

$\nabla p \neq 0 \Rightarrow$ netto massestrøm fra høy mot lav p

$\nabla T \neq 0 \Rightarrow$ netto varmemestrøm fra høy mot lav T

$\nabla \mu_i \neq 0 \Rightarrow$ kan oppnå $\Delta G < 0$ ved forflytning av type- i -partikler fra høy mot lav μ_i

$\Rightarrow$ Et system i likevekt har p , T og alle μ_i konstante over hele systemet

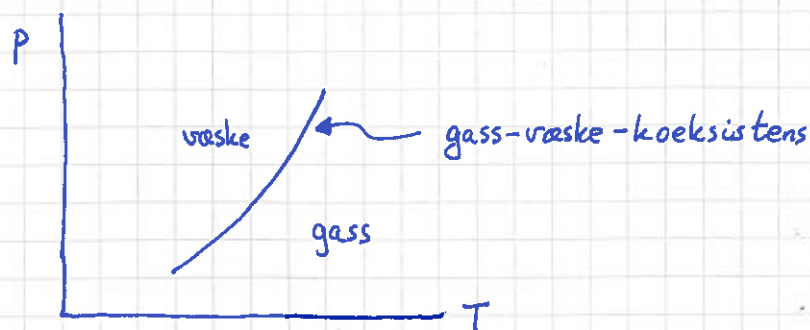
Eks: $\text{H}_2\text{O} (g) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} (l)$

gass (g)			
μ_g	p	T	
μ_v	p	T	
væske (l)			

• $\mu_g > \mu_v \Rightarrow \Delta G = (\mu_v - \mu_g) \Delta N < 0$ hvis ΔN molekyler kondenserer

• $\mu_g < \mu_v \Rightarrow \Delta G = (\mu_g - \mu_v) \Delta N < 0$ hvis ΔN molekyler fordampes

- Likevekt (Koeksistens) mellom gass- og væskefasen kun mulig hvis $\mu_g(p, T) = \mu_v(p, T)$, som fastlegger damptrykk-kurven:



(Mer om dette snart.)

7.3 Ideelle blandinger

(83)

Idealisert modell:

1. Blandingsentropi som med ideelle gasser

$$\Delta S_{\text{mix}} = -k \sum_{j=1}^c N_j \ln x_j \quad ; \quad x_j = \frac{N_j}{N} \quad (\text{se s. 61})$$

2. Ekstensive størrelser som U, V endres ikke ved blanding

$$a: \textcircled{A} \quad \textcircled{B} \quad b: \textcircled{B} \quad \textcircled{A} \quad U_a = U_b$$

Gjelder for ideelle gasser; god tilnærming for isotop-blandinger, blanding av lignende molekyler, for løsemiddelet i svake oppløsninger, og for kjemiske likevekter.

Modellen gir:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + kT \ln x_i$$

Her er:

μ_i = kjemisk pot. for komponent i i blanding

μ_i° = ————— " ————— ren komponent i ($= \mu_i^\circ(p, T)$)

$x_i = N_i / N$ (molbrøk)

Bevis:

$$S = S_0 + \Delta S_{\text{mix}} \quad (S_0 = \text{entropi for blanding})$$

$$G = U + pV - TS$$

$$= G_0 - T \Delta S_{\text{mix}} \quad (G_0 = U + pV - TS_0 = \text{Gibbs fri energi for blanding})$$

$$G_0 = \sum_{j=1}^c G_{0j} = \sum_{j=1}^c \mu_j^\circ N_j \quad (\text{Rene komponenter: } \mu_j^\circ = G_{0j} / N_j)$$

Dermed:

$$G = \sum_{j=1}^c \mu_j^\circ N_j - T \sum_{j=1}^c (-k) N_j \ln x_j$$

$$= \sum_j N_j (\mu_j^\circ + kT \ln x_j)$$

$$\Rightarrow \mu_i = \frac{\partial G}{\partial N_i} = \mu_i^\circ + kT \ln x_i + \sum_j N_j kT \frac{1}{x_j} \frac{\partial x_j}{\partial N_i}$$

Her er

$$\sum_j \frac{N_j}{x_j} \frac{\partial x_j}{\partial N_i} = \sum_j \frac{N_j}{(N_j/N)} \frac{\partial x_j}{\partial N_i} = N \sum_j \frac{\partial x_j}{\partial N_i}$$

$$= N \frac{\partial}{\partial N_i} \sum_j x_j = N \frac{\partial}{\partial N_i} (1) = 0$$

