

Do sedaj smo uporabljali le enačbe za zaprte sisteme pri konstantni sestavi. Ta omejitev pomeni, da smo enostavno imeli opraviti s posebnim primerom. Na splošno je potrebno za določitev stanja sistema fiksirati dve intenzivni spremenljivki in število molov sestavin. Pri sistemih z določeno sestavo smo lahko zanemarili to zadnjo spremenljivko. Sedaj pa nameravamo razširiti našo diskusijo k splošnejšim sistemom.

SPREMENLJIVKE STANJA ZA SISTEME SPREMENLJIVIH SESTAV

Ker je **dG** merilo za ravnotežje in spontanost pri konstantni temperaturi in tlaku, lahko pišemo:

$$G = f(T, p)$$

$$\text{Popolni diferencial je: } dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_i} \cdot dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_i} \cdot dp = -S(T, p) \cdot dT + V(T, p) \cdot dp$$

Če pa se spreminja sestava sistema, je treba upoštevati število molov sestavin:

$$G = f(T, p, n_1, n_2, \dots, n_i)$$

$$\text{Popolni diferencial je: } dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_i} \cdot dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_i} \cdot dT + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{p, T, n_2, \dots, n_i} \cdot dn_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_1, \dots, n_j} \cdot dn_i$$

Pri tem je:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{p, T, n_2, \dots, n_j} = \mu_1, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial n_j} \right)_{p, T, n_1, \dots, n_j} = \mu_j \quad \longrightarrow \quad \text{Definicija kemijskega potenciala}$$

Kemijski potencial predstavlja hitrost porasta Gibbsove proste energije **1 mola** sestavine **i**, ki je dodana sistemu, kjer so **T**, **p** in ostala molska števila konstantna. *

$$dG = V_{sistem} \cdot dp - S_{sistem} \cdot dT + \sum \mu_i \cdot dn_i$$

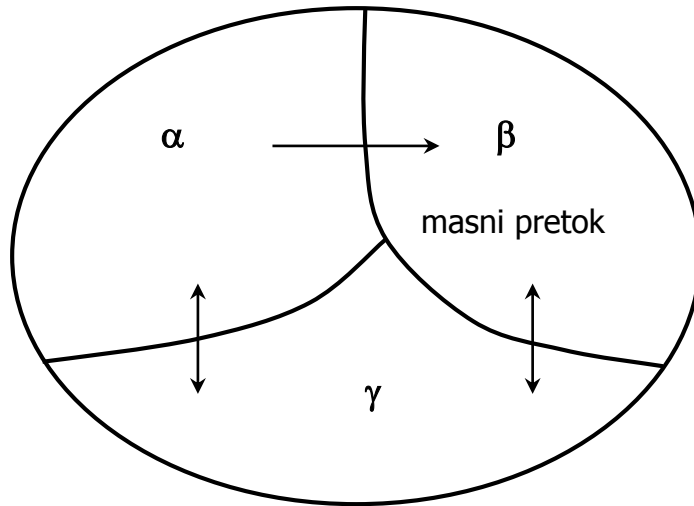
$$\mu_i = \mu_i(p, T, n_i) = \mu_i(p, T, X_i)$$

Za čisto snov je:

$$\mu_i = \mu^\bullet = G^\bullet \quad \longrightarrow \quad \text{Molska prosta energija čiste snovi}$$

VEČFAZNI ODPRTI SISTEMI

*



$$G = G^\alpha + G^\beta + G^\gamma$$

$$dG = dG^\alpha + dG^\beta + dG^\gamma$$

Podoben odnos velja tudi za ostale ekstenzivne spremenljivke:

$$V = V^\alpha + V^\beta + V^\gamma, \quad dV = dV^\alpha + dV^\beta + dV^\gamma$$

$$S = S^\alpha + S^\beta + S^\gamma, \quad dS = dS^\alpha + dS^\beta + dS^\gamma$$

