

## Termodynamická rovnováha

Jedná se o nejobecnější stav rovnováhy, v němž se makro systém, v daných podmínkách, ustálí po relaxační době. (chemická, mechanická, radiační,...rovnováha)

1. Postulát termodynamiky: Při daných a neměnných vnějších podmínkách dospěje každý makro systém do stavu termodynamické rovnováhy. V tomto stavu nedochází k žádným makroskopickým procesům a všechny makroskopické stavové veličiny mají konstantní hodnoty. Ke změnám makroskopických veličin může dojít pouze vnějším zásahem.
2. Postulát termodynamiky: Stav termodynamické rovnováhy homogenního systému je jednoznačně určen souborem vnějších parametrů a jedním vnitřním. Všechny ostatní vnitřní parametry se dají vyjádřit jako funkce předchozích.

Je-li  $T, V$  konstantní, pak se minimalizuje Helmholtzova volná energie  $F=U-TS$

Je-li  $T, p$  konstantní, pak se minimalizuje Gibbsova volná entalpie  $G=H-TS$

Mikrostav je úplná a maximální informace na mikroskopické úrovni

Makrostav je určitá množina mikrostavů

### Rovnováha v heterogenní soustavě

Mohou-li v  $k$ -složkové uzavřené soustavě o  $f$  fázích probíhat samovolné děje za konstantní teploty a tlaku (přechod z fáze do fáze nebo chem. reakce) bude dle 2. Gibbsův potenciál klesat až do minima.

$$dG = dG^I + dG^{II} + dG^{III} + dG^{IV} + \dots + dG^f = 0 \quad [T, p = \text{konst.}; w = 0; \text{rovnováha}] \quad (1)$$

Každá z  $f$  fází můžeme považovat za  $k$ -složkovou soustavu, jejichž Gibbsův potenciál je funkcí teploty, tlaku a látkového množství všech složek, neboli

$$dG^j = f(T, p, n_1^j, n_2^j, \dots, n_k^j) \quad (2)$$

Využijeme-li vztahu pro totální diferenciál Gibbsova potenciálu při  $T, p = \text{konst.}$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p, n_1, n_2, n_3, \dots} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T, n_1, n_2, n_3, \dots} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{p, T, n_2, n_3, \dots} dn_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2}\right)_{p, T, n_1, n_3, \dots} dn_2 \dots \quad (3)$$

Můžeme podmínku rovnováhy přepsat do tvaru

$$dG = \sum_{j=1}^f dG^j = \sum_{j=1}^f \sum_{i=1}^k \mu_i^j dn_i^j = 0 \quad [T, p = \text{konst.}; w = 0; \text{rovnováha}] \quad (4)$$

Rovnice (4) je podmínkou rovnováhy v  $k$ -složkové uzavřené soustavě o  $f$ -fázích.

Jestliže v uzavřené soustavě neprobíhá chemická reakce, mohou se počty molů složek v jednotlivých fázích měnit jen tak, že složky přecházejí z fáze do fáze. To můžeme zapsat maticí:

$$\begin{aligned} dn_1^I + dn_1^{II} + dn_1^{III} + \dots + dn_1^f &= 0 \\ dn_2^I + dn_2^{II} + dn_2^{III} + \dots + dn_2^f &= 0 \\ dn_3^I + dn_3^{II} + dn_3^{III} + \dots + dn_3^f &= 0 \end{aligned}$$

Zbylé úpravy se mi nechtějí přepisovat, protože asi nejsou moc důležité, takže pro zájemce z Brdičky (Úvod do fyzikální chemie)

V každé z těchto rovnic je  $(f - 1)$  členů nezávisle proměnných a jeden člen závisle proměnný, jehož hodnota je dána hodnotami členů ostatních; rovnice (IX.5) lze totiž zřejmě upravit na tvar

$$\begin{aligned} dn_1^I &= -dn_1^{II} - dn_1^{III} - \dots - dn_1^f \\ dn_2^I &= -dn_2^{II} - dn_2^{III} - \dots - dn_2^f \quad [\text{totéž}] \\ &\vdots \\ dn_k^I &= -dn_k^{II} - dn_k^{III} - \dots - dn_k^f \end{aligned} \quad (\text{IX.6})$$

Za rovnováhy v uvažované  $k$ -složkové  $f$ -fázové uzavřené soustavě, v níž neprobíhají chemické změny, musí tedy být splněny *současně* rovnice (IX.4) i rovnice (IX.6). Rovnici (IX.4) rozepíšeme ve tvaru

$$\begin{aligned} dG &= \mu_1^I dn_1^I + \mu_2^I dn_2^I + \dots + \mu_k^I dn_k^I + \\ &+ \mu_1^{II} dn_1^{II} + \mu_2^{II} dn_2^{II} + \dots + \mu_k^{II} dn_k^{II} + [T = \text{konst}; p = \text{konst}; \\ &+ \mu_1^{III} dn_1^{III} + \mu_2^{III} dn_2^{III} + \dots + \mu_k^{III} dn_k^{III} + w^* = 0; \\ &\vdots \quad \text{soustava } k, f; \\ &\quad \text{rovnováha}] \quad (\text{IX.7}) \\ &+ \mu_1^f dn_1^f + \mu_2^f dn_2^f + \dots + \mu_k^f dn_k^f = 0 \end{aligned}$$

a do prvního řádku dosadíme za  $dn_1^I, dn_2^I, \dots, dn_k^I$  z rovnic (IX.6)

