

Temat 1. Termodynamiczne podstawy równowagi fazowej i krystalizacji.

Układ (albo system), to część uniwersum, która jest rozważana na potrzeby danego doświadczenia lub obliczeń. Każdy układ musi mieć swoje ściany/granice o znanych właściwościach. Szczególnie często rozważane są następujące układy:

- układ adiabatyczny: nie wymienia masy ani ciepła z otoczeniem, możliwa jest tylko kompresja lub rozszerzanie jego ścian.
- układ izotermiczny: układ w kontakcie cieplnym z wielkim rezerwuarem ciepła.
- układ izobaryczny: ściany układu pozostają pod stałym ciśnieniem.

1.1. Równowaga i quasi-równowaga

Termodynamika klasyczna zajmuje się stanem równowagi. Równowagę można zrozumieć jako stan, do którego dąży układ, gdy jest pozostawiony na dostatecznie długi czas. Termodynamika stanu równowagi nie może dać odpowiedzi na pytanie o szybkości wzrostu ścian kryształu, odpowiedzi takich dostarczają teorie kinetyczne.

Wzrost kryształów jest z założenia procesem zachodzącym przy braku równowagi. Jeżeli różnica $\Delta N = N_k - N_a \ll N_k$ i N_a , gdzie N_k jest liczbą cząstek przyłączanych (kreacja), zaś N_a liczbą cząstek odłączanych (anihilacja), to taki stan nazywamy quasi-równowagą.

1.2. Funkcje stanu

Wielkości, które powracają do tej samej wartości za każdym razem gdy układ powraca do tego samego stanu równowagi, niezależnie od historii układu, są nazywane parametrami stanu lub funkcjami stanu. Do określenia zmiany funkcji stanu podczas procesu trzeba znać tylko stan początkowy i końcowy układu. Funkcją stanu jest np. *energia wewnętrzna*.

Funkcje stanu dzielimy na:

- *ekstensywne* – zależą od rozmiarów układu który opisują i są addytywne, tzn. wartość dla danego układu jest sumą wartości opisujących jego składniki. Przykłady: U - energia wewnętrzna, n - liczba moli, S - entropia, V - objętość, \mathbf{M} - magnetyzacja, \mathbf{P} - polaryzacja elektryczna, A - pole powierzchni.
- *intensywne* – nie zależą od rozmiarów układu, np. T - temperatura, μ - potencjał chemiczny, P - ciśnienie, \mathbf{H} - natężenie pola magnetycznego, \mathbf{E} - natężenie pola elektrycznego, ρ - gęstość, σ - powierzchniowa energia swobodna.

Zmienne ekstensywne X_i oraz intensywne Y_i tworzą pary, takie, że iloczyn $X_i Y_i$ ma jednostkę energii, np.:

- 1) ST - iloczyn entropii i temperatury*,
- 2) $n\mu$ - iloczyn liczby moli i molowego potencjału chemicznego,
- 3) PdV - praca objętościowa układu ($-PdV$ - wykonana nad układem),
- 4) HdM - praca magnetyczna wykonana nad układem,
- 5) EdP - praca elektryczna wykonana nad układem,
- 6) σdA - praca zmiany powierzchni układu.

*Uwaga: CT , gdzie C jest pojemnością cieplną, też ma jednostkę [J] ale C nie jest funkcją stanu.

Wykorzystuje się także wielkości zdefiniowane na podstawie ekstensywnych zmiennych stanu odnoszące się do jednego mola substancji, np.

objętość molowa:
$$v = \left(\frac{\partial V}{\partial n} \right)_{T,P} . \quad (1.1)$$

Wielkości takie nie są już ekstensywnymi zmiennymi stanu i będziemy je zapisywać małymi literami $u, s, v, \mathbf{m} \dots$

Jeżeli stan układu można zmienić bez zmiany danej wielkości, to nie można jej uznać za funkcję stanu. Przykładowo *ciepło* i *energia mechaniczna* nie są funkcjami stanu, lecz funkcjami procesu, tzn. ich zmiana zależy nie tylko od stanu początkowego i końcowego układu, lecz także od drogi procesu.