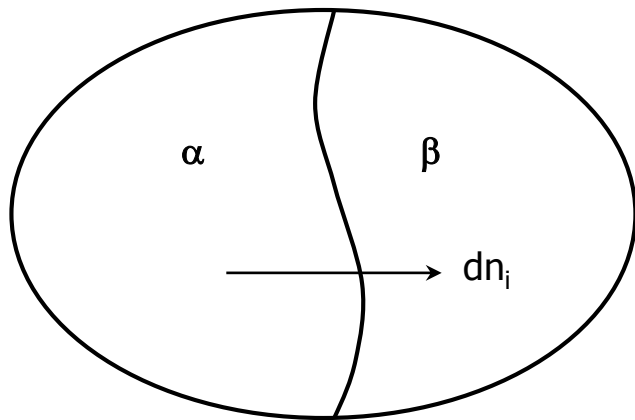
Za vsako fazo posebej velja: $dG^\alpha = V^\alpha \cdot dp - S^\alpha \cdot dT + \sum_i \mu_i^\alpha \cdot dn_i$

$$dG^\beta = V^\beta \cdot dp - S^\beta \cdot dT + \sum_i \mu_i^\beta \cdot dn_i$$

$$dG^\gamma = V^\gamma \cdot dp - S^\gamma \cdot dT + \sum_i \mu_i^\gamma \cdot dn_i$$

Za celoten medsebojno odprt sistem pa velja: $dG = V_{sistem} \cdot dp - S_{sistem} \cdot dT + \sum_\alpha \sum_i \mu_i^\alpha \cdot dn_i^\alpha$

SPLOŠNI RAVNOTEŽNI POGOJ



V ravnotežju dveh faz velja:

$$dG = V \cdot dp - S \cdot dT + \mu_i^\alpha \cdot dn_i^\alpha + \mu_i^\beta \cdot dn_i^\beta$$

$$dG_{p,T} = 0 \quad \rightarrow \quad \text{v ravnotežju pri } p, T = \text{konst.}$$

$$\mu_i^\alpha \cdot dn_i^\alpha + \mu_i^\beta \cdot dn_i^\beta = 0$$

$$dn_i^\alpha + dn_i^\beta = 0 \quad \rightarrow \quad dn_i^\alpha = -dn_i^\beta \quad \rightarrow \quad \mu_i^\alpha dn_i^\alpha - \mu_i^\beta dn_i^\beta = 0$$

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$$

splošni ravnotežni pogoj

Ker za kemijski potencial μ ne poznamo absolutne vrednosti, uvedemo standardno stanje in merimo le razliko:

$$\int_{\mu(T)}^{\mu(T,p)} d\mu = RT \int_{p=1}^p d \ln p \quad \rightarrow \quad \mu_{(T,p)} = \mu_{(T)}^o + RT \cdot \ln \left(\frac{p}{1} \right)$$

$$\mu_{(T,p)} = \mu_{(T)}^o + RT \cdot \ln p$$

p je tlak (z dimenzijo 1), njegova absolutna vrednost pa ustreza tlaku v **atm**, $\mu_{(T)}^o$ pa je kemijski potencial v standardnem stanju.

CLAPEYRONOVA IN CLAUSIUS-CLAPEYRONOVA ENAČBA

Fazno ravnotežje čiste snovi

Faze, sestavine (komponente), prostostne stopnje... te pojme obravnava Gibbsovo fazno pravilo.

Čista snov: *

$\mu^\alpha = \mu^\beta$ pri tlaku p in temperaturi T

Povečajmo tlak za **dp** in temperaturo za **dT**, torej:

$p \rightarrow p + dp$ in $T \rightarrow T + dT$

$d\mu^\alpha = d\mu^\beta \rightarrow V^\alpha \cdot dp - S^\alpha \cdot dT = V^\beta \cdot dp - S^\beta \cdot dT$