$$\begin{aligned} dG &= -\mu_1^I dn_1^{II} - \mu_1^I dn_1^{III} - \dots - \mu_1^I dn_1^f - \\ &- \mu_2^I dn_2^{II} - \mu_2^I dn_2^{III} - \dots - \mu_2^I dn_2^f - [T = \text{konst}; p = \text{konst}; \\ &\vdots \quad w^* = 0; \\ &\quad \text{soustava } k, f \\ &- \mu_k^I dn_k^{II} - \mu_k^I dn_k^{III} - \dots - \mu_k^I dn_k^f + \text{dějů;} \\ &+ \mu_1^{II} dn_1^{II} + \mu_2^{II} dn_2^{II} + \dots + \mu_k^{II} dn_k^{II} + \text{rovnováha}] \quad (\text{IX.8}) \\ &+ \mu_1^{III} dn_1^{III} + \mu_2^{III} dn_2^{III} + \dots + \mu_k^{III} dn_k^{III} + \\ &\vdots \\ &+ \mu_1^f dn_1^f + \mu_2^f dn_2^f + \dots + \mu_k^f dn_k^f = 0 \end{aligned}$$

Spojením některých členů v této rovnici dostaneme

$$\begin{aligned} dG &= (\mu_1^{II} - \mu_1^I) dn_1^{II} + (\mu_2^{II} - \mu_2^I) dn_2^{II} + \dots + (\mu_k^{II} - \mu_k^I) dn_k^{II} + \\ &+ (\mu_1^{III} - \mu_1^I) dn_1^{III} + (\mu_2^{III} - \mu_2^I) dn_2^{III} + \dots + (\mu_k^{III} - \mu_k^I) dn_k^{III} + \\ &\vdots \\ &+ (\mu_1^f - \mu_1^I) dn_1^f + (\mu_2^f - \mu_2^I) dn_2^f + \dots + (\mu_k^f - \mu_k^I) dn_k^f = 0 \end{aligned} \quad [\text{totéž}] \quad (\text{IX.9})$$

Protože změny počtu molů složek v jednotlivých fázích, jež vystupují v této rovnici (tzn.  $dn_1^I, dn_2^I, \dots, dn_k^I$ ), jsou všechny nezávislé (a přitom nenulové), může být rovnice (IX.9) splněna jen tehdy, platí-li současně rovnice

$$\begin{aligned} \mu_1^I - \mu_1^I &= 0, & \mu_2^I - \mu_2^I &= 0, & \dots & \mu_k^I - \mu_k^I &= 0 \\ \mu_1^{II} - \mu_1^I &= 0, & \mu_2^{II} - \mu_2^I &= 0, & \dots & \mu_k^{II} - \mu_k^I &= 0 & \text{[totéž]} & \text{(IX.10)} \\ \mu_1^{III} - \mu_1^I &= 0, & \mu_2^{III} - \mu_2^I &= 0, & \dots & \mu_k^{III} - \mu_k^I &= 0 \\ & \vdots & & & & & \\ \mu_1^I - \mu_1^I &= 0, & \mu_2^I - \mu_2^I &= 0, & \dots & \mu_k^I - \mu_k^I &= 0 \end{aligned}$$

Všechny pod sebou napsané rovnice mohou být současně splněny jen tehdy, jestliže

$$\begin{aligned} \mu_1^I &= \mu_1^{II} = \mu_1^{III} = \dots = \mu_1^I \\ \mu_2^I &= \mu_2^{II} = \mu_2^{III} = \dots = \mu_2^I & \text{[totéž]} & \text{(IX.11)} \\ & \vdots & & \\ & \vdots & & \\ \mu_k^I &= \mu_k^{II} = \mu_k^{III} = \dots = \mu_k^I \end{aligned}$$

Je tedy uvažovaná soustava v rovnováze, jestliže chemické potenciály každé ze složek jsou ve všech fázích stejné. Tento závěr představuje hledanou podmínku rovnováhy v heterogenní soustavě.

Jako příklad uvedme uzavřenou jednosložkovou dvoufázovou soustavu, pro níž se soustava rovnic (IX.11) redukuje na rovnici jedinou, totiž

$$\mu^I = \mu^{II} \quad \text{(IX.12)}$$

[ $T = \text{konst}$ ;  $p = \text{konst}$ ;  $w^* = 0$ ; uzavřená soustava  
 $k = 1, f = 2$  bez chemických dějů; rovnováha]

Jiným příkladem je rovnováha v uzavřené dvousložkové dvoufázové soustavě, kde obdobně platí

$$\begin{aligned} \mu_1^I &= \mu_1^{II} & \text{(IX.13)} \\ \mu_2^I &= \mu_2^{II} \end{aligned}$$

[ $T = \text{konst}$ ;  $p = \text{konst}$ ;  $w^* = 0$ ; uzavřená soustava  
bez chemických dějů,  $k = 2, f = 2$ ; rovnováha]

## 9.2 GIBBSŮV ZÁKON FÁZÍ

Při rovnováze v uzavřené heterogenní soustavě o  $k$  nezávislých složkách existuje kromě teplotní a tlakové rovnováhy s okolím také rovnováha v každé jednotlivé fázi soustavy (tzn. složení jednotlivých fází se nemění s časem) a současně také rovnováha mezi fázemi (tzn. váhová množství jednotlivých fází se nemění s časem); ustaví se tedy určité rovnovážné rozložení látek mezi fázemi soustavy. (O pojmech fáze a nezávislá složka srovn. str. 85.)

Z těchto úprav plyne podmínka pro rovnováhu v heterogenní soustavě. Chemické potenciály ve všech fázích jsou stejné (IX.11)