1.3. Równanie stanu

Równanie stanu wiąże funkcje stanu, które są niezbędne do opisanego stanu równowagi układu. Równanie stanu gazu doskonałego wiąże ciśnienie (P), objętość (V) i temperaturę (T)

$$PV = nRT, \quad (1.2)$$

gdzie $R = 8,3145 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ jest uniwersalną stałą gazową. Równanie to dotyczy tylko układu homogenicznego. Opis układów heterogenicznych wymaga większej liczby zmiennych.

W przypadku gazów rzeczywistych równanie (1.2) zgadza się najlepiej przy małych ciśnieniach i braku reakcji chemicznych. Równanie stanu gazu doskonałego zawiera tylko dwie zmienne niezależne i jedną zależną.

Odchylenia od prawa (1.2) obserwowane w gazach rzeczywistych wynikają z dwóch efektów:

- 1) molekuly zajmują skończoną objętość, tak więc wolna przestrzeń, w której zachodzą kolizje jest mniejsza od V ,
- 2) molekuly gazu rzeczywistego przyciągają się nawzajem, co przekłada się na obniżenie ciśnienia p .

Inne równania, które opisują lepiej gaz rzeczywisty:

- równanie van der Waalsa,
- równanie wirialne.

1.4. Pierwsza zasada termodynamiki

Istnieje wiele sformułowań I zasady termodynamiki. Jedno z użytecznych sformułowań stwierdza, że energia jest zachowana oraz, że istnieje uniwersalny zasób energii w układzie termodynamicznym, zwany *energiją wewnętrzną*, który może być zmieniany przez dodawanie lub odejmowanie z zewnątrz układu energii w dowolnej formie:

$$dU = dQ + dW, \quad (1.3)$$

gdzie: dU - zmiana energii wewnętrznej,
 dQ - ciepło dostarczone do układu,
 dW - praca wykonana nad układem.

Istnieje wiele formy pracy, np. praca elektryczna lub magnetyczna, jednakże szczególnie istotną postacią pracy nad układem jest praca objętościowa:

$$dW = -PdV, \quad (1.4)$$

Jeżeli znamy równanie stanu, to ciśnienie P jest znane dla każdej objętości V i możliwe jest obliczenie pracy ΔW

$$\Delta W = \int_1^2 P(V)dV . \quad (1.5)$$

W przypadku gazu doskonałego energia wewnętrzna U jest tylko funkcją temperatury, natomiast nie zależy od ciśnienia. Tak więc w procesie izotermicznym cała praca musi być zrównoważona wymianą ciepła.

1.5. Druga zasada termodynamiki

Istnieje wiele sformułowań II zasady termodynamiki.

Sformułowanie 1

Spontaniczna tendencja układu do dążenia do stanu równowagi nie może być odwrócona bez zamiany w tym samym czasie jakiejś formy zorganizowanej energii (pracy) w energię niezorganizowaną (ciepło).

Przykład

Rozważmy przepływ ciepła. Doświadczenie pokazuje, że ciepło przepływa tylko od ciał cieplejszych do zimniejszych. Jeżeli użyjemy np. lodówki, żeby odwrócić ten proces, to musimy także wykonać pracę, która w otoczeniu lodówki prowadzi do zamiany energii zorganizowanej w niezorganizowaną. W większym układzie, który obejmuje lodówkę, chłodzone ciało i otoczenie lodówki razem ze źródłem energii zorganizowanej i ogrzewanym ciałem, tendencja do dążenia do stanu równowagi pozostaje zachowana.

Sformułowanie 2 (wg. Clausiusa)

Niemożliwe jest zbudowanie urządzenia, które pracując cyklicznie, nie daje innego efektu tylko przepływ ciepła od ciała zimniejszego do cieplejszego.

1.6. Odwracalność procesu i entropia

Odwracalność procesu może być zdefiniowana na kilka sposobów:

Sformułowanie 1

Jeżeli układ wymienia ciepło w powtarzalnym cyklu, to cykl ten jest odwracalny gdy

$$\sum_i \frac{\Delta Q_i}{T_i} = 0 \quad \text{lub} \quad \int \frac{dQ}{T} = 0. \quad (1.6a)$$

Przykładem układu pracującego w cyklu odwracalnym jest silnik Carnota, w którym:

$$\frac{\Delta Q_1}{T_1} + \frac{\Delta Q_3}{T_2} = 0, \quad (1.6b)$$

gdzie $\Delta Q_1 > 0$ jest ciepłem pobranym w procesie izotermicznym ze źródła ciepła o temperaturze T_1 (1 faza cyklu Carnota), zaś $\Delta Q_3 < 0$ jest ciepłem oddanym do chłodnicy o temperaturze T_2 w procesie izotermicznym (3 faza cyklu Carnota). Każdy inny cykl odwracalny można przedstawić jako kombinację cykli Carnota. Ponieważ realizacja takiego procesu wymaga nieskończonego czasu, w praktyce nie istnieją procesy idealnie odwracalne.