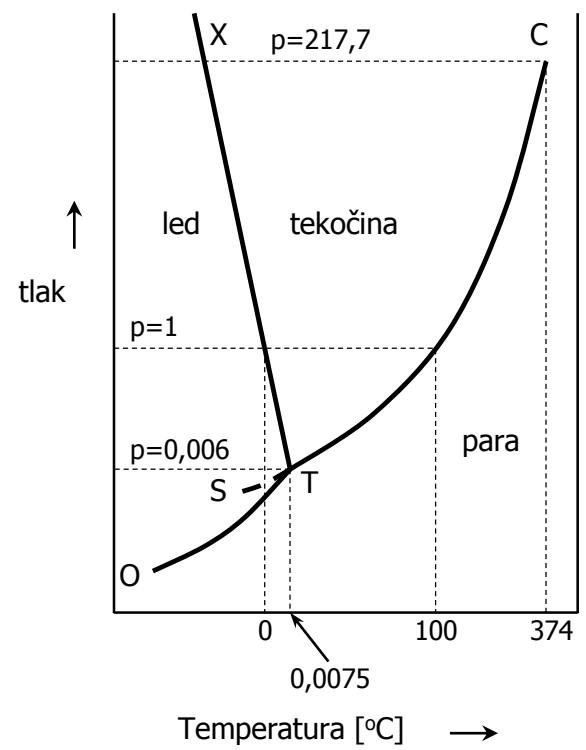
$$\frac{dp}{dT} = \frac{S^\beta - S^\alpha}{V^\beta - V^\alpha} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{\Delta H}{T \cdot \Delta V}$$

Clapeyronova enačba

Za izparevanje in sublimacijo pa velja Clausius – Clapeyronova enačba, ki se glasi:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H \cdot p}{RT^2} \quad \rightarrow \quad \frac{dp}{p} \cdot \frac{1}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad \rightarrow \quad \frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{izpar .ali sublimacija}}}{RT^2}$$



PARCIALNE MOLSKE KOLIČINE

Vsako ekstenzivno lastnost mešanice lahko upoštevamo kot funkcijo $\mathbf{T}, \mathbf{p}, \mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2, \dots$. Tako so za ekstenzivne lastnosti, kot so $\mathbf{U}, \mathbf{V}, \mathbf{S}, \mathbf{H}, \mathbf{F}$ in \mathbf{G} , njihove parcialne molske lastnosti:

$$\bar{U}_i, \bar{V}_i, \bar{S}_i, \bar{H}_i, \bar{F}_i \text{ in } \bar{G}_i$$

$$\mu_i = \bar{G}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}} \rightarrow \text{kemijski potencial}$$

$$\text{podobno velja: } \bar{V}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}} \quad \bar{S}_i = \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}} \quad \bar{H}_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}}$$

$$\text{Pri dani sestavi je: } dG = V \cdot dp - S \cdot dT + \sum_i \mu_i dn_i$$

Oglejmo si primer za dvokomponentni sistem:

$$dG = V \cdot dp - S \cdot dT + \mu_1 \cdot dn_1 + \mu_2 \cdot dn_2$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{p, T, n_2} = \mu_1 \quad \left| \quad \left(\frac{\partial}{\partial T} \right)_{p, n_1, n_2}$$

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{p, T, n_2}}{\partial T} \right]_{p, n_1, n_2} = \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T} \right)_p \quad 7$$

Obrnemo vrstni red odvajanja:
$$\frac{\partial}{\partial n_1} \left[\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_1, n_2} \right]_{p, T, n_2} = \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T} \right)_p = - \left(\frac{\partial S}{\partial n_1} \right)_{p, T, n_2} = - \bar{S}_1$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_1, n_2} = -S$$

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial p} \right)_{T, n_1, n_2} = \bar{V}_1$$

Odtod sledi: $\mu_1 = \mu_1(p, T)$

$$d\mu_1 = \bar{V}_1 \cdot dp - \bar{S}_1 \cdot dT$$

$$d\mu_i = \bar{V}_i \cdot dp - \bar{S}_i \cdot dT$$

Podobno lahko izpeljemo tudi naslednjo enačbo:

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{\mu_i}{T} \right)}{\partial T} \right]_{p, n} = - \frac{\bar{H}_i}{T^2}$$

