

Eks 2: Kjemiske reaksjoner

(71)



Antar først en type partikler:

$$dU = T dS - p dV + \mu dN$$

$$\mu = (\partial U / \partial N)_{S,V} = \text{kjemisk potensial}$$

= energi pr partikkel som tilføres ($dN > 0$) eller fjernes ($dN < 0$) fra systemet, når S og V holdes konstant

Som regel mest hensiktsmessig med p og T som variable, så vi bruker G i stedet for U :

$$G = U + pV - TS$$

$$dG = \underbrace{dU + p dV - T dS}_{= \mu dN} + V dp - S dT$$

$$= V dp - S dT + \mu dN$$

$$\Rightarrow \mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{p,T} = \text{endring i } G \text{ pr tilført partikkel med } p \text{ og } T \text{ holdt konstant}$$

Med flere typer partikler:

$$dU = T dS - p dV + \sum_{i=1}^c \mu_i dN_i$$

$$dG = V dp - S dT + \sum_{i=1}^c \mu_i dN_i$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{p,T, N_{j \neq i}} = \text{endring i } G \text{ pr tilført partikkel av type } i, \text{ med } p, T \text{ og alle } N_{j \neq i} \text{ holdt konstant}$$

U, V, S er ekstensive størrelser

$\Rightarrow G = U + pV - TS$ er også ekstensiv

Med en type partikler har vi da:

$$G(p, T, N) = g(p, T) \cdot N$$

der $g(p, T)$ er Gibbs fri energi pr partikkel.

$$\Rightarrow \mu = (\partial G / \partial N)_{p, T} = G/N = g(p, T)$$

Dvs at μ er intensiv.

Med $c > 1$ komponenter:

$$G(p, T, \lambda N_1, \lambda N_2, \dots, \lambda N_c) = \lambda G(p, T, N_1, N_2, \dots, N_c)$$

dvs alle N_i økes med samme faktor λ . Da er

$$\mu_i(p, T, \lambda N_1, \lambda N_2, \dots, \lambda N_c) = \mu_i(p, T, N_1, N_2, \dots, N_c)$$

Dvs, de kjemiske potensialene avhenger av andelen av de ulike komponentene, dvs molbrøkene

$$x_i = \frac{N_i}{N} = \frac{N_i}{\sum_{k=1}^c N_k} = \frac{n_i}{\sum_{k=1}^c n_k} \quad (i = 1, 2, \dots, c)$$

Da $\sum_{i=1}^c x_i = 1$, er det $c-1$ uavhengige molbrøker

Dvs, $\mu_i = \mu_i(p, T, x_1, x_2, \dots, x_c) \quad (i = 1, 2, \dots, c)$
er funksjoner av p, T og $c-1$ uavh. molbrøker.

7.2 Likevektsbetingelser

Et system er i likevekt når p , T og alle kjemiske potensialer μ_i er konstante, i hele systemet.

I motsatt fall:

- Massestrøm fra høy mot lav p
- Varmestrøm fra høy mot lav T
- Omfordeling av partikler fra høy mot lav μ_i , inntil G er minimal

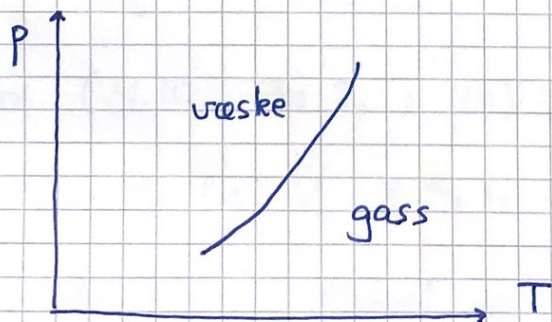
Eks: Gass-væske likevekt for H_2O

gass		
μ_g	p	T
μ_v	p	T
væske		

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

Likevekt, koeksistens, når $\mu_g(p, T) = \mu_v(p, T)$.

Skal senere vise at denne ligningen fastlegger damptrykk-kurven:



7.3 (4.10) Ideelle blandinger

(74)

Anvendelser:

- Kjemiske likevekter (7.4)
- Svake oppløsninger (8.6-8.8)

Før blanding:

V_1	V_2	...	V_c
N_1	N_2		N_c

Etter blanding:

$$\begin{aligned} V &= \sum_{i=1}^c V_i \\ N &= \sum_{i=1}^c N_i \end{aligned}$$

V_i antar ideelle gasser. (Fungerer bra også for reelle blandinger.)