Definicja entropii w termodynamice klasycznej

Równanie (1.6a) wprowadza nową funkcję stanu zwaną *entropią* S , której różniczka

$$dS = \frac{dQ_{\text{rev}}}{T}, \quad (1.7)$$

gdzie „rev” oznacza proces odwracalny (*ang.* reversible). Entropia jest ekstensywną zmienną stanu. To oznacza, że entropia może być wyznaczona tylko na podstawie znajomości stanu początkowego i końcowego, także dla dowolnego procesu nieodwracalnego, jednakże tylko proces odwracalny umożliwia wyznaczenie zmiany entropii na podstawie wymiany ciepła

$$\Delta S = \int \frac{dQ_{\text{rev}}}{T}. \quad (1.8)$$

Przykład

Podczas przemiany fazowej, takiej jak topnienie, ciepło utajnione ΔQ jest dostarczane do układu w ustalonej temperaturze T . Stąd wynika, że entropia cieczy jest większa niż entropia fazy stałej o czynnik $\Delta S = \Delta Q/T$. Ten wzrost entropii jest związany z obniżeniem strukturalnego porządku.

Sformułowanie 2

W procesie odwracalnym entropia jest zachowana i przenoszona z jednego zbiornika ciepła do innego. Przyrost entropii układu nieizolowanego jest wówczas spowodowany tylko dopływem ciepła z otoczenia

$$\Delta S = \int \frac{dQ_{\text{rev}}}{T}. \quad (1.9a)$$

W procesie nieodwracalnym przenoszona jest mniejsza entropia, a różnica wytwarzana w procesie przenoszenia zwiększa entropię układu

$$\Delta S \geq \int \frac{dQ_{\text{rev}}}{T}. \quad (1.9b)$$

Sformułowanie 3

Entropia układu adiabatycznego nie może nigdy zmaleć

$$\Delta S \geq \int \frac{dQ}{T}. \quad (1.10)$$

Entropia jest miarą nieporządku w danym układzie. Entropia jest także miarą maksymalnej wymienialności ciepła na pracę. Jeżeli znamy zmianę entropii ΔS związaną z przepływem ciepła przez układ, to możemy obliczyć bezpośrednio tę część ciepła, która jest niedostępna do konwersji na pracę, gdyż jest tracona w rezerwarze ciepła o niższej temperaturze T_2

$$Q_{\text{niedost.}} \geq T_2 \Delta S. \quad (1.11)$$

Pozostała część energii wewnętrznej, która może być wykorzystana do wykonania pracy w danym procesie, nazywana jest energiją swobodną.

Definicja entropii w termodynamice statystycznej

Entropia statystyczna układu według Boltzmanna

$$S = k_B \ln(W), \quad (1.12)$$

gdzie: $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23}$ J/K jest stałą Boltzmann, W jest liczbą sposobów, na jakie makroskopowy stan termodynamiczny układu może być zrealizowany poprzez stany mikroskopowe.

1.7. Potencjał chemiczny

1.7.1. Definicja potencjału chemicznego

Potencjał chemiczny i -tego składnika układu opisuje zmianę energii wewnętrznej układu U gdy liczba moli tego składnika w układzie zmienia się o bardzo małą wartość dn_i

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, M, n_j \neq n_i}. \quad (1.13)$$