Pri dani sestavi, tlaku in temperaturi velja: $G = \sum_i n_i \cdot \mu_i$

$$dG = Vdp - SdT + \sum_i \mu_i \cdot dn_i$$

pri $p = \text{konst.}$ in $T = \text{konst.}$ je: $dG = \sum_i \mu_i \cdot dn_i$

obenem pa je popolni diferencial dG enak: $dG = \sum_i n_i \cdot d\mu_i + \sum_i \mu_i \cdot dn_i$

Iz obeh gornjih enačb sledi, da je:

$$\boxed{\sum_i n_i \cdot d\mu_i = 0} \quad (T, p = \text{konst.}) \rightarrow \text{Gibbs – Duhemova enačba}$$

Ob spremembi sestave se kemijski potenciali ne spreminjajo neodvisno, ampak le v skladu z gornjo enačbo. Tako velja za sistem z dvema sestavinama:

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0 \quad (T, p = \text{konst.})$$

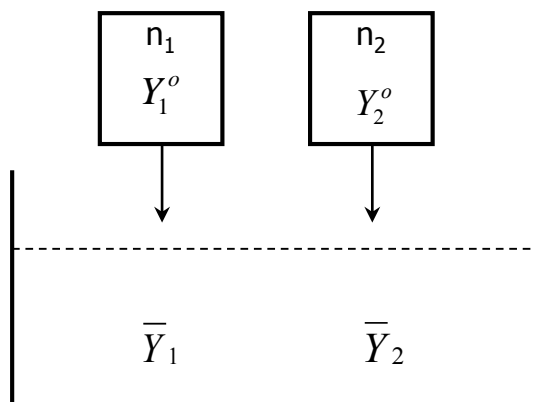
S preureditvijo enačbe dobimo: $d\mu_2 = -\left(\frac{n_1}{n_2}\right) \cdot d\mu_1$ *

Na podoben način lahko tudi pokažemo, da povzročijo spremembe v sestavi tudi spremembo katerekoli parcialne molske količine po naslednji enačbi:

$$\sum_i n_i \cdot d\bar{Y}_i = 0 \quad (T, p = \text{konst.})$$

kjer je \bar{Y}_i parcialna molska količina.

Standardne in parcialne funkcije med mešanjem



*

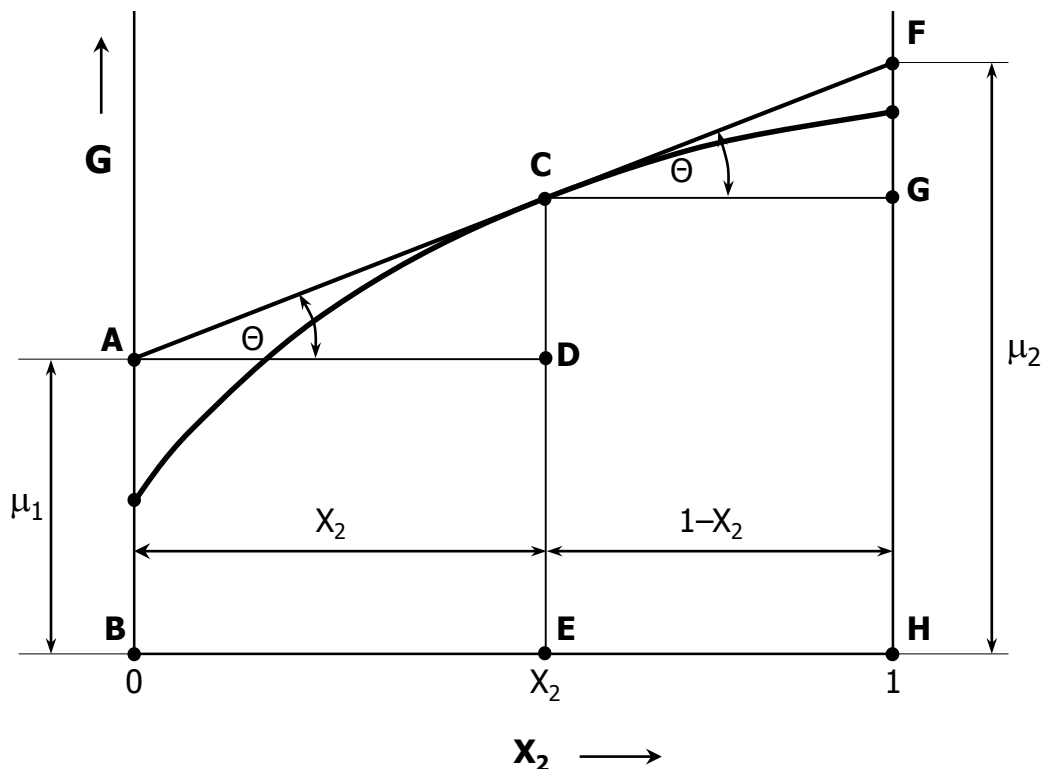
Po dodatku celotnega števila molov n_1 sestavine **1**, n_2 molov sestavine **2**, itd., je integralna funkcija enaka:

$$Y = n_1 \cdot \bar{Y}_1 + n_2 \cdot \bar{Y}_2 + \dots + n_n \cdot \bar{Y}_n$$

Če delimo integralno funkcijo s celotnim številom molov $n_{cel} = n_1 + n_2 + \dots + n_n$, dobimo molsko integralno funkcijo Y_m :

$$Y_m = \frac{Y}{n_{cel}} = X_1 \cdot \bar{Y}_1 + X_2 \cdot \bar{Y}_2 + \dots + X_n \cdot \bar{Y}_n \quad X_1 = \frac{n_1}{n_{cel}} \quad X_2 = \frac{n_2}{n_{cel}} \quad *$$

GRAFIČNA PREDSTAVITEV PARCIALNIH MOLSKIH KOLIČIN IZ INTEGRALNIH MOLSKIH KOLIČIN



Integralna molska količina (integralna molska Gibbsova prosta energija) binarne raztopine G v odvisnosti od sestave, t.j. od molskega deleža X_2 :

$$G = X_1 \cdot \mu_1 + X_2 \cdot \mu_2 + \dots + X_n \cdot \mu_n$$

Določili bi radi kemijska potenciala μ_1 in μ_2 pri določeni sestavi X_2 ?

Pri sestavi X_2 narišemo tangento na krivuljo integralne Gibbsove molske proste energije G_m . Tangenta seka ordinati pri $X_2 = 0$ oziroma $X_1 = 1$ ter pri $X_2 = 1$ oziroma $X_1 = 0$, t.j. v točkah A in F . Dolžina $AB = \overline{G}_1 = \mu_1$ in dolžina, $FH = \overline{G}_2 = \mu_2$ ker je:

$$AB = CE - CD = G_m - AD \cdot \text{tg } \Theta = G_m - X_2 \cdot \text{tg } \Theta$$

Pri tem je $\text{tg } \Theta$ naklon krivulje pri sestavi X_2 .

$$\operatorname{tg} \Theta = \left(\frac{\partial G_m}{\partial X_2} \right)_{T,p}$$

$$AB = G_m - X_2 \cdot \left(\frac{\partial G_m}{\partial X_2} \right)_{T,p} = G_m + X_2 \cdot \left(\frac{\partial G_m}{\partial X_1} \right)_{T,p} = \bar{G}_1 = \mu_1$$

Podobno je: $FH = GH + FG = CE + FG = G_m + CG \cdot \operatorname{tg} \Theta$

$$FH = G_m - (1 - X_2) \cdot \left(\frac{\partial G_m}{\partial X_2} \right)_{T,p} = G_m + X_1 \cdot \left(\frac{\partial G_m}{\partial X_2} \right)_{T,p} = \bar{G}_2 = \mu_2$$

Ta grafična metoda določevanja parcialnih molskih količin se imenuje metoda presečišč.