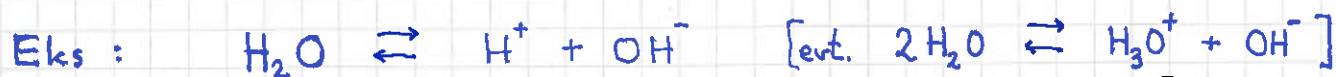
$$\Rightarrow \mu_i = \mu_i^\circ + kT \ln x_i \quad (\text{som vi skulle vise})$$

Dermed har vi også for blandinger:

$$G = \sum_{j=1}^c \mu_j N_j$$

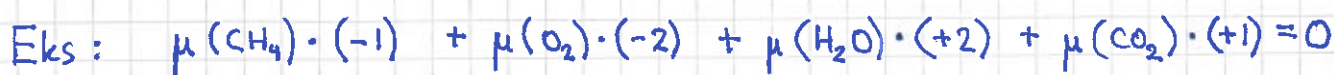
7.4 Kjemiske likevekter

Generelt: reaktanter $\rightleftharpoons$ produkter



Termodynamisk likevekt når G er minimal (for gitt p, T)

$$\Rightarrow dG = 0 \Rightarrow \sum_j \mu_j dN_j = 0$$



$\nu_j = \frac{dN_j}{dz}$ = støkiometrisk heltall = endring i N_j
pr enkeltreaksjon; dz = antall enkeltreaksjoner

Velger (f.eks.) $\nu_j > 0$ for produkter, $\nu_j < 0$ for reaktanter

X_j = molekyltype j

$\Rightarrow$ Reaksjonsligning (generelt): $\sum_j \nu_j X_j = 0$

Likerevtskriterium (gitt p, T): $\sum_j \nu_j \mu_j = 0$

Hvis vi kan anta ideell blanding,

$$\mu_j = \mu_j^\circ + kT \ln x_j$$

($x_j = N_j/N$ = molbrøk)

(μ_j° = kjem. pot. for rent stoff j)

får vi

$$\sum_j \nu_j (\mu_j^\circ + kT \ln x_j) = 0$$

$$\Rightarrow \sum_j \nu_j \ln x_j = -\frac{1}{kT} \sum_j \nu_j \mu_j^\circ$$

$$\Rightarrow \sum_j \ln x_j^{\nu_j} = \ln \prod_j x_j^{\nu_j} = \frac{-\sum_j \nu_j \mu_j^\circ}{kT}$$

$$\Rightarrow \boxed{\prod_{j=1}^c x_j^{\nu_j} = K(T)}$$

Guldberg-Waages massevirkningslov

[1864; 150-årsjubileum 11.03.2014,
festmåte i Oslo!]

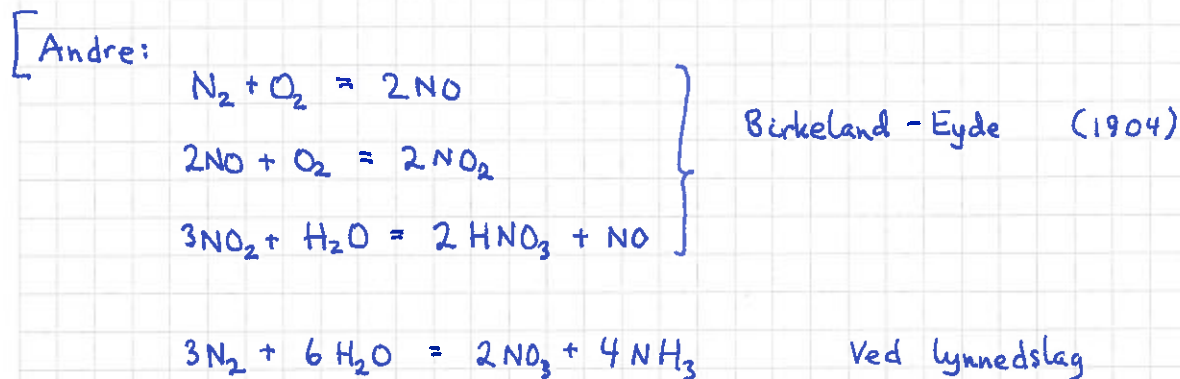
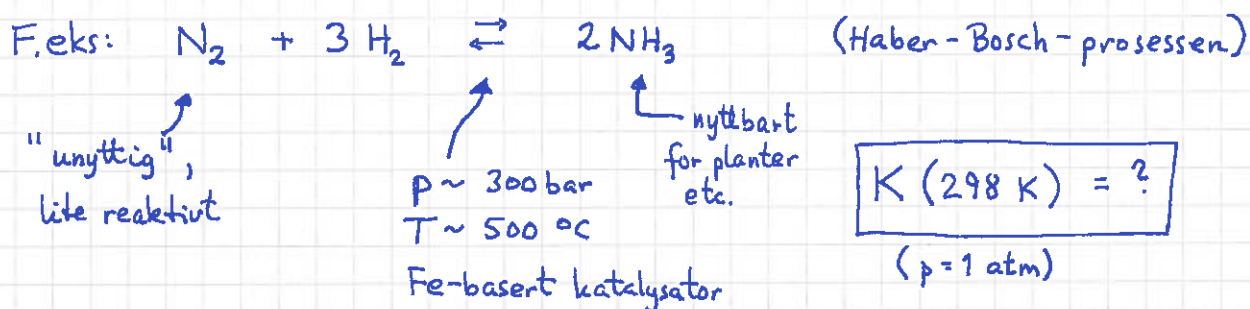
Her er