1.7.2. I zasada termodynamiki uwzględniająca wymianę masy

Jeżeli do układu wprowadzamy kilka substancji, to pierwsza zasada termodynamiki w postaci uwzględniającej jednoczesną zmianę masy i zmianę objętości układu o objętość dodanej materii, przybiera postać

$$dU = dQ - PdV + \sum_i (u_i + Pv_i) dn_i + \dots \quad (1.14)$$

gdzie ... oznacza inne formy pracy nad układem, np. praca magnetyczna, elektryczna, powierzchniowa, u_i - cząstkowa molowa energia wewnętrzna i -tego składnika

$$u_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq n_i}, \quad (1.15)$$

oraz v_i - cząstkowa molowa objętość i -tego składnika

$$v_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq n_i}. \quad (1.16)$$

W przypadku procesów odwracalnych bez wymiany masy $dQ = TdS$, natomiast całkowita zmiana entropii podczas procesu odwracalnego z jednoczesną wymianą ciepła i masy

$$dS = \frac{dQ}{T} + \sum_i s_i dn_i. \quad (1.17)$$

Tak więc wymiana ciepła podczas procesu odwracalnego z wymianą masy wynosi

$$dQ = T dS - T \sum_i s_i dn_i, \quad \text{dla procesu odwracalnego,} \quad (1.18)$$

gdzie s_i to cząstkowa molowa entropia

$$s_i = \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq n_i}. \quad (1.19)$$

natomiast w przypadku procesu nieodwracalnego wymiana ciepła jest mniejsza.

Warto zauważyć, że cząstkowe molowe wielkości u_i , v_i , s_i nie są specyficzne dla danych składników, lecz zależą także od koncentracji innych składników. Przykładowo istnieją takie układy, gdzie v_i może być nawet ujemne. Analogiczne wielkości u , v , s dla czystych substancji są specyficzne dla danego materiału.

Podstawiając dQ z równania (1.18) do (1.14) otrzymujemy kolejną postać I zasady termodynamiki

$$dU = T dS - P dV + \sum_i (u_i + Pv_i - Ts_i) dn_i + \dots, \quad (1.20a)$$

co można także zapisać

$$\boxed{dU = T dS - P dV + \sum_i \mu_i dn_i + \dots}, \quad (1.20b)$$

gdzie

$$\boxed{\mu_i = u_i + Pv_i - Ts_i - \dots} \quad (1.21)$$

jest molowym potencjałem chemicznym.

Równanie (1.20) możemy zapisać najogólniej oznaczając przez Y_k zestaw intensywnych funkcji stanu $-P, \mathbf{H}, \mathbf{E}, \sigma, \dots$ i przez X_k odpowiedni zestaw zmiennych ekstensywnych $V, \mathbf{M}, \mathbf{P}, A, \dots$

$$\boxed{dU = T dS + \sum_k Y_k dX_k + \sum_i \mu_i dn_i}. \quad (1.22)$$

Ze względu na ekstensywny charakter U , S , X_k , n_i możliwe jest przeprowadzenie całkowania związku (1.22), co prowadzi do wyznaczenia absolutnej wartości energii wewnętrznej:

$$\boxed{U = TS + \sum_k X_k Y_k + \sum_i \mu_i n_i}. \quad (1.23)$$

1.7.3. Równanie Gibbsa-Duhema

Różniczkując równanie (1.23) otrzymujemy:

$$dU = T dS + S dT + \sum_k (Y_k dX_k + X_k dY_k) + \sum_i (\mu_i dn_i + n_i d\mu_i). \quad (1.24)$$

Porównując równania (1.22) i (1.24) otrzymujemy równanie Gibbsa-Duhema

$$\boxed{S dT + \sum_k X_k dY_k + \sum_i n_i d\mu_i = 0}. \quad (1.25)$$

Równanie można też zapisać w odniesieniu do $n = 1$ mola jednego składnika:

$$s dT + \sum_k x_k dY_k + d\mu = 0. \quad (1.26)$$

Równanie to dla procesów odwracalnych wiąże zmiany potencjału chemicznego ze zmianami temperatury i innych „mechanicznych” ekstensywnych funkcji stanu.