KEMIJSKO RAVNOTEŽJE

Za reakcijo $\mathbf{aA + bB + cC + \dots \rightarrow lL + mM + nN + \dots}$
 (reaktanti) (produkti)

je sprememba Gibbsove proste energije $\Delta\mathbf{G}$ definirana kot:

$$\Delta\mathbf{G}_{p,T} = \mathbf{G}_{\text{produkti}} - \mathbf{G}_{\text{reaktanti}}, \quad p, T = \text{konst.}$$

$$\Delta G_{p,T} = \left(\sum_i n_i \mu_i \right)_{\text{produkti}} - \left(\sum_j n_j \mu_j \right)_{\text{reaktanti}}$$

pri čemer so vsi kemijski potenciali μ odvisni od \mathbf{p}, \mathbf{T} in sestave:

$$dG = V_{\text{sistem}} \cdot dp - S_{\text{sistem}} \cdot dT + \sum \mu_i \cdot dn_i$$

$$\mu_i = \mu_i(p, T, n_i) = \mu_i(p, T, X_i)$$

$$\Delta G_{p,T} = [l \mu_L + m \mu_M + n \mu_N + \dots] - [a \mu_A + b \mu_B + c \mu_C + \dots]$$

Če vsak μ izrazimo kot

$$\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln a_i$$

$$\Delta G_{p,T} = [l(\mu_L^{\circ} + RT \ln a_L) + m(\mu_M^{\circ} + RT \ln a_M) + \dots] - [a(\mu_A^{\circ} + RT \ln a_A) + b(\mu_B^{\circ} + RT \ln a_B) + \dots]$$

$$\Delta G_{p,T} = [l \mu_L^{\circ} + m \mu_M^{\circ} + \dots] - [a \mu_A^{\circ} + b \mu_B^{\circ} + \dots] + [l RT \ln a_L + m RT \ln a_M + \dots] - [a RT \ln a_A + b RT \ln a_B + \dots] =$$

$$[l \mu_L^{\circ} + m \mu_M^{\circ} + \dots] - [a \mu_A^{\circ} + b \mu_B^{\circ} + \dots] + RT \ln \frac{a_L^l \cdot a_M^m \dots}{a_A^a \cdot a_B^b \dots}$$

Pri tem je: $[l \mu_L^{\circ} + m \mu_M^{\circ} + \dots] - [a \mu_A^{\circ} + b \mu_B^{\circ} + \dots] = \Delta G^{\circ} \quad *$

Tako dobimo:

$$\Delta G_{p,T} = \Delta G^{\circ} + RT \ln \frac{a_L^l \cdot a_M^m \dots}{a_A^a \cdot a_B^b \dots}$$

Pri ravnotežju mora biti $\Delta \mathbf{G}_{p,T} = \mathbf{0}$ in dobimo:

$$0 = \Delta G^o + RT \ln \left(\frac{a_L^l \cdot a_M^m \dots}{a_A^a \cdot a_B^b \dots} \right)_{\text{ravnotežje}}$$

Člen $RT \ln \left(\frac{a_L^l \cdot a_M^m \dots}{a_A^a \cdot a_B^b \dots} \right)_{\text{ravnotežje}}$ mora biti konstanten.

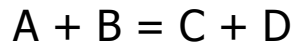
$$\left(\frac{a_L^l \cdot a_M^m \dots}{a_A^a \cdot a_B^b \dots} \right)_{\text{ravnotežje}} = K_a$$