Da er felles p og T uendret etter blanding, og $U = \sum_{i=1}^c U_i$ (partikler uten vekselvirkning) og $V = \sum_{i=1}^c V_i$ uendret.

$\Rightarrow$ Bare entropien endres ved blanding:

$$\text{Før: } G_o = U + pV - TS_o = \sum_{i=1}^c G_{oi} = \sum_{i=1}^c \mu_i^o N_i$$

$$\text{Etter: } G = U + pV - TS$$

$$\text{Blandingsentropi: } \Delta S_{\text{mix}} = S - S_o$$

$$\Rightarrow G = G_o - T \Delta S_{\text{mix}}$$

Fra før (4.10, Eks 2, s. 40):

$$\Delta S_i = N_i k_B \ln \frac{V}{V_i} = N_i k_B \ln \frac{N}{N_i} = -N_i k_B \ln x_i$$

der vi brukte at $pV_i = N_i k_B T$ og $pV = N k_B T$, samt $x_i = N_i / N$.

Dermed:

$$G = G_o - T \Delta S_{\text{mix}} = \sum_{i=1}^c N_i (\mu_i^o + k_B T \ln x_i)$$

Kjemisk potensial for komponent i i blandingen:

(75)

$$\begin{aligned}\mu_i &= \partial G / \partial N_i = \mu_i^\circ + k_B T \ln x_i + \sum_j N_j k_B T \cdot \frac{1}{(N_j/N)} \frac{\partial}{\partial N_i} \left(\frac{N_j}{N} \right) \\ &= \text{---}''\text{---} + N k_B T \frac{\partial}{\partial N_i} \frac{\sum_j N_j}{N} \\ &= \text{---}''\text{---} + N k_B T \cdot 0\end{aligned}$$

$$\Rightarrow \boxed{\mu_i = \mu_i^\circ + k_B T \ln x_i \quad ; \quad x_i = N_i/N}$$

7.4 Kjemiske likevekter

Generelt: reaktanter $\rightleftharpoons$ produkter

F. eks: $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ (Haber-Bosch-prosessen)

For gitt p og T har vi termodynamisk likevekt når G er minimal (s. 81):

$$dG = V dp - S dT + \sum_{i=1}^c \mu_i dN_i \quad \xrightarrow[\frac{dT=0}{dp=0}]{} \sum_i \mu_i dN_i = 0$$

$$\text{F. eks: } -\mu(N_2) - 3\mu(H_2) + 2\mu(NH_3) = 0$$

Notasjon:

$\nu_j = \Delta N_j$ pr reaksjon (mot høyre) = støkiometriske tall

X_j = molekyltype j

$$\text{Reaksjonsligning: } \sum_j \nu_j X_j = 0$$

$$\text{Likevektsbetingelse: } \sum_j \nu_j \mu_j = 0 \quad (\text{eksakt resultat})$$

$$\text{Antar ideell blanding: } \sum_j \nu_j (\mu_j^\circ + k_B T \ln x_j) = 0$$

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

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

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

Guldberg - Waages
massevirkningslov (1864)
(Law of mass action)

(76)

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

For Haber-Bosch-prosessen ved 298.15 K og 1 bar:

$$\Delta G_f^\circ = 0 \text{ for } N_2 \text{ og } H_2 ; \Delta G_f^\circ = -16.4 \text{ kJ/mol for } NH_3$$

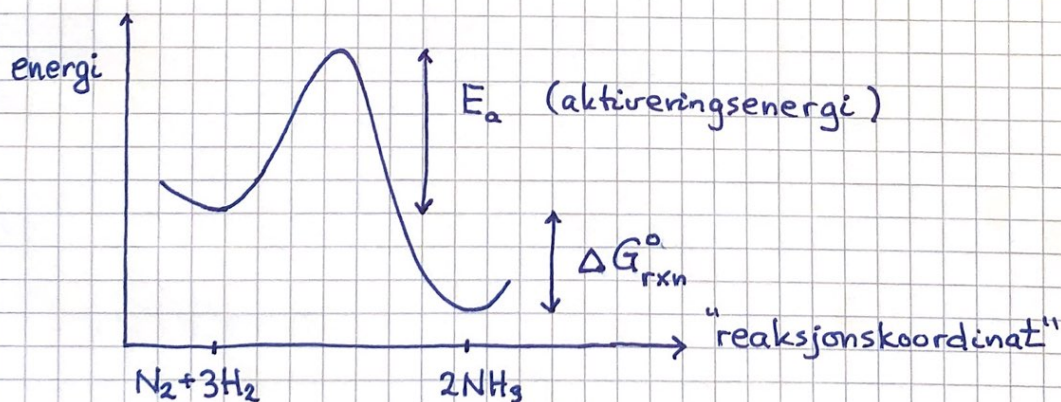
(engineeringtoolbox.com)

