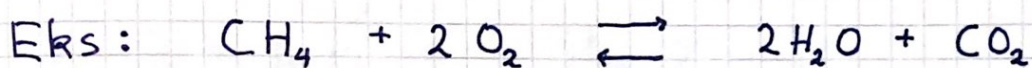


7.4 Kjemiske likevekter

Reaktanter $\rightleftharpoons$ Produkter



Termodynamisk likevekt, for gitt p og T , når G er minimal:

$$dG = \sum_j \mu_j dN_j = 0 \quad (dp=0, dT=0)$$

Eks: $-\mu(\text{CH}_4) - 2\mu(\text{O}_2) + 2\mu(\text{H}_2\text{O}) + \mu(\text{CO}_2) = 0$

Generell notasjon:

$\nu_j = \Delta N_j$ pr reaksjon = støkiometriske tall

$\nu_j > 0$ for produkter, $\nu_j < 0$ for reaktanter

X_j = molekyltype j

Reaksjonsligning: $\sum_j \nu_j X_j = 0$

Likevektskriterium: $\sum_j \nu_j \mu_j = 0$

La oss anta ideell blanding slik at

$$\mu_j = \mu_j^\circ + k_B T \ln x_j$$

med

$$x_j = N_j / N = \text{molbrøk } j$$

$$\mu_j^\circ = \text{kjemisk potensial for rent stoff } j$$

$$\mu_j = \text{kjem. pot. for stoff } j \text{ i blanding}$$

Får da:

(87)

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

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

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

$$\Rightarrow \prod_j x_j^{\nu_j} = K(T)$$

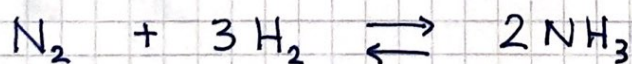
som er massevirkningsloven. (Guldberg og Waage, 1864).

Likevektskonstanten:

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

[I praksis brukes som regel konsentrasjoner, i enheten mol/L, i stedet for molbrøker.]

Eks: Haber - Bosch - prosessen



Hva er likevektskonstanten ved normale betingelser (298 K; 1 atm)?

Løsn:

Vi trenger μ° for N_2 , H_2 og NH_3 . Tabulert er gjerne H° og S° , standard dannelsesentalpi og standard entropi.

Kan da beregne $G^\circ = H^\circ - TS^\circ$ for de ulike rene stoffene. Hvis $G^\circ = \mu^\circ \cdot N_A$ er Gibbs fri energi pr mol, er $\mu^\circ/k_B = G^\circ/k_B \cdot N_A = G^\circ/R$, der $R = 8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$, den molare gasskonstanten.

Dermed er

$$K = \exp \left\{ - \frac{\sum_j \nu_j G_j^\circ}{RT} \right\}$$

	H° (kJ/mol)	S° (J/mol·K)	G° (kJ/mol)
H_2	0	130.68	-38.94
N_2	0	191.61	-57.10
NH_3	-45.90	192.77	-103.35

$$\Rightarrow \sum_j \nu_j G_j^\circ = \{-103.35 \cdot 2 - 57.10 \cdot (-1) - 38.94 \cdot (-3)\} \text{ kJ/mol}$$

$$= -32.78 \text{ kJ/mol}$$

$$\Rightarrow K = \exp \left\{ \frac{32.78 \cdot 10^3}{8.314 \cdot 298} \right\} = \underline{\underline{5.9 \cdot 10^5}}$$

Dvs: $\frac{X_{NH_3}^2}{X_{N_2} \cdot X_{H_2}^3} = 5.9 \cdot 10^5 \quad \text{ved } 298 \text{ K}$

(X = molbrøker)

- Likvekten er sterkt forskjøvet mot høyre.
- K sier ingenting om reaksjonshastigheten.
- Økt temperatur (og trykk) vil forskyve likvekten mer mot venstre, men vil samtidig øke reaksjonshastigheten.