$$\Delta \mathbf{G}^o = - \mathbf{RT} \ln \mathbf{K}_a$$

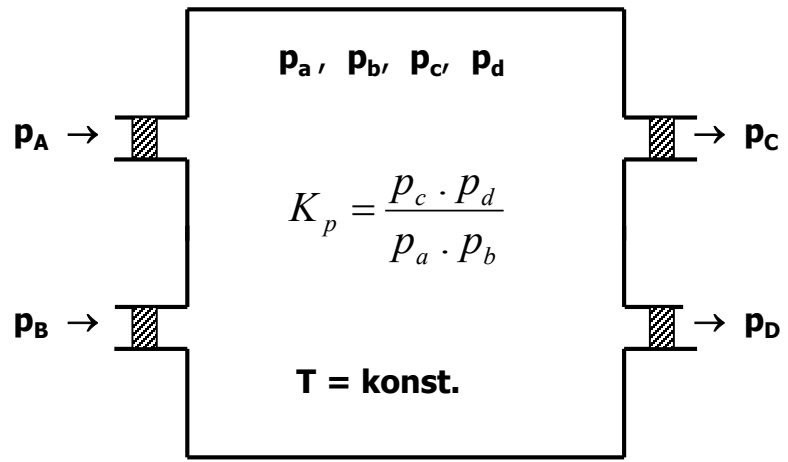
\mathbf{K}_a je splošna termodinamična ravnotežna konstanta. Če imamo reakciji idealnih plinov, katerih aktivnosti so enake kar delnim tlakom, lahko izrazimo \mathbf{K}_a kot K_p

VAN'T HOFFOVA IZOTERMA

Večina kemijskih in metalurških procesov poteka pri določeni temperaturi in tlaku. Oglejmo si reakcijo med idealnimi plini. Idealna plina **A** in **B** reagirata med seboj pri konstantni temperaturi, pri čemer nastaneta idealna plina **C** in **D**:



*



PRVA STOPNJA: Plin **A** izotermno dovedemo do skrinje (izven skrinje) do tlaka p_a , kar ustreza naslednji reakciji: $p_A \rightarrow p_a$

Pri tem izotermnem reverzibilnem procesu opravi plin maksimalno delo:

$$W_A = RT \cdot \ln \frac{V_a}{V_A} = RT \cdot \ln \frac{p_A}{p_a}$$

$$\Delta G_{1A} = -W_A = RT \cdot \ln \frac{p_a}{p_A}$$

Pod enakimi pogoji reagira tudi plin **B**: $\Delta G_{1B} = -W_B = RT \cdot \ln \frac{p_b}{p_B}$

Tako je sprememba Gibbsove proste energije v prvi fazi reakcije naslednja:

$$\Delta G_1 = \Delta G_{1A} + \Delta G_{1B} = RT \cdot \ln \frac{p_a \cdot p_b}{p_A \cdot p_B}$$

DRUGA STOPNJA: Pline uvedemo v skrinjo izotermno in reverzibilno. Tlaki so isti, plina idealna, torej ni nobenega dela:

$$\Delta G_2 = 0$$

TRETJA STOPNJA: Iz skrinje odvedemo ločeno po **1 mol** plina **C** izotermno in reverzibilno. Tlaki ostanejo isti:

$$\Delta G_3 = 0$$

ČETRТА STOPNJA: Tlake proizvodov **p_c** in **p_d** v skrinji spremenimo izotermno in reverzibilno v **p_c** in **p_d** (zunaj skrinje). Sprememba proste energije je:

$$\Delta G_4 = RT \cdot \ln \frac{p_C \cdot p_D}{p_c \cdot p_d}$$

Celotna sprememba Gibbsove proste energije med procesom je:

$$\Delta G = RT \cdot \ln \frac{p_a \cdot p_b}{p_c \cdot p_d} + RT \cdot \ln \frac{p_C \cdot p_D}{p_A \cdot p_B}$$

$$K_p = \frac{p_c \cdot p_d}{p_a \cdot p_b}$$

Izraz je enak ravnotežni konstanti: $\frac{1}{K_p} = \frac{p_a \cdot p_b}{p_c \cdot p_d}$

$$\Delta G = -RT \cdot \ln K_p + RT \cdot \ln \frac{p_C \cdot p_D}{p_A \cdot p_B}$$

*

Tako je ΔG v enačbi enaka vsoti neke konstante in spremenljivke.