1.8. Potencjały termodynamiczne

1) Energia wewnętrzna U jest potencjałem termodynamicznym, który możemy wyrazić jako funkcję ekstensywnych zmiennych stanu $U(S, V, M, n_i, \dots)$. Stąd różniczka zupełna:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, M, n_i} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, M, n_i} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial M}\right)_{S, V, n_i} dM + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, V, M, n_j \neq n_i} dn_i + \dots \quad (1.27)$$

Jeżeli wyrazimy U jako funkcję kompletnego zestawu ekstensywnych zmiennych stanu, to możemy dokonać porównania składników wzorów (1.20) i (1.27). Stąd wynika, że intensywne funkcje stanu T, P, \dots są określone jako pochodne cząstkowe energii wewnętrznej U po odpowiednich ekstensywnych zmiennych stanu S, V, \dots

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, M, n_j \neq n_i}, \quad -P = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, M, n_j \neq n_i}, \quad H = \left(\frac{\partial U}{\partial M}\right)_{S, V, n_j \neq n_i}, \quad \mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, V, M, n_j \neq n_i}. \quad (1.28)$$

Jeżeli istnieją pochodne cząstkowe I rzędu i są ciągłe, to kolejność wyznaczania pochodnych cząstkowych II-go rzędu nie ma znaczenia. Stąd i ze wzorów (1.28) można otrzymać liczne związki Maxwella. Jeden z możliwych:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S, M, n_i} = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{V, M, n_i}. \quad (1.29)$$

Często nie jest wygodnie używać tylko ekstensywnych zmiennych stanu jako zmiennych niezależnych. W wielu eksperymentach wygodniej jest posługiwać się T zamiast S oraz P zamiast V . Jeżeli U wyrazimy jako funkcję innych nie tylko ekstensywnych zmiennych stanu, np. $U(T, P, M, n_i, \dots)$, to U straci charakter wartości potencjalnej względem tych zmiennych. Dlatego pożądane jest wprowadzenie innych funkcji związanych z U , które zachowują się jak funkcje potencjalne gdy wyrażone są przez zestaw innych zmiennych niezależnych niż S, V, M, n_i, \dots

2) Entalpia jest wielkością zdefiniowaną jako

$$H = U - \sum_k Y_k X_k \quad (1.30)$$

lub, wykorzystując (1.23) możemy zapisać

$$H = TS + \sum_i \mu_i n_i. \quad (1.31)$$

Entalpia jest potencjałem termodynamicznym odpowiednim do wyrażania poprzez zmienne S , Y oraz n_i (co będzie pokazane na ćwiczeniach). Entalpia jest często stosowana do opisu procesów, w których zmienne „mechaniczne” Y_i są stałe oraz w procesach adiabatycznych w których $dS = 0$.

3) Entalpia swobodna zwana także funkcją Gibbsa, jest zdefiniowana jako

$$G = U - TS - \sum_k X_k Y_k, \quad (1.32)$$

lub, wykorzystując (1.23) możemy zapisać

$$G = \sum_i \mu_i n_i. \quad (1.33)$$

Entalpia swobodna jest potencjałem termodynamicznym odpowiednim do wyrażania poprzez zmienne T , Y oraz n_i . Szczególni użyteczna jest do opisu procesów izotermicznych i jednocześnie izobarycznych.

4) Funkcja Helmholtza lub energia swobodna Helmholtza jest zdefiniowana wzorem

$$F = U - TS, \quad (1.34)$$

lub, wykorzystując (1.23) możemy zapisać

$$F = \sum_k X_k Y_k + \sum_i \mu_i n_i. \quad (1.35)$$

Funkcja Helmholtza jest potencjałem termodynamicznym odpowiednim do wyrażania poprzez zmienne T , X oraz n_i . Funkcja Helmholtza jest użyteczna do opisu procesów izotermicznych i izochorycznych.

1.9. Równowaga

Stan równowagi jest osiągnięty gdy:

- U , n i wszystkie mechaniczne ekstensywne zmienne stanu pozostają stałe,
- entropia osiąga maksymalną wartość,
- entalpia osiąga minimalną wartość,
- funkcja Gibbsa i energia swobodna osiąga minimalną wartość.

Transport masy między fazami – przykład 1

Rozważmy układ złożony z cieczy i jej pary w równowadze. Założymy następujące warunki:

- 1) stała temperatura (zapewniona przez zanurzenie układu w ogromnym zbiorniku ciepła),
- 2) stałe ciśnienie (zapewnione przez otwarcie układu na działanie ciśnienia atmosferycznego).

