не вирівнюється відповідно до тиску в іншій частині системи. Аналогічні обмеження можуть бути накладені на якісь компоненти, тобто на їх хімічні потенціали. Якісь компоненти можуть

проходити через мембрану, а якісь - ні. Ця умова для «непрхідного» компонента j виглядає так:

$$dn_j^{(t)} = 0.$$

Найбільш відомий приклад мембранної рівноваги - **осмотична рівновага** в двокомпонентній системі $A - B$. Система складається з двох фаз. Одна з них - фаза 1 - чистий розчинник A . Інша фаза - 2 - рідкий розчин B в розчиннику A (Рис. 3.).

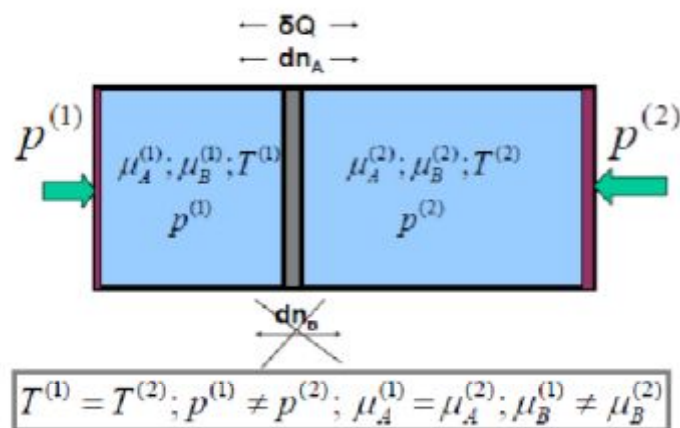


Рис 3. Осмотична рівновага в двокомпонентній двухфазній системі.

Фази розділені мембраною, яка перешкоджає проникненню компонента в іншу фазу і дозволяє підтримувати обидві фази під різними тисками. Умови мембранної рівноваги на рисунку обведені рамкою. Хімічний потенціал компонента A однаковий в обох фазах. Температура фаз однакова. Однак тиски на фази не збігаються. Хімічний потенціал компонента B в фазах не вирівнюється. Чому різні тиски? Тому що розчинник A проходить через мембрану в фазу (2), і розбавляє розчин цієї фази. Якби тиск на фазу (2) не перевищував тиск на фазу (1), потік розчинника в фазу (2) тривав би до повного зникнення фази (1). Тиск починає перешкоджати цьому потоку, і встановлюється мембранна рівновага, яка в розглянутому випадку називається **осмотичною**.

ПРАВИЛО ФАЗ

Скільки фаз і скільки компонентів можуть одночасно бути присутніми в системі, яка знаходиться в стані рівноваги? Відповідь на це питання дає спеціальне рівняння, отримане Гіббсом, яке є аналітичною ілюстрацією правила фаз. Наведемо це рівняння без виведення.

$$c = \kappa + 2 - \phi.$$

Тут c - число ступенів свободи системи, тобто кількість параметрів, які можна незалежно змінювати, зберігаючи умови фазової рівноваги за участю « κ » компонентів і « ϕ » фаз. Якщо

$$c = \kappa + 2 - \phi = 0,$$

фазова рівновага можлива за умови одного єдиного набору таких параметрів, як температура, тиск і хімічні потенціали компонентів.