Definirajmo sedaj še Gibbsovo standardno prosto energijo ΔG° . Če so reaktanti in reakcijski produkti v standardnih stanjih ($p_i = 1$), velja:

$$\Delta G = -RT \cdot \ln K_p + RT \cdot \ln \frac{1 \cdot 1}{1 \cdot 1}$$

$$\Delta G = -RT \cdot \ln K_p = \Delta G^\circ$$

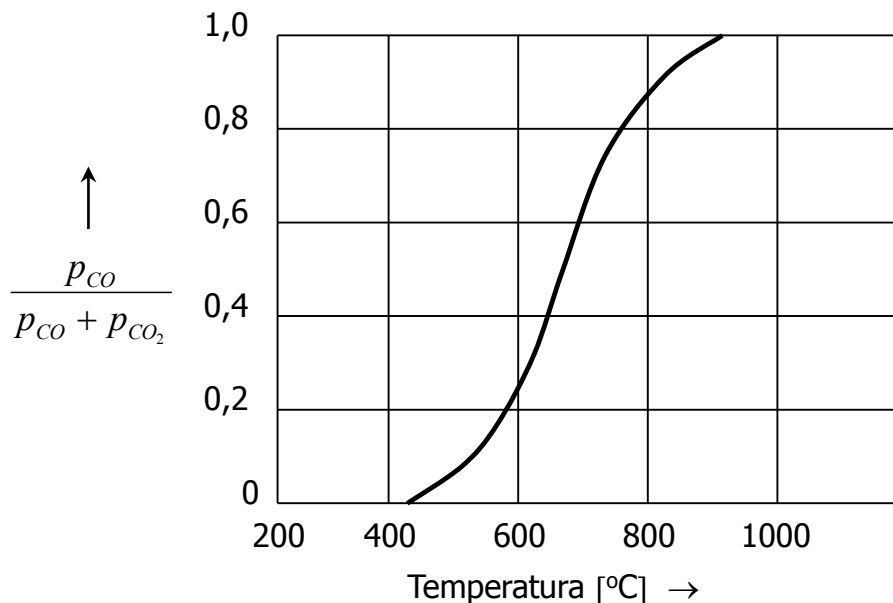
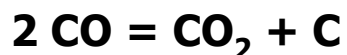
Tako smo izpeljali enačbo Van't Hoffove izoterme, ki govori o možnosti poteka določene kemične reakcije, ki jo lahko pišemo v naslednji obliki:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \cdot \ln A = -RT \cdot \ln K + RT \cdot \ln A$$

$$\Delta G = RT \cdot \ln \frac{A}{K}$$

Če je:	$A > K$	\rightarrow	$\Delta G > 0$
	$A = K$	\rightarrow	$\Delta G = 0$
	$A < K$	\rightarrow	$\Delta G < 0$

Kot primer odvisnosti ravnotežne konstante od temperature je Boudouardova reakcija:



VAN'T HOFFOVA ENAČBA, VAN'T HOFFOV PRIBLIŽEK

Pri določeni temperaturi lahko izračunamo ravnotežno konstanto K direktno iz vrednosti ΔG° iz naslednjega izraza:

$$\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln K$$

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{R \cdot T}\right)$$

Če poznamo torej ΔG° pri več različnih temperaturah, lahko ovrednotimo odgovarjajočo ravnotežno konstanto K pri teh temperaturah.

Odnos med ravnotežno konstanto K in temperaturo lahko izračunamo iz Gibbs – Helmholtzove enačbe:

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{\Delta G^\circ}{T} \right)}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right]_p = \Delta H^\circ \quad \longrightarrow \quad \frac{\partial \ln K_p}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} = -\frac{\Delta H^\circ}{R}$$

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{\Delta G^\circ}{T} \right)}{\partial T} \right]_p = -\frac{\Delta H^\circ}{T^2}$$

$$\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$$

Van't Hoffovi enačbi predstavljata temperaturno odvisnost ravnotežne konstante od reakcijske entalpije.

Če predpostavimo, da je ΔH° neodvisna od temperature, dobimo z integracijo enačbe naslednji izraz, ki se imenuje **Van't Hoffov približek**.

$$\ln \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} \right) \Bigg|_{T_1}^{T_2} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\ln \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = \frac{\Delta H^\circ \cdot (T_2 - T_1)}{R \cdot T_1 \cdot T_2}$$

V ozkem temperaturnem območju je ΔH° dokaj konstantna vrednost, zato ni velika napaka v približku.