$$\begin{aligned} \Rightarrow \sum_j \nu_j \mu_j^\circ &= \sum_j \nu_j G_{0j} / N_A = \sum_j \nu_j \Delta G_{fj}^\circ / N_A \\ &= (-32.8 \text{ kJ/mol}) / N_A \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow K &= \exp \left\{ (+32.8 \text{ kJ/mol}) / (8.314 \cdot 298.15 \text{ J/mol}) \right\} \\ &= \underline{5.58 \cdot 10^5} \quad (\text{der vi brukte } N_A k_B = R = 8.314 \text{ J/mol} \cdot K) \end{aligned}$$

Dus, $x^2(NH_3) / x(N_2) \cdot x^3(H_2) = 5.58 \cdot 10^5$, som viser at denne likevekten er sterkt forskjøvet mot høyre.

Merk at verdien av K ikke sier noe om reaksjonshastigheten.



8. Faselikevekter

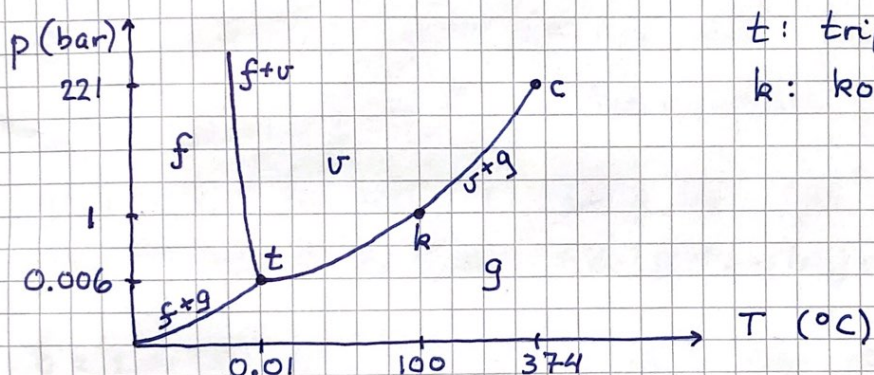
En fase er et homogent system, evt. en homogen del av et system.

Eksempler:

- Ren gass
- Ren væske
- Gassblanding
- Væskeblanding
- Fast stoff

Fasediagram: Oversikt over hvilke faser vi har i likevekt, typisk for ulike verdier av to variable, f.eks. p og T .

Eks: H_2O



c: kritisk punkt

t: trippelpunkt

k: kokepunkt

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: Damptrykket p_k er like stort som det omgivende trykket, gjerne ca 1 bar.

8.1 Gibbs faseregul

(78)

Anta et rent stoff ($c=1$) med q faser i likevekt.

Da er kjemisk potensial like stort i alle faser:

$$\mu_1 = \mu_2 = \dots = \mu_q$$

ders

$$N_L = q - 1 \text{ ligninger}$$

Termodynamiske variable: p og T

ders

$$N_V = 2 \text{ variable}$$

Må ha $N_L \leq N_V$ for å ha en løsning

$$\Rightarrow q - 1 \leq 2 \quad \Rightarrow q \leq 3$$

Antall frihetsgrader: $f = N_V - N_L = 2 - (q - 1) = 3 - q$

$q=3$: $f=0$. $N_L=2$ ligninger som fastlegger både p og T . Trippelpunktet p_t, T_t .

$q=2$: $f=1$. $N_L=1$ ligning som gir $p(T)$ når T er gitt. Koeksistenslinjene.

$q=1$: $f=2$. $N_L=0$. p og T kan variere uavhengig av hverandre. Enfase-områdene i (p, T) -diagrammet.

Med $c > 1$ komponenter:

$c \cdot (q - 1)$ ligninger: $\mu_{1i} = \mu_{2i} = \dots = \mu_{qi}$ ($i=1, \dots, c$)

$2 + (c - 1) \cdot q$ variable: p, T og $c - 1$ molbrøker i hver fase

$$\Rightarrow f = 2 + (c - 1)q - c(q - 1) = 2 + c - q \text{ frihetsgrader}$$