$$K(T) = \exp\left\{-\frac{\sum_j \nu_j \mu_j^\circ}{kT}\right\} = \text{likerevtskonstanten}$$

[For reell blanding: $\mu_j = \mu_j^\circ + kT \ln a_j$; a_j = aktiviteten]

Eks: Nitrogenfiksering

(86)



Fra NIST Chemistry WebBook (webbook.nist.gov):

	H° (kJ/mol)	S° (J/mol·K)	$\Rightarrow G^\circ = H^\circ - TS^\circ$ (kJ/mol)
H_2	0	130.68	-38.94
N_2	0	191.61	-57.10
NH_3	-45.90	192.77	-103.35

(H° = dannelsesentalpi)

$$\Rightarrow \Delta G_{\text{rxn}}^\circ = [-103.35 \cdot (+2) - 57.10 \cdot (-1) - 38.94 \cdot (-3)] \text{ kJ/mol}$$

$$= -32.78 \text{ kJ/mol} \quad \left(= \sum_j \nu_j \mu_j^\circ ; \text{ pr m\ddot{o}l} \right)$$

$$\Rightarrow K(298 \text{ K}) = \exp \left\{ \frac{+32.78 \cdot 10^3 / 6.02 \cdot 10^{23}}{1.38 \cdot 10^{-23} \cdot 298} \right\} = \underline{\underline{5.9 \cdot 10^5}}$$

Dvs:

$$\frac{x(\text{NH}_3)^2}{x(\text{N}_2) \cdot x(\text{H}_2)^3} = 5.9 \cdot 10^5 ; \quad x_j = N_j / N = g_j / g = p_j / p$$

$$g_j = N_j / V$$

Fase = homogent (del-) system

Eks:

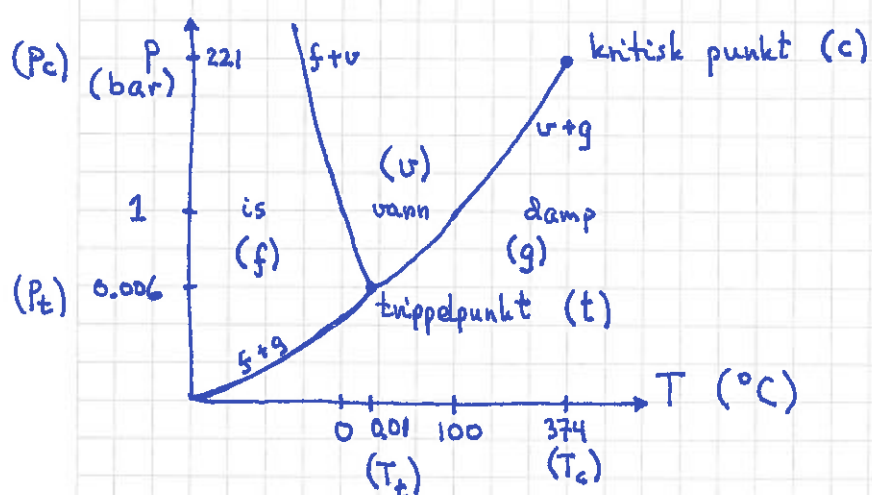
Ren gass, væske eller fast stoff

Gassblanding (Luft = $N_2 + O_2 + CO_2 + H_2O + \dots$)

Væskeblanding (Vin = $H_2O + C_2H_5OH + \dots$)

Fasediagram = oversikt over hvilke faser vi har i likevekt ved (f.eks.) gitt p og T

Eks: H_2O



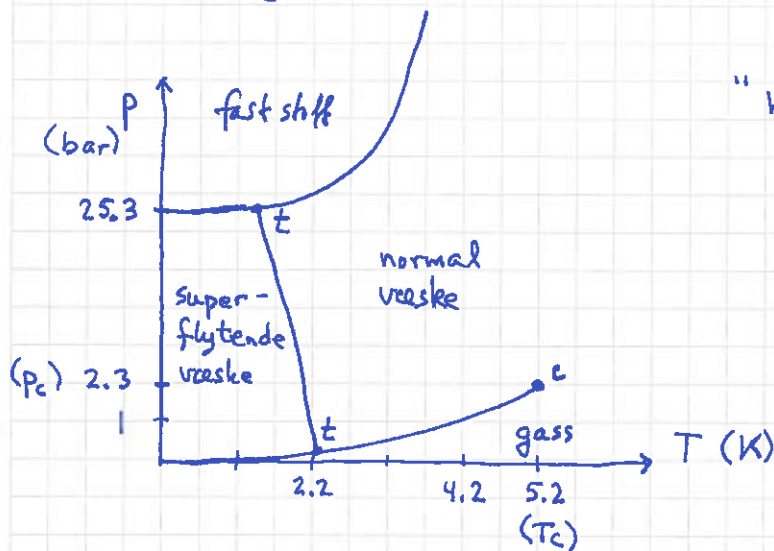
Koeksistenslinjer: To ulike faser i likevekt med hverandre
[Eks: Is og vann ved $0^{\circ}C$ og $1 \text{ atm} \approx 1 \text{ bar}$]

Trippelpunkt: Alle tre faser i likevekt
[$0.01^{\circ}C$, 0.006 bar (= partialtrykket til H_2O)]

Kritisk punkt: Væske + gass likevekt ($v+g$) fordrer økt trykk dersom temp. økes. Tettheten i gassen øker. Ved $T = T_c$ forsvinner forskjellene mellom væske og gass! Ikke så rent: Både væske og gass er isotrope fluider.

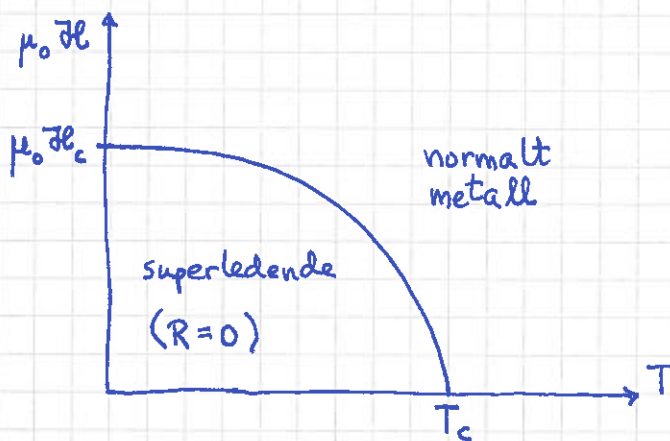
Eks: ${}^4\text{He}$

(88)



"helium II": null viskositet
(superflytende)

Eks: Type I superleder



	T_c (K)	$\mu_0 H_c$ (T)
Al	1.20	0.01
Pb	7.19	0.08
Zn	0.86	0.005

8.1 Gibbs faseregul

Hvor mange faser ^f kan være i samtidig likevekt?

$$f \leq c + 2$$

Gibbs faseregul

c = antall komponenter = antall kjemisk uavhengige ingredienser

Rent stoff: $c = 1 \Rightarrow$ inntil 3 faser i samtidig likevekt
(trippelpunkt)

Forklaring:

(89)

Antall variable: $p, T, x_1^{(1)}, x_2^{(1)}, \dots, x_c^{(1)}; \dots; x_1^{(q)}, x_2^{(q)}, \dots, x_c^{(q)} \} \begin{matrix} q \cdot c \text{ var.} \\ +2 \end{matrix}$

($x_j^{(i)}$ = molbrøk for stoff j i fase i ; $j=1 \dots c, i=1 \dots q$)

Antall uavhengige ligninger for disse:

$$\left. \begin{array}{l} \mu_j^{(1)} = \mu_j^{(2)} = \dots = \mu_j^{(q)} \quad ; \quad j = 1, 2, \dots, c \\ \text{(samme kjemiske potensial overalt for gitt stoff } j) \end{array} \right\} (q-1) \cdot c$$

$$\sum_{j=1}^c x_j^{(i)} = 1 \quad ; \quad i = 1, 2, \dots, q$$

(normering av molbrøksum i hver fase)

$$\left. \begin{array}{l} q \\ \hline = qc - c + q \text{ lign.} \end{array} \right\}$$

$$\begin{aligned} \# \text{ lign.} &\leq \# \text{ variable} \quad (\text{dvs: } f = \text{antall frihetsgrader} \\ &= \# \text{ var.} - \# \text{ lign.} \geq 0) \end{aligned}$$

$$\Rightarrow qc - c + q \leq qc + 2$$

$$\Rightarrow \underline{q \leq c + 2}$$

8.2 Diff ligning for koeksistenslinjene (+ 8.3)

Rent stoff, $c=1$, to faser i likevekt ($q=2$)

$$\Rightarrow f = c + 2 - q = 1 \text{ frihetsgrad}$$

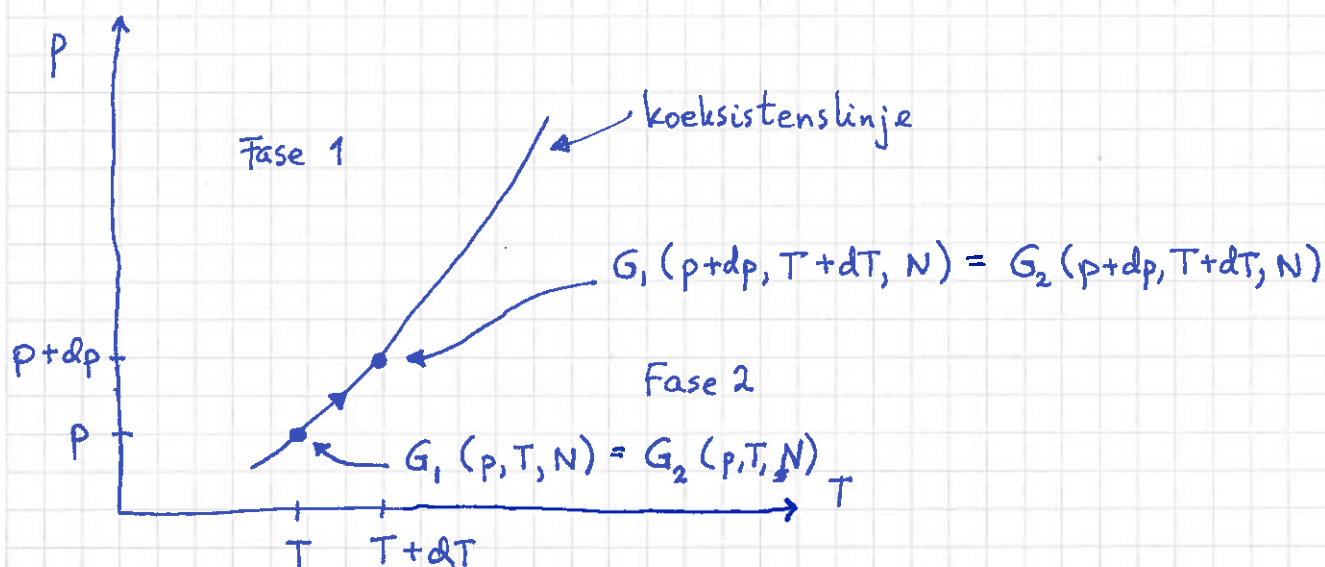
$\Rightarrow$ for valgt p er T gitt (ert. omvendt)

$$\boxed{\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T \cdot \Delta V}}$$