8. Faselikevekter

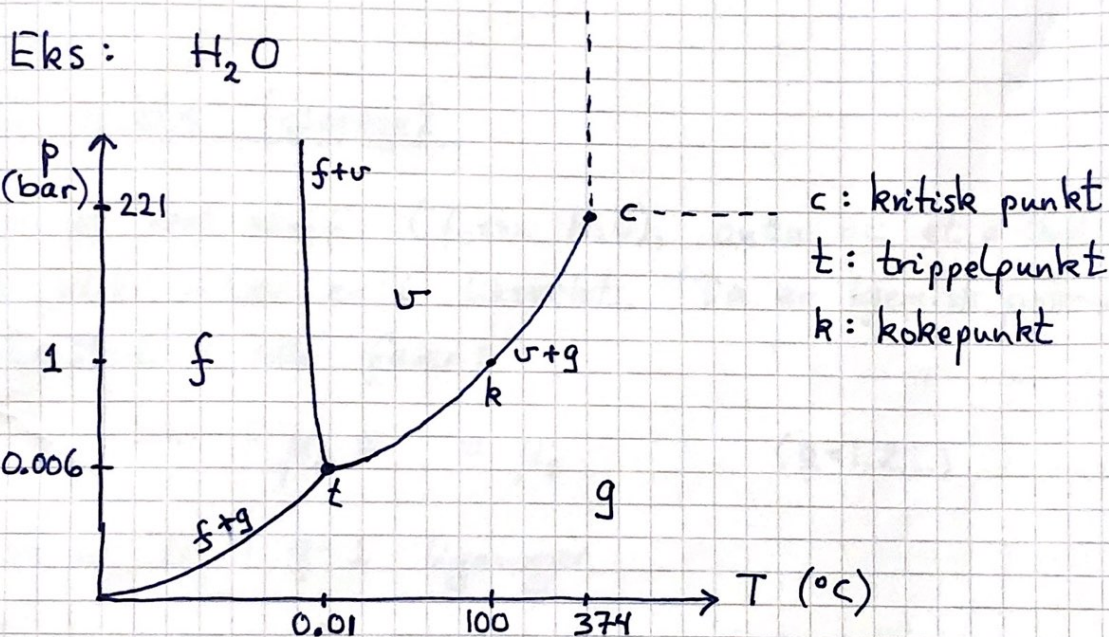
[LHL 17.10]

(89)

En fase er et homogent system (evt. del av et system).

Kan være en ren gass, væske eller fast stoff, eller en blanding av gasser eller væsker.

Et fasediagram gir en oversikt over hvilke faser vi har i likevekt, for oss som funksjon av p og T .



Koeksistenslinjer: To faser i likevekt

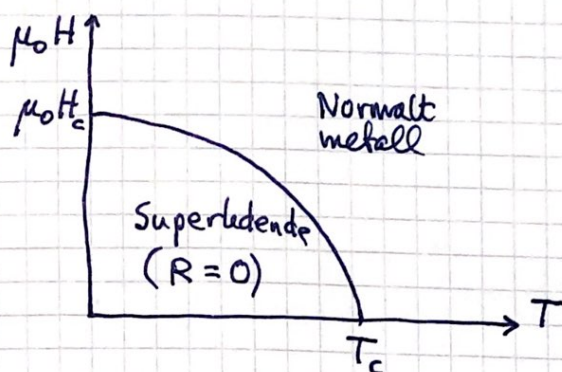
Trippelpunkt: Alle tre faser i likevekt

Kritisk punkt: Forskjellene mellom gass og væske opphører, f.eks. massetettheten. For $p > p_c$ og $T > T_c$ har vi et superkritisk fluid.

Kokepunkt: p_k = det omgivende trykket, typisk ca 1 bar.

Eks: Superledere (type I)

(90)



	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 faseregel

For et rent stoff (f.eks. H_2O), anta at et antall q ulike faser er i likevekt. Da er kjemisk potensial like stort i alle faser:

$$\mu_1 = \mu_2 = \dots = \mu_q \quad (q=1,2,\dots)$$

som er $N_L = q-1$ ligninger.

De termodynamiske variable er p og T ,
dvs $N_v = 2$ variable.

Antall ligninger må ikke være større enn antall variable,

$$N_L \leq N_v$$

$$\Rightarrow q-1 \leq 2$$

$$\Rightarrow q \leq 3$$

(Generaliseres til $q \leq c+2$ hvis vi har c komponenter.)

Antall termodyn. frihetsgrader : $f = N_v - N_L = 2 - (q-1) = \underline{3-q}$.