Niech N oznacza liczbę moli w całym układzie, z czego n znajduje się w cieczy. Funkcja Gibbsa całego układu:

$$G = n\mu_1 + (N - n)\mu_2. \quad (1.36)$$

Dla założonych warunków z równania Gibbsa-Duhema $d\mu = -sdT + vdP$ wynika, że potencjały chemiczne μ_1 i μ_2 są stałe. Stąd i z (1.36)

$$\frac{\partial G}{\partial n} = 0 = \mu_1 - \mu_2. \quad (1.37)$$

Tak więc, w izotermicznym i izobarycznym układzie równowaga transportu mas istnieje gdy

$$\mu_1 = \mu_2. \quad (1.38)$$

W warunkach gdy T lub V nie są stałe, nie możemy założyć niezależności potencjałów chemicznych od n . Nawet wówczas możliwe jest jednak udowodnienie, że (1.38) pozostaje warunkiem równowagi transportu mas. Przykład będzie podany na ćwiczeniach.

W ogólności w układzie o dowolnej liczbie składników $i = 1, 2, \dots$ dwie fazy (1) i (2) pozostają w równowadze, gdy dla każdego i -tego składnika potencjały chemiczne są równe w obu fazach:

$$\boxed{\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)}}. \quad (1.39)$$

Spontaniczny transport materii z fazy (2) do (1) zachodzi gdy

$$\mu_i^{(1)} < \mu_i^{(2)}. \quad (1.40)$$

Uwaga:

Błędem jest zakładanie, że procesy dyfuzyjne zachodzą zawsze w kierunku malejącej koncentracji. Przykładowo w niektórych roztworach gradient temperatury powoduje rozdzielanie molekuł: cięższe molekuly gromadzą się w chłodniejszym obszarze. Prawo Ficka wiążące strumień dyfuzji z gradientem koncentracji ma więc zastosowanie tylko wtedy gdy inne parametry wchodzące w skład definicji potencjału chemicznego (1.21) są ujednocnione w całym układzie.

Równowaga termiczna

Rozważmy układ odizolowany złożony z jednego składnika w dwóch fazach. Z warunku osiągnięcia przez entropię maksymalnej wartości wynika warunek równych temperatur faz

$$0 = dS = dS^{(1)} + dS^{(2)} = \frac{dQ^{(1)}}{T^{(1)}} + \frac{dQ^{(2)}}{T^{(2)}}. \quad (1.41)$$

Ponieważ w układzie izolowanym $dQ^{(1)} = -dQ^{(2)}$ otrzymujemy

$$T^{(1)} = T^{(2)}. \quad (1.42)$$

Równowaga mechaniczna

Analogicznie z warunku osiągnięcia minimum przez energię swobodną wynika warunek równych ciśnień.

$$dF = dF^{(1)} + dF^{(2)} = -S^{(1)}dT^{(1)} - P^{(1)}dV^{(1)} + \mu^{(1)}dn^{(1)} - S^{(2)}dT^{(2)} - P^{(2)}dV^{(2)} + \mu^{(2)}dn^{(2)} = 0 \quad (1.43)$$

i ponieważ w układzie izolowanym $dV^{(1)} = -dV^{(2)}$, $dn^{(1)} = -dn^{(2)}$ oraz wcześniej wykazaliśmy, że $\mu^{(1)} = \mu^{(2)}$ oraz $T_1 = T_2 \Rightarrow T = \text{const}$.

$$dF = dF^{(1)} + dF^{(2)} = -(P^{(1)} - P^{(2)})dV^{(1)} = 0, \\ P^{(1)} = P^{(2)}. \quad (1.44)$$

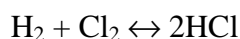
1.10. Równowaga chemiczna

Do tej pory rozważaliśmy równowagę tylko w układach, w których nie zachodzą reakcje chemiczne. Teraz podamy (bez dowodu), że warunek równowagi pomiędzy substratami i produktami danej reakcji odpowiadający minimum funkcji Gibbsa G jest następujący:

$$\boxed{\sum_i \nu_i \mu_i = 0}, \quad (1.45)$$

gdzie i jest numerem substancji, zaś ν_i są współczynnikami stechiometrycznymi reakcji.

Przykładowo dla reakcji



współczynniki dla substratów (zanikających reagentów) są ujemne

$$\nu_1 = \nu_2 = -1,$$

zaś współczynnik dla produktu jest dodatni

$$\nu_3 = 2.$$

Problemem przy próbie wykorzystania warunku (1.45) jest zależność μ_i od P i V .

Literatura do tematu 1

[1] F. Rosenberger, "Fundamentals of Crystal Growth I" (Springer 1979).