(Clausius-) Clapeyrons ligning

L = latent varme, T = temp.,

ΔV = volumendring ($f \rightarrow v$, $f \rightarrow g$ eller $v \rightarrow g$)



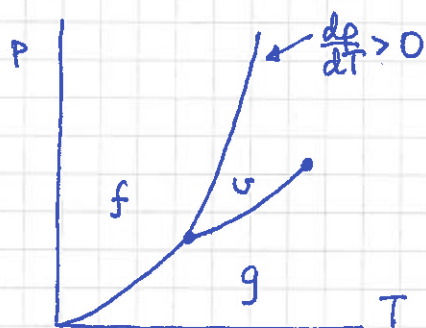
- Likevekt $1 \leftrightarrow 2$ for gitt p og T (dvs $dp=0$ og $dT=0$),
 $dG=0$, gir $\mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 = (\mu_1 - \mu_2) dN_1 = 0$,
dvs $\mu_1 = \mu_2$ (som før, se s.82).
- Betrakt N molekyler i hver av fasene 1 og 2. Må ha
 $G_1 = \mu_1 N = \mu_2 N = G_2$ langs hele koeksistenslinjen.
- Dermed er $dG_1 = dG_2$ når $(p, T) \rightarrow (p+dp, T+dT)$
 $\Rightarrow V_1 dp - S_1 dT = V_2 dp - S_2 dT$
 $\Rightarrow dp/dT = (S_2 - S_1) / (V_2 - V_1)$
- Med $S_2 - S_1 = Q_{1 \rightarrow 2} / T = L / T$ og $V_2 - V_1 = \Delta V$
fås

$$\underline{\underline{\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T \Delta V}}}$$
ged

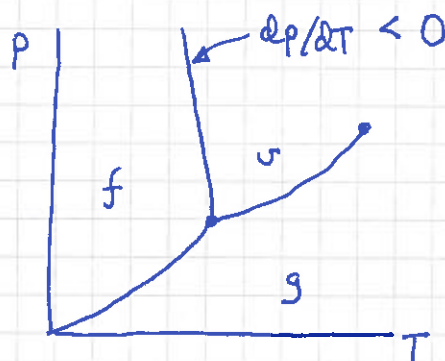
Fordampingskurven, $v \rightarrow g$: $L_f > 0$, $\Delta V > 0 \Rightarrow dp/dT > 0$ (91)

Sublimasjons ———, $f \rightarrow g$: $L_{sub} > 0$, $\Delta V > 0 \Rightarrow dp/dT > 0$

Smelte ———, $f \rightarrow v$: $L_{sm} > 0$, ΔV liten, som regel $\Delta V > 0$, men $\Delta V < 0$ for smelting av is $\Rightarrow (dp/dT)_{is \rightarrow vann} < 0$



"Normal" oppførsel
ved smelting



H₂O

[Smeltekurven er bratt pga liten $|\Delta V|$.]

Gode antagelser ved fordamping og sublimasjon er (som regel):

- temperaturuavhengig L [Kan evt. bruke kjent $L(T)$.]
- $\Delta V \approx V_g$ (da $V_g \gg V_v, V_f$) [Ikke OK nær kritisk punkt.]
- $V_g \approx nRT/p$ (ideell gass)

$$\Rightarrow \frac{dp}{dT} = \frac{L p}{nRT^2} \Rightarrow \frac{dp}{p} = \frac{L dT}{nRT^2} \Rightarrow \ln p = -\frac{L}{nRT} + \text{konst.}$$

$$\Rightarrow p(T) = p_0 \exp\left\{\frac{l}{R} \left[\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right]\right\} \quad (\text{Damptrykk-kurve})$$

med (p_0, T_0) valgt referanse og $l = L/n =$ molar latent varme

Med H₂O og trippelpunktet (612 Pa, 273.16 K) som referanse

($l_f = 598 \text{ cal/g} = \dots = 45 \text{ kJ/mol}$; $l_{sub} = 678 \text{ cal/g} = \dots = 51 \text{ kJ/mol}$):

$$p(T > T_t) = 612 \text{ Pa} \cdot \exp\left\{19.8 - 5413/T\right\}$$

$$p(T < T_t) = 612 \text{ Pa} \cdot \exp\left\{22.5 - 6134/T\right\}$$

(der T er